

INAUGURAL - DISSERTATION

zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen
Gesamtfakultät
der
Ruprecht-Karls-Universität
Heidelberg

vorgelegt von
M.Sc. Maximilian Michael Herrmann
aus Heidelberg, Deutschland
Tag der mündlichen Prüfung: 22.01.2021

Modellierung des troposphärischen
Ozonabbaus im arktischen Frühling

Gutachter: Prof. Dr. Eva Gutheil
Prof. Dr. Ulrich Platt

Zusammenfassung

Ozon ist als starkes Oxidationsmittel ein wichtiges Spurengas in der Atmosphäre. In der arktischen Troposphäre liegt die Hintergrundkonzentration von Ozon bei etwa 30-50 nmol/mol. Das Ozon wird hauptsächlich durch photochemische Reaktionen von Stickoxiden und flüchtigen organischen Verbindungen gebildet oder aus niedrigeren Breiten in die Arktis transportiert. Im polaren Frühling werden regelmäßig troposphärische Ozonzerstörungsereignisse (Ozone Depletion Event, kurz ODE) beobachtet. Während eines ODE reduziert sich das Mischungsverhältnis von Ozon in der planetaren Grenzschicht innerhalb von Stunden bis Tagen von der Hintergrundkonzentration auf Werte von nahezu Null. Gleichzeitig werden ansteigende Konzentrationen von gasförmigen Halogenen, insbesondere Brom, beobachtet, welches aus Meersalz im Aerosol, Schnee oder Eis freigesetzt wird. Ein möglicher Emissionsmechanismus ist die autokatalytische "Bromexplosion". Da im Rahmen eines ODE das Oxidationspotential der Atmosphäre und die chemischen Prozesse von Ozon, organischen Gasen und Quecksilber stark verändert werden, besteht Interesse an der Untersuchung von ODEs.

Mit dem eindimensionalen, chemischen Transportmodell KINAL-T wird das Auftreten von oszillierenden ODEs untersucht. Nach dem Abbruch eines ODE ist das Mischungsverhältnis von Ozon auf nahezu Null gesunken, was zu einer Umwandlung von reaktivem Brom zu chemisch trägem Bromid führt. Ozon kann sich dann photochemisch oder durch Transportprozesse erneuern, was zu einer weiteren Bromexplosion und ODE führen kann. Um dies zu modellieren und in einer umfassenden Parameterstudie zu untersuchen, wird das ComputermodeLL optimiert und unter anderem um komplexe Aerosolchemie erweitert. Es werden Oszillationsperioden von mindestens fünf Tagen für photochemisch erneuertes Ozon und von mindestens 30 Tagen für Ozonerneuerung durch vertikalen Transport aus der freien Troposphäre gefunden. Eine wichtige Voraussetzung für oszillierende ODEs ist nach den Ergebnissen dieser Arbeit eine ausreichend starke Inversionsschicht, die den Austausch der Luft zwischen der Grenzschicht und freien Troposphäre minimiert. In einer Parameterstudie wird die Abhängigkeit der Oszillationsperiode von der Stickoxidkonzentration, Stärke der Inversionsschicht, Lufttemperatur, Aerosoldichte und Sonneneinstrahlung untersucht und diskutiert.

Mit dem dreidimensionalen, regionalen Modell WRF-Chem werden Chemie und Transport in einem den Großteil der Arktis umfassenden Gebiet untersucht. Das Ziel ist eine möglichst genaue Vorhersage der Ozon- und Bromchemie im Frühjahr 2009, für das viele Messdaten zum Vergleich vorliegt. Hierzu wird ein bestehender Chemiemechanismus um Halogenchemie und Bromemissionsmechanismen erweitert, außerdem wird die Einspeisung von Daten zur Unterscheidung des Alters des Meereises ermöglicht. In einer Parameterstudie werden verschiedene Emissionsmechanismen getestet und mit GOME-2 Satellitendaten sowie Daten an zwei Messstationen verglichen. Die vom Modell gefundenen Strukturen sind mit den Messdaten konsistent. Eine Erhöhung der Emissionsstärke verbessert die Simulationsergebnisse, zudem verbessert die Annahmen einer Bromfreisetzung durch von Ozon oxidiertes Bromid die Simulation der Auslösung der Bromexplosion. Meteorologische Relaxation ist zur korrekten Vorhersage der ODEs über die dreimonatige Simulationszeit nötig. Es stellte sich heraus, dass ohne den Halogenchemiemechanismus keine korrekte Vorhersage der arktischen Chemie im Frühling möglich ist.

Abstract

Ozone is an important trace gas in the atmosphere due to its high oxidation potential. In the arctic troposphere, there is a background concentration of ozone of approximately 30-50 nmol/mol mainly due to photochemical reactions involving nitrogen oxides and volatile organic compounds and due to transportation from lower latitudes to the arctic. In polar spring, tropospheric ozone depletion events (ODEs) are regularly observed. During an ODE, the mixing ratio of ozone in the planetary boundary layer reduces from the background value to near zero on the order of hours to days. At the same time, a surge of the concentrations of gaseous halogens, especially bromine, is observed, which is released from seasalt stored in aerosols, the snow or sea ice. A possible emission mechanism is the autocatalytic "bromine explosion". Since the oxidation potential of the atmosphere and the chemical processes involving ozone, organic gases and mercury are strongly changed during an ODE, there is interest in the study of ODEs.

Using the one-dimensional chemical transport model KINAL-T, the potential of ODEs to oscillate is investigated. After a termination of an ODE, the ozone is mostly destroyed, which causes a conversion of reactive bromine to the chemically inert bromide. Ozone then may be replenished photochemically or due to transport, which can cause a further bromine explosion and thus ODE. In order to model this and conduct an extensive parameter study, the computer model is optimized and extended by e.g. complex aerosol chemistry. Oscillation periods of at least five days are found for photochemically replenished ozone and at least 30 days for ozone replenished due to vertical transport from the free troposphere. According to this work, an important condition for oscillating ODEs is found to be a strong inversion layer, so that the exchange of air between the boundary layer and free troposphere is minimized. In a parameter study, the dependence of the oscillation period on the nitrogen oxides concentration, strength of the inversion layer, air temperature, aerosol density, and solar radiation is studied and discussed.

Using the three-dimensional, regional model WRF-Chem, a region covering most of the Arctic is studied. The objective is a as precise as possible prediction of the ozone and halogen chemistry in the spring of 2009, for which many measurements are available. For this purpose, an existing chemistry mechanism is extended by halogen chemistry and bromine emission scheme, additionally the usage of sea ice type data is made possible. In a parameter study, different emission mechanisms are tested and compared with GOME-2 satellite data as well as with data at two measurement sites. Important structures are found by the model. An enhancement of the emission strength improves the simulation results, also assuming a direct emission of bromine due to ozone oxidation of bromide enhances the simulation of the start of the bromine explosion. Meteorological nudging is found to be essential for a correct prediction of ODEs for a simulation period of three months. The halogen mechanism is found to be necessary in order to correctly predict the arctic chemistry during spring.

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	1
1.1	Die Bedeutung von Ozon in der Atmosphäre	1
1.2	Definition der Ozonzerstörungsereignisse	3
1.3	Motivation und Forschungsziele	5
2	Theorie	9
2.1	Chemie der ODEs	9
2.2	Die Rolle der Aerosole und des Schnees/Eises	16
2.3	Meteorologie in der Arktis	19
3	Beschreibung der Modelle und der Software	25
3.1	Eindimensionales Modell KINAL-T	25
3.1.1	Grundgleichungen	25
3.1.2	Turbulenzmodell	26
3.1.3	Gasphasen- und Aerosolchemie	28
3.1.4	Numerik und Optimierung des Lösers	30
3.1.5	Parametereinstellungen	32
3.1.6	Anfangs- und Randbedingungen	33
3.2	Dreidimensionales Modell WRF-Chem	36
3.2.1	Grundlegende Beschreibung von WRF-Chem	36
3.2.2	Diskretisierung	39
3.2.3	Physikmodule von WRF	40
3.2.4	Chemie in der Gasphase	44
3.2.5	Heterogene Reaktionen am Aerosol	44
3.2.6	Parametrisierung der Bromemissionen	46
3.2.7	Parametereinstellungen	47
3.2.8	Anfangs- und Randbedingungen	51
3.2.9	Rückgewinnung der troposphärischen BrO VCDs aus den GOME-2 Beobachtungen	51
3.2.10	Übersicht über die durchgeführten Simulationen	52
4	Ergebnisse und Diskussion	55
4.1	1D-Modell	55
4.1.1	Die Oszillationen der ODEs	55
4.1.2	Initialisierung mit Aerosolen	58
4.1.3	Vergleich mit einer anderen Studie	60
4.1.4	Parameterstudie	63
4.2	3D-Modell	70

4.2.1	Verifikation der Meteorologie	70
4.2.2	Vergleich mit In-Situ Daten	73
4.2.3	Mischungsverhältnisse der Bromspezies in Utqiagvik und über Meereis	78
4.2.4	Vergleich mit Ozonsondendaten	84
4.2.5	Vergleich mit Satellitendaten	87
4.2.6	Finite Bromidkonzentration in der Schnee/Eisoberfläche	102
5	Zusammenfassung und Ausblick	107
	Literaturverzeichnis	115
	Abkürzungen und Symbole	133
A	Reaktionen im 1D-Modell	139
A.1	Gasphasenreaktionen	139
A.2	Photolysereaktionen	145
A.3	Massentransfer zwischen Gas und Aerosol	145
A.4	Reaktionen in der Flüssigphase	147
A.5	Heterogene Reaktionen/Trockendepositionen an der Schnee/Eisoberfläche	148
B	Reaktionen im 3D-Modell	149
B.1	Zusätzliche Reaktionen in der Gasphase	149
B.2	Zusätzliche Photolysereaktionen	152
B.3	Depositionen und Emissionen	152
B.4	Zusätzliche Reaktionen am Aerosol	153
C	Weitere Resultate	155
C.1	Untersuchungen zum pH-Wert im 1D-Modell	155
C.2	Alternative Mittelwertbildung der BrO VCDs	157
	Danksagung	163

Kapitel 1

Einführung

1.1 Die Bedeutung von Ozon in der Atmosphäre

Ozon ist eines der wichtigsten Spurengase der Atmosphäre. Dabei muss zwischen troposphärischen und stratosphärischen Ozon unterschieden werden, wobei die Ozon betreffenden Prozesse in den beiden Atmosphärenschichten zum Teil sehr verschieden sind. Es befindet sich ungefähr 10% des Ozon in der Troposphäre und 90% in der Stratosphäre. Die Troposphäre fängt am Erdboden an und reicht bis zur Tropopause, welche sich an den Polen in ungefähr 8 km Höhe befindet, siehe Abb. 1.1. Die planetare Grenzschicht oder Pepsosphäre ist der untere Teil der Troposphäre, der innerhalb von Stunden durch Effekte wie Reibung und Erwärmung des Erdbodens beeinflusst wird. Im Rahmen dieser Arbeit wird die planetare Grenzschicht kurz als die Grenzschicht bezeichnet. Typischerweise ist die Grenzschicht ein bis zwei Kilometer hoch, in der Arktis sind jedoch auch Grenzschichthöhen von deutlich unter einem Kilometer möglich. Die Temperatur in der Troposphäre sinkt mit der Höhe, wobei in der Grenzschicht die Temperatur innerhalb einer sogenannten Inversionsschicht auch ansteigen kann. In Abschnitt 2.3 wird die Meteorologie der Troposphäre genauer erklärt. Stratosphäre

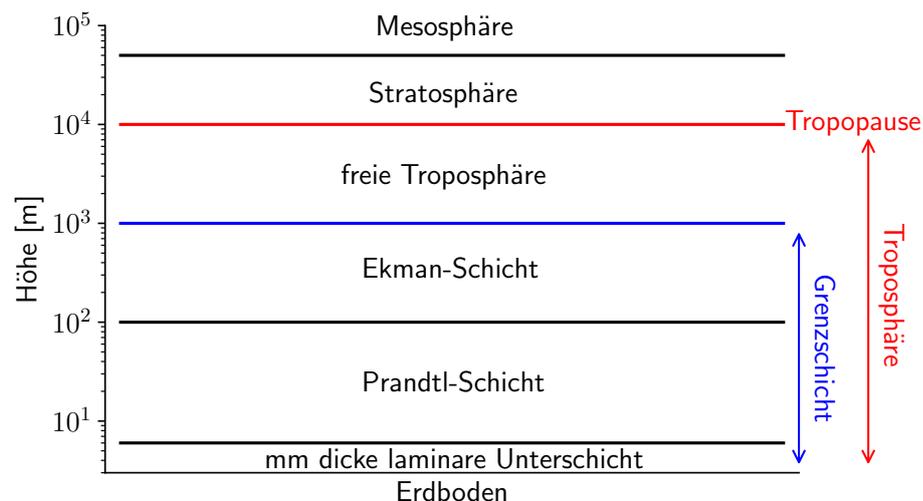


Abbildung 1.1: Die Schichten der Atmosphäre. Das Ende der Grenzschicht und der Troposphäre ist mit einer blauen bzw. roten Linie markiert.

und Troposphäre werden durch die Tropopause getrennt. Die Stratosphäre endet in einer Höhe von etwa 50 km.

Charakterisiert wird die Stratosphäre durch eine Temperaturinversion, einem Anstieg der Temperatur mit der Höhe. Die Temperaturinversion entsteht hauptsächlich durch die Absorption von UV-B (280-315 nm) und UV-C (100-280 nm) Strahlung durch Ozon, wodurch die Luft erwärmt wird. Ozon wird in der Stratosphäre vor allem durch eine Reaktion des Sauerstoffmoleküls mit atomarem Sauerstoff produziert, welches durch die Photolyse des Sauerstoffmoleküls mittels UV Strahlung entsteht (Chapman, 1930). 1985 wurden stratosphärische Ozonlöcher, siehe Abschnitt 1.2 für eine Definition, entdeckt (Farman et al., 1985), welche hauptsächlich durch Reaktion des Ozons mit reaktiven Halogenen, insbesondere Chlor, entstehen. Die Quelle der Halogene in der Stratosphäre sind vor allem menschengemachte Halogenverbindungen wie Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW), welche photolytisch reaktive Halogene freisetzen können (Crutzen, 1974; Molina und Rowland, 1974). Stratosphärische Ozonlöcher kommen häufiger in der Antarktis vor, da polare Stratosphärenwolken die Ozonzerstörung begünstigen. Diese entstehen bei sehr niedrigen Temperaturen von unter -78°C . Auf den Partikeln der Stratosphärenwolken können heterogene Reaktionen stattfinden, welche reaktive Halogenspezies recyceln, siehe Abschnitt 2.1. Durch ein stratosphärisches Ozonloch erreicht ein größerer Anteil der UV-B Strahlung den Boden, was gefährlich ist für den Menschen, da UV-B genetischen Schaden verursachen kann, insbesondere Hautkrebs (Bais et al., 2018). Der Ausstoß von FCKWs ist seit über 25 Jahren im Großteil der Welt verboten, jedoch haben FCKWs eine Lebensdauer von bis zu mehreren Jahrzehnten, sodass das Ozonloch vermutlich erst in der zweiten Hälfte des 21. Jahrhunderts komplett verschwinden wird.

Auch in der Troposphäre ist Ozon von großer Bedeutung. In der Arktis wird das Ozonmischungsverhältnis vor allem durch Transport aus der Stratosphäre, horizontalen Transport aus anderen Regionen und photochemische Reaktionen von NO_2 und flüchtigen organischen Verbindungen (englisch volatile organic compound, kurz VOC) bestimmt, was zu einem typischen Mischungsverhältnis von 30-50 nmol/mol führt. Die Photolyse von NO_2 produziert atomarem Sauerstoff, der zusammen mit dem Sauerstoffmolekül Ozon erzeugt. NO_2 entsteht hauptsächlich aus einer Reaktion von NO mit HO_2 , wobei HO_2 wiederum photochemisch aus VOCs oder einer Reaktion von CO mit dem Hydroxyl-Radikal produziert wird. Die genauen Reaktionen sind in Abschnitt 2.1, angefangen mit Reaktion (R2.40), nachzulesen. In bewohnten Gebieten wird Ozon vor allem anthropogen durch Verbrennung von fossilen Brennstoffen produziert, wodurch Stickoxide und VOCs freigesetzt werden, welche photochemisch Ozon erzeugen. Ozon ist giftig für den Menschen, unter anderem können Atmungsprobleme für ein Mischungsverhältnis von über 100 nmol/mol (Lippmann, 1989) auftreten. Andererseits wird ein Großteil des Hydroxylradikals OH durch Ozon produziert, welches als Oxidationsmittel die Atmosphäre von vielen natürlichen und anthropogenen Schadstoffen reinigt. Die troposphärische Ozonchemie kann sich jedoch durch die Gegenwart von Halogenen ändern, denn es gibt auch in der Troposphäre einen Ozonabbau durch Halogene, was im nächsten Abschnitt erklärt wird.

1.2 Definition der Ozonzerstörungsereignisse

Auch in der polaren Troposphäre wurden Ozonlöcher gefunden, die vor allem im Frühling auftreten. Ein troposphärisches Ozonzerstörungsereignis (englisch ozone depletion event, kurz ODE) wurde erstmals von Oltmans (1981) in Alert, Canada im Jahr 1981 gemessen. Während eines vollständigen bzw. partiellen ODE fällt das Ozonmischungsverhältnis auf unter 1 nmol/mol bzw. 20 nmol/mol ab (z.B. Oltmans, 1981; Bottenheim et al., 1986; Hausmann und Platt, 1994; Frieß et al., 2004; Wagner et al., 2007; Halfacre et al., 2014), üblicherweise innerhalb von Stunden bis Tagen.

Barrie et al. (1988) sammelten erstmals O_3 und filterbares Br (vermutlich großteils partikelförmiges Br und gasförmiges HBr) auf Zellulosefiltern und konnten eine klare Antikorrelation der beiden Spezies während einem ODE zeigen, siehe Abb. 1.2. Hausmann und Platt (1994) beobachteten erstmals BrO und Ozon mit einem spektroskopischen Langpfad-DOAS Instrument. Ein durch BrO-katalysierter, chemischer Ozonzerstörungsmechanismus wird in der gleichen Studie vorgeschlagen. Das reaktive Brom wird vermutlich durch einen autokatalytischen Emissionsmechanismus produziert (Platt und Janssen, 1995; Platt und Lehrer, 1997; Wennberg, 1999), der als Bromexplosion bezeichnet wird, siehe Abschnitt 2.1 für eine Erklärung des Prozesses. Dabei wird aus dem im Meersalz enthaltenen Bromid, welches in Aerosolen oder der Schnee/Eisoberfläche gespeichert ist, durch heterogene Reaktionen reaktives Brom freigesetzt, was zu einem exponentiellen Anstieg der Bromkonzentration führen kann.

Die Chemie der ODEs wird im Abschnitt 2.1 behandelt. Abbildung 1.3 zeigt vertikale integrierte BrO Konzentrationen (vertikale Säulendichte, englisch vertical column densities, kurz VCD), welche mit dem GOME-2 Satelliten gemessen wurden (Sihler et al., 2012), siehe Abschnitt 3.2.9 für eine Beschreibung der Daten. Wie an den Abbildungen zu sehen ist, können Bromexplosionen sehr großflächig sein, hunderte bis tausende Kilometer horizontale Ausdehnung sind möglich. Nicht nur Ozon kann von Halogenen zerstört werden, es wird auch regelmäßig die Umwandlung von Quecksilber

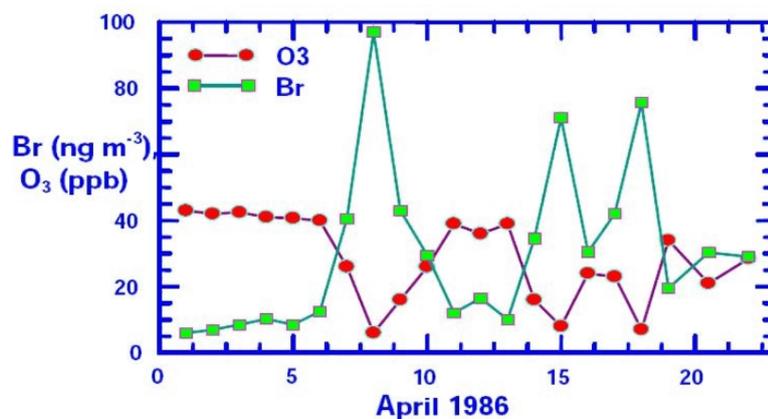


Abbildung 1.2: Mischungsverhältnis von Ozon und Konzentration von Brom in Alert, Kanada im April 1986 (Barrie et al., 1988).

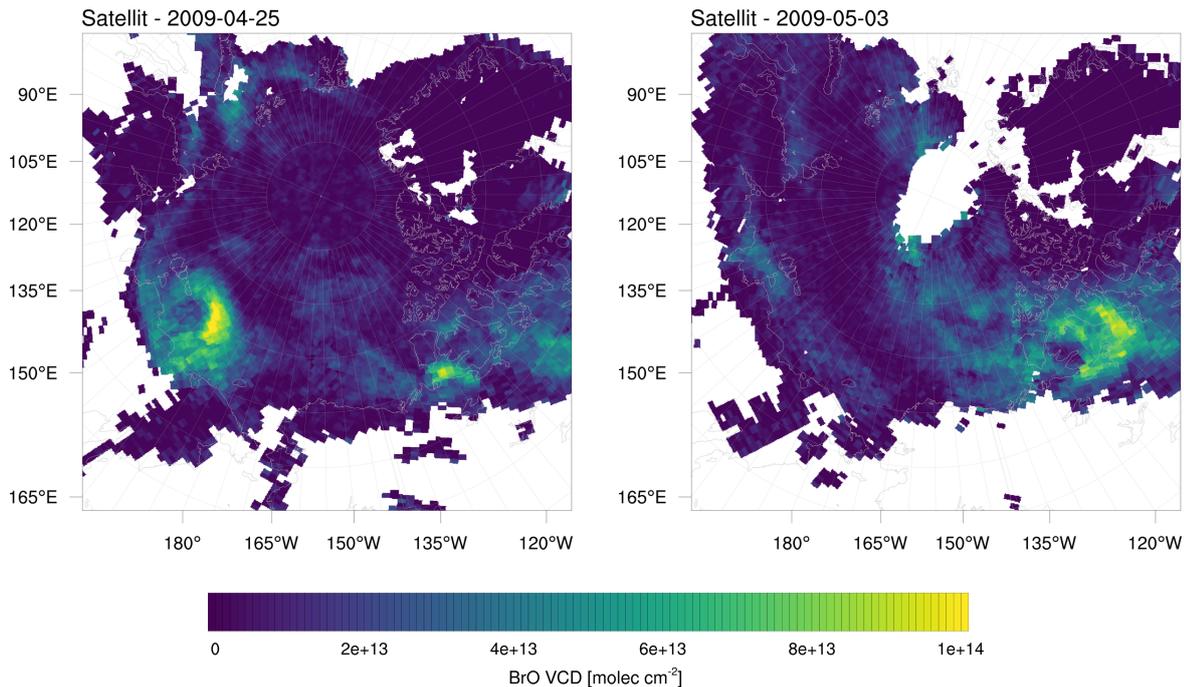


Abbildung 1.3: Mit dem GOME-2 Instrument gemessene BrO VCDs in der Arktis vom 25. April (links) und 3. Mai (rechts) im Jahre 2009 (Sihler et al., 2012).

in kurzlebige Formen in der Atmosphäre sowohl in der Arktis (Schroeder et al., 1998) als auch in der Antarktis (Ebinghaus et al., 2002) beobachtet. Das elementare, gasförmige Quecksilber, das eine sehr lange Aufenthaltszeit von etwa einem Jahr in der Atmosphäre hat, wird vermutlich von radikalen Halogenspezies oxidiert und kann sich anschließend auf Partikeln absetzen, die dann innerhalb von Tagen aus der Atmosphäre entfernt werden. Durch Depositionen und Niederschlag kann das partikelförmige Quecksilber den Schnee, den Boden und den Ozean verschmutzen. Da Quecksilber als Schwermetall hochgiftig ist, kann dies negative Folgen auf die Ökosysteme der polaren Regionen haben.

Auch außerhalb der Polarregionen ist die Halogenchemie von Bedeutung. Es wurden erhöhte Mischungsverhältnisse von Halogenen in Küstenregionen mit höherer Luftverschmutzung (z.B. Mielke et al., 2013) und in der Grenzschicht über Ozeanen gemessen, insbesondere in Form von organischen Brom- und Iodverbindungen (z.B. Carpenter, 2003; Saiz-Lopez et al., 2012), welche photolytisch reaktive Halogenspezies produzieren. Auch in Vulkanfahnen (Bobrowski et al., 2003) und über Salzseen wie dem Toten Meer (z.B. Hebestreit et al., 1999; Holla et al., 2015) wurden signifikante Mengen von Halogenoxiden gemessen. Die Rolle der Halogene in der Troposphäre wird von Platt und Hönniger (2003) und Simpson et al. (2015) zusammengefasst.

1.3 Motivation und Forschungsziele

Im Folgenden werden zuerst die Forschungsziele dargelegt, anschließend wird die Chemie und Meteorologie der ODEs erklärt. Chemische oszillierende Systeme werden bereits seit über einhundert Jahren untersucht. Eine simples, nur theoretisch existierendes System wurde von Lotka (1909) formuliert, welches zu den Räuber-Beute Gleichungen beziehungsweise Lotka-Volterra-Gleichungen der theoretischen Biologie ähnlich ist. Briggs und Rauscher (1973) fanden einen oszillierenden Reaktionsmechanismus, welcher Iodat beinhaltet und im Labor nachgewiesen werden konnte. Sie nannten den Mechanismus, die Briggs-Rauscher Reaktion, eine "oszillierende Iod-Uhr". Auch in der atmosphärischen Chemie wurden Oszillationen diskutiert. Fox et al. (1982) fanden für Chlorspezies in der Stratosphäre Instabilitäten mit drei stationären Zuständen. Der Reaktionsmechanismus ist rein in der Gasphase und umfasst Chlorspezies, Stickstoffoxide sowie HO_x (Summe der Spezies OH und HO_2). Zwei der stationären Zustände waren stabil, was prinzipiell Oszillationen zwischen diesen Zuständen erlaubt. Die oszillatorischen Eigenschaften des Systems wurden jedoch nicht weiter untersucht. In der Troposphäre wurden Reaktionsmechanismen der Spezies NO_x (Summe der Spezies NO und NO_2), HO_x , CO und O_3 , die auf Zeitskalen von Wochen bis Jahrhunderten oszillieren, mehrfach vorgeschlagen (z.B. White und Dietz, 1984; Poppe und Lustfeld, 1996; Hess und Madronich, 1997; Tinsley und Field, 2001). Diese Reaktionsmechanismen beinhalten jedoch nicht nur Gasphasenchemie, sondern wurden extern von Emissionen und Depositionen verschiedener Spezies angetrieben. Hess und Madronich (1997) untersuchten ein komplexes chemisches System, das auf einer Zeitskala von Jahren bis Jahrhunderten oszillierte. Sie konnten das System auf nur zwei Variablen, O_3 und CO, reduzieren. Kalachev und Field (2001) schlugen einen Reaktionsmechanismus der Spezies CO, O_3 , NO, NO_2 , HO und HO_2 mit sieben Reaktionen und drei Emissionen vor. Es wurde mit einem Monat eine der kürzesten Oszillationsperioden in der troposphärischen Chemie berechnet.

Ausschließlich chemische Systeme mit Nichtlinearitäten und Rückkopplungsmechanismen können oszillieren. Die Chemie der ODEs erfüllt genau diese Voraussetzungen: Die Geschwindigkeit der Zerstörung des Ozons steigt quadratisch mit der Konzentration von BrO (Reaktion (R2.1)), was die Nichtlinearität liefert. Die autokatalytische Natur der Bromexplosion hingegen ist ein Rückkopplungsmechanismus (Reaktion (R2.11)). Daher sind Oszillationen von ODEs möglich. Das Wiederauftreten von ODEs am selben Ort innerhalb eines Jahres wurde experimentell gefunden (z.B. Barrie et al., 1988; Halfacre et al., 2014), beispielsweise wurde im Jahr 2009 in Utqiagvik, Alaska innerhalb von drei Monaten 22 ODEs beobachtet (McClure-Begley et al., 2014). Dabei wurde jedoch bisher angenommen, dass das Wiederauftreten vor allem durch horizontalen Transport bedingt ist (Hausmann und Platt, 1994; Tuckermann et al., 1997; Bottenheim und Chan, 2006; Frieß et al., 2011; Oltmans et al., 2012; Helmig et al., 2012). Luft aus verschiedenen Orten, mit variierender Konzentration von Halogenen und Ozon, wird zum Standort der Messung transportiert. Man sieht daher aus verschiedenen Orten kommende ODEs, anstatt von Oszillationen des Ozonmischungsverhältnisses einer bestimmten Luftmasse.

Es gab jedoch bereits Studien, welche alternative Ursachen des Wiederauftretens

der ODEs untersuchten. Jacobi et al. (2010) und Moore et al. (2014) diskutierten die mögliche Erneuerung des Ozons durch vertikale Diffusion von ozonreicher Luft aus der freien Troposphäre zur Grenzschicht. Cao et al. (2016) untersuchten das Wiederauftreten eines ODE durch eine plötzliche Änderung der Grenzschichtstruktur. Auch rein chemische Oszillationen wurden in Modellen untersucht. Tang und McConnell (1996) fanden in einem Boxmodell eine einzelne Oszillation nach fünf Tagen. Ebenfalls in einem Boxmodell wurden von Evans et al. (2003) Oszillationen von ODEs gefunden, wobei Ozon ausschließlich photochemisch produziert wurde. Die berechnete Oszillationsperiode von drei Tagen ist die bisher kürzeste Oszillationsperiode, die in einem troposphärischen Reaktionsmechanismus gefunden wurde. Es gibt jedoch noch viele Unklarheiten bezüglich der Oszillationen von ODEs. In der Literatur wurde eine Ozonerneuerung durch die vertikale Diffusion von Ozon zwar diskutiert (Jacobi et al., 2010; Moore et al., 2014), aber nie modelliert. Auch die chemischen Oszillationen sind bisher noch wenig untersucht.

Im Rahmen dieser Arbeit soll daher beantwortet werden, unter welchen Umständen ODEs oszillieren. Es soll analysiert werden, welche Parameter das Auftreten der Oszillationen und die Oszillationsperiode beeinflussen. Zudem soll neben einer chemischen Erneuerung des Ozons auch eine Erneuerung durch vertikalen Transport von ozonreicher Luft untersucht werden. Dabei muss auch die Abhängigkeit der Resultate vom numerischen Gitter geprüft werden.

Zu diesem Zweck wird in dieser Arbeit mit dem eindimensionalen Modell KINAL-T (KInetic aNALysis of reaction mechanics with Transport) die Rolle der Stickoxide, der Grenzschichtkonfiguration, der Brom- und Chlorchemie, der Aerosole und der Stärke des Sonnenlichts untersucht, siehe Abschnitt 4.1. Das Modell KINAL-T wurde im Rahmen eines vorherigen Projekt dieser Arbeitsgruppe entwickelt (Cao, 2014) und soll in dieser Arbeit weiterentwickelt werden, unter anderem um ein komplexeres Aerosolmodell und bisher nicht beachteten Emissionsmechanismen. Die Abhängigkeiten der Oszillationen der ODEs von mehreren Parametern wird mithilfe von hunderten Simulationen bestimmt und ausgewertet. Das Modell wird mit den Ergebnissen der Studie Evans et al. (2003) validiert.

In den folgenden Abschnitten wird klar, dass ODEs stark sowohl von der Meteorologie als auch von der Chemie beeinflusst werden. Dreidimensionale Modelle sind in der Lage, diese Prozesse vollständig abzubilden. In bisherigen Studien wurde BrO in der Grenzschicht aus vom Satelliten gemessenen BrO Säulen VCDs abgeschätzt (Platt und Wagner, 1998; Zhao et al., 2008), durch Freisetzung von Brom aus Aerosolen, deren Ursprung Meereisblumen sind, gebildet (Kaleschke et al., 2004; Zhao et al., 2008) oder aus vom Wind aufgewirbeltem Schnee (Yang et al., 2008, 2010) produziert. Toyota et al. (2011) modellierten mit dem globalen 3D Luftqualitätsmodell Global Environmental Multiscale model with Air Quality processes (GEM-AQ) bei einer horizontalen Gitterauflösung von $100 \text{ km} \times 100 \text{ km}$ ODEs in der Arktis im April 2001. Sie konnten grundlegende Strukturen von gemessenen BrO VCDs und Ozonmessungen vor Ort vorhersagen. Ein einfacher Bromemissionsmechanismus auf Meereis und Schnee wurde implementiert. Halogenkonzentrationen können sich frei entwickeln. Es wurde festgestellt, dass Brom auch bei für den arktischen Frühling hohen Temperaturen von

-10°C oder höher freigesetzt werden kann. Zudem wurde ein Großteil des Broms durch die Bromoxidation durch Ozon, siehe Reaktion (R2.26), produziert. Falk und Sinnhuber (2018) implementierten diesen Emissionsmechanismus in das globale, dreidimensionale ECHAM/MESSy Atmospheric Chemistry (EMAC) Modell. Das komplette Jahr 2000 wurde modelliert und die Strukturen der ODEs erfolgreich nachgebildet. Die gewählte Auflösung beträgt $2.8^\circ \times 2.8^\circ$, was einer Auflösung von ungefähr 300 km in der Latitude und maximal 300 km in der Longitude entspricht. Das Modell fand nicht beobachtete ODEs im Herbst und tiefen Winter.

In der vorliegenden Arbeit soll mit einem dreidimensionalen Modell eine Vorhersage der ODEs in der Arktis über einen langen Zeitraum durchgeführt und mit Messungen verglichen werden. Mit den Unterschieden zwischen Simulation und Messung kann die Gültigkeit der Annahmen des Modells und des verwendeten Chemiemechanismus geprüft werden. Da der Emissionsmechanismus der ODEs noch nicht gut verstanden ist, soll darauf ein größerer Fokus gelegt werden. In einer vorherigen Arbeit (Cao und Gutheil, 2013) wurde das Programm Open-source Field Operation And Manipulation (OpenFOAM) zur Lösung der Strömungsgleichungen und des Reaktionsmechanismus verwendet. OpenFOAM ist jedoch nicht für atmosphärische Probleme optimiert, daher soll im Rahmen dieser Doktorarbeit ein geeigneteres Programm ausgesucht werden, welches unter anderem eine Nutzung von realen Daten zur Modellinitialisierung und die Berechnung der atmosphärischen Turbulenz, der Mikrophysik und dem Strahlungstransport erleichtert.

Hierfür wird in dieser Arbeit das regionale, dreidimensionale Modell zur Wettervorhersage WRF-Chem verwendet, welches das gleichzeitige Lösen der Meteorologie und Chemie erlaubt. Der bisher noch nicht untersuchte Zeitraum vom 1. Februar bis zum 1. Mai 2009 wird modelliert und mit GOME-2 Satellitendaten und Messungen vor Ort verglichen. Das regionale Modell erlaubt deutlich bessere horizontale Auflösungen, in dieser Arbeit $20 \text{ km} \times 20 \text{ km}$, im Vergleich zu globalen Modellen und gleichzeitig eine bessere vertikale Auflösung in den interessanten Teilen der Atmosphäre durch ein nicht-äquidistantes vertikales numerisches Gitter. Zudem wird ein komplexer Chemiemechanismus zur Modellierung des troposphärischen Ozons mit ausführlicher Brom- und Chlorchemie erweitert. Idealierte Anfangsbedingungen für Halogene werden implementiert. Ein komplexes Aerosolmodell wird verwendet und heterogene Reaktionen der Bromspezies mit dem Aerosolmodell über die Größe, pH-Werte und Aggregatzustände der Aerosole gekoppelt. Datensätze werden aufbereitet, um Anfangs- und Randbedingung für WRF-Chem zu erzeugen und bestimmte Felder wie Meereisvariablen während einer laufenden Simulation zu aktualisieren. Meteorologische Relaxation wird verwendet, um die Konsistenz der Simulation mit der realen Meteorologie in der Arktis zu gewährleisten. Der Emissionsmechanismus von Toyota et al. (2011) wird implementiert. Dabei werden die Emissionen gekoppelt mit den vertikalen Diffusionen der an den Emissionen teilnehmenden Spezies berechnet. Verschiedene Optionen für den Emissionsmechanismus und das reaktive Oberflächenverhältnis zur Steuerung der Emissionsstärke werden implementiert. WRF-Chem wird erweitert, um verschiedene Meereistypen zu unterstützen, die in der Parametrisierung der Emissionen benötigt werden. In einer Parameterstudie werden mehrere Konfigurationen des Emissionsmechanismus untersucht.

Kapitel 2

Theorie

In diesem Kapitel wird die Theorie behandelt, die zum Verständnis der ODEs nötig ist. Zuerst werden die wichtigsten Teile der Chemie der ODEs, daraufhin die Rolle des Meereises und der Aerosole, und zuletzt die Einflüsse der Meteorologie auf das Auftreten der ODEs erklärt.

2.1 Chemie der ODEs

Während einem ODE wird Ozon durch eine Reihe von katalytischen Zyklen zerstört, in denen Halogenverbindungen eine Rolle spielen. Die wichtigsten Reaktionen sind in Abbildung 2.1 zusammengefasst. Am wahrscheinlichsten wird ein Großteil des Ozon durch den folgenden Reaktionszyklus (e.g. Barrie et al., 1988) zerstört:



Dies führt zu der Gesamtreaktion



Dabei sind die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte typischerweise die BrO Selbstreaktionen (R2.2) und (R2.3), deren Reaktionsraten quadratisch in der BrO Konzentration sind. Solange ausreichend Ozon vorhanden ist, kann ein Bromatom den Reaktionszyklus (R2.5) 50-100 Mal durchlaufen, bevor es zu dem chemisch trägen HBr konvertiert wird, siehe Reaktion (R2.27). Das Recycling von BrO kann durch eine Reaktion mit ClO oder IO beschleunigt werden, da die Reaktionskonstante dieser interhalogenen Reaktionen um ungefähr eine Größenordnung höher ist als die BrO Selbstreaktion (R2.2) (Atkinson et al., 2007). Die interhalogenen Reaktionen sind



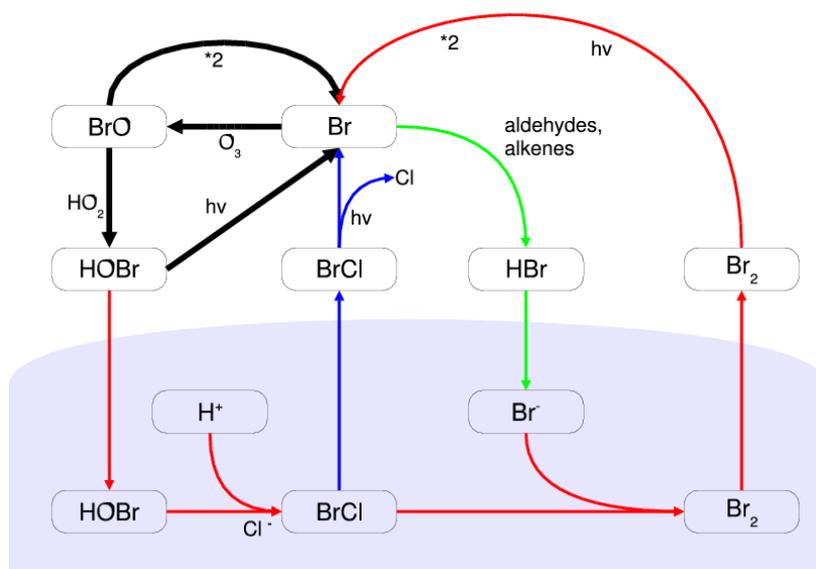
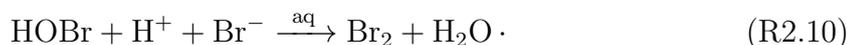


Abbildung 2.1: Vereinfachte Halogenchemie der ODEs, wobei der blaue Bereich unten im Bild Spezies und Reaktionen in der Flüssigphase zeigt (Simpson et al., 2007a).

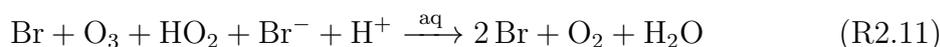
wobei hier X für I oder Cl steht. Alternativ kann das Recycling von BrO durch eine Reaktion mit HO₂ zu HOBr und dessen anschließende Photolyse stattfinden:



Die Quelle des reaktiven Broms ist nach bisherigen Erkenntnissen Meersalz, gespeichert in Aerosolen, im Meereis oder Schnee (Fan und Jacob, 1992; McConnell et al., 1992; Platt und Janssen, 1995; Simpson et al., 2015). Die genauen Mechanismen, die das Bromid oxidieren und als reaktives Brom in die Gasphase freilassen, sind noch nicht gut verstanden. Der bisher am meisten akzeptierte Emissionsmechanismus ist autokatalytisch und wird als "Bromexplosion" bezeichnet (Platt und Janssen, 1995; Platt und Lehrer, 1997; Wennberg, 1999). Der Mechanismus beinhaltet die Reaktionen (R2.1), (R2.4), (R2.8) sowie die folgende Reaktion



Mit $\xrightarrow{\text{aq}}$ werden heterogene Reaktionen bezeichnet, also Reaktionen von gasförmigen Spezies (hier HOBr) und Spezies in der Flüssigphase (hier H⁺ und Br⁻). Die Konzentration der gasförmigen Bromatome verdoppelt sich in jedem Reaktionszyklus, daher der Name Bromexplosion, wie durch die folgende Gesamtreaktion klar wird:



Es gibt jedoch andere Reaktionen des Bromatoms, beispielsweise HBr produzierende Reaktionen, siehe Reaktion (R2.27), sodass effektiv in jedem Reaktionszyklus die Konzentration des Bromatoms um einen Faktor $\alpha \leq 2$ ansteigt:

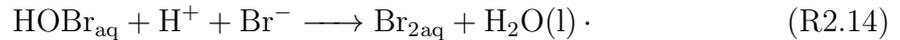


Da in jedem Zyklus H^+ -Ionen verbraucht werden, ist eine säurehaltige Lösung nötig, damit die Bromexplosion stattfinden kann. Ein pH-Wert von unter 6.5 wurde vorgeschlagen (Fickert et al., 1999), um eine schnelle Reaktion in der Flüssigphase zu gewährleisten. Zudem benötigt die Bromexplosion einen Startmechanismus, daher bereits in der Gasphase existierendes Brom, um stattfinden zu können. Im Verlauf dieses Abschnittes werden einige mögliche Mechanismen, anfängliches Brom zu erzeugen, beschrieben.

Reaktion (R2.10) besteht aus mehreren Teilreaktionen. Zunächst muss das gasförmige HOBr zur Aerosolphase transferiert werden



Dann kann die folgende Reaktion in der Flüssigphase stattfinden:



Das gelöste $\text{Br}_{2\text{aq}}$ muss nun noch in die Gasphase entweichen:

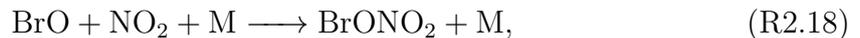


Reaktion (R2.14) wird durch die Gegenwart von Chlorid verkompliziert, siehe Reaktion (R2.33).

NO_x spielt ebenfalls eine Rolle bei der Freisetzung von Bromid. Dabei kann NO_2 durch die beiden folgenden Reaktionen von NO produziert werden:



Bromid kann von der Spezies BrONO_2 aktiviert werden, die durch eine Reaktion von BrO und NO_2 produziert wird



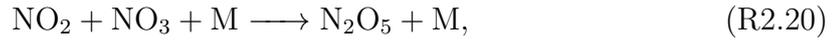
wobei M ein Stoßpartner ist, mit größter Wahrscheinlichkeit N_2 oder O_2 . BrONO_2 kann anschließend durch folgende heterogene Reaktion Brom freisetzen:



Das produzierte Nitrat NO_3^- wird im Schnee zu NO_x photolysiert (Honrath et al., 2000; Dubowski et al., 2001; Cotter et al., 2003; Chu und Anastasio, 2003), sodass dieser Prozess von NO_2 katalysiert und autokatalytisch mit Brom ist. Die Hauptquelle des

NO_x in den Polarregionen ist vermutlich der Schnee (Jones et al., 2000, 2001). Das UV Absorptionsspektrum des normalerweise sehr stabilen HNO_3 wird auf Eisoberflächen zu längeren Wellenlängen verschoben, sodass auf dem Eis adsorbiertes HNO_3 deutlich schneller als gasförmiges HNO_3 photolytisch und dadurch als NO_x freigesetzt werden kann (Dubowski et al., 2001; Beine et al., 2003; Grannas et al., 2007).

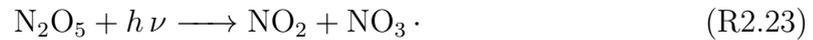
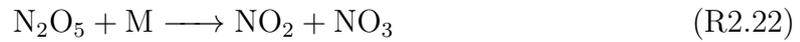
Als Alternative zu BrONO_2 kann N_2O_5 Bromid freisetzen. N_2O_5 entsteht durch



wobei NO_3 hauptsächlich über die Reaktion



produziert wird. N_2O_5 kann thermisch und photolytisch zerfallen

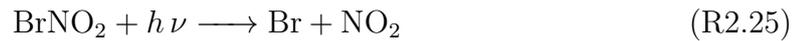


Durch die niedrige Temperatur und schwache Sonneneinstrahlung im arktischen Frühling ist das Gleichgewicht stärker zur Bildung von N_2O_5 verschoben, umgekehrt sind in der Arktis jedoch die Konzentrationen von NO_2 und insbesondere NO_3 relativ klein.

Brom kann über eine heterogene Reaktion von N_2O_5 freigesetzt werden (Bertram und Thornton, 2009; Lopez-Hilfiker et al., 2012):



Unter dem Einfluss von Sonnenlicht wird BrNO_2 zu atomarem Brom konvertiert:



Da die Freisetzung von Brom durch N_2O_5 keine direkte Abhängigkeit vom reaktivem Brom in der Gasphase hat, ist dies ein möglicher Mechanismus zum Starten der Bromexplosion.

Ein möglicher weiterer Emissionsmechanismus ist die Bromidoxidation durch Ozon (e.g. Oum et al., 1998; Artiglia et al., 2017), die vermutlich Sonnenlicht benötigt, um effizient stattfinden zu können (Pratt et al., 2013):



Im Gegensatz zu der Bromexplosion ist die Emissionsrate der Bromidoxidation durch Ozon nicht autokatalytisch in den gasförmigen Bromspezies, sondern sogar komplett unabhängig vom Brom in der Gasphase und daher ein möglicher Aktivierungsmechanismus der ODEs.

Im Verlauf eines ODE reduziert sich die Ozonkonzentration, sodass die Reaktion des atomaren Broms mit Ozon immer langsamer wird. Dadurch werden Reaktionen der reaktiven Bromspezies mit OH oder Aldehyden, welche das chemisch träge HBr

produzieren, wichtiger. Ein Beispiel ist die Reaktion von Br mit Formaldehyd:



HBr setzt sich anschließend an der Schnee/Eisoberfläche oder am Aerosol ab und reagiert dort weiter zu Bromid:



Reaktives Brom wird über diese Reaktionskette ins Bromidreservoir zurückgeführt. Daher wird α , siehe Reaktion (R2.12), von HBr produzierenden Reaktionen reduziert. Sobald ausreichend Ozon während einem ODE zerstört wurde, fällt α unter eins. Dadurch stoppt die Bromexplosion, weshalb das reaktive Brom in stabilere Formen umgewandelt wird und das ODE letztendlich abbricht.

Sonnenlicht wird zwar für ODEs und Bromexplosionen benötigt, unter anderem um Br_2 in seine Atome aufzubrechen, mehr Sonnenlicht bedeutet aber nicht zwingend schnellere ODEs/Bromexplosionen. Gründe sind unter anderem ein Nullzyklus, an dem BrO teilnimmt:

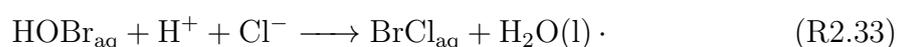


$\text{O}({}^3\text{P})$ bezeichnet atomaren Sauerstoff im Triplett-Grundzustand. Tatsächlich nimmt bei einem Sonnenzenitwinkel (englisch solar zenith angle, kurz SZA) von 70° etwa 80 Prozent des BrO an diesem Nullzyklus teil. Bei erhöhtem Sonnenlicht wird daher das Verhältnis von BrO und Br zu Br verschoben, wodurch die effektive Lebenszeit der reaktiven Bromspezies reduziert wird. Die Photolyse von HOBr, Reaktion (R2.9), zusammen mit den Reaktionen (R2.1) und (R2.8), unterstützt zwar den ODE Mechanismus, jedoch findet sie anstelle der heterogenen Bromfreisetzung, Reaktion (R2.10), statt, und verlangsamt somit die Bromexplosion.

Andere Halogenspezies wie Chlor- oder Iodradikale spielen in der Chemie der ODEs eine kleinere Rolle als Brom. Messbare Mengen an reaktivem Iod wie IO wurde selten in der Arktis und Antarktis gefunden (Saiz-Lopez et al., 2007; Atkinson et al., 2012; Zielcke, 2015; Raso et al., 2017), was vermutlich auf die um einen Faktor 20 kleinere Konzentration von Iodid plus Iodat (die Anionen I^- und IO_3^-) als Bromid im Meerwasser (Luther et al., 1988; Grebel et al., 2010) zurückzuführen ist. Chlorid hingegen ist etwa 600 mal stärker konzentriert als Bromid im Meerwasser und auf Meereisblumen (Simpson et al., 2005; Millero et al., 2008) und im Schnee typischerweise um einen Faktor 40 bis 500 häufiger vorhanden als Bromid (Pratt et al., 2013). Anders als Brom und Iod gibt es für Chlor jedoch eine Reaktion des Chloratoms mit Methan (Atkinson et al., 2006), welche aufgrund der hohen Reaktionskonstante und des sehr großen Mischungsverhältnisses von Methan in der Atmosphäre sehr schnell chemisch träges HCl produziert. Diese schnelle Reaktion führt dazu, dass das α (siehe

Reaktion (R2.12)) für Chlor für die Bedingungen in der Arktis kleiner als eins ist, sodass keine zur Bromexplosion analoge Chlorexplosion stattfinden kann. Fluor spielt gar keine Rolle in der Chemie der ODEs, da Fluor mit Wasser zu dem sehr stabilen Fluorwasserstoff reagiert (Cady, 1935).

Bereits kleine Mengen von Chlor oder Iod im Bereich von wenigen pmol/mol können ODEs durch diverse interhalogene Reaktionen beschleunigen, siehe Reaktion (R2.6). Zudem kann die Bromexplosion durch interhalogene Reaktionen in der Flüssigphase des Aerosols oder der Schnee/Eisoberfläche beschleunigt werden. Die Flüssigphasenreaktion von gelösten HOBr mit Chlorid läuft, für die typischen Chlorid/Bromid Verhältnisse von 40 bis 600, zwei bis drei Größenordnungen schneller ab als die analoge Reaktion mit Bromid, siehe Reaktion (R2.10):



Das entstandene BrCl kann nun gasförmig in die Luft entweichen



was tatsächlich die Bromexplosion verlangsamen würde, da die Anzahl an Bromatome in der Gasphase durch diesen Reaktionszyklus unverändert ist, im Gegensatz zur Verdoppelung der Bromatome in jedem Reaktionszyklus (R2.11). Es gibt jedoch eine Gruppe von Gleichgewichtsreaktionen, die das entstandene BrCl zu Br₂ konvertieren können:



Diese Gleichgewichtsreaktionen bevorzugen Spezies mit schwereren Atomen. Es gibt auch ähnliche Gleichgewichtsreaktionen für Iod, jedoch neigt das Gleichgewicht aufgrund der geringen Iodkonzentration in der Regel zur Reaktion (R2.38), welche Br₂ und Cl⁻ produziert. Für eine Temperatur von 258 K und einem Chlorid/Bromid Verhältnis von 600 sagt das in dieser Arbeit angewendete eindimensionale Modell voraus, dass drei Prozent des sich absetzenden HOBr als BrCl freigesetzt wird, der Rest als Br₂. Zusammenfassend beschleunigt die Gegenwart des Chlorids die Reaktionen in der Flüssigphase sehr stark, sodass die Reaktionen in der Gasphase oder der Transfer von gasförmigen HOBr zum Boden/Aerosol geschwindigkeitsbestimmend sind, was jedoch von einer leichten Reduktion des α der Bromexplosion von zwei auf ungefähr 1.97 erkaufft wird.

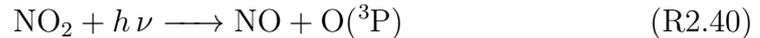
HOCl kann anstelle von HOBr Brom freisetzen:



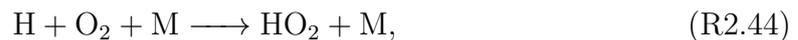
Diese Reaktion ist aufgrund des geringen Vorkommens von HOCl in der Gasphase und

der geringeren Konzentration von Bromid im Vergleich zu Chlorid deutlich unwichtiger als Reaktion (R2.33). Prinzipiell kann jedoch reaktives Chlorid dadurch reaktives Brom freisetzen, was daraufhin eine Bromexplosion auslösen kann.

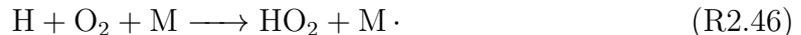
Nach dem Ende eines ODE gibt es verschiedene Prozesse, die das Ozonmischungsverhältnis wieder erhöhen können. Neben transportbedingten Prozessen kann Ozon chemisch durch einen photochemischen, von NO_x katalysierten Reaktionsmechanismus produziert werden:



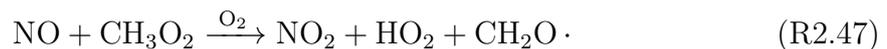
NO_2 wiederum wird nach einem ODE hauptsächlich durch die Reaktion von NO mit HO_2 , Reaktion (R2.17), produziert. HO_2 kann photochemisch aus organischen Stoffen produziert werden, zum Beispiel



oder durch Reaktion von OH mit CO oder diversen organischen Stoffen, beispielsweise



Weiterhin kann NO_2 durch vergleichsweise komplexe Reaktionen von NO mit organischen Radikalen produziert werden, beispielsweise durch die Gesamtreaktion



Es lässt sich nun erklären, wie die Oszillationen von ODEs über Meereis im arktischen Frühling stattfinden können.

1. Zuerst wird eine erste Quelle von gasförmigen, reaktivem Brom benötigt. Dies ist nicht Fokus dieser Studie, jedoch kann Brom beispielsweise durch die bereits besprochenen Mechanismen wie die Bromoxidation durch Ozon, Reaktion (R2.26), erzeugt werden.
2. Das anfängliche Brom wächst durch die Bromexplosion, Reaktion (R2.10), exponentiell an.
3. Sobald ausreichend Brom erzeugt wurde, typischerweise ab einem Mischungsverhältnis von etwa 30 pmol/mol BrO , findet das ODE statt, siehe Reaktion (R2.1).
4. Nachdem das Ozonmischungsverhältnis ausreichend gesunken ist, wird Br vermehrt zu HBr über Reaktionen der Form (R2.27) umgewandelt, was zum Abbruch des ODE und sinkendem Mischungsverhältnis von Brom führt.

5. Wenn kein reaktives Brom mehr da ist, kann sich Ozon durch folgende Prozesse erneuern:

- von NO_x katalysierter Photochemie (Reaktion (R2.40))
- vertikalen Transport von Ozon aus der freien Troposphäre zur Grenzschicht
- horizontalen Transport von ozonhaltiger Luft

Der horizontale Transport ist in dieser Arbeit im 1D-Modell nicht beachtet, um ausschließlich die Effekte der ersten beiden Mechanismen untersuchen zu können.

6. Zusammen mit der Erneuerung des Ozons findet eine Bromexplosion statt. Das reaktive Brom erneuert sich zunächst langsamer als das Ozon, da die Geschwindigkeit der Bromexplosion mit dem Ozonmischungsverhältnis wächst, siehe Reaktion (R2.1).

7. Es findet ein erneutes ODE statt.

2.2 Die Rolle der Aerosole und des Schnees/Eises

Wie aus dem letzten Abschnitt bekannt ist, sind für das Auftreten der ODEs hohe Salzkonzentrationen, ein niedriger pH-Wert, sowie ein im Vergleich zum typischen Wert von 1/600 erhöhtes Bromid/Chloridverhältnis günstig. Mögliche Oberflächen zur Emission von Brom sind Meersalzaerosole und die Eisoberflächen auf dem Ozean. Der gemessene Bromgehalt bei typischen Aerosolkonzentrationen reicht nicht aus um ODEs zu erklären, daher wird vermutlich ein Großteil des Broms von der Eisoberfläche emittiert (Lehrer et al., 2004). Besonders erstjähriges Eis (first year ice, kurz FY Eis) ist aufgrund der erhöhten Meersalzkonzentration günstig (Simpson et al., 2007b). Meereis entsteht bei Temperaturen unter -1.7° durch den hohen Salzgehalt des Meerwassers. Das Meerwasser hat einen pH-Wert von ungefähr 8.2, welcher durch das Carbonat-System, das thermodynamische Gleichgewicht des atmosphärischen CO_2 und im Meerwasser gelösten CO_2 , HCO_3^- und CO_3^{2-} bestimmt wird. Beim Frieren bildet sich eine Salzlake, also stark salzhaltiges Wasser, auf dem neuen Meereis. Diese Salzlake hat ein Vielfaches der Salzkonzentration von Salzwasser, bei -10°C etwa das Vierfache (Richardson, 1976). Da in der Bromexplosion H^+ -Ionen benötigt werden, muss der pH-Wert kleiner sein, vermutlich unter 6.5 (Fickert et al., 1999). Sander und Morin (2010) diskutieren einen möglichen Mechanismus. Eine Abkühlung der Salzlake erhöht die Salzkonzentration (Morin et al., 2008), insbesondere wird auch die Konzentration des Bromids erhöht. Für Temperaturen unterhalb von ungefähr -20°C findet die Fällung von CaCO_3 statt, wodurch der Carbonatpuffer der Salzlake abgeschwächt wird. Die Salzlake muss anschließend vom ausgefällten CaCO_3 getrennt werden, beispielsweise durch Aerosolbildung. Die Lösung kann nun leichter durch atmosphärische Säuren (beispielsweise HNO_3 und H_2SO_4) angesäuert werden, was zu einem pH-Wert von unter 6.5 führen kann.

Meereis ist zum großen Teil schneebedeckt, sodass vermutlich das Meereis nicht direkt die Oberfläche zur Bromfreisetzung darstellt. Im April 2019 wurde auf erstjährigem

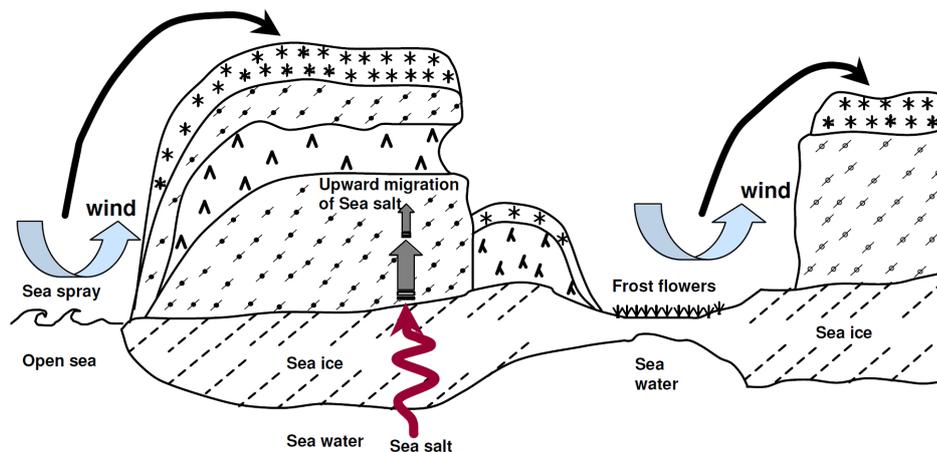


Abbildung 2.2: Illustration der drei Hauptprozesse, die vermutlich Meersalz zu dem auf dem Meereis liegenden Schnee transportieren: Durch Wind produzierte Gischt, Transport durch das Meereis und vom Wind abgeriebene Frostblumen (Domine et al., 2004).

Eis eine Schneedecke von durchschnittlich 17 cm Dicke mithilfe zweier NASA Satelliten gemessen (Kwok et al., 2020). Das Meersalz muss daher zu den oberen Schichten des Schnees transportiert werden. Mechanismen hierzu sind vom Wind transportierte Aerosole aus Gischt oder Meereisblumen und die Diffusion des Meersalzes im Eis zum Schnee. Die Prozesse sind in Abbildung 2.2 skizziert (Domine et al., 2004). Der Austausch zwischen der Atmosphäre und dem Schnee sowie der Transport innerhalb des Schnees kann durch "Windpumpen" verstärkt werden (Anderson und Neff (2008)). Dabei wird ein erhöhter Austausch durch ein Wechselspiel des Luftflusses über den Boden, der Porosität des Schnees und kleine, kurzzeitige Druckfluktuationen an der Oberfläche erzeugt. Die Druckfluktuationen können durch Turbulenz in der Atmosphäre oder durch atmosphärische interne Gravitationswellen verursacht sein.

Die oben erwähnten Meereisblumen sind wenige Zentimeter große Eiskristalle auf dem Meereis, die durch zufrierendes Wasser entstehen, das aus von Winden erzeugten Rissen im Meereis tritt. Meereisblumen bieten eine hohe Oberfläche und Salzkonzentration (Kaleschke et al., 2004), sodass sie sich prinzipiell als Oberfläche für die Bromexplosion eignen. Simpson et al. (2007b) fanden in einer Trajektorienrechnung jedoch keine signifikante Korrelation des BrO Mischungsverhältnisses in Utqiagvik, Alaska mit Luftmassen, die Kontakt mit Meereisblumen hatten. Stattdessen wurde eine starke Korrelation mit Luftmassen, die Kontakt mit erstjährigem Meereis hatten, gefunden.

Bromexplosionen finden auf mehrjährigem Eis (multi year ice, kurz MY Eis) aufgrund einer geringeren Meersalzkonzentration weniger häufig statt (Wagner et al., 2001). Im Herbst werden seltener ODEs beobachtet (Nasse et al., 2019) trotz ähnlichen meteorologischen Bedingungen, unter anderem da das erstjährige Meereis im Sommer zum großen Teil schmilzt und die Meersalzkonzentration des erstjährigem Meereises im Frühling größer ist.

Als Aerosol wird das heterogene Gemisch von Gas mit festen oder flüssigen Schwe-

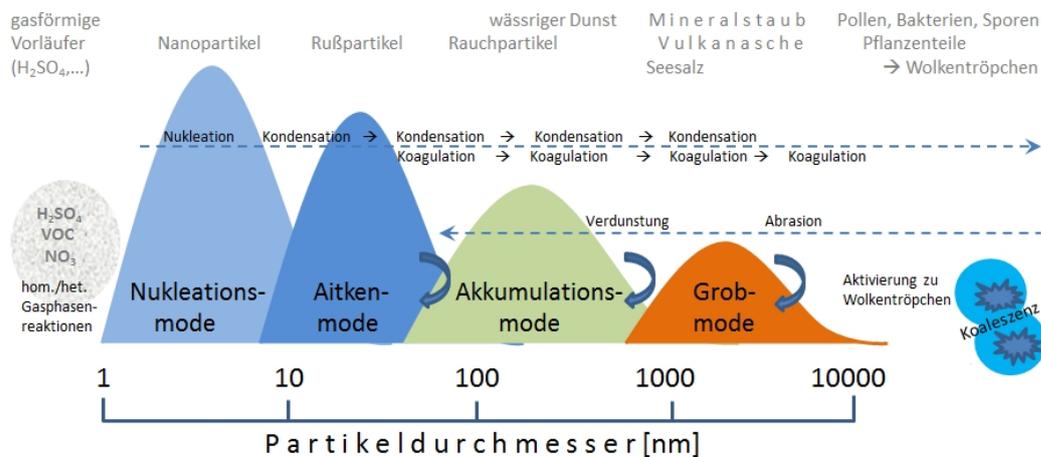


Abbildung 2.3: Skizze der wichtigsten Aerosolprozesse und Moden (Deutscher Wetterdienst, 2020). Ordinate: Volumen

partikeln bezeichnet. Die Partikel selbst heißen Aerosolpartikel, üblicherweise werden sie jedoch etwas ungenau schlicht als Aerosol bezeichnet. Auch in dieser Arbeit wird mit Aerosol die Partikel gemeint, nicht das Gemisch von Gas und Partikeln. Der Größenbereich der Aerosole reicht von 2 nm bis 10 μm Radius (McNeill, 2017). Da bei konstanter Dichte die Gewichtskraft mit der dritten Potenz und die Reibungskraft linear mit der Partikelgröße wachsen, wirkt die Reibungskraft stärker auf kleinere Partikel. Dadurch ist die Sedimentationsgeschwindigkeit, die Geschwindigkeit bei der sich Gewichtskraft und Reibungskraft ausgleichen, bei Aerosolen sehr klein. Sie können daher für Minuten bis Tage in der Atmosphäre schweben, nachdem sie produziert oder emittiert wurden. Weiterhin können durch ihre lange Lebenszeit Aerosole über große Strecken transportiert werden und lange an chemischen Prozessen teilnehmen. Zudem haben Aerosole einen Einfluss auf den Strahlungstransport, direkt durch ihre eigene Absorption und Reflexion der Strahlung oder indirekt als Kondensationskerne für Tröpfchen- und Wolkenbildung. Auch auf die Gesundheit des Menschen wirken Aerosole, beispielsweise können sie Atemwegsbeschwerden verursachen oder als mögliches Übertragungsmedium für Viren dienen.

Es gibt diverse Prozesse, welche die Größenverteilung der Aerosole bestimmen. Insbesondere in der Volumenverteilung der Aerosole lassen sich verschiedene Moden erkennen, siehe Abbildung 2.3, die sich oft gut mit einer logarithmischen Normalverteilung approximieren lassen.

Die kleinsten Partikel können sich durch Nukleation bilden, einem Prozess, der mit der Bildung aus wenigen Molekülen bestehenden Partikeln beginnt, die unter geeigneten Bedingungen zu stabilen Teilchen werden. Diese wenige Nanometer große Partikel bilden die Nukleationsmode. Die Partikel können schnell durch die Kondensation von Gasen und Wasserdampf bis zu einer Größe von ungefähr 50 nm wachsen und bilden die Aitkenmode. Da Kondensation ein Oberflächenprozess ist, wird das Wachstum durch Kondensation für größere Partikel langsamer. Durch Koagulation, der Bildung eines größeren Partikels aus dem Zusammenstoß von zwei kleineren Aerosolen, können

Aerosole effizient weiter wachsen und bilden die Akkumulationsmode. Ab einer Partikelgröße von mehreren 100 nm wird das weitere Wachstum erschwert, unter anderem durch Verdunstung und steigender Sedimentationsgeschwindigkeit. Partikel mit einer Größe von über einem Mikrometer gehören der Grobmode an, diese entstehen vor allem durch direkte Emissionen, beispielsweise durch Abrasionen von Mineralstaub, Gischt oder vom Wind aufgewirbeltem Schnee. Moderne Aerosolmodelle, beispielsweise das in dieser Arbeit verwendete MOSAIC Aerosolmodell (Zaveri et al., 2008), können den gesamten Größenbereich der Aerosole abdecken und die beschriebenen Prozesse abbilden.

Für ODEs in der Arktis spielen vermutlich insbesondere Meersalzaerosole eine Rolle, welche vor allem aus Natriumchlorid NaCl, aber aus den Ionen K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} und SO_4^{-2} , sowie aus organischem Material bestehen. Meersalzaerosole gehören großteils zur Grobmode und entstehen durch das Zerplatzen von Luftbläschen in der Gischt von Wellenkämmen (Andreae et al., 2009), der Erosion von Meereisblumen (Rankin et al., 2002) oder durch das Aufwirbeln des salzigen Schnees, der die Eisoberflächen bedeckt (Yang et al., 2008).

Aerosole sind während der ODEs als Oberfläche zum Freisetzen oder Recycling des reaktiven Broms von großer Bedeutung: Frieß et al. (2004) und Frieß et al. (2011) fanden erhöhte BrO Konzentrationen üblicherweise zusammen mit hohen Aerosolkonzentrationen. Begoin et al. (2010) schlossen aus Satellitendaten und Trajektorienrechnungen, dass das Recycling der Halogenspezies an Aerosolen möglicherweise notwendig ist, um BrO über lange Strecken zu transportieren. Sander und Crutzen (1996) simulierten in einem chemischen Boxmodell erfolgreich ODEs, in denen Meersalzaerosole die Hauptquelle des reaktiven Brom sind. Auch in dieser Arbeit sind Aerosole notwendig um ODEs zu erklären. Aerosole können die Hauptquelle von reaktivem Brom in der Gasphase sein. Selbst bei kleinen Bromidkonzentrationen im Aerosol sind sie essentiell, um reaktives Brom zu recyceln. Bei zu kleinen Aerosolkonzentrationen finden keine ODEs statt, da die Lebensdauer der reaktiven Bromspezies zu klein ist um effektiv Brom aus der Schnee/Eisoberfläche freizusetzen, siehe Abschnitt 4.1.4.

2.3 Meteorologie in der Arktis

Die Grenzschicht ist von Stull (1988) definiert als der Teil der Atmosphäre, der direkt beeinflusst wird durch die Erdoberfläche und auf Oberflächenprozesse auf einer Zeitskala von unter einer Stunde reagiert. Oberflächenprozesse sind unter anderem Transfer von Impuls, Wärme und Feuchtigkeit zwischen Boden und Atmosphäre, Änderungen am Gelände und Emissionen von Spurengasen sowie Aerosolen, welche Einfluss auf den Strahlungstransport haben.

Die Stärke der turbulenten Diffusion in der Grenzschicht ist abhängig von ihrer Stabilität. Turbulente Diffusion kann mechanisch durch Windscherung oder temperaturabhängig durch die Auftriebskraft erzeugt werden. Ein nützliches Konzept zur Beschreibung der Grenzschichtstabilität ist die potentielle Temperatur, definiert als die Temperatur eines Luftpakets, das adiabatisch auf den Luftdruck in Meereshöhe

komprimiert wird:

$$\theta = T \left(\frac{p_0}{p} \right)^{\frac{R_g}{c_p}} \quad (2.1)$$

Hierbei ist T die absolute Temperatur, p_0 der Druck auf Meereshöhe, p der Luftdruck, R_g die spezifische Gaskonstante für trockene Luft und c_p die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck für Luft. Die Temperatur eines adiabatisch vertikal aufsteigenden Luftpakets sinkt, die potentielle Temperatur des Luftpakets bleibt jedoch konstant. Mit dem Vorzeichen des vertikalen Gradienten der potentiellen Temperatur lässt sich die Stabilität der Grenzschicht definieren.

- Falls $\frac{d\theta}{dz} < 0$, ist ein aufsteigendes Luftpaket wärmer als seine umgebende Luft, sodass es weiter aufsteigt, solange bis der potentielle Temperaturgradient null erreicht. Ein absteigendes Luftpaket sinkt, bis es den Boden erreicht. Dies führt zu einer instabilen bzw. konvektiven Grenzschicht. Typische Ursachen sind kalte Luft, die über einen wärmeren Boden transportiert wird oder eine Erwärmung des Bodens durch eine starke Absorption des Sonnenlichts. In der Arktis gibt es am häufigsten konvektive Grenzschichten im Sommer.
- Falls $\frac{d\theta}{dz} = 0$, wird ein aufsteigendes Luftpaket nicht weiter beschleunigt oder verlangsamt, es gibt keine Auftriebskraft. Daher wird die Turbulenz ausschließlich mechanisch verursacht.
- Falls $\frac{d\theta}{dz} > 0$, ist ein aufsteigendes Luftpaket kälter als seine umgebende Luft und wird daher wieder absinken. Umgekehrt ist ein absinkendes Luftpaket wärmer als seine Umgebung und steigt daher wieder auf. Dies unterdrückt auch mechanische Turbulenz, was zu einer stabilen Grenzschicht führt. In der Arktis ist die Grenzschicht die meiste Zeit des Jahres stabil, insbesondere auch in dem in dieser Arbeit betrachteten arktischen Frühling. Stabile Grenzschichten entstehen üblicherweise durch warme Luft, die über einen kalten Boden geweht wird. In der Arktis wird der kalte Boden durch die hohe Strahlungsabkühlung der Schnee/Eisoberfläche verursacht. Schnee und Eis absorbieren aufgrund ihrer hohen Albedo nur wenig Sonnenstrahlung, wodurch wenig Wärme aufgenommen wird. Gleichzeitig geht durch langwellige Strahlung viel Wärme verloren, zum einen durch die hohe Emissivität des Eis/Schnee im langwelligen Strahlungsbereich und zum anderen aufgrund der geringen Konzentration der Treibhausgase und des Wasserdampfes in der Gasphase.

In der Arktis bildet sich im Frühling häufig eine Inversionsschicht am oberen Ende der Grenzschicht. Diese ist definiert über einen positiven Temperaturgradienten, daher $\frac{dT}{dz} > 0$, insbesondere ist damit auch der Gradient der potentiellen Temperatur positiv. Eine Inversionsschicht ist daher besonders stabil und die turbulenten Diffusionskoeffizienten sind sehr klein, weshalb die Inversionsschicht Grenzschicht und freie Troposphäre voneinander trennt.

In der freien Troposphäre ist der Wind näherungsweise geostrophisch, sodass die dominanten Kräfte die Druckgradientenkraft und die Corioliskraft sind, welche sich gegenseitig aufheben. Insbesondere muss die Reibungskraft vernachlässigbar sein, weshalb

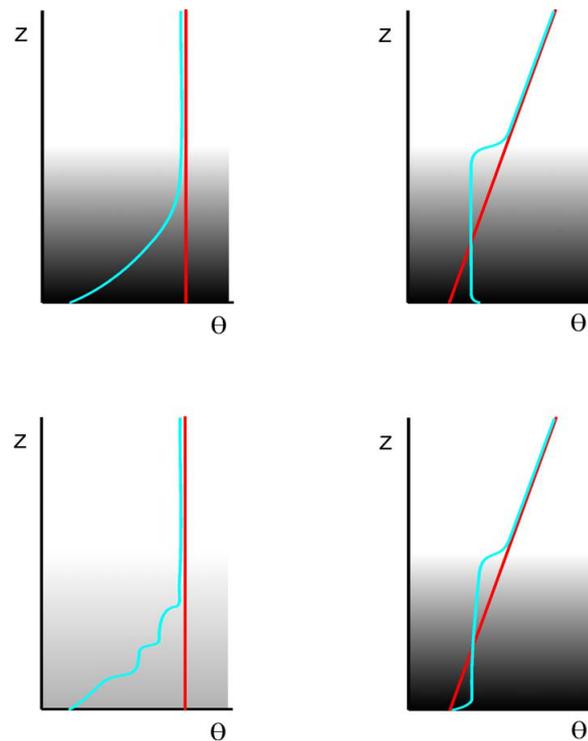


Abbildung 2.4: Idealisierte, anfängliche potentielle Temperaturprofile (rot) und ihre zeitliche Entwicklung in verschiedenen Grenzschichttypen (blau), siehe Text. Die Schattierung zeigt die Größe des Turbulenzgrades an (Anderson und Neff, 2008).

geostrophischer Wind nicht innerhalb der Grenzschicht gültig ist. Geostrophischer Wind fließt entlang der Isobaren, also entlang Linien gleichen Drucks. Innerhalb des oberen Teils der Grenzschicht, der Ekman-Schicht, wird der geostrophische Wind abgebremst durch die Reibungskraft, was eine Verschiebung der Windrichtung in Richtung von sinkendem Druck hat.

Die Prandtl-Schicht, die von wenigen Millimetern bis zu näherungsweise 10% der Höhe der Grenzschicht reicht, zeichnet sich durch einen näherungsweise logarithmischen Anstieg der Windgeschwindigkeit mit der Höhe aus. Die laminare Unterschicht, welche nur wenige Millimeter dick ist, ist turbulenzfrei, sodass molekulare Diffusion zum dominanten Transportprozess wird. In Abbildung 1.1 ist der Grenzschichtaufbau illustriert.

Abbildung 2.4 zeigt typische potentielle Temperaturprofile in den polaren Regionen (Anderson und Neff, 2008). Es ist ein idealisiertes, anfängliches Temperaturprofil (rot) gezeigt, welches sich durch Abkühlung und Mischungsprozesse zum blauen Temperaturprofil entwickelt. Oben links ist eine anfänglich isotherme potentielle Temperatur zu sehen, also eine neutrale Schichtung, welche sich durch eine Abkühlung von unten durch eine kalte Schnee/Eisoberfläche zu einer stabilen Schichtung entwickelt. Unten links entsteht eine komplexe Struktur durch eine sehr schnelle Abkühlung eines isothermen Temperaturprofils. Oben rechts wird eine anfänglich stabile Schichtung mittels Konvektion vermischt. Dadurch entsteht eine neutrale Schichtung, mit einem scharfen

Ansteigen und Abfall der potentiellen Temperatur an den Rändern. Unten rechts wird diese durch Konvektion entstandene, neutrale Schichtung von unten abgekühlt, wodurch eine bodennahe stabile Schichtung entsteht. Die anfänglich stabile Schichtung kann, wie oben links gezeigt, durch eine Abkühlung einer neutralen Schichtung vom Boden ausgehend entstehen. Wenn eine solche stabile Luftschicht über ein Polynja, eine offene Wasserschicht im Meereis, transportiert wird, wird die Luftschicht aufgrund des vergleichsweise warmen Meerwassers konvektiv vermischt. Sobald die Luftschicht wieder das Meereis erreicht, findet eine erneute Abkühlung vom Boden ausgehend statt, was zu der unten rechts gezeigten Grenzschicht führt. Die Schattierung zeigt die Größe des Turbulenzgrades an, also dem Verhältnis der Fluktuationen und dem Mittelwert der Windgeschwindigkeit. Der Turbulenzgrad sinkt mit der Höhe. Sobald der Turbulenzgrad nahezu null ist, was in Abbildung 2.4 einem weißen Hintergrund entspricht, endet die Grenzschicht.

Meteorologische Parameter haben starken Einfluss auf das Vorkommen der ODEs. Höhere Windgeschwindigkeiten verstärken generell die Bromemissionen. Zum einen tragen sie, wie im letzten Abschnitt beschrieben, zur Produktion von Meersalzaerosolen bei, da die Produktion von Gischt und Erosion von Frostblumen verstärkt wird. Schnee wird erst ab Geschwindigkeiten von etwa 5-7 m/s (Yang et al., 2008) vom Wind aufgewirbelt. An den vermehrt aufkommenden Aerosolen kann zum einen direkt Brom freigesetzt werden, zum anderen kann leichter Brom recyclet werden, sodass die Lebensdauer der reaktiven Bromspezies erhöht ist. Auch direkte Emissionen am Schnee/Eis werden von höheren Windgeschwindigkeiten verstärkt, da typischerweise die turbulenten Diffusionskoeffizienten mit der Windgeschwindigkeit steigen. Daher können Moleküle schneller zur Oberfläche transportiert werden, sodass vermehrt heterogene Reaktionen stattfinden können. Auch das im vorherigen Abschnitt erwähnte Windpumpen am Schnee wird durch höhere Windgeschwindigkeiten (Cunningham und Waddington, 1993) verstärkt, was weiterhin den Austausch zwischen Atmosphäre und Schnee erhöht.

Umgekehrt sind jedoch stabile Grenzschichten und kleinere Grenzschichthöhen vorteilhaft für das Auftreten der ODEs, welche jedoch eher bei kleineren Windgeschwindigkeiten vorkommen. Da die Bromfreisetzung generell ein Oberflächeneffekt ist, wird das freigesetzte Brom bei kleinerer Grenzschichthöhe auf weniger Raum verteilt, was wiederum zu einer höheren Bromkonzentration führt. Durch die höhere Bromkonzentration wird die Bromexplosion und der ODE Mechanismus verstärkt. Zudem ist eine starke Inversionsschicht für das Auftreten der ODEs günstig, da ozonreiche Luft aus der freien Troposphäre langsamer in die Grenzschicht gemischt wird und auch weniger reaktives Brom durch den Transport aus der Grenzschicht in die freie Troposphäre verloren geht.

Weiterhin sind geringe Temperaturen für ODEs förderlich, die meisten gemessenen ODEs fanden bei Temperaturen unter -20°C statt (Tarasick und Bottenheim, 2002; Bottenheim et al., 2009). Auch in Satellitendaten (Zeng et al., 2003, 2006) ist eine Antikorrelation der Temperatur mit BrO VCDs zu finden. Die Grenzschicht ist bei niedrigeren Temperaturen stabiler und die Grenzschichthöhe ist niedriger. Wie im letzten Abschnitt bereits beschrieben, fallen zudem bei niedrigen Temperaturen

Salze wie CaCO_3 aus, was einen für die Bromexplosion benötigten, niedrigeren pH-Wert begünstigt. Auch diverse Reaktionskonstanten sind bei niedrigen Temperaturen günstiger für das Auftreten der ODEs bzw. der Bromexplosion, beispielsweise wird die Freisetzung von Br_2 bei niedrigen Temperaturen stärker als BrCl bevorzugt, siehe Reaktion (R2.38).

Kapitel 3

Beschreibung der Modelle und der Software

In diesem Kapitel werden die in dieser Arbeit verwendeten Modelle beschrieben. Zunächst wird die eindimensionale Software KINAL-T beschrieben, welches zur Simulation der Oszillationen der ODEs genutzt wurde. Anschließend wird die dreidimensionale Modell WRF-Chem beschrieben, womit Meteorologie und Chemie der ODEs gekoppelt gelöst wurde.

3.1 Eindimensionales Modell KINAL-T

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Modell KINAL-T (Cao et al., 2016) erweitert und optimiert, um die Modellierung der Oszillationen von ODEs zu ermöglichen. Es werden die grundlegenden Gleichungen, das Turbulenzmodell und der Reaktionsmechanismus des Modells beschrieben. Der Löser des Modells wird erklärt und zuletzt die Anfangswerte, Randbedingungen und Parameter des Modells aufgeführt.

3.1.1 Grundgleichungen

Das chemische Reaktionssystem wird beschrieben durch die örtliche und zeitliche Veränderung der Spezieskonzentrationen $c_{i,j}$, wobei $i = 1, \dots, n$ die Nummer der Spezies und $j = 1, \dots, M$ die Nummer der Gitterzelle angibt. Temperatur und Druck der Gasphase werden als konstant angenommen, weshalb auch Dichteänderungen der Gasphase vernachlässigt werden können.

$$\frac{dc_{i,j}}{dt} = \underbrace{P_{i,j} - D_{i,j}}_{\text{chemische Produktion und Zerstörung}} + \underbrace{\frac{F_{i,j+1/2} - F_{i,j-1/2}}{h_j}}_{\text{Diffusion}} + \underbrace{F_{d,i,j}}_{\text{Trockendeposition}} + \underbrace{k_a(c_{i,j} - c_{a,eq})}_{\text{Aerosolmassentransfer}} . \quad (3.1)$$

Trockendepositionen finden ausschließlich in der untersten Gitterzelle $j = 1$ statt. Die Diffusionsflüsse $F_{i,j+1/2}$ der Spezies i zwischen Gitterzelle j und $j + 1$ werden mittels der Formel

$$F_{i,j+1/2} = (k_{j+1/2} + D) \frac{c_{i,j+1} - c_{i,j}}{z_{j+1} - z_j} \quad (3.2)$$

berechnet, wobei der molekulare Diffusionskoeffizient $D = 0.2 \text{ cm}^2/\text{s}$ und $F_{i,1/2} = 0$ sind. Mit z_j wird das Zentrum der Gitterzelle j und mit h_j die Dicke der Gitterzelle j bezeichnet, welche durch $h_j = (z_{j+1} - z_{j-1})/2$ berechnet wird. Der turbulente Diffusionskoeffizient an der Schnittstelle der Gitterzellen j und $j + 1$ wird mit $k_{j+1/2}$ bezeichnet, siehe Gleichung (3.2).

In den folgenden Abschnitten wird näher auf die einzelnen Terme in Gleichung (3.1) eingegangen. Der nächste Abschnitt widmet sich den von der meteorologischen Konfiguration abhängigen turbulenten Diffusionskoeffizienten. In den darauf folgenden Abschnitten werden die Gasphasen- und Aerosolchemie beschrieben, die man zur Berechnung der chemischen Produktionsterme und dem Aerosolmassentransfer benötigt. Der Trockendepositionsterm wird zusammen mit den Randbedingungen in Abschnitt 3.1.6 erklärt.

3.1.2 Turbulenzmodell

Die höhenabhängigen, turbulenten Diffusionskoeffizienten $k(z)$ werden ähnlich zu der Parametrisierung von Cao et al. (2016) gewählt. Die von Pielke und Mahrer (1975) beschriebene Parametrisierung erster Ordnung wird kombiniert mit einem für neutrale und stabil geschichtete Grenzschichten gültigen Ausdruck für die Grenzschichthöhe (Neff et al., 2008), was zu der folgenden empirischen, polynomiellen Formel führt:

$$k(z) = \begin{cases} \frac{z}{L_0} k_0 & \text{falls } z < L_0 \\ k_f + \left(\frac{L - z}{L - L_0} \right)^2 \left[k_0 - k_f + (z - L_0) \left(\frac{k_0}{L_0} + 2 \frac{k_0 - k_f}{L - L_0} \right) \right] & \text{falls } L_0 \leq z < L \\ k_{t,\text{inv}} & \text{falls } L \leq z \leq L + L_{\text{inv}} \\ k_f & \text{falls } L + L_{\text{inv}} < z \end{cases} \quad (3.3)$$

Die im der vorherigen Abschnitt genannten turbulenten Diffusionskoeffizienten an der Stelle $j + 1/2$ werden mittels $k_{j+1/2} = k(z_j + h_j/2)$ berechnet. L ist die Höhe vom Boden bis zum Anfang der Inversionsschicht und wird im Folgenden als Grenzschichthöhe bezeichnet, welche für das vorliegende Modell den Studien von Lehrer et al. (2004) und Cao et al. (2014) folgend auf $L = 200 \text{ m}$ festgelegt wird. Dies entspricht einer für den arktischen Frühling typischen dünnen Grenzschicht. L_0 ist die Dicke der Prandtl-Schicht und wird als 10% des Wertes von L angenommen (Stull, 1988). $k_0 = \kappa u_* L_0$ ist der turbulente Diffusionskoeffizient in der Höhe $z = L_0$, wobei $\kappa = 0.41$ die Von Kármán-Konstante und $u_* = \kappa v / \ln(L_0/z_0)$ die Reibungsgeschwindigkeit sind. Weiterhin ist v die Referenzgeschwindigkeit in der Höhe L_0 , für die der Wert $v = 5 \text{ m/s}$ angenommen wird (Cao et al., 2016). Die Reibungsgeschwindigkeit ist linear abhängig von der gewählten Geschwindigkeit. Dadurch beeinflusst die Windgeschwindigkeit die turbulenten Diffusionskoeffizienten für $z < L$ und die Depositionsgeschwindigkeiten, siehe Abschnitt 3.1.6, nahezu linear. Prinzipiell führt eine höhere Windgeschwindigkeit

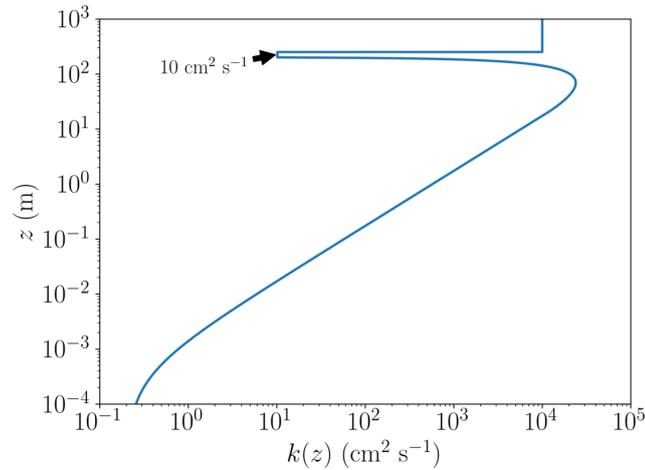


Abbildung 3.1: Der turbulente Diffusionskoeffizient $k(z)$ in Abhängigkeit der Höhe z für $L = 200$ m, $k_{t,inv} = 10$ cm/s, $k_f = 10$ m²/s und $L_{inv} = 50$ m.

auch zu einer höheren Grenzschichthöhe L , diese wird aber im Rahmen dieser Arbeit als separater Parameter behandelt. Für die Rauigkeitslänge der Schnee/Eisoberfläche z_0 wird der Wert $z_0 = 10^{-5}$ m (Huff und Abbatt, 2000, 2002) angenommen.

Eine Inversionsschicht der Dicke L_{inv} wird ans Ende der Grenzschicht eingefügt, wobei der turbulente Diffusionskoeffizient in der Inversionsschicht $k_{t,inv}$ als freier Parameter behandelt wird. Die turbulenten Diffusionskoeffizienten in der Inversionsschicht und in der freien Troposphäre k_f werden als zeitlich konstant angenommen, da eine Zeitabhängigkeit zu Oszillationen führen könnte, die im Rahmen dieser Arbeit unerwünscht ist. Die Werte von k_f variieren stark zwischen 0.01 und 100 m²/s (Wilson, 2004; Ueda et al., 2012).

Ein Beispiel eines von Gl. (3.3) definierten Profil der turbulenten Diffusionskoeffizienten für die unten diskutierte Standardkonfiguration ist in Abb. 3.1 gezeigt. Die Standardwerte von $k_{t,inv}$ und k_f sind 10 cm/s bzw. 10 m²/s. Der Austausch der Luft zwischen der Grenzschicht und der freien Troposphäre wird durch den kleinen Wert des turbulenten Diffusionskoeffizienten in der Inversionsschicht $k_{t,inv}$ eingeschränkt. Der hohe Wert von k_f erlaubt die Relaxation der Mischungsverhältnisse in der freien Troposphäre an die Anfangswerte innerhalb von Stunden. Ohne eine Relaxation würde die Ozonkonzentration am oberen Ende der Inversionsschicht (250 m) nach wenigen Wochen erschöpft sein, da Ozon durch den Transport zur Grenzschicht oder durch Verluste aufgrund von zur freien Troposphäre transportiertem Brom aufgebraucht wird. Die Relaxation kann auch durch den horizontalen Transport von frischer, ozonreicher Luft in der freien Troposphäre erklärt werden. Die oben beschriebene Form der Relaxation wurde aufgrund ihrer Einfachheit gewählt. Alternativ hätte man einen Relaxationsterm zu den Grundgleichungen hinzufügen können

$$\left(\frac{dc_{i,j}}{dt}\right)_{\text{Relaxation}} = \frac{W}{t_{\text{Relaxation}}} (c_{i,j}(t=0) - c_{i,j}), \quad (3.4)$$

wobei

$$W = \begin{cases} 0 & \text{falls } z < L + L_{\text{inv}} \\ 1 & \text{sonst} \end{cases} \quad (3.5)$$

die Relaxation ausschließlich in der freien Troposphäre aktiviert. $c_{i,j}(t = 0)$ ist die Anfangskonzentration der Spezies i in Gitterzelle j . $t_{\text{Relaxation}}$ ist die Relaxationszeitskala, wobei ein Wert von wenigen Tagen eine gut durchmischte freie Troposphäre sicherstellt.

Das Profil der turbulenten Diffusion ist in dieser Arbeit zeitlich konstant. Ein sich stetig änderndes k Profil, durch das Vorschreiben einer Zeitabhängigkeit oder Nutzung von Messwerten, könnte zusätzliche Oszillation erzeugen. Dadurch würde es erschwert werden, den Einfluss der Chemie auf die Oszillation von anderen Effekten zu trennen. Oszillationen durch eine vorgeschriebene Zeitabhängigkeit von k wurde zudem bereits von Cao et al. (2016) untersucht.

3.1.3 Gasphasen- und Aerosolchemie

Der in dieser Arbeit verwendete chemische Reaktionsmechanismus basiert auf dem kombinierten Brom-, Stickoxid- und Chlor-Mechanismus von Cao et al. (2014) mit geringfügigen Änderungen an der Gasphasenchemie und komplexerer Modellierung der Aerosole. Die Modifikationen sind im Folgenden beschrieben. Der resultierende Reaktionsmechanismus umfasst 50 Spezies mit 175 Reaktionen in der Gasphase sowie 20 Spezies und 50 Reaktionen in der Aerosolphase. Der komplette Reaktionsmechanismus wird in Tab. A.1-A.5 im Anhang A beschrieben.

Die Konzentration von NO_y , der Summe der Spezies NO , NO_2 , NO_3 , $2\text{N}_2\text{O}_5$, HNO_3 , HNO_4 , HONO , PAN , MPAN , BrNO_2 , BrONO_2 und ClONO_2 , in der Gasphase wird in dem vorliegenden Modell als Erhaltungsgröße angenommen. In der Realität ist dies nur bedingt wahr, da sich HNO_3 schnell in Aerosolen löst, dadurch chemisch träge wird und damit Stickoxide aus der Gasphase entfernt werden. Dieser Verlust von NO_y durch Emissionen von NO_x aus dem Schnee kann kompensiert werden, wie in Abschnitt 2.1 erklärt wird, oder durch Advektion von NO_y -haltiger Luft. Diese Prozesse zu modellieren würde weitere Unsicherheiten in das Modell einführen, da die Emissionen und Depositionen der reaktiven Stickoxiden parametrisiert werden müssten. Zudem wäre sehr detaillierte Aerosolchemie nötig, um die Lösung von HNO_3 im Aerosol korrekt zu modellieren. Aus den genannten Gründen wird NO_y als eine Erhaltungsgröße behandelt. Daher gibt es weder Emissionen/Depositionen noch heterogene Reaktionen von Stickoxiden in dem vorliegenden Modell.

Im Folgenden wird die Implementierung der Aerosole im 1D-Modell beschrieben. Die Modellierung der Aerosole folgt der Formulierung von Sander (1999), wobei immer ein flüssiger Aggregatzustand der Aerosole angenommen wird. Weiterhin wird ein monodisperses Aerosol mit einem Radius von $r = 1 \mu\text{m}$ und pH-Wert von fünf angenommen. Im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Simulationen zeigen, dass die Oszillationsperiode kaum vom pH-Wert abhängt, solange der pH-Wert kleiner als sieben ist, siehe Abschnitt C.1 des Anhangs. Es wird angenommen, dass die Aerosole keiner Dynamik, mit Ausnahme der turbulenten Diffusion, unterliegen. Ein Volumenanteil der Aerosolen von $\phi = 10^{-11} \text{ m}_{\text{aq}}^3 \text{ m}_{\text{Luft}}^{-3}$ wird verwendet. Weiterhin werden Trocken-

und Nassdepositionen der Aerosole sowie Produktionsprozesse und Emissionen von Aerosolen vernachlässigt. Diese Annahme wurde mit Simulationen getestet: Eine Depositionsgeschwindigkeit der Aerosole von 0.01-0.1 cm/s (Wu et al., 2018) erhöht die Oszillationsperiode um 10 bis 40 Prozent und verringert die Bromkonzentration während der Aufbauphase der ODEs um etwa 10 bis 30 Prozent. Die Implementierung einer Senke von Aerosolen sollte jedoch auch zusammen mit einer Implementierung der Quellen von Aerosolen, beispielsweise Meereisblumen oder vom Wind aufgewirbelter Schnee, kommen. Produzierte oder emittierte Aerosole enthalten vermutlich Bromid, was eine Quelle von Bromspezies darstellt und die Effekte der Trocken- und Nassdeposition aufheben kann. Der Einfachheit halber und aufgrund der mit den genannten Prozessen verbundenen Unsicherheiten werden die Senken und Quellen von Aerosolen vernachlässigt.

Die in dieser Arbeit verwendeten Konstanten für Flüssigphasenreaktionen, Säure-Base-Gleichgewicht, Massentransferkoeffizienten und Henry-Löslichkeitskonstanten sind dem Boxmodell Chemistry As A Boxmodel Application/ Module Efficiently Calculating the Chemistry of the Atmosphere (CAABA/MECCA), Version 3.8l (Sander et al., 2011), entnommen und im Folgenden zusammengefasst.

Die Transferrate einer Gaspezies in die Aerosolphase ist gegeben durch

$$\left(\frac{dc_{i,j,g}}{dt}\right)_{\text{Transfer}} = k_t \left(\phi c_{i,j,g} - \frac{c_{i,j,a}}{H_i(T)}\right), \quad (3.6)$$

wobei $H_i(T)$ die spezies- und der temperaturabhängige, dimensionslose Henry-Löslichkeitskonstante ist, siehe Gl. (3.11). Die Gas- und Aerosolkonzentrationen, $c_{i,j,g}$ und $c_{i,j,a}$, haben die Dimension molec/cm³. Der umgekehrte Transfer von einer Aerosolpezies in die Gasphase hat daher den selben Wert mit umgekehrtem Vorzeichen. Der Transferringkoeffizient k_t wird berechnet durch

$$k_t = \frac{k_{\text{in}}}{\phi} = \frac{1}{\phi} (k_{\text{Diff}}^{-1} + k_{\text{Koll}}^{-1})^{-1}. \quad (3.7)$$

Dabei ist das Diffusionslimit für den Gas-Aerosol Massentransfer k_{Diff} gegeben durch

$$k_{\text{Diff}} = \frac{v_{\text{th}}\lambda\phi}{r^2} = \frac{v_{\text{th}}\lambda A}{3r}, \quad (3.8)$$

mit der vom Druck p abhängigen freien Weglänge $\lambda = 2.28 \cdot 10^{-5} \frac{T}{p}$ Pa m/K (Pruppacher et al., 1998). In Gl. (3.8) wurde

$$r = \frac{3\phi}{A} \quad (3.9)$$

verwendet, wobei r der Radius des monodispersen Aerosols, ϕ der Volumenanteil des Aerosols und A die Oberflächenkonzentration des Aerosols ist. Der Kollisionsterm in Gleichung (3.7) ist gegeben durch

$$k_{\text{Koll}} = \frac{3v_{\text{th}}\alpha_i\phi}{4r} = \frac{\alpha_i v_{\text{th}} A}{4}. \quad (3.10)$$

α_i ist der Massenakkommodationskoeffizient der Spezies i .

Die Temperaturabhängigkeit der in Gl. (3.7) auftauchenden Henry-Löslichkeitskonstante wird berechnet mit der Formel (Sander, 1999)

$$H_i(T) = H_i(T_0) \frac{T}{T_0} \exp \left[T_{H_i} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right], \quad (3.11)$$

wobei $T_{H_i} = -\Delta_{\text{sol}}H/R_g$ die Lösungsenthalpie geteilt durch die universelle Gaskonstante R_g ist. Die Temperaturabhängigkeit des Massenakkommodationskoeffizienten ist durch die Formel (Sander, 1999)

$$\alpha_i(T) = \left\{ 1 + (1/\alpha(T_0) - 1) \exp \left[-T_{\alpha_i} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \right\}^{-1} \quad (3.12)$$

gegeben mit $T_0 = 298.15$ K. Die zur Berechnung der Henry-Löslichkeitskonstanten und Massenakkommodationskoeffizienten nötigen Werte sind im Anhang, Tab. A.3, angegeben.

3.1.4 Numerik und Optimierung des Löser

Das numerische Gitter

Die Simulationsdomäne hat eine vertikale Ausdehnung von 1000 m, aufgeteilt auf M Gitterzellen. Eine Skizze des numerischen Gitters ist in Abb. 3.2 zu finden. Die unterste Gitterzelle befindet sich $z_1 = 10^{-4}$ m über der Oberfläche. Weiterhin sind die $M/2 + 1$ untersten Gitterzellen logarithmisch bis zur Höhe von 100 m verteilt, siehe Abb. 3.3. Danach wird in einem Übergangsregime sichergestellt, dass sich mindestens eine Gitterzelle innerhalb der Inversionsschicht und zwei Gitterzellen auf dem Rand der Inversionsschicht befinden, sodass die Inversionsschicht gut aufgelöst wird. Die verbleibenden Gitterzellen werden linear bis zum oberen Rand in 1000 m Höhe verteilt. In Abb. 3.3 wird am Beispiel von $M = 32$ Gitterzellen gezeigt, dass die ersten 17 Gitterzellen logarithmisch verteilt sind, gefolgt von fünf Gitterzellen im Übergangsregime, um die Inversionsschicht korrekt aufzulösen. Die restlichen 10 Gitterzellen sind linear verteilt.

Die Grenzschichthöhe L wird in den vorliegenden Simulationen auf 200 m festgelegt, sodass der Regimewechsel in 100 m Höhe nicht mit dem Anfang der Inversionsschicht zusammenfällt. Es wurde mit Simulationen ermittelt, dass der genaue Ort des Regimewechsels vernachlässigbaren Einfluss auf die Simulationsergebnisse hat.

Die meisten Simulationen wurden unter der Verwendung von 16 Gitterzellen durchgeführt. Es wurden verschiedene numerischen Gitterauflösungen von 16, 32, 64 und 128 Gitterzellen untersucht, um die Gitterunabhängigkeit der Ergebnisse zu testen. In den Resultaten, Abschnitt 4.1.1, wird sich zeigen, dass die Ergebnisse nahezu unabhängig von der Gitterauflösung sind, mit Unterschieden in der Oszillationsperiode von unter einem Prozent. Es werden im Rahmen einer Parameterstudie insgesamt mehrere hundert Simulationen für 200 Echtzeittage (etwa 100.000 Zeitschritte pro Simulation) durchgeführt, siehe Abschnitt 3.1.5, sodass eine niedrige Anzahl an Gitterzellen zur

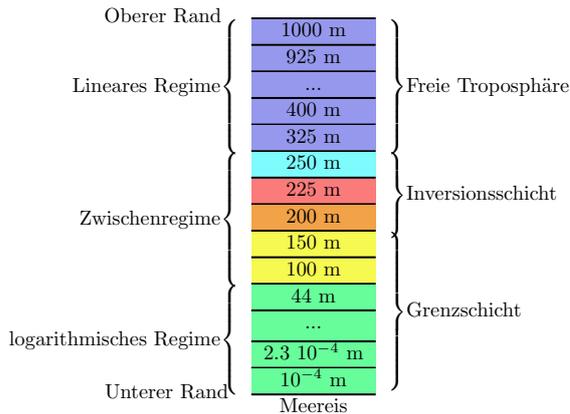


Abbildung 3.2: Das eindimensionale, numerische Gitter. Die Zahlen geben die Höhe in der Mitte der jeweiligen Gitterzelle an. Die rote Gitterzelle befindet sich innerhalb der Inversionsschicht, die Zentren der benachbarten Gitterzellen befinden sich auf dem Rand der Inversionsschicht.

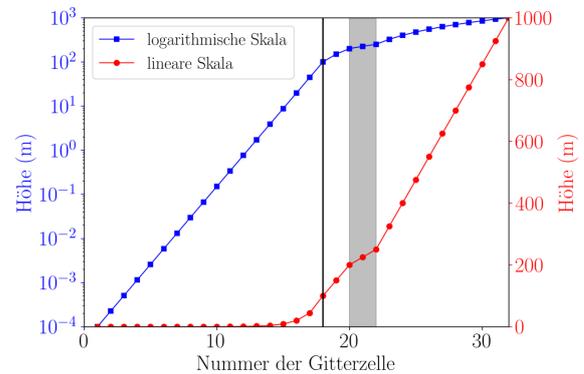


Abbildung 3.3: Numerisches Gitter mit $M = 32$ Gitterzellen (siehe Abb. 3.2), einmal mit logarithmischer Skala (Quadrate) und einmal mit linearer Skala (Kreise) gezeichnet. Die graue Fläche ist die Inversionsschicht, der schwarze Strich ist der Regimewechsel.

Reduktion der Rechenzeit der Simulationen nützlich ist.

Der numerische Löser

Damit die Oszillationen der ODEs über einen langen Zeitraum mit verschiedenen Parametereinstellungen untersucht werden können, wird die typische Realzeit von 20 Tagen aus der Arbeit von Cao et al. (2016) in dieser Studie auf 200 Tage erweitert. Da ODEs häufig im Zeitraum von Februar bis Mai stattfinden, sind Oszillationsperioden von bis zu 100 Tagen von Interesse. Mit der simulierten Realzeit von 200 Tagen werden also mindestens zwei Oszillationen vom Modell berechnet. Da hunderte Simulationen nötig sind um den Parameterraum ausgiebig zu untersuchen, wurde eine Optimierung des KINAL-T Codes (Cao et al., 2016) durchgeführt. In der vorherigen Version des Programms wurden Diffusion und Chemie entkoppelt gelöst, die Chemie wurde für jede Gitterzelle einzeln mit dem Rosenbrock-4 Löser (Gottwald und Wanner, 1981) und die Diffusion mit einem expliziten Löser berechnet. Die heterogenen Reaktionen wurden als Teil der chemischen Gleichungen behandelt.

Dieses Vorgehen hat zwei Nachteile. Zum einen ist im logarithmischen Regime (z kleiner als 100 m) die Dicke einer Gitterzelle proportional zur Höhe z . Demnach wird für niedrige Höhen z die Diffusionszeitskala $t_d = h_j(z)^2/k(z) \propto z$ sehr klein, was die Zeitschritte bei Verwendung eines expliziten Löser auf eine Größenordnung von Millisekunden einschränkt. Zweitens werden Spezies wie HOBr durch ihre Deposition auf der Eisoberfläche in der untersten Gitterzelle innerhalb von hunderten Millisekunden entfernt, da die unterste Gitterzelle eine Dicke von nur 10^{-4} m hat, sodass die heterogenen Reaktionen besser als Teil der Diffusionsgleichungen gelöst werden sollten.

Dies erlaubt ein Nachmischen der Spezies aus den benachbarten Gitterzellen in die unterste Gitterzelle im gleichen Zeitschritt. Selbst dann sind jedoch Zeitschritte von weniger als einer Sekunde notwendig, aufgrund der sehr starken Kopplung von Diffusion und Chemie durch die heterogenen Reaktionen, falls Chemie und Diffusion entkoppelt berechnet werden.

Aus diesen Gründen werden in der vorliegenden Arbeit die Diffusions- und Chemiegleichungen komplett gekoppelt gelöst unter Verwendung des A-stabilen Rosenbrock-4 Löser, was in einer Jakobi-Matrix der Dimension $n = N \times M$ resultiert, d.h. die Anzahl der Spezies N multipliziert mit der Anzahl der Gitterzellen M . Die Zeitschritte werden adaptiv gewählt, wobei ein Großteil der Zeitschritte mehrere Minuten lang ist.

Die zu lösende Matrix ist bei ausreichend großer Spezieszahl N und Gitterzellenzahl M dünn besetzt. Beispielsweise sei in einem Boxmodell ($M = 1$) mit 60 Spezies ($N = 60$) jede Spezies an Reaktionen mit durchschnittlich $n_{\text{Reak}} = 20$ verschiedenen Spezies beteiligt. Dann hat die Matrix $N^2 = 3600$ Einträge, davon sind aber nur $n_{\text{Reak}}N = 1200$, d.h. $1/3$ der Matrixeinträge von null verschieden. Wenn das Modell auf 10 Gitterpunkte erweitert wird, hat die Matrix $(NM)^2 = 360.000$ Einträge, wobei sich jedoch die durch Reaktionen besetzten Matrixeinträge nur um den Faktor M auf $n_{\text{Reak}}N \times M = 12.000$ erhöhen. Es gibt zudem zwei Diffusionsterme pro Spezies und Gitterzelle, sodass weitere $2NM = 1200$ Matrixeinträge von null verschieden sind. Insgesamt finden wir in diesem Zahlenbeispiel also eine Besetztheit der Matrix von

$$\frac{(n_{\text{Reak}} + 2) NM}{(NM)^2} = \frac{13.200}{360.000} \approx 3.7\%.$$

Die tatsächlichen Zahlen in dieser Arbeit sind $n_{\text{Reak}} \approx 10$, $N = 70$ und $M \geq 16$. Daher ist für das kleinste numerische Gitter ($M = 16$)

$$\frac{(n_{\text{Reak}} + 2) NM}{(NM)^2} = \frac{11.200}{1.254.400} \approx 0.9\%.$$

Die Besetztheit der Matrix reduziert sich linear mit höherer Gitterzellenanzahl. Zurzeit wird nicht benutzt, dass die Matrix dünn besetzt ist. Die Matrix wird vollständig abgespeichert und das lineare Gleichungssystem per LR-Zerlegung mit Pivottisierung gelöst, daher ist die Rechenzeit ungefähr proportional zu $(NM)^3$. Da die Rechenzeit bei der benötigten Genauigkeit noch ausreichend klein ist, wurde kein effizienterer Löser für das lineare Gleichungssystem implementiert. Falls in einer zukünftigen Arbeit KINAL-T bei komplexeren Chemiemechanismen oder Gittern genutzt werden soll, ist es empfehlenswert, einen der effizienteren iterativen LGS-Löser zu verwenden. Dies erfordert jedoch eine Neuschreibung eines Großteils des Programmcodes, insbesondere die Änderung grundlegender Datenstrukturen.

3.1.5 Parametereinstellungen

Die Standardwerte und der Wertebereich der Parameter sind in Tab. (3.1) zusammengefasst. Die Werte für Temperatur T , Druck p , Grenzschichthöhe L , Volumenanteil

des Aerosols ϕ und Sonnenzenitwinkel werden nach dem Vorschlag von Cao et al. (2016) gewählt. Für die Inversionsschichtdicke wird $L_{\text{inv}} = 50$ m verwendet. Palo et al. (2017) fanden Werte im Bereich von 20 bis 1000 m mit einem Mittelwert von 337 m. Die Studie von Neff et al. (2008) berichtet von einer flachen Grenzschicht mit einer Grenzschichthöhe von 165 m und Inversionsschichtdicke von 70 m. In dem vorliegenden Modell kann eine dickere Inversionsschicht von einem stärkeren turbulenten Diffusionskoeffizienten in der Inversionsschicht (d.h. ähnliches Verhalten in der Grenzschicht) kompensiert werden, wobei die Beziehung zwischen den Größen fast linear ist: $k_{\text{t,inv}} \sim L_{\text{inv}}^{1.2}$.

Die Abhängigkeit der Oszillationsperiode von der Gesamtkonzentration der Stickoxide $[\text{NO}_y]$ wird für zwei verschiedene Temperaturen, 238 K und 258 K, und mit aktiver oder inaktiver Chlorchemie untersucht. Außerdem werden die Diffusionskoeffizienten in der freien Troposphäre k_{f} zusammen mit dem Diffusionskoeffizienten in der Inversionsschicht k_{inv} bei fixiertem $[\text{NO}_y]$ variiert. Damit man die Oszillationen leichter vom Tag/Nachtwechsel trennen kann, wird der SZA während der Simulation konstant gehalten. Der Basiswert von 80° entspricht ungefähr den Bedingungen am Nordpol für den 15. April, wobei der SZA am Nordpol nahezu unabhängig vom Jahr und der Tageszeit ist.

3.1.6 Anfangs- und Randbedingungen

Die anfänglichen Spurengaskonzentrationen sind in Tab. 3.2 aufgeführt. Die Anfangsbedingungen werden den Messwerten aus der Studie von Hov et al. (1989) entsprechend gewählt. Stickoxide werden anteilig an der Gesamtkonzentration der Stickstoffoxide NO_y initialisiert, welche als freier Parameter mit einem Wertebereich von 0-200 pmol/mol behandelt wird. Die Anfangskonzentrationen der Halogenspezies sind in der Inversionsschicht und freien Troposphäre auf null gesetzt. In der Grenzschicht werden die Anfangswerte von Br_2 und HBr auf jeweils 0.3 pmol/mol und 0.1 pmol/mol gesetzt. Der Fokus dieser Studie liegt auf der Modellierung der Oszillationen, nicht auf dem Startmechanismus der ODEs. Daher werden die Bromspezies in der Grenzschicht als

Tabelle 3.1: Standardwerte und Wertebereich der Parameter

Parameter	Symbol	Einheit	Wert	Wertebereich
Grenzschichthöhe	L	m	200	
Inversionsschichtdicke	L_{inv}	m	50	
Temperatur	T	K	258	238, 258
Druck	p	Pa	101325	
Diffusionskoeff. (Inversionsschicht)	$k_{\text{t,inv}}$	cm^2/s	10	0 ... 60
Diffusionskoeff. (freie Troposphäre)	k_{f}	m^2/s	10	0.1, 1, 10
Volumenanteil des Aerosols	ϕ	$\text{m}_{\text{aq}}^3/\text{m}_{\text{Luft}}^3$	10^{-11}	$10^{-12} \dots 3 \cdot 10^{-10}$
Gesamtkonz. der Stickstoffoxide	$[\text{NO}_y]$	pmol/mol	50	0 ... 300
Sonnenzenitwinkel	SZA	$^\circ$	80	70 ... 90
Chlorchemie			aktiv	aktiv, inaktiv

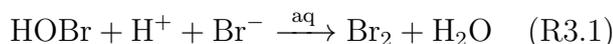
von null verschieden initialisiert und somit beginnen die Simulationen in dieser Studie bereits in der Aufbauphase der ODEs.

Tabelle 3.2: Anfängliche Spurengaskonzentrationen

Spezies	Konzentration
O ₃	40 nmol/mol
Br ₂	0.3 pmol/mol
HBr	0.01 pmol/mol
CO	160 nmol/mol
CH ₄	2 μmol/mol
C ₂ H ₆	3.5 nmol/mol
C ₂ H ₄	400 pmol/mol
C ₂ H ₂	1 nmol/mol
C ₃ H ₈	2.35 nmol/mol
CH ₃ CHO	150 pmol/mol
HCHO	0.5 pmol/mol
NO	0.05 [NO _y]
NO ₂	0.02 [NO _y]
HNO ₃	0.01 [NO _y]
PAN	0.92 [NO _y]
Br ⁻	0.05 mol/l
Cl ⁻	30 mol/l

Am oberen Ende der Rechendomäne, in 1000 m Höhe, wird eine Dirichlet-Randbedingung verwendet, wobei die Spezieskonzentrationen auf die in Tab. 3.2 angegebenen Anfangswerte gesetzt werden. Wie bereits oben beschrieben, werden die Konzentrationen in der freien Troposphäre durch den hohen Diffusionskoeffizienten von 10 m²/s auf einer Zeitskala von wenigen Stunden an die Randbedingungen angenähert.

Auf der Schnee/Eisoberfläche wird eine Neumann-Randbedingung mit einem Fluss von null angenommen. Der Austausch der Atmosphäre mit der Schnee/Eisoberfläche ist stattdessen mithilfe von heterogenen Reaktionen in der untersten Gitterzelle modelliert, die komplette Liste von Reaktionen ist im Anhang A in Tab. A.5 zu finden. Als Beispiel für die allgemeine Implementierung der heterogenen Reaktionen wird



betrachtet. Dabei wird das Eis bzw. die Schneedecke nicht selbst modelliert, sondern es wird eine unendliche Meersalzkonzentration angenommen, womit Reaktion (R3.1) effektiv zu folgender Reaktion wird:



Es wurden Trockendepositionen von HBr und HCl implementiert, welche als Senke für Halogene wirken. Dadurch werden unbeschränkt anwachsende Halogenkonzentrationen, welche durch die Annahme der unendlichen Meersalzkonzentration möglich sind, verhindert. Die Reaktionskonstante erster Ordnung wird als Trockendeposition mit der Formel (Lehrer et al., 2004) parametrisiert

$$k_d = \frac{v_d}{h_1}. \quad (3.13)$$

Hierbei sind h_1 die Dicke der untersten Gitterzelle (siehe Gleichung (3.2)) und v_d die Trockendepositionsgeschwindigkeit. v_d wird nach der Arbeit von Seinfeld und Pandis (2006) als das Inverse der Summe von drei Widerständen

$$v_d = \frac{1}{R_a + R_b + R_c} \quad (3.14)$$

parametrisiert, die im Folgenden beschrieben werden. Die Werte der Widerstände werden Huff und Abbatt (2000, 2002) folgend berechnet. Anfangs wird das Gas vom Zentrum der untersten Gitterzelle z_1 mittels turbulenter Diffusion, siehe Sektion 3.1.2, zum unteren Rand der Prandtl-Schicht in der Höhe z_0 transportiert, was zum aerodynamische Widerstand

$$\begin{aligned} R_a &= \int_{z_0}^{z_1} (k(z) + D)^{-1} dz = \int_{z_0}^{L_1} (\kappa u_* z + D)^{-1} dz \\ &= \ln \left(\frac{\kappa u_* z_1 + D}{\kappa u_* z_0 + D} \right) / (\kappa u_*). \end{aligned} \quad (3.15)$$

führt. In der laminaren Unterschicht ist die molekulare Diffusion stärker als die turbulente Diffusion und bringt das Gas aus der Höhe z_0 zur Oberfläche, was vom laminaren Widerstand

$$R_b = z_0/D. \quad (3.16)$$

beschrieben wird. Letztlich wird der Oberflächenwiderstand abgeschätzt mittels

$$R_c = 4/(v_{\text{th}}\alpha_i), \quad (3.17)$$

mit der thermischen Geschwindigkeit $v_{\text{th}} = \sqrt{8R_g T/(\pi M_i)}$. M_i ist die molare Masse der Gasspezies i , welche die Trockendeposition vollführt. α_i ist der Akkommodationskoeffizient der Spezies i und in Tab. A.5 aufgeführt. Für den in dieser Arbeit verwendeten Parameterbereich von α_i wird v_d vom turbulenten Widerstand R_a dominiert. Im Beispiel von HOBr resultieren Gleichungen (3.15)-(3.17) in $R_a = 0.039$ s/cm, $R_b = 0.005$ s/cm und $R_c = 0.003$ s/cm. Durch die geringe Dicke der untersten Gitterzelle von etwa 10^{-4} cm sind die heterogenen Reaktionen sehr schnell und werden deswegen vom turbulenten Transport aus den höheren Gitterzellen zur untersten Gitterzelle der sich absetzenden Spezies limitiert.

3.2 Dreidimensionales Modell WRF-Chem

Im Folgenden wird das 3D-Modell WRF-Chem sowie dessen für diese Arbeit verwendete Konfiguration beschrieben. Zuerst werden die zugrunde liegenden Annahmen und Gleichungen von WRF-Chem sowie der Löser beschrieben. Danach werden die am Modell durchgeführten Modifikationen zur Modellierung der ODEs erklärt. Zuletzt wird die Konfiguration von WRF-Chem und eine Übersicht der durchgeführten Simulationen gegeben.

3.2.1 Grundlegende Beschreibung von WRF-Chem

Alles hier Beschriebene kann im technischen Handbuch zu WRF nachgelesen werden (Skamarock et al., 2008). In WRF wird ein orthogonales Koordinatensystem mit den horizontalen Koordinaten x und y verwendet. Für die vertikale Richtung wird nicht die Höhe z verwendet, sondern die dem Gelände folgende, auf dem hydrostatischen Druck basierende η Koordinate, welche definiert ist als

$$\eta = \frac{p_h - p_{ht}}{\mu}, \quad (3.18)$$

mit $\mu = p_{hs} - p_{ht}$. Dabei ist p_h der trockene, hydrostatische Anteil am Druck. p_{hs} und p_{ht} sind die Werte des trockenen, hydrostatischen Drucks an der Oberfläche und am oberen Rand der Simulationsdomäne. p_{ht} ist konstant und wird typischerweise konsistent mit den zur Modellinitialisierung verwendeten meteorologischen Daten gewählt, was in vielen Fällen zu $p_{ht} = 50$ hPa führt. η hat den Wert eins an der Oberfläche und null am oberen Rand der Simulationsdomäne. Die Koordinate wird in Abbildung 3.4 illustriert. Vorteile der Verwendung von η (in der Literatur auch oft als σ bezeichnet) gegenüber der Benutzung von z sind:

- Die vertikale Auflösung ist selbst bei einem uniformen η -Gitter durch den exponentiellen Druckabfall mit der Höhe in Bodennähe größer.
- Man erhält eine glatte Darstellung der kontinuierlichen Felder, d.h. Berge erzeugen keine Definitionslücken für Variablen in den unteren vertikalen Gitterzellen, wie es beispielsweise bei Ebenen konstanten Drucks oder Höhe geschehen würde.
- Bei anderen Koordinaten können Felder durch die Interpolation zwischen den Gitterzellen auch unterhalb des Bodens definiert sein.
- Auch komplexe Topografien lassen sich in einem simplen, quaderförmigen Gitter darstellen.

Nachteile sind eine Glättung von steilen Neigungen, sodass die Höhe der Gitterzellen in der Nähe von Bergen oft überschätzt werden, und zusätzlich auftauchende Terme, die zur Berücksichtigung der Steigungen nötig sind und die Berechnung der Druckgradientkraft erschweren.

$\vec{v} = (u, v, \omega)$ ist der Geschwindigkeitsvektor x, y und η -Richtung, während w die Geschwindigkeitskomponente in z -Richtung und θ die trockene, potentielle Temperatur

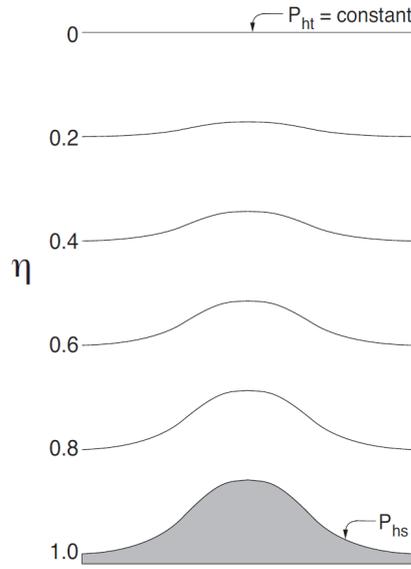


Abbildung 3.4: Illustration der von WRF verwendeten η -Koordinate (Skamarock et al., 2008).

sind. Das zur Masse der Luftsäule proportionale μ wird verwendet, um Variablen als eine Art Impulsdichte zu definieren:

$$\vec{V} = \mu \vec{v} = (U, V, \Omega), \quad W = \mu w, \quad \Theta = \mu \theta \quad (3.19)$$

Weitere in den Grundgleichungen auftauchende Variablen sind das Geopotential $\Phi = gz$, der feuchte Druck p (dieser enthält auch den nicht-hydrostatischen Anteil des Drucks) und die trockene inverse Dichte $\alpha_t = 1/\rho$. Weiterhin ist

$$\alpha_f = \alpha_t (1 + q_d + q_w + q_r + \dots)^{-1}$$

die feuchte inverse Dichte mit den Mischverhältnissen q_* (Masse pro Masse trockener Luft) von Wasserdampf, Wolken, Regen, usw. Zusätzlich wird die feuchte potentielle Temperatur

$$\theta_f = \theta (1 + (R_d/R)q_d) \approx \theta (1 + 1.61q_d), \quad (3.20)$$

wobei R_d die spezifische Gaskonstante von Wasserdampf ist, und die Impulsdichtenform $Q_* = \mu q_*$ der oben genannten Mischungsverhältnisse verwendet.

In den folgenden Differentialgleichungen werden die diagnostische Gleichung für die trockene inverse Dichte

$$\partial_\eta \Phi = -\alpha_t \mu \quad (3.21)$$

und die Zustandsgleichung für den feuchten Druck

$$p = p_0 \left(\frac{R_g \theta_f}{p_0 \alpha_t} \right)^{\gamma_{\text{ad}}} \quad (3.22)$$

verwendet. Dabei ist $\gamma_{\text{ad}} = 1.4$ der Adiabatenkoeffizient und p_0 ein Referenzdruck,

üblicherweise 10^5 Pa. Aufgrund der starken, turbulenten Diffusion in der Atmosphäre können die Viskosität und die thermische Leitfähigkeit der Luft vernachlässigt werden. Das System kann daher mit den feuchten, kompressiblen Euler Gleichungen beschrieben werden, welche folgendermaßen formuliert sind:

$$\partial_t U + \vec{\nabla} \cdot (u\vec{V}) + \mu\alpha_f \partial_x p + \frac{\alpha_f}{\alpha_t} \partial_\eta (p\partial_x \Phi) = F_U \quad (3.23)$$

$$\partial_t V + \vec{\nabla} \cdot (v\vec{V}) + \mu\alpha_f \partial_y p + \frac{\alpha_f}{\alpha_t} \partial_\eta (p\partial_y \Phi) = F_V \quad (3.24)$$

$$\partial_t W + \vec{\nabla} \cdot (w\vec{V}) - g \left(\frac{\alpha_f}{\alpha_t} \partial_\eta p - \mu \right) = F_W \quad (3.25)$$

$$\partial_t \Theta + \vec{\nabla} \cdot (\theta\vec{V}) = F_\Theta \quad (3.26)$$

$$\partial_t \mu + \vec{\nabla} \cdot \vec{V} = 0 \quad (3.27)$$

$$\partial_t \Phi + \mu^{-1} (\vec{V} \cdot \vec{\nabla} \Phi - gW) = 0 \quad (3.28)$$

$$\partial_t Q_* + \vec{\nabla} \cdot (q_* \vec{V}) = F_{Q_*} \quad (3.29)$$

mit $\vec{\nabla} = (\partial_x, \partial_y, \partial_\eta)^T$. Die diagnostische Gleichung (3.21) für Φ zusammen mit der Differentialgleichung (3.27) für μ sind Teil der Definition der Koordinaten. Die Gleichung für μ ist nur am Boden über die Zeitabhängigkeit des hydrostatischen Drucks an der Oberfläche p_{hs} definiert. Die Terme auf der rechten Seite F_* beschreiben die Modellphysik, turbulente Diffusion, sphärische Projektion und die Erdrotation. Sie werden zum Teil von den Physikmodulen der Software berechnet.

Die in WRF verwendeten Gitterzellen sind quaderförmig mit konstanten Schrittweiten Δx und Δy in den horizontalen Richtungen. Zur Transformation von der Sphäre zum numerischen Gitter wird in dieser Arbeit die polar stereographische Projektion verwendet. Diese Projektion ist isotroph, daher ist $\Delta x = \Delta y$. Die Projektion ist durch Transformationsfaktoren

$$m_p = \frac{\Delta x}{\Delta l} \quad (3.30)$$

implementiert, wobei Δl die reale Distanz zwischen zwei Gitterzellen auf der Erde bezeichnet. Die transformierten Gleichungen können im technischen Handbuch von WRF (Skamarock et al., 2008) nachgelesen werden.

Die Coriolis- und Krümmungsterme sind folgendermaßen formuliert:

$$F_{U_{\text{cor}}} = + (f + u\partial_y m_p - v\partial_x m_p) V - eW \cos \alpha_r - \frac{uW}{r_e} \quad (3.31)$$

$$F_{V_{\text{cor}}} = - (f + u\partial_y m_p - v\partial_x m_p) U - eW \sin \alpha_r - \frac{vW}{r_e} \quad (3.32)$$

$$F_{W_{\text{cor}}} = e (U \cos \alpha_r - V \sin \alpha_r) + \frac{uU + vV}{r_e} \quad (3.33)$$

α_r ist der lokale Winkel zwischen der y -Achse und den Meridianen, ψ ist die Latitude, $e = 2\Omega_e \cos \psi$, $f = 2\Omega_e \sin \psi$, Ω_e ist die Winkelgeschwindigkeit der Erdrotation und

r_e ist der Radius der Erde. Terme mit m_p sind aus der Projektion resultierende horizontale Krümmungsterme, Terme mit r_e entstehen durch die vertikale Krümmung der Bodenoberfläche und solche mit e und f resultieren aus der Corioliskraft.

3.2.2 Diskretisierung

Um die im letzten Abschnitt aufgeführten Gleichungen numerisch lösen zu können, müssen diese nun noch diskretisiert werden. Zur zeitlichen Diskretisierung wird ein Runge-Kutta Verfahren dritter Ordnung verwendet (Wicker und Skamarock, 2002). Mit den prognostischen Variablen $\Psi = (U, V, W, \Theta, \Phi, \mu, Q_d)$ und den Modellgleichungen ohne die partielle Zeitableitung $R(\Phi)$ sind die Runge-Kutta Schritte der Modellvariablen $\Psi(t)$ zur Zeit t zu den Modellvariablen $\Psi(t + \Delta t)$ zur Zeit $t + \Delta t$:

$$\Psi^* = \Psi(t) + \frac{\Delta t}{3} R(\Psi(t)) \tag{3.34}$$

$$\Psi^{**} = \Psi(t) + \frac{\Delta t}{2} R(\Psi^*) \tag{3.35}$$

$$\Psi(t + \Delta t) = \Psi(t) + \Delta t R(\Psi^{**}) \tag{3.36}$$

Dieses Verfahren ist für lineare Gleichung akkurat in dritter Ordnung, für nichtlineare Gleichungen jedoch nur akkurat in zweiter Ordnung. Zwischen den Runge-Kutta Schritten werden für hochfrequente, aber meteorologisch unwichtige akustische Moden verantwortliche Terme mit kleineren Zeitschritten integriert, um größere Zeitschritte für das Runge-Kutta Verfahren zu ermöglichen.

Zur örtlichen Diskretisierung wird ein Arakawa-C-Gitter verwendet, in welchem die Geschwindigkeiten um eine halbe Gitterlänge zu den themodynamischen Variablen versetzt sind, siehe Abbildung 3.5. Die Variablenindizes (i, j, k) bezeichnen die Orte

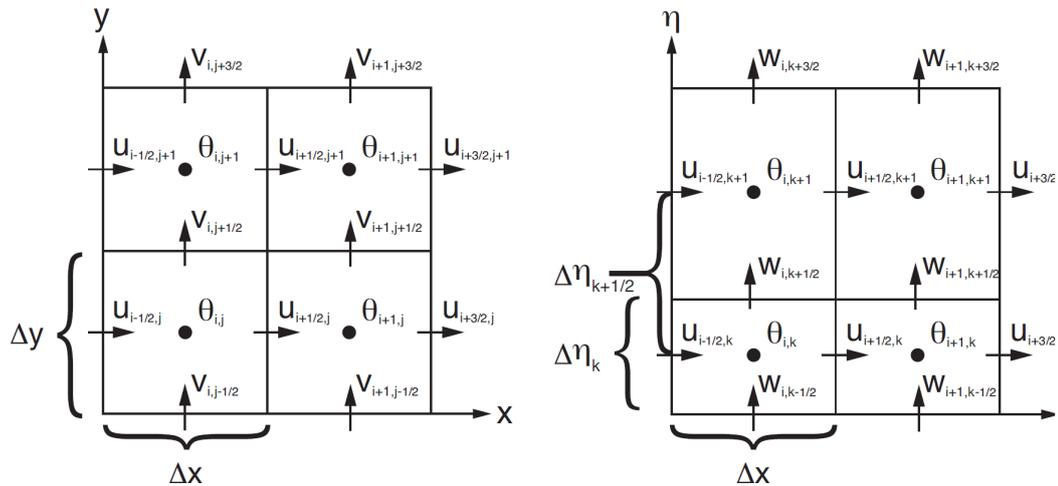


Abbildung 3.5: Das in WRF zur örtlichen Diskretisierung verwendete Arakawa-C Gitter. Links ist ein horizontaler Querschnitt, rechts ein vertikaler Querschnitt abgebildet. (Skamarock et al., 2008).

$(x, y, \eta) = (i\Delta x, j\Delta y, \eta_k)$. θ und q_* sind an Massenknoten mit den Indizes (i, j, k) definiert. u ist an den u -Knoten definiert, welche um eine halbe Gitterlänge in x -Richtung versetzt sind, sodass die Indizes $(i + 1/2, j, k)$ verwendet werden. Analog ist v an v -Knoten mit Indizes $(i, j + 1/2, k)$ und w an w -Knoten mit Indizes $(i, j, k + 1/2)$ definiert. Das Geopotential Φ und die vertikale Geschwindigkeit in η -Richtung ω befinden sich an den w -Knoten. Alle anderen skalaren Größen, beispielsweise Mischungsverhältnisse der chemischen Spezies, sind an Massenknoten definiert. Die Gitterlängen Δx und Δy sind wie vorher beschrieben für alle Gitterpunkte gleich und wegen der gewählten Projektion ist auch $\Delta x = \Delta y$. Die vertikale Gitterlänge η ist nicht konstant und in Tab. 3.4 aufgeführt. Der zentrale Differenzenquotient, der zur Diskretisierung der meisten Terme benutzt wird, kann mithilfe des Arakawa-C-Gitters genauer berechnet werden. Für die horizontalen Advektionsterme wird ein Aufwind-Operator fünfter Ordnung, für die vertikalen Advektionsterme ein Aufwind-Operator dritter Ordnung benutzt.

3.2.3 Physikmodule von WRF

Physikmodule werden anders als der Rest des dynamischen Lösers von WRF behandelt. Damit Physikmodule von anderen Modellen leicht implementiert werden können, werden alle Größen in SI-Einheiten umgewandelt und an Massenknoten verwendet, Geschwindigkeiten werden daher um eine halbe Gitterlänge zurückversetzt. Die meteorologische Relaxation wird ähnlich wie die Physikmodule im WRF Programm gehandhabt und wird daher auch an dieser Stelle besprochen. Terme aus den Strahlungs-, Oberflächen-, Grenzschicht- und Cumulusphysikmodulen werden im ersten Runge-Kutta Schritt berechnet und dann für die weiteren Runge-Kutta Schritte fixiert. Die Mikrophysik wird nach den Runge-Kutta Schritten berechnet, um korrekte Sättigungsbedingungen am Zeitschrittende zu gewährleisten. In Abbildung 3.6 ist die Kopplung zwischen den Modulen illustriert. Die Auswahl der Physikmodule wurde nach den Empfehlungen der Nutzer von WRF in polaren Regionen getroffen (Bromwich et al., 2009; Wilson et al., 2011; Bromwich et al., 2013), wobei weitere Erläuterungen bei den Erklärungen der einzelnen Module angegeben sind.

Strahlungsmodule dienen zur Berechnung der atmosphärischen Erwärmung durch die Divergenz des Strahlungsflusses und die Auswirkung der Strahlung auf die Wärmebilanz der Bodenoberfläche. Strahlungsmodule sind in Kurzwellenstrahlung und Langwellenstrahlung aufgeteilt. Langwellenstrahlung schließt infrarote oder thermische Strahlung, absorbiert und emittiert von Gasen und Oberflächen, ein. Von der Erdoberfläche emittierte Langwellenstrahlung ist abhängig von der Emissivität des Bodens, welche wiederum vom Typ und der Temperatur des Bodens beeinflusst wird. Die Kurzwellenstrahlung hingegen ist die Strahlung der Sonne, speziell im sichtbaren und dessen benachbarte Bereiche des Spektrums. Relevante Prozesse sind Absorption, Reflexion und Streuung in der Atmosphäre und an der Oberfläche. Ein Aufwärtsfluss der Kurzwellenstrahlung wird durch die Reflexion am Boden verursacht. Vom Modell vorhergesagte Konzentrationen von Wasserdampf, Kohlenstoffdioxid, Ozon und Spurengasen beeinflussen die Strahlung in der Atmosphäre. Aerosole können durch den direkten und indirekten Effekt ebenfalls die Strahlung beeinflussen, falls Aerosole in

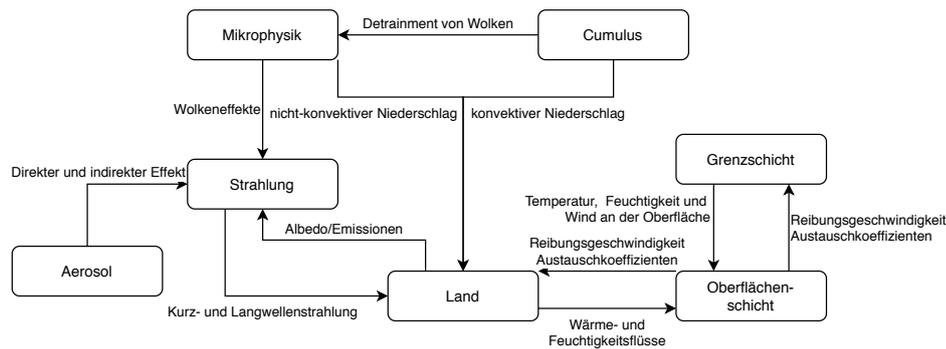


Abbildung 3.6: Illustration der Kopplung zwischen den in WRF verwendeten Physikmodulen und dem Aerosolmodell.

der gewählten Konfiguration von WRF modelliert werden.

Da dreidimensionaler Strahlungstransport sehr komplex und rechenaufwändig ist, sind alle Strahlungsmodule in WRF vertikale 1D-Modelle, wobei für jede Gitterzellensäule ein eigener, von den anderen Gitterzellensäulen unabhängiger, vertikaler Strahlungstransport berechnet wird. Dies ist eine gute Approximation, solange die vertikale Auflösung deutlich kleiner ist als die horizontale Auflösung (Skamarock et al., 2008), was für die meisten Anwendungen von WRF korrekt ist. Das Rapid Radiative Transfer Model (RRTM) ist ein spektrales Bandverfahren, welches die correlated-k Methode verwendet. Mithilfe vorgefertigter Tabellen wird der Einfluss der obengenannten Effekte auf 16 bzw. 14 spektralen Banden für Lang- bzw. Kurzwellenstrahlung berechnet. Das in dieser Arbeit verwendete RRTM for General circulation models (RRTMG) Verfahren ist eine für komplexe 3D-Modelle optimierte Version von RRTM mit einem nur geringfügigem Verlust der Genauigkeit. Es ist zudem das einzige in WRF implementierte Strahlungsmodell, das den direkten Effekt der Aerosole in Kombination mit dem in dieser Arbeit verwendeten Aerosolmodell berechnen kann.

Die Aufgabe des Mikrophysikmoduls ist die Berechnung von explizit aufgelöstem Wasserdampf, Wolken und Niederschlag. Mikrophysikmodule unterscheiden sich unter anderem in der Parametrisierung der physikalischen Prozesse, welche Spezies aufgelöst werden, zum Beispiel ob Schnee oder Graupel beachtet wird, sowie darin, wie präzise die Spezies aufgelöst werden. Üblicherweise wird nur ein Moment, entweder die Anzahlkonzentration oder das Massenmischungsverhältnis, jeder Spezies berechnet. Komplexere Module berechnen auch mehrere Momente einer Spezies, womit die Größe der Partikel oder sogar deren Distribution abgeschätzt werden kann. Zudem werden die Sedimentation der Partikel und latente Wärme vom Mikrophysikmodul berechnet. Das WRF Single-Moment 6-class graupel (WSM6) Verfahren unterscheidet zwischen Wasserdampf, Regen, Schnee, Wasser in Wolken, Eis in Wolken und Graupel. Wie der Name impliziert wird nur ein Moment berechnet, das Massenmischungsverhältnis. Das Verfahren berechnet alle für die Arktis wichtigen Partikel, benötigt aber durch die Beschränkung auf die Berechnung des Massenmischungsverhältnisses nicht viel Rechenzeit.

Das Landmodul kombiniert atmosphärische Information vom Oberflächenschichtmo-

dul, Strahlungsantriebe vom Strahlungsmodul, Abschätzungen des Niederschlags vom Mikrophysik- und Cumulusmodul mit internen Informationen über Variablen, welche die Bodenschichten beschreiben, um Wärme- und Feuchtigkeitsflüsse am Boden zu berechnen. Diese Flüsse werden als untere Randbedingung des vom Grenzschichtmodul berechneten vertikalen Transport verwendet. Landmodule berechnen Temperatur- und Feuchtigkeitsflüsse zwischen mehreren Bodenschichten und können auch Vegetation sowie Schneebedeckung abschätzen. Zudem wird die Temperatur der Bodenoberfläche berechnet. Das Noah LSM Modul verwendet 4 Bodenschichten mit Dicken von 10, 30, 60 und 100 cm. Verschiedene Effekte der Vegetation, eine teilweise Schnee- und Eisbedeckung (d.h. eine Gitterzelle muss nicht zwingend vollständig mit Schnee bzw. Eis bedeckt sein, sondern auch partielle Bedeckungen sind erlaubt) und Effekte des gefrorenen Bodens werden berechnet, wodurch es sich sehr gut für polare Regionen eignet.

Oberflächenschichtmodule berechnen die Reibungsgeschwindigkeiten und Austauschkoefizienten, welche zur Kalkulation der Oberflächenwärme- und Feuchtigkeitsflüsse des Landmoduls und der Grenzflächenpannung des Grenzschichtmoduls benötigt werden. Das Modul selbst berechnet keine Differentialgleichungsterme, sondern nur von der Stabilität der Oberflächenflächenschicht abhängige Informationen für die Land- und Grenzschichtmodule. Das Monin-Obhukov Janjic eta similarity Modul basiert auf der Monin-Obhukov-Theorie (Monin und Obukhov, 1954). Das Modul enthält auch eine Parametrisierung der viskosen Unterschicht, welche über Wasser explizit parametrisiert wird nach Janjić (1994). Grenzschicht- und Oberflächenschichtmodul müssen gemeinsam gewählt werden.

Horizontale turbulente Diffusionskoeffizienten werden mit einem Smagorinsky Schließungsverfahren erster Ordnung berechnet. Bei ausreichend feinem Gitter (Auflösung kleiner als 100 m) können mithilfe von WRF Grobstruktursimulationen (eng. Large Eddy Simulation, kurz LES) durchgeführt werden, vertikale turbulente Diffusionskoeffizienten können dann ebenfalls mit einem Smagorinsky Schließungsverfahren erster Ordnung abgeschätzt werden. Für gröbere Auflösungen wird jedoch ein Grenzschichtmodul benötigt. Für die vertikalen turbulenten Diffusionskoeffizienten in dieser Arbeit wird das Mellor-Yamada-Janjic (MYJ) PBL Modell (Mellor und Yamada, 1982; Janjić, 1990) als Grenzschichtmodul verwendet, welches ein lokales Turbulentschließungsmodell der Ordnung 1.5 ist. Die turbulente kinetische Energie wird prognostisch berechnet und zur Abschätzung der turbulenten Diffusionskoeffizienten benutzt. Das MYJ PBL Modell ist am besten für stabile bis schwach instabile Bedingungen geeignet (Mellor und Yamada, 1982). Es wurden noch zwei weitere, für stabile Grenzschichten geeignete Modelle getestet. Das populäre Mellor-Yamada Nakanishi Niino (MYNN) Modell wurde bei einer hohen vertikalen Auflösung am Boden instabil und hat zu unphysikalischen Lösungen sowie reproduzierbaren Programmabstürzen geführt. Das nicht-lokale Quasi-normal Scale Elimination (QNSE) Modell ist derzeit nicht mit der Diffusion der chemischen Spezies gekoppelt.

Wolken können nur korrekt aufgelöst werden, wenn die Gitterzellengröße kleiner ist als die typische Größe der Wolken. Dazu muss die Gittergröße kleiner als ungefähr 10 km sein. Kumulusmodule erlauben, die Effekte von konvektiven und/oder flachen

Wolken auch für gröbere Gitter zu parametrisieren. Sie berechnen nicht-aufgelöste vertikale Flüsse durch Auf- und Abwinde sowie vertikale Wärme- und Feuchtigkeitsprofile. Ein Cumulusmodul berechnet, unter welchen Umständen die Konvektion stattfindet, sowie deren Stärke. Das Grell 3D Ensemble Cumulusmodul kombiniert mehrere Cumulusparametrisierungen, deren Effekte auf eine Gitterzelle gemittelt werden. Außerdem erlaubt das Modell, Subsidenzeffekte auf benachbarte Gitterzellensäulen auszubreiten.

Meteorologische Relaxation ist eine Datenassimilationsmethode zur Annäherung der Simulationsergebnisse an Observationen und/oder einer Reanalyse (Stauffer und Seaman, 1990). Eine Reanalyse ist ein langfristiger meteorologischer Datensatz, der aus einem numerischen Modell zur Wettervorhersage mit einer Assimilation von historischen Beobachtungsdaten produziert wird. Aufgrund der chaotischen Natur der Atmosphäre werden Wettervorhersagen nach etwa 7 Tagen zunehmend unzuverlässiger. Um die Konsistenz mit den realen Wetterbedingungen zu gewährleisten, ist es bei einer Simulation von mehreren Monaten nötig, Observationen oder Reanalysen in die Simulation einzuspeisen, wozu sich die Relaxation eignet. Eine solche Simulation lässt sich dann als eine intelligente Interpolationsmethode von Reanalysen in Zeit und Ort auffassen, welche zudem besser topografische und konvektive Effekte erfasst und gleichzeitig die chemischen Gleichungen lösen kann. Die Methode ist implementiert durch einen zusätzlichen Term in den Differentialgleichungen. Am Beispiel der Windgeschwindigkeit u in x -Richtung ist dieser Term

$$\left(\frac{\partial u}{\partial t}\right)_{\text{relax}} = \frac{W_{u,\text{relax}}}{t_{u,\text{relax}}} (u_0 - u). \quad (3.37)$$

u_0 ist die örtlich auf das Modellgitter und zeitlich auf die Modellzeitschritte interpolierte Windgeschwindigkeit der Reanalyse, in dieser Arbeit der Datensatz ECWMF Re-analysis-Interim (ERA-Interim) (Dee et al., 2011), wobei ECWMF für das European Centre for Medium-Range Weather Forecasts steht. $t_{u,\text{relax}}$ ist die Zeitskala der Relaxation für u , welche die Stärke der Relaxation kontrolliert. Im WRF Handbuch wird eine Zeitskala von etwa einer Stunde empfohlen, welche in dieser Arbeit verwendet wird. $W_{u,\text{relax}}$ ist ein zusätzlicher, potentiell zeit- und ortsabhängiger Gewichtungsfaktor mit Werten zwischen null und eins. Er erlaubt, die Relaxation nach einer gewissen Zeit zu deaktivieren, was für Wettervorhersagen nützlich ist, für welche noch keine Reanalysen vorliegen. Außerdem kann man mit dem Faktor die Relaxation für bodennahe Gitterzellen oder innerhalb der Grenzschicht ausschalten, da die Grenzschicht von WRF durch die höhere zeitliche und örtliche Auflösung besser modelliert wird als durch die Reanalysen. Insbesondere der Tag- und Nachtwechsel wird von WRF besser aufgelöst, daher wird von der WRF Community empfohlen, W für alle Variablen innerhalb der Grenzschicht auf null zu setzen. In dieser Arbeit ist daher für alle Variablen mit der Grenzschichthöhe L

$$W_{\text{relax}}(t, x, y, \eta) = \begin{cases} 0 & \text{falls } z(t, x, y, \eta) \leq L(t, x, y) \\ 1 & \text{sonst} \end{cases} \quad (3.38)$$

Die Relaxation ist in dieser Arbeit für die horizontalen Windgeschwindigkeiten u und

v , die potentielle Temperatur θ , sowie die Luftfeuchtigkeit q_d und deren entsprechenden Felder am Boden u_{10m} , v_{10m} , θ_{2m} und $q_{d,Boden}$ aktiv. Für die Bodenfelder ist unabhängig von der Grenzschichthöhe $W = 1$.

3.2.4 Chemie in der Gasphase

In WRF-Chem sind bereits dutzende Reaktionsmechanismen implementiert, jedoch bietet keiner Halogenchemie. Deshalb wurde für diese Arbeit der MOZART-MOSAIC Mechanismus um Halogenchemie erweitert, welcher auf dem Chemiemechanismus des MOZART-4 Modells (Model for Ozone and Related chemical Tracers) basiert und 85 Gasphasenspezies, 237 Gasphasenreaktionen und 49 Photolysereaktionen beinhaltet. Das Mozart-4 Modell und der Chemiemechanismus sind von Emmons et al. (2010a) beschrieben. Hinzugefügt wurden 18 Gasphasenspezies, 73 Gasphasenreaktionen und 13 Photolysereaktionen, entnommen aus dem Chlor- und Brommechanismus des im letzten Abschnitt beschriebenen 1D-Modell KINAL-T. Die hinzugefügten Reaktionen sind im Anhang in Tab. B.1 zusammengefasst. Es gibt mehrere Gründe, warum MOZART als Basis für den in dieser Arbeit verwendeten Chemiemechanismus verwendet wird. In diversen Studien (z.B. Knote et al., 2015; Mar et al., 2016) schnitt der für troposphärische Ozonchemie optimierte MOZART Reaktionsmechanismus gut im Vergleich zu anderen Modellen ab. MOZART wurde zudem in einer Studie (Badia et al., 2019) erfolgreich zur Modellierung der Halogene in Küstenregionen erweitert und verwendet. MOZART ist der einzige in WRF implementierte Reaktionsmechanismus, der das in dieser Arbeit verwendete Photolysemodul Updated TUV unterstützt. Updated TUV ist eine neue Version des Tropospheric Ultraviolet and Visible (TUV) Modells (Madronich et al., 2002), welches aktuelle Daten zu Wirkungsquerschnitten und Quantenausbeuten nutzt. Zudem unterstützt New TUV im Gegensatz zu den anderen in WRF implementierten Photolysemodulen die Photolysen der Halogenspezies. Weiterhin können die globalen Datensätze des MOZART-4 Modells zur Initialisierung der chemischen Mischungsverhältnisse genutzt werden. Auch die Erstellung von anthropogenen und biologischen Emissionen ist durch für MOZART geschriebene Programme erleichtert. Zudem kann MOZART mit dem modernen Aerosolmodell MOSAIC kombiniert werden, das im folgenden Abschnitt beschrieben wird.

3.2.5 Heterogene Reaktionen am Aerosol

Der in dieser Arbeit erweiterte Reaktionsmechanismus MOZART-MOSAIC wird mit der Implementierung der Aerosole des MOSAIC Aerosolmodells (Zaveri et al., 2008) kombiniert. Im MOZART-MOSAIC Mechanismus sind die MOSAIC Aerosole sektional implementiert, wobei vier Sektionen durch ein oberes und unteres Limit des Trockenradius der Partikel definiert sind. Die Partikelgröße innerhalb einer Sektion ist variabel. Es werden prognostische Gleichungen für die Massen- und Anzahldichte der Partikel in einer Sektion gelöst und dabei die Prozesse der Nukleation, Koagulation, Kondensation, Evaporation und Aerosolchemie modelliert. Die Massentransferrate $k_{t,i,m}$ der Gasspezies i zur Aerosolsektion m wird mit folgender Parametrisierung berechnet

(Wexler und Seinfeld, 1991)

$$k_{t,i,m} = 4\pi R_{p,m} D_i N_m f(\text{Kn}_m, \alpha_i), \quad (3.39)$$

dabei sind D_i der Diffusionskoeffizient der Spezies i , $R_{p,m}$ der Feuchtradius der Partikel in der Sektion m , N_m die Anzahldichte der Partikel in Sektion m und $\text{Kn}_m = \lambda/R_{p,m}$ die Knudsen-Zahl der Partikel in Sektion m mit freier Weglänge λ . $f(\text{Kn}_m, \alpha_i)$ ist der Korrekturfaktor für das Übergangsregime (Fuchs und Sutugin, 1971) vom Diffusionslimit zum Kollisionslimit

$$f(\text{Kn}_m, \alpha_i) = \frac{0.75\alpha_i (1 + \text{Kn}_m)}{\text{Kn}_m (1 + \text{Kn}_m) + 0.283 \alpha_i \text{Kn}_m + 0.75\alpha_i}, \quad (3.40)$$

mit dem Akkommodationskoeffizient α_i für Gasspezies i , welcher wie im 1D-Modell dem CAABA/MECCA Modell (Sander et al., 2011) entnommen wird. Diese Formeln unterscheiden sich von der Parametrisierung der Transferkoeffizienten im 1D-Modell KINAL-T und werden verwendet, um konsistent mit dem MOSAIC Modell zu sein. Im Limit für kleine Knudsen-Zahlen (großer Partikelradius) gilt näherungsweise

$$f(\text{Kn}_m, \alpha_i) \approx 1. \quad (3.41)$$

Damit wird der Transferkoeffizient (Gl. (3.39)) mit $D_i = v_{\text{th},i}\lambda/3$ und $A_m = 4\pi N_m R_{p,m}^2$ zu

$$k_{t,i,m} \approx 4\pi R_{p,m} D_i N_m \quad (3.42)$$

$$= \frac{4}{3}\pi v_{\text{th},i}\lambda R_{p,m} N_m \quad (3.43)$$

$$= \frac{v_{\text{th},i}\lambda A_m}{3R_{p,m}} \quad (3.44)$$

was dem Diffusionslimit von KINAL-T (Gl. (3.8)) entspricht. Im Limit großer Knudsen-Zahlen (kleine Partikel) finden wir

$$f(\text{Kn}_m, \alpha_i) \approx \frac{0.75\alpha_i \text{Kn}_m}{\text{Kn}_m^2} = \frac{3\alpha_i}{4\text{Kn}_m}, \quad (3.45)$$

womit der Transferkoeffizient

$$k_{t,i,m} \approx 3\pi\alpha_i R_{p,m}^2 D_i N_m / \lambda \quad (3.46)$$

$$= \pi v_{\alpha_i, \text{th},i} R_{p,m}^2 N_m \quad (3.47)$$

$$= \frac{\alpha_i v_{\text{th},i} A_m}{4} \quad (3.48)$$

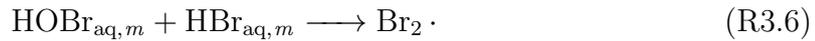
genau dem Kollisionslimit von KINAL-T (Gleichung (3.10)) entspricht. Die Formulierungen unterscheiden sich demnach hauptsächlich in der Behandlung des Zwischenregime, wobei die Formulierung des MOSAIC Aerosolmodells komplexer ist.

Aerosolformen der Bromspezies sind derzeit nicht im MOSAIC Modell implemen-

tiert und werden daher als Gasphasenspezies behandelt. Die Transferreaktionen der Gasphasenspezies X zur Aerosolsektion m produzieren Aerosolspezies $X_{\text{aq},m}$ über die Reaktionsgleichungen



mit den oben beschriebenen Transferkoeffizienten. Weiterhin kann Br_2 in der Gasphase produziert werden:



Reaktionen (R3.3)-(R3.6) laufen nur ab, wenn das MOSAIC Modell einen flüssigen Zustand der Aerosole bestimmt. Für Reaktion (R3.6) muss zusätzlich das Aerosol einen pH-Wert von 6 oder weniger haben. Tab. B.4 listet die nötigen Parameter zur Berechnung der Transfer- und Reaktionskoeffizienten auf.

3.2.6 Parametrisierung der Bromemissionen

Die Emissionen der Bromspezies werden Toyota et al. (2011) folgend parametrisiert, wobei große Ähnlichkeiten zur Parametrisierung der Emissionen von Lehrer et al. (2004) bestehen. Emissionen sind stark gekoppelt mit dem vertikalen Transport durch turbulente Diffusion. In WRF-Chem wird die vertikale turbulente Diffusion für jede Spezies und horizontale Gittersäule mit der impliziten, alternierenden Richtung Peacemon-Rachford Methode (Peaceman und Rachford, 1955) gelöst. Die Bromemissionen werden als Randbedingung in die ansonsten tridiagonale Diffusionsmatrix eingefügt. Für die Oberflächenemissionen in den Reaktionen (R2.10), (R2.19), und (R2.26) ist die Randbedingung $F_d(\text{Br}_2|\text{HOBr})$, hier am Beispiel der Reaktion (R2.10), für die Emission von Br_2 durch HOBr

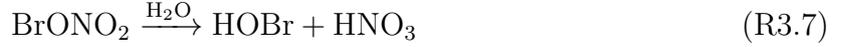
$$F_d(\text{Br}_2|\text{HOBr}) = \beta \rho_{d,0} v_d(\text{HOBr}) [\text{HOBr}]_0, \quad (3.49)$$

wobei ρ_0 die trockene Luftdichte der untersten Gitterzelle und $[\text{HOBr}]_0$ das Mischungsverhältnis von HOBr in der untersten Gitterzelle sind. Die speziesabhängige Depositionsgeschwindigkeit wird mit dem Wesely Depositionsmodul (Wesely, 1989) von WRF-Chem berechnet. Dabei wird jedoch der Oberflächenwiderstand auf Schnee- und Eisoberflächen mit Gl. (3.17) überschrieben, welche einen deutlich niedrigeren Widerstand vorhersagt. Dadurch wird wie im 1D-Modell die Depositionsgeschwindigkeit vom aerodynamischen Widerstand dominiert, wodurch die Bromemissionen mit höherer Windgeschwindigkeit stärker werden. Im Falle von HOBr ist eine typische vom Modell berechnete Depositionsgeschwindigkeit $v_d \approx 1 \text{ cm/s}$.

$\beta \geq 1$ ist das reaktive Oberflächenverhältnis (Cao et al., 2014) der Schnee/Eisoberfläche, was das Verhältnis der tatsächlichen Oberfläche des Schnees/Eises oder der Meereisblumen zu einer flachen, horizontalen Oberfläche beschreibt. β wird in dieser Studie als globaler Wert gesetzt, womit sich der Einfluss der Stärke der Bromemissionen

in einer Parameterstudie untersuchen lässt.

Die Depositionen der Spezies N_2O_5 und BrONO_2 führen im vorliegenden Modell ebenfalls zu Emissionen:



Die Randbedingungen für die emittierten Spezies werden ähnlich zu Gl. (3.49) berechnet.

Für die Emission von Br_2 durch die Ozonoxidation von Bromid, siehe Reaktion (R2.26), wird ein Faktor γ eingeführt, der die Emissionswahrscheinlichkeit von Br_2 steuert:



$$F_d(\text{Br}_2|\text{O}_3) = \gamma \beta \rho_{d,0} v_d(\text{O}_3) [\text{O}_3]_0. \quad (\text{3.50})$$

Der Wert von γ wird abhängig vom Sonnenzenitwinkel (Toyota et al., 2011) parametrisiert

$$\gamma(\text{SZA}) = \begin{cases} 0.1\% & \text{falls SZA} > 85^\circ \\ 7.5\% & \text{sonst} \end{cases} \quad (\text{3.51})$$

Im Falle von Ozon wird der vom Wesely Modul berechnete Oberflächenwiderstand verwendet, wodurch für Ozon der Oberflächenwiderstand dominant ist, was zu einer typischen Depositionsgeschwindigkeit von $v_d(\text{O}_3) \approx 0.01 \text{ cm/s}$ führt.

Es wird im Rahmen dieser Arbeit immer angenommen, dass Meereis schneebedeckt ist. Zudem ist erstjähriges Eis eine effizientere Oberfläche zur Bromfreisetzung als mehrjähriges Meereis (Simpson et al., 2007b). Weiterhin hat das erstjährige Meereis einen deutlich größeren Salzgehalt als mehrjähriges Meereis, da der Salzgehalt während der Sommerschmelze in vorherigen Jahren deutlich sinkt (Eicken et al., 2002). Auf erstjährigem Meereis wird daher eine unendliche Bromidkonzentration angenommen, sodass Bromemissionen uneingeschränkt möglich sind. Weiterhin wird angenommen, dass die Emissionen von Br_2 aufgrund von Ozon und N_2O_5 ausschließlich auf erstjährigem Meereis aktiv sind. Auf mehrjährigem Eis wird eine Bromidkonzentration von null, dafür aber eine unendliche Konzentration des Chlorids angenommen. Dadurch setzt HOBr maximal so viel Br_2 frei, wie es die kombinierten Depositionen der gas- und aerosolförmigen HBr Spezies erlauben, darüber hinaus gehende HOBr Depositionen setzen stattdessen BrCl frei. Auf schneebedecktem Land wird eine Bromid- und Chloridkonzentration von null angenommen, sodass zusätzliche HOBr Depositionen verloren gehen. Die Liste der zum MOZART-MOSAIC hinzugefügten Depositionen und Emissionen sind in Tab. B.3 aufgeführt.

3.2.7 Parametereinstellungen

Die gewählte Konfiguration von WRF-Chem ist in Tab. 3.3 zusammengefasst. Das in Abb. 3.7 gezeigte Gebiet mit einer Fläche von $5040 \text{ km} \times 4960 \text{ km}$ wird im Zeitraum vom 1. Februar 2009 bis zum 1. Mai 2009 modelliert. Das Zentrum des Gebiets ist nördlich von

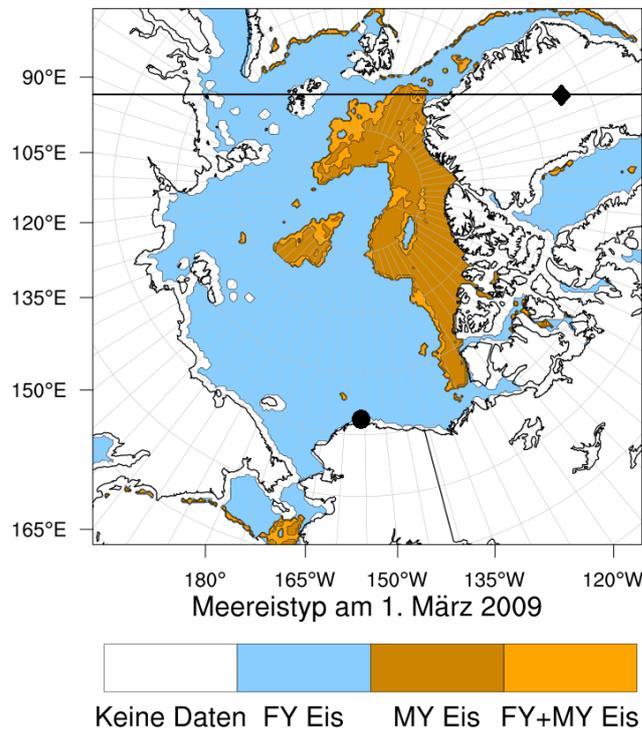


Abbildung 3.7: Simulationsdomäne der 3D Simulationen in dieser Arbeit sowie der Seeeistyp. Markiert sind zudem die Orte (●) Utqiagvik, Alaska, und (◆) Summit, Greenland. Die horizontale Linie wird in Abb. 4.14 als x -Koordinate verwendet (Herrmann et al., 2020).

Utqiagvik, Alaska (ehemals Barrow) unter Verwendung einer polaren stereographischen Projektion mit einer echten Latitude von 83° und einer Referenzlongitude von 156° W. Der Zeitraum wurde gewählt, da Satellitendaten für BrO (Sihler et al., 2012) des GOME-2 Instruments mit einer Stratosphärenkorrektur sowie Ozondaten an der Oberfläche und Ozonsondendaten zum Vergleich mit dem Modell vorliegen. Ein fester meteorologischer Zeitschritt von einer Minute stellt die numerische Stabilität über das Courant-Kriterium sicher. Die chemischen Gleichungen werden jeden meteorologischen Zeitschritt berechnet, wobei ein eigener adaptiver Chemiezeitschritt die numerische Stabilität für die Lösung des Reaktionssystem sicherstellt. Da die Berechnung des Strahlungstransportes den Rechenaufwand eines Zeitschrittes um ungefähr einen Faktor drei erhöht, wird der Strahlungstransport alle zehn meteorologischen Zeitschritte berechnet. Die WRF Community empfiehlt einen Strahlungstransportzeitschritt von $dt_{\text{rad}} = 1 \text{ min/km} \times dx$, daher sollte für die in dieser Arbeit gewählte Auflösung von 20 km mindestens alle 20 Minuten der Strahlungstransport berechnet werden. Die Physikmodule wurden nach den Empfehlungen der Nutzer von WRF in polaren Regionen ausgewählt (Bromwich et al., 2009; Wilson et al., 2011; Bromwich et al., 2013). In Abschnitt 3.2.3 wird die Funktion der Module erklärt.

Eine horizontale Gittergröße von 20 km x 20 km erlaubt den Vergleich mit den Satellitendaten, welche eine räumliche Auflösung von 40 km x 30 km haben. In vertikaler Richtung werden 64 nicht-äquidistante Gitterzellen mit einer feineren Auflösung am

Tabelle 3.3: Zusammenfassung der Konfiguration von WRF-Chem.

Parameter	Einstellung
Langwellenstrahlung	LW RRTMG scheme (Iacono et al., 2008)
Kurzwellenstrahlung	SW RRTMG scheme (Iacono et al., 2008)
Mikrophysik	WSM 6-class graupel scheme (Hong und Lim, 2006)
Landmodul	Noah Land-Surface Model (Niu et al., 2011)
Oberflächenschichtmodell	Monin-Obukhov Similarity scheme (Janjić, 1996)
Grenzschichtmodell	Mellor-Yamada-Janjic scheme (Mellor und Yamada, 1982)
Cumulusparametrisierung	Grell 3D ensemble scheme (Grell, 1993)
Anfangs- und Randdaten	ERA-Interim (Dee et al., 2011), MOZART-4 (Emmons et al., 2010a)
Meereisdaten	OSI-403-c (Aaboe et al., 2017)
Ozeantemperaturdaten	RTG_SST high resolution (Thiébaux et al., 2003)
Zeitschritt	1 Minute
Simuliertes Zeitintervall	1. Februar 2009 – 1. Mai 2009
Relaxation	Siehe Text
Horizontale Auflösung	20 km
Longitude und Latitude	252 × 248 horizontale Gitterzellen
Vertikale Gittergröße	64 η Höhen
Druck am oberen Rand p_{ht}	50 hPa
Chemiemechanismus	MOZART-MOSAIC (Emmons et al., 2010b) plus Brom- und Chlorreaktionen (siehe Anhang)
Aerosole	MOSAIC 4 bin Aerosole (Zaveri et al., 2008)
Photolysemodell	Updated TUV (Madronich et al., 2002)
Emissionen	EDGAR-HTAP (Janssens-Maenhout et al., 2012)
Bioemissionen	MEGAN (Guenther et al., 2006)

Boden verwendet, wobei die unterste Gitterzelle ungefähr 25 m dick ist. Die vertikale Auflösung in Bodennähe wurde im Vergleich zum Standardgitter von WRF mehr als verdoppelt, womit auch bodennahe Inversionen prinzipiell aufgelöst werden können. Die Hälfte der Gitterzellen befinden sich in den ersten 2 km der Atmosphäre, wodurch die arktische Grenzschicht detailliert aufgelöst wird. Tabelle 3.4 zeigt die vertikale Verteilung der Gitterzellen im 3D-Modell für eine Gitterzelle auf dem Meereis im Zentrum der Simulationsdomäne. WRF-Chem verwendet eine η Koordinate, ein idealisiertes hydrostatisches Druckprofil transformiert auf den Wertebereich von null bis eins, siehe Gleichung (3.18). $\eta = 1$ ist auf Bodenhöhe, $\eta = 0$ entspricht ungefähr 50 hPa beziehungsweise 20 km Höhe. Die Höhe in der Tabelle ist dabei nur ein ungefährender Wert, da sie durch die Umrechnung aus η von der Temperatur und der Topografie abhängt.

Tabelle 3.4: Gitterzellennummer k und entsprechendes η am unteren Rand der Gitterzelle sowie der Druck und die Höhe über dem Meeresspiegel in der Mitte der Gitterzelle.

k	η [-]	Druck [hPa]	Höhe [m]	k	η [-]	Druck [hPa]	Höhe [m]
1	1.000	99.810	14	33	0.763	76.535	1,967
2	0.996	99.430	41	34	0.743	74.445	2,169
3	0.992	99.050	68	35	0.719	71.975	2,415
4	0.988	98.670	96	36	0.691	69.220	2,698
5	0.984	98.290	124	37	0.661	65.800	3,064
6	0.980	97.910	152	38	0.619	61.192	3,585
7	0.976	97.530	181	39	0.564	56.110	4,199
8	0.972	97.150	209	40	0.512	51.360	4,818
9	0.968	96.770	238	41	0.464	46.990	5,430
10	0.964	96.390	267	42	0.420	42.905	6,044
11	0.960	95.962	299	43	0.378	39.057	6,668
12	0.955	95.487	336	44	0.339	35.495	7,291
13	0.950	95.012	372	45	0.303	32.170	7,923
14	0.945	94.537	409	46	0.269	29.082	8,566
15	0.940	94.015	450	47	0.238	26.280	9,210
16	0.934	93.445	495	48	0.210	23.762	9,854
17	0.928	92.874	540	49	0.185	21.482	10,507
18	0.922	92.257	589	50	0.162	19.440	11,159
19	0.915	91.592	643	51	0.142	17.587	11,816
20	0.908	90.927	697	52	0.123	15.877	12,488
21	0.901	90.215	755	53	0.106	14.357	13,149
22	0.893	89.455	818	54	0.091	12.980	13,813
23	0.885	88.647	885	55	0.077	11.745	14,469
24	0.876	87.792	957	56	0.065	10.605	15,140
25	0.867	86.890	1,033	57	0.053	9.560	15,819
26	0.857	85.940	1,114	58	0.043	8.657	16,468
27	0.847	84.942	1,201	59	0.034	7.850	17,109
28	0.836	83.850	1,296	60	0.026	7.090	17,778
29	0.824	82.662	1,401	61	0.018	6.425	18,421
39	0.811	81.380	1,516	62	0.012	5.855	19,031
31	0.797	79.955	1,646	63	0.006	5.285	19,704
32	0.781	78.340	1,796				

3.2.8 Anfangs- und Randbedingungen

Die meteorologischen Anfangs- und Randbedingungen sowie Meereisausdehnung werden mit ERA-Interim (Dee et al., 2011) Daten generiert. ERA-Interim wird auch während der Laufzeit der Simulation für die meteorologische Relaxation der Temperatur, horizontalen Windgeschwindigkeit, Feuchtigkeit und Oberflächenfelder verwendet, um die Korrektheit der Meteorologie für den gesamten modellierten Zeitraum von drei Monaten zu gewährleisten. Die Relaxation ist für den gesamten modellierten Zeitraum aktiv, jedoch inaktiv in der Grenzschicht. Die Zeitskala der Relaxation beträgt eine Stunde, welche in einer Studie als optimale Einstellung gefunden wurde (Mai et al., 2017).

Für die Chemie werden MOZART-4 Modellergebnisse (Emmons et al., 2010a) für die Anfangs- und Randbedingungen aller Nicht-Halogene verwendet. Das Anfangsmischungsverhältnis von HBr und Br₂ wird auf 0.3 pmol/mol in den ersten 200 m der Atmosphäre gesetzt. Das Mischungsverhältnis von CHBr₃ wird auf 3.5 ppt fixiert (Toyota et al., 2014). Ansonsten werden die Anfangskonzentrationen der Halogenspezies auf nahezu null (0.3×10^{-6} pmol/mol) gesetzt.

Für die Temperatur der Ozeanoberfläche wird der hochaufgelöste RTG_SST Datensatz (Thiébaux et al., 2003) benutzt. Um zwischen erstjährigem und mehrjährigem Meereis zu unterscheiden wird der OSI-403-c See-eistyp Datensatz (Aaboe et al., 2017) verwendet. Der Datensatz enthält keine Werte für Latituden von über 88°, da dort keine Satellitendaten aufgrund des fehlenden Sonnenlichts vorliegen. Im Rahmen dieser Arbeit werden diese fehlenden Daten mit erstjährigem Meereis aufgefüllt. In Abb. 3.7 ist die resultierende Verteilung der Meereistypen zu sehen. Dabei werden Gitterzellen mit gemischtem erst- und mehrjährigem Meereis als mehrjähriges Meereis behandelt. Die Meereis- und Ozeantemperaturdaten werden während der Laufzeit der Simulation aktualisiert.

EDGAR-HTAP (Janssens-Maenhout et al., 2012) und MEGAN (Guenther et al., 2006) Emissionen werden jeweils für anthropogene Emissionen und Bioemissionen genutzt.

3.2.9 Rückgewinnung der troposphärischen BrO VCDs aus den GOME-2 Beobachtungen

Die vertikalen Säulendichten (Vertical column density, kurz VCD) des troposphärischen Brommonoxids werden aus GOME-2 Observationen abgeleitet, siehe Sihler et al. (2012) für eine ausführliche Beschreibung. GOME-2 ist ein UV/sichtbares/Nahinfrarot Spektrometer mit moderater spektraler Auflösung, welches im MetOP-A Satellit (Callies et al., 2000; Munro et al., 2006, e.g.) installiert ist, der seit 2006 im Betrieb ist. MetOP-A befindet sich in einer sonnensynchronen Umlaufbahn mit einer Überflugszeit am Äquator von 9:30 lokaler Zeit. GOME-2 beobachtet zurückgestreutes und reflektiertes Sonnenlicht aus der nahezu-Nadir Richtung. Mit einer Schwadbreite von 1920 km wird jeden Tag beinahe die gesamte Erdoberfläche beobachtet. Dabei ist es wichtig anzumerken, dass Orte in den polaren Regionen täglich mehrfach überflogen werden. Die Auflösung beträgt dabei etwa 80 km × 40 km.

Im Folgenden werden die wichtigsten Schritte zur Gewinnung der troposphärischen

BrO VCDs kurz beschrieben. Mehr Details zur Datenanalyse können in dem Manuskript von Sihler et al. (2012) nachgelesen werden. Die atmosphärischen Absorptionslinien von BrO werden in der spektralen Reichweite von 330 - 360 nm analysiert, was sogenannte schräge Säulendichten (slant column density, kurz SCD) liefert, die dem Integral der BrO Konzentrationen entlang dem Lichtpfad entsprechen. Da diese BrO SCDs der gesamten atmosphärischen Säule einschließlich dem BrO in der Stratosphäre entsprechen, muss der stratosphärische Anteil der BrO SCDs bestimmt werden und anschließend von der gesamten BrO SCD abgezogen werden, damit die troposphärische BrO SCD gefunden werden kann. Daher werden gleichzeitig bestimmte stratosphärische SCDs von O_3 und NO_2 genutzt, aus welchen die stratosphärischen BrO SCDs abgeschätzt werden können. In diesem Schritt werden weder meteorologische noch chemische Modelldaten genutzt, abgesehen von der ECMWF potentiellen Wirbelstärke zur Filterung der möglichen Interferenzen aus dem stratosphärischen Polarwirbel. Im letzten Schritt der Analyse werden die gewonnenen troposphärischen BrO SCDs zu troposphärischen BrO VCDs umgewandelt. Dieser Konvertierungsschritt findet ausschließlich unter der Nutzung von gemessenen Größen statt, insbesondere die gleichzeitig gemessenen O_4 SCD bei 360 nm und dem Reflektionsgrad bei 372 nm. Danach werden die gewonnenen BrO VCDs gefiltert und nur Observations über dem gewählten Empfindlichkeitsschwellenwert von 0.5 werden benutzt.

3.2.10 Übersicht über die durchgeführten Simulationen

Die im Rahmen dieser Studie vernommenen Simulationen sind in Tab. 3.5 aufgeführt. Halogenchemie ist für Simulation 1 ausgeschaltet und dient als Kontrollsimulation, um den Einfluss der Halogenchemie in den anderen Simulationen zu sehen. Simulation 2 ist der Basisfall dieser Studie mit $\beta = 1.0$. Für Simulation 3 ist β von 1.0 auf 1.5 erhöht, womit der Einfluss der Stärke der Emissionen auf die Simulationsergebnisse untersucht wird. Zudem könnte eine Verstärkung der Emissionen zu mit den Observations konsistenteren Ergebnissen führen. Die erhöhte direkte Bromoxidation durch Ozon für einen Sonnenzenitwinkel unter 85° ist in Simulation 4 deaktiviert ($\gamma = 0.1$ auch tagsüber), sodass die Bromexplosion effektiv zum einzigen Bromfreisetzungsmechanismus wird. Hiermit soll untersucht werden, wie wichtig die Bromoxidation durch Ozon für eine korrekte Vorhersage der Messergebnisse ist. β ist für Simulation 4 auf 2.0 erhöht, da, aufgrund der Ergebnisse einer früheren Simulation, eine Unterschätzung der Bromkon-

Tabelle 3.5: Parametereinstellungen in den Simulationen.

Nummer	β	Relaxation	Zeitraum	Halogenchemie
1	0.0	An	1. Feb. 2009 – 1. Mai 2009	aus
2	1.0	An	1. Feb. 2009 – 1. Mai 2009	an
3	1.5	An	1. Feb. 2009 – 1. Mai 2009	an
4	2.0	An	1. Feb. 2009 – 1. Mai 2009	an, $\gamma = \text{const} = 0.001$
5	1.5	An	16. März 2009 – 1. Mai 2009	an
6	1.5	Aus	1. Feb. 2009 – 1. Mai 2009	an

zentrationen zu erwarten ist und die Erhöhung von β dies womöglich ausgleichen kann. Simulation 5 hat die selben Einstellungen wie Simulation 3, wird jedoch erst Mitte März mit Anfangsbedingungen aus den ERA-Interim und MOZART-4 Daten gestartet. Mit Simulation 5 soll geklärt werden, wie stark sich die Fehler in der Chemiemodellierung über die Simulationsdauer aufbauen. Meteorologische Relaxation ist für Simulation 6 inaktiv, ansonsten ist sie identisch zu Simulation 3.

Kapitel 4

Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse dieser Doktorarbeit werden in diesem Kapitel vorgestellt und diskutiert. Zuerst werden die mit dem 1D-Modell KINAL-T durchgeführten Simulationen besprochen, anschließend die Ergebnisse des 3D-Modells WRF-CHEM.

4.1 1D-Modell

In diesem Abschnitt werden die möglichen Mechanismen der Oszillationen der ODEs sowie deren Abbruchbedingungen untersucht. Zuerst wird besprochen, wie Oszillationen im vorliegenden Modell entstehen und enden können. Dabei wird die Oszillationsperiode definiert. Anschließend wird ein System untersucht, in dem Aerosole die einzige Quelle der Bromspezies sind. Weiterhin werden die Modellergebnisse mit einer früheren Studie (Evans et al., 2003) verglichen. Letztendlich werden mehrere Parameterstudien der in Tab. 3.1 gezeigten Parameter durchgeführt und deren Einfluss auf die Oszillationsperiode diskutiert.

4.1.1 Die Oszillationen der ODEs

Die Oszillationsperiode eines ODE wird definiert als der durchschnittliche Zeitunterschied zwischen zwei benachbarten Ozonmaxima. Ein Ozonmaximum wird nur als solches gewertet, falls der Unterschied im Ozonmischungsverhältnis zum vorherigen Ozonminimum mindestens 2 nmol/mol ist, was als Schwellenwert zur Unterscheidung zwischen Oszillationen und Rauschen dient. Abbildung 4.1a zeigt die Oszillation der ODEs für die Standardeinstellungen, wobei $M = 16, 32, 48,$ und 64 Gitterzellen verwendet werden. Die Unterschiede in der Oszillationsperiode zwischen den vier Einstellungen sind mit weniger als 1% minimal, daher sind 16 Gitterzellen bereits ausreichend um die wichtigsten Strukturen der ODEs und ihren Oszillationen zu modellieren.

Oszillationen der ODEs im 1D-Modell lassen sich folgendermaßen erklären: Nachdem ein ODE stattgefunden hat, ist nicht mehr genug Ozon vorhanden um BrO durch Reaktion (R2.1) ausreichend zu produzieren, sodass atomares Brom stattdessen zu HBr reagiert, was sich wiederum an den Oberflächen der Aerosole oder dem Schnee/Eis absetzt und zu Bromid konvertiert wird, siehe Reaktion (R2.27). Das chemisch träge Bromid muss nun an einer weiteren Bromexplosion (Reaktion (R2.11)) teilnehmen, um wieder reaktiv zu werden, welche jedoch nur in der Gegenwart von Ozon stattfinden kann. Durch das Fehlen von reaktivem Brom kann sich das Ozonmischungsverhältnis

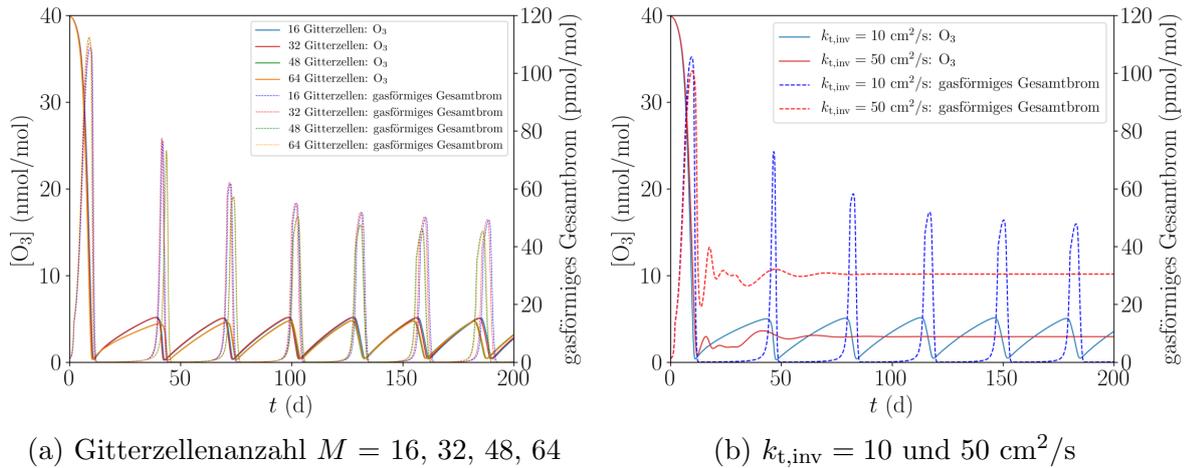


Abbildung 4.1: Zeitliche Änderung des Mischungsverhältnisses von Ozon und Gesamtbrom für verschiedene Gitterzellenzahlen (a) und $k_{t,inv}$ (b) (Herrmann et al., 2019).

in der Grenzschicht durch die Photolyse von NO_2 oder durch Diffusion aus der freien Troposphäre durch die Inversionsschicht erhöhen. Sobald das Ozonmischungsverhältnis ausreichend groß ist, wird α (Reaktion (R2.12)) größer als eins, sodass sich wieder reaktives Brom in einer Bromexplosion bilden kann. Die Mischungsverhältnisse von Ozon und reaktivem Brom erhöhen sich nun gleichzeitig, wobei die Bildung von Brom exponentiell ansteigt. Sobald das Mischungsverhältnis von BrO ungefähr 10 pmol/mol erreicht hat, wird die Ozonerstörung durch das Brom stärker als die Ozonerneuerung. Dann findet ein erneutes ODE statt und der Zyklus wiederholt sich.

Eine weitere Senke des Broms ist die Diffusion aus der Grenzschicht durch die Inversionsschicht in die freie Troposphäre. Brom in der freien Troposphäre kann dann die Simulationsdomäne durch die obere Randbedingung, welche das Mischungsverhältnis von Brom auf null setzt, verlassen.

Wie in Abb. 4.1 gezeigt ist, finden Oszillationen nicht bei allen Werten der Parameter statt. Nach einer Erhöhung von $k_{t,inv} = 10 \text{ cm}^2/\text{s}$ auf $k_{t,inv} = 50 \text{ cm}^2/\text{s}$ findet nach dem ersten ODE nur eine Oszillation statt. Danach erreicht das reaktive Brom und das Ozon ein chemisches Gleichgewicht, wodurch keine weitere Oszillation gefunden wird, also brechen die Oszillationen ab. Im Weiteren wird auf die möglichen Gründen für einen Abbruch der Oszillationen eingegangen.

Um den Einfluss von NO_y auf die Ozonerneuerungsrate von der Stärke der turbulenten Diffusionskoeffizienten zu trennen, wird die Anfangskonzentration von NO_y für Abb. 4.2 auf null gesetzt. Dort wird gezeigt, was eine Erhöhung von $k_{t,inv} = 10 \text{ cm}^2/\text{s}$ auf $k_{t,inv} = 20 \text{ cm}^2/\text{s}$ bewirkt. In der Abbruchsphase eines ODE, daher sobald $\alpha \leq 1$ ist, muss das verbleibende Brom das restliche Ozon zerstören, damit das ODE vollständig abbrechen kann. Falls jedoch die Ozonerneuerungsgeschwindigkeit während eines ODE ausreichend groß wird, ist nicht genug Brom vorhanden um das Ozon vollständig zu zerstören, wie in Abb. 4.2 ersichtlich ist. Bromkonzentrationen fallen ab bis sich das Ozon erneuert hat, das erneuerte Ozon reaktiviert einen Teil des inaktiven Broms, welches wiederum Ozon zerstört bis Ozon- und Bromkonzentrationen ein Gleichgewicht

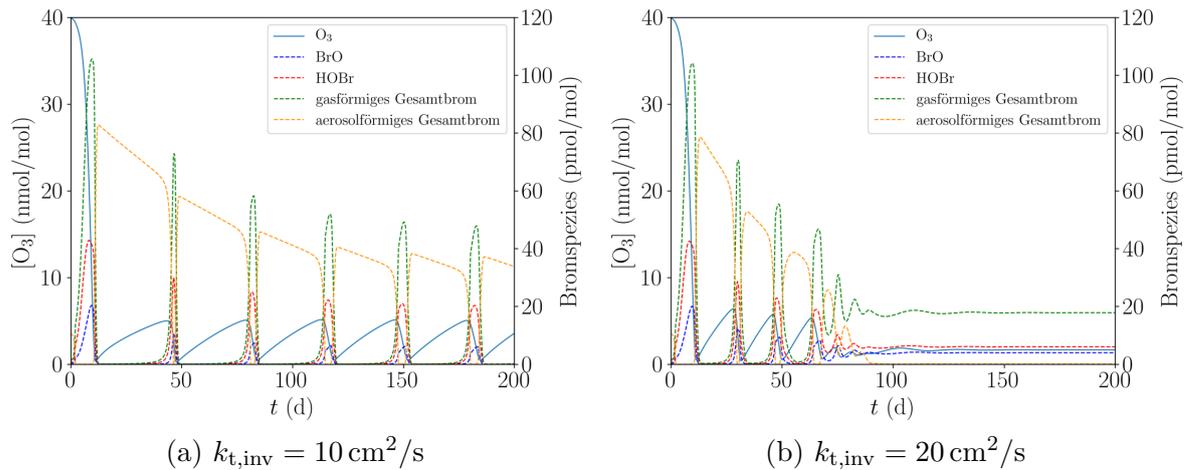


Abbildung 4.2: Oszillation und Abbruch von ODEs für zwei Werte von $k_{t,inv}$ (Herrmann et al., 2019).

eingehen, was zum Abbruch der Oszillationen nach wenigen Perioden führt.

Der Abbruch der Oszillationen kann direkt nach dem ersten ODE geschehen, siehe Abb. 4.1b, oder erst nach ein paar gedämpften Oszillationen, siehe Abb. 4.2b. Typischerweise wird in dem anfänglichen ODE die größte Menge an Brom aktiviert, da das anfängliche Ozonmischungsverhältnis von 40 nmol/mol größer ist als die ungefähren 10 nmol/mol der darauffolgenden Ozonmaxima. Zudem reduziert sich auch in den meisten Fällen die Gesamtmenge an Brom in der Grenzschicht nach dem ersten ODE, da dieses durch die Deposition von HBr und in geringerem Maße durch die Diffusion in die freie Troposphäre abgebaut werden kann. Die niedrigere Gesamtmenge an Brom in den weiteren Oszillationen kann dazu führen, dass das übrig gebliebene Ozon in der Abbruchsphase des ODE nicht vollständig zerstört wird, was zu einem Abbruch erst nach späteren Oszillationen anstatt nach dem anfänglichen ODE führen kann.

Die Reduktion der Gesamtmenge des Broms in aufeinanderfolgenden Oszillationen kann durch eine erhöhte Ozonerneuerungsrate oder erhöhte Effizienz der Bromfreisetzung abgeschwächt werden. Bei ausreichend hoher Bromfreisetzungsrates und/oder Ozonerneuerungsrate kann sich die Gesamtkonzentration des Broms sogar mit jeder weiteren Oszillation erhöhen, was in Abb. 4.3 gezeigt ist. Durch das erhöhte Mischungsverhältnis der Stickoxide ($[\text{NO}_y] = 150 \text{ pmol/mol}$) ist die Ozonproduktion im Vergleich zum Standardfall erhöht, wodurch die Oszillationsperiode und damit auch der Bromverlust zwischen zwei aufeinanderfolgenden Bromexplosionen verringert wird.

Ein Abbruch der Oszillationen geschieht nicht zwingend in den modellierten 200 Tagen. In vielen Fällen nimmt die Oszillationsperiode einen konstanten Wert nach den ersten Oszillationen an, welche noch vom anfänglichen Ozonmischungsverhältnis von 40 nmol/mol beeinflusst sind. Da in der Modellannahme kaum Brom im Aerosol gespeichert ist, passiert die Bromexplosion des ersten ODE auf der Schnee/Eisoberfläche. Nach dem Ende eines ODE wird ein Großteil des Broms als Bromid im Aerosol gespeichert. Da die Aerosole typischerweise eine größere Reaktionsfläche als die Schnee/Eisoberfläche bieten, findet die Bromexplosion einer Oszillation hauptsächlich am nun bromreichen

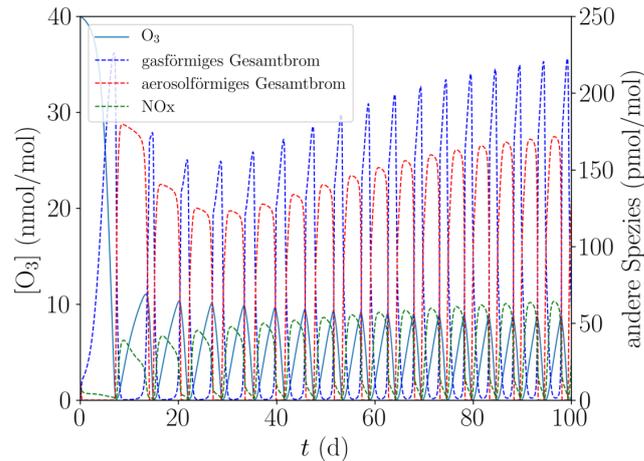


Abbildung 4.3: Zeitlicher Verlauf von O_3 , NO_x und dem gesamten Brom Mischungsverhältnis für den Standardfall mit $[NO_y] = 150$ pmol/mol (Herrmann et al., 2019).

Aerosol statt. Nach ein paar Oszillationen kommt es zum Gleichgewicht zwischen dem in jeder Oszillation durch Diffusion oder Deposition verlorenem Brom und dem durch Emissionen aus dem Schnee/Eis erzeugtem Brom. Dies führt zu einer konstanten Oszillationsperiode.

Es wird eine Ozonerneuerungsrate von mehr als einem nmol/mol pro Tag benötigt, damit die Oszillationen schnell ablaufen. Andererseits darf wie oben beschrieben die Ozonerneuerungsrate während der Endphase eines ODE nicht zu groß werden, da sonst die Oszillationen abbrechen, wie in Abb. 4.1b und 4.2 für zu große Werte von $k_{t,inv}$ zu sehen ist.

In Abschnitt 4.1.4 werden die Auswirkungen einer erhöhten Stärke der Inversionsschicht sowie einer erhöhten Stickoxidkonzentration untersucht. Im nächsten Abschnitt wird jedoch zuerst auf eine andere Möglichkeit ODEs zu initialisieren eingegangen.

4.1.2 Initialisierung mit Aerosolen

Bisher wurden ODEs durch den Anfangswert von 0.3 pmol/mol Br_x in der Grenzschicht gestartet, siehe Tab. 3.2. In diesem Abschnitt hingegen wird eine Initialisierung durch bromhaltige Aerosole untersucht. Folgende fünf Annahmen sind anders als im Standardfall:

- Die Konzentration von Br^- ist auf 0.8 mol/l gesetzt, was einem Mischungsverhältnis von 160 pmol/mol in der Gasphase entspricht. Im Standardfall hingegen war die Konzentration 0.05 mol/l, was 10 pmol/mol in der Gasphase entspricht.
- Der turbulente Diffusionskoeffizient in der Inversionsschicht ist auf null gesetzt.
- Die Anfangskonzentration aller gasförmigen Bromspezies ist null.
- Alle Depositionen und Emissionen am Schnee/Eis sind deaktiviert.
- $[NO_y]$ ist von 50 auf 100 pmol/mol erhöht.

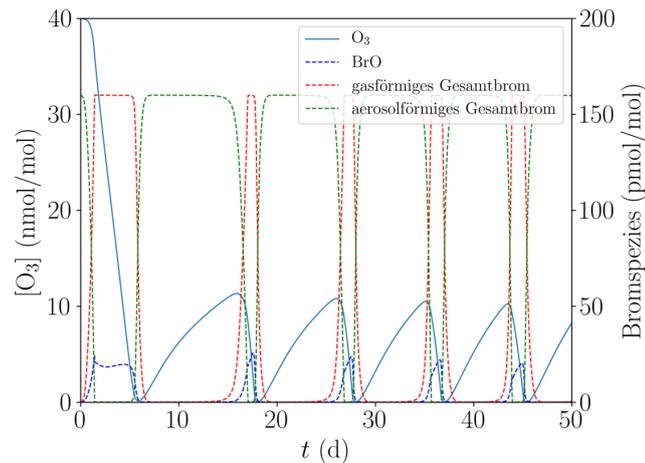


Abbildung 4.4: Simulationsergebnisse bei Vernachlässigung der Emissionen aus der Schnee/Eisoberfläche mit einer abgeschlossenen Grenzschicht (Herrmann et al., 2019).

Die hohe Konzentration von Br^- könnte aus aufgewirbeltem, salzhaltigen Schnee stammen. Die Hauptquelle des ersten, reaktiven Broms ist die Bromidoxidation durch Ozon am Aerosol, siehe Reaktion (R2.26). Die Änderungen in den Annahmen führen dazu, dass in dieser Modellkonfiguration das Gesamtbrom der Grenzschicht in Gas- und Aerosolphase eine Erhaltungsgröße ist. Die Grenzschicht ist zudem ein geschlossenes System mit diesen Annahmen.

Die Resultate sind in Abb. 4.4 gezeigt. Nach einer Stunde sind bereits 0.1 pmol/mol Brom reaktiviert. Ab diesem Mischungsverhältnis wird die Bromexplosion am Aerosol der dominante Emissionsmechanismus des Broms. Auch ohne die anfängliche Aktivierung von Brom durch Ozon (Reaktion (R2.26)) gibt es im Modell Möglichkeiten zur Initialisierung: N_2O_5 kann BrNO_2 aus dem Aerosol freisetzen, was photolytisch zu atomarem Brom konvertiert wird.

Zudem kann reaktives Chlor Brom aktivieren, wenn auch deutlich langsamer, mittels zur Bromexplosion ähnliche Reaktionen. Mit einem Anfangswert von 0.3 pmol/mol reaktivem Chlor dauert es einige Tage, bis 0.1 pmol/mol Brom aktiviert ist. Dabei wird in den ersten Minuten Brom durch eine heterogene Reaktion von HOCl freigesetzt, siehe Reaktion (R2.39). Anschließend ist die Bromexplosion am Aerosol bereits der dominante Emissionsmechanismus, bei niedrigen Konzentrationen von ungefähr 10^{-4} pmol/mol Br_x .

Die Initialisierung der ODEs durch eine Freisetzung des Broms am Aerosol ist deutlich schneller als die Emission des Broms aus der Schnee/Eisoberfläche, da die Multiphasenreaktionen am Aerosol weniger stark diffusionslimitiert sind und Aerosole eine sehr große Reaktionsoberfläche bieten können. Aus diesem Grund dauert es in dieser Simulation nur einige Stunden, bis das erste ODE stattfindet, während die bisherigen Simulationen das erste ODE erst nach etwa 10 Tagen vorhergesagt haben.

Hierbei ist besonders interessant, dass Oszillationen ohne jegliche externen Quellen und Senken stattfinden können, insbesondere ohne die Depositionen und heterogenen Reaktionen an der Schnee/Eisoberfläche. Die Dichte von jedem chemischen Element in Gas und Aerosolphase ist eine Erhaltungsgröße in dieser Simulation, mit der Ausnahme

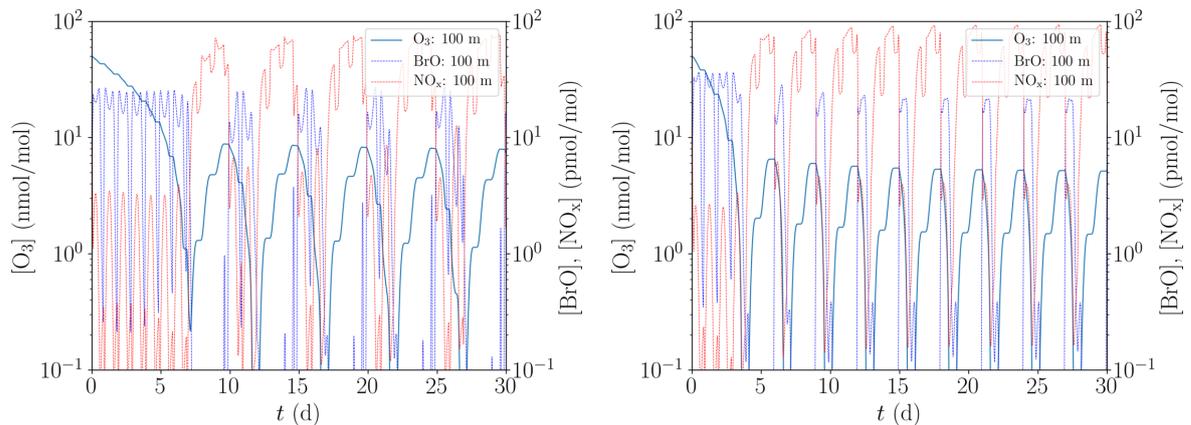
von Wasserstoff aufgrund des fixierten pH-Wertes der Aerosole. Das zweite Gesetz der Thermodynamik erlaubt jedoch in geschlossenen Systemen ausschließlich Oszillationen von Zwischenprodukten der Reaktionen. CO_2 ist ein Beispiel für eine Spezies, die kein Zwischenprodukt ist. CO_2 stellt eine permanente Senke der organischen Spezies in dieser Simulation dar. Es ist daher zu erwarten, dass die Oszillationen abbrechen, nachdem eine ausreichende Menge der reaktiven organischen Spezies zu nicht-reaktiven Spezies wie CO_2 konvertiert wurden.

4.1.3 Vergleich mit einer anderen Studie

In der Studie von Evans et al. (2003) wurde ein oszillierendes ODE gefunden, was zur Validierung des vorliegenden Modells genutzt wird. Ähnlich zur Simulation aus dem vorherigen Abschnitt sind im System von Evans et al. (2003) Aerosole die einzige Quelle und Senke für reaktives Brom.

In Abb. 4.5 ist ein Vergleich der Resultate dieser Arbeit und den Ergebnissen von Evans et al. (2003) gezeigt, wobei in Abb. 4.5a die Emissionen und das anfängliche Bromidmischungsverhältnis Evans et al. (2003) folgend gewählt sind, während in Abb. 4.5b die Emissionen um 35% und das Bromidmischungsverhältnis auf 60 pmol/mol erhöht ist. Die Unterschiede dieser Studie zum Standardfall sind im Folgenden beschrieben:

- Die Transferkonstanten vom Gas zum Aerosol in der Arbeit von Evans et al. (2003) sind um einen Faktor von ungefähr 20 größer als in der vorliegenden Arbeit. Evans et al. (2003) verwenden die Parametrisierung der Transferrate aus Michalowski et al. (2000). In der Studie von Michalowski et al. (2000) ist der Diffusionslimitterm k_{Diff} (Gl. (3.8)) vernachlässigt, welcher zusammen mit dem Kollisionsterm k_{koll} (Gl. (3.10)) im vorliegenden Modell zur Berechnung der Transferrate k_t (Gl. (3.7)) verwendet wird. Zusätzlich sind auch die zur Berechnung von k_{koll} benötigten Parameter und der Volumenanteil des Aerosol anders gewählt. Am Beispiel der Spezies HOBr ist für den Standardfall dieser Studie $k_{\text{koll}} = 8.9 \times 10^{-4}$ 1/s und $k_t = 1.2 \times 10^{-4}$ 1/s. Unter Verwendung der Werte aus Evans et al. (2003) und mit der Abschätzung des Aerosolradius über Gl. (3.9) wird ein Aerosolradius von $r = 0.3$ μm gefunden, woraus sich $k_{\text{koll}} = 2.0 \times 10^{-3}$ 1/s und $k_t = 5.0 \times 10^{-4}$ 1/s ergibt. Diese Unterschiede resultieren aus der Vernachlässigung des Diffusionslimits, einem höheren Akkommodationskoeffizient ($\alpha = 0.8$ anstatt von $\alpha = 0.5$) sowie eine erhöhte Oberflächenkonzentration des Aerosols ($A = 4.4 \times 10^{-7}$ cm^2/cm^3 anstatt von $A = 3 \times 10^{-7}$ cm^2/cm^3).
- NO_x und HCHO werden der Beschreibung von Evans et al. (2003) folgend emittiert. Die Emissionsrate ist proportional zur Photolyserate von NO_2 mit einer durchschnittlichen Emissionsrate von 1.2×10^9 molec./(cm^2 s) für NO_x und 3.6×10^8 molec./(cm^2 s) für HCHO.
- Transfer von HNO_3 zum Aerosol ist aktiviert und stellt eine Senke von gasförmigen NO_y dar.
- Sämtliche heterogene Reaktionen und Depositionen auf der Schnee/Eisoberfläche



(a) NO_x Emissionen und anfängliches Bromidmischungsverhältnis nach Evans et al. (2003) (b) Erhöhte NO_x Emissionen und anfängliches Bromidmischungsverhältnis

Abbildung 4.5: Simulation der Oszillationen der ODEs für die Annahmen von Evans et al. (2003) (Herrmann et al., 2019).

werden vernachlässigt, mit Ausnahme der Depositionen von PAN und H_2O_2 mit den jeweiligen Depositionsgeschwindigkeiten von $v_d = 0.004$ cm/s und 0.09 cm/s.

- Der SZA variiert täglich im Interval von 65° to 97° mit einem Cosinusprofil, was dem Tagesverlauf am 15. April 2003 auf einer Latitude von 73.4° entspricht.
- Anfangskonzentrationen und Parameter sind auf die von Evans et al. (2003) beschriebenen Werte gesetzt. Insbesondere ist das anfängliche Mischungsverhältnis von Bromid 43 pmol/mol. Das Mischungsverhältnis von Acetaldehyd CH_3CHO wird jedoch nicht konstant gehalten, anstatt wie von Evans et al. (2003) auf 18 pmol/mol fixiert zu sein.
- Reaktionen der Spezies BrNO_2 werden ausgeschaltet, da die Spezies BrNO_2 nicht Teil des Reaktionsmechanismus von Evans et al. (2003) ist.

In Abb. 4.5 sind die Resultate präsentiert. Für das anfängliche Bromidmischungsverhältnis von 43 pmol/mol beträgt die Oszillationsperiode etwa fünf Tage. Das Modell KINAL-T berechnet höhere Mischungsverhältnisse von HBr und HOBr im Vergleich zum Modell von Evans et al. (2003), was zu niedrigeren BrO Mischungsverhältnissen bei gleichem Gesamtbrom führt und damit auch ODEs verlangsamt: Ozon ist ungefähr ein Tag nach dem Start des ersten ODE vollständig zerstört, was etwa doppelt so lang ist als von Evans et al. (2003) berechnet. Zudem erneuert sich Ozon zu einem maximalen Mischungsverhältnis von 8.5 nmol/mol, während Evans et al. (2003) nur etwa 4.5 nmol/mol finden. Dies bedeutet vermutlich, dass in KINAL-T die Bromexplosion langsamer ist oder weniger reaktives Brom nach einem ODE übrig bleibt. In der vorliegenden Simulation fällt am Ende eines ODE das Mischungsverhältnis des reaktiven Broms auf etwa 10^{-4} pmol/mol ab. Die Bromexplosion erhöht das Mischungsverhältnis in der vorliegenden Simulation um etwa eine Größenordnung pro Tag. Der Unterschied in der Oszillationsperiode könnte also bei gleicher Geschwindigkeit der Bromexplosion

dadurch erklärt werden, dass das Mischungsverhältnis des reaktiven Broms in der Studie von Evans et al. (2003) nach einem ODE auf etwa 10^{-2} pmol/mol abfällt.

Die Vernachlässigung der Spezies BrNO_2 ist bei den von Evans et al. (2003) gewählten Parametern notwendig, damit das System oszilliert, da BrNO_2 als eine Senke für reaktives Brom und NO_x wirkt. Unter Berücksichtigung der Spezies BrNO_2 findet das vorliegende Modell einen Abbruch der Oszillationen durch zu hohe NO_y Konzentrationen, siehe Abb. 4.7d.

Die erhöhten Transferkonstanten der Studie von Evans et al. (2003) spielen ebenfalls eine wichtige Rolle, welche mit einem typischen Wert von 10^{-3} 1/s etwa eine Größenordnung größer sind als im Standardfall der vorliegenden Studie. Die erhöhten Koeffizienten erlauben ein schnelles Recycling der Spezies HOBr , HBr , und BrONO_2 . Bei kleineren Transferkonstanten ist die Bromerneuerung nach einem ODE verlangsamt und ein erhöhtes Bromid Mischungsverhältnis (mehr als 100 pmol/mol) ist nötig um BrO Mischungsverhältnisse jenseits von 20 pmol/mol zu finden. Mit dem anfänglichen Bromidmischungsverhältnis von 43 pmol/mol und den langsameren Transferkonstanten des Standardfalls finden ODEs auf einer Zeitskala von Wochen statt.

Wie oben besprochen, ignorieren Michalowski et al. (2000) und Evans et al. (2003) das Diffusionslimit. Staebler et al. (1994) messen $r = 0.1 \mu\text{m}$ als das Maximum in der Größenverteilung des Aerosol in Alert, weshalb Evans et al. (2003) ein vernachlässigbares Diffusionslimit annahm. Jedoch ist selbst für den Radius von $r = 0.1 \mu\text{m}$ die Transferrate von HOBr bei Beachtung des Diffusionslimit um einen Faktor zwei reduziert, weshalb das Diffusionslimit in dieser Studie als relevant angesehen wird. Zudem ist der Aerosoltransfer proportional zu der Oberflächenkonzentration des Aerosol bzw. zu dem Quadrat des Aerosolradius. Daher ist es sinnvoller, das Maximum der Verteilung der Oberflächenkonzentration anstelle des Maximums der Größenverteilung für die Abschätzung zu verwenden. Dadurch würde sich der relevante Aerosolradius von $r = 0.1 \mu\text{m}$ zu einem größeren Wert verschieben.

Um die dreitägige Oszillationsperiode von Evans et al. (2003) zu reproduzieren, wird eine zweite Simulation mit einem auf 60 pmol/mol erhöhtem anfänglichen Mischungsverhältnis von Bromid und um 35% erhöhte NO_x Emissionen durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abb. 4.5b gezeigt. Durch das erhöhte anfängliche Bromid Mischungsverhältnis verringert sich die Dauer der ODEs von einem Tag auf weniger als einen halben Tag, was die Oszillationsperiode ebenfalls um etwa einen halben Tag verkürzt. Es hat wiederum kaum einen Effekt auf die Geschwindigkeit der Bromexplosion, da diese vom geringen Mischungsverhältnis des reaktiven Brom nach dem Ende eines ODE dominiert wird (etwa 10^{-4} pmol/mol), also von der Gasphasenchemie und dem Transfer vom Gas zum Aerosol, und nicht von der Konzentration des im Aerosol gespeicherten Bromid, was nur die Reaktionsgeschwindigkeiten in der Flüssigphase beeinflusst. Die erhöhte NO_x Emission wirkt auf die Ozon- und die Bromerneuerungsrate. Letztere wird zum einen von der erhöhten Ozonerneuerungsrate und zum anderen von den heterogenen Reaktionen von BrONO_2 verstärkt, die den Bromexplosionsmechanismus unterstützen. Es wird mehr BrO zu BrONO_2 konvertiert, was Bromid durch die hohen Transferkonstanten schnell freisetzt. ODEs starten deshalb bereits bei einem Ozonmischungsverhältnis von 6 nmol/mol, anstatt erst bei 8.5 nmol/mol für die bisherige

Emissionsrate von NO_x . Diese Effekte verkürzen zusammen die Oszillationsperiode um eineinhalb Tage, was sich mit der von Evans et al. (2003) gefundenen Oszillationsperiode deckt.

Die restlichen Unterschiede zwischen den Ergebnissen von Evans et al. (2003) und den Resultaten dieser Arbeit sind vermutlich auf Unterschiede im Reaktionsmechanismus zurückzuführen. Das Wissen über die Reaktionskonstanten hat sich in der letzten Dekade dank der Studie von Atkinson et al. (2007) verbessert. Zudem hat Evans et al. (2003) ein Boxmodell verwendet, während KINAL-T ein eindimensionales Modell mit einer komplexeren Modellierung des Aerosol und der heterogenen Reaktionen ist.

4.1.4 Parameterstudie

In diesem Abschnitt wird der Einfluss verschiedener Parameter auf die Oszillationen der ODEs untersucht: Die Stärke der Inversionsschicht, die Stärke der turbulenten Diffusionskoeffizienten in der freien Troposphäre, das Mischungsverhältnis von NO_y , der Volumenanteil des Aerosol sowie der Sonnenzenitwinkel, siehe Tab. 3.1. Zusammen mit $[\text{NO}_y]$ werden zudem die Temperaturen $T = 258\text{K}$ (Standardfall) und $T = 238\text{K}$ sowie der Einfluss der Chlorchemie untersucht. Im Folgenden werden drei Eigenschaften der Oszillationen der ODEs betrachtet: Die durchschnittliche Oszillationsperiode, also wie vorher beschrieben der Zeitunterschied zweier Ozonmaxima, die Anzahl der Oszillationen und der durchschnittliche Maximalwert des Ozonmischungsverhältnis, wobei diese drei Charakteristiken immer über einen Zeitraum von 200 Tagen ausgewertet werden.

Stärke der Inversionsschicht

Transport von ozonreicher Luft aus der freien Troposphäre in die Grenzschicht ist einer der beiden Mechanismen zur Ozonerneuerung in KINAL-T. Aufgrund der im Rahmen dieser Studie fixierten Dicke der Inversionsschicht ist $k_{t,\text{inv}}$ der wichtigste Parameter, um die Stärke dieser Ozonerneuerung zu regulieren. Dabei ist jedoch auch k_f , die Stärke der turbulenten Diffusion in der freien Troposphäre, ein relevanter Parameter.

Die Konzentration von NO_y wird in diesem Abschnitt auf null gesetzt, um den Einfluss der photochemischen Ozonerneuerung auf die Ergebnisse zu entfernen. In Abb. 4.6a-4.6c wird der Einfluss von $k_{t,\text{inv}}$ und k_f auf die Oszillationscharakteristika gezeigt. Abbildung 4.6d hingegen zeigt für den Standardfall die zeitliche Änderung der Mischungsverhältnisse von O_3 und Br in zwei Höhen, 100 m und 225 m.

Die kleinste Oszillationsperiode von etwa 20 Tagen wurde für $k_f = 10^5 \text{ cm}^2/\text{s}$ und $k_{t,\text{inv}} \approx 40 \text{ cm}^2/\text{s}$ gefunden. Es wird in den 200 modellierten Tagen für turbulente Diffusionskoeffizienten in der Inversionsschicht unter $k_{t,\text{inv}} \approx 6 \text{ cm}^2/\text{s}$ keinerlei Oszillationen gefunden, da die Ozonerneuerungsrate zu gering ist. Die Oszillationsperiode erhöht sich nicht linear mit $k_{t,\text{inv}}$ da das Ozonmischungsverhältnis in der Inversionsschicht durch die Änderung von $k_{t,\text{inv}}$ variiert. Drei Prozesse sind hierfür verantwortlich:

- Durch die Diffusion von Ozon in die Grenzschicht verliert die Inversionsschicht Ozon.

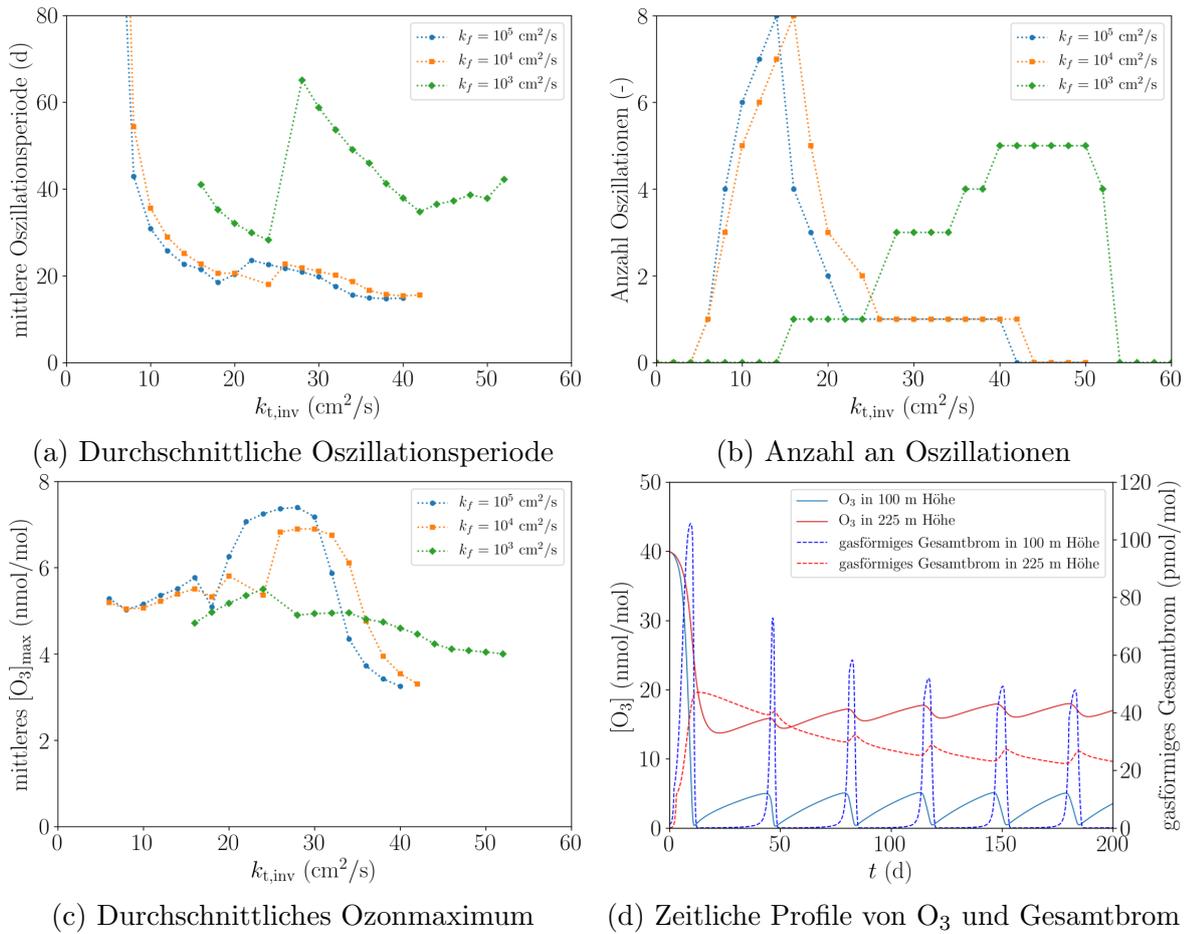


Abbildung 4.6: Abhängigkeit der Oszillationscharakteristika von $k_{t,inv}$ und k_f , Abb. 4.6a–4.6c, und zeitliche Änderung der Mischungsverhältnisse von O₃ und Br für $z = 100$ m und $z = 225$ m im Standardfall, Abb. 4.6d (Herrmann et al., 2019).

- Das Ozonmischungsverhältnis in der Inversionsschicht wird durch Diffusion von Ozon aus der freien Troposphäre erhöht.
- Reaktives Brom mischt sich aus der Grenzschicht in die Inversionsschicht und zerstört dort Ozon, was zu einem partiellen ODE führt.

Da ständig Ozon aus der freien Troposphäre in die Inversionsschicht transportiert wird, kann reaktives Brom lange in der Inversionsschicht überleben. Die Simulationen zeigen, dass die drei Prozesse gemeinsam das Ozonmischungsverhältnis in der Inversionsschicht bei höherem $k_{t,inv}$ erhöhen, bis zu einem Maximalwert von 20 nmol/mol (die Hälfte des Wertes am Rand der Simulationsdomäne) für $k_{t,inv} > 20$ cm²/s. Dies ist der Grund für den schnellen Anstieg der Anzahl der Oszillationen mit $k_{t,inv}$.

Für $k_{t,inv} < 14$ cm²/s wird die Oszillationsperiode rasch kürzer, für größere Werte hingegen terminieren die Oszillationen in den 200 Tagen. Abbildung 4.6d zeigt den zeitlichen Verlauf von O₃ und Br im ersten Regime für $k_{t,inv} = 10$ cm²/s. Nach dem ersten ODE wird die Ozonerneuerung durch Diffusion kaum durch das Stattfinden eines

ODE beeinflusst, da ein ODE das Ozonmischungsverhältnis in der Inversionsschicht nur geringfügig ändert. Dadurch ist die Ozonerneuerungsrate, bei der kein Abbruch der Oszillationen stattfindet, stark limitiert.

Mit dem Standardwert von $k_f = 10^5 \text{ cm}^2/\text{s}$ ist die freie Troposphäre fast perfekt durchmischt, daher ändern größere Werte von k_f kaum etwas an den Simulationsergebnissen. Die Annahme eines großen Wertes von k_f ist aus folgendem Grund gerechtfertigt: Da horizontale Diffusion und Transport vernachlässigt werden, wird in der Grenzschicht eine isolierte Luftmasse angenommen. Die freie Troposphäre hat jedoch deutlich andere Windgeschwindigkeiten und Windrichtungen, sodass die freie Troposphäre keine isolierte Luftmasse ist, weshalb der Luftaustausch mit frischer Luft dort schnell ablaufen sollte. Der hohe Wert der Diffusion in der freien Troposphäre erzielt genau dies durch den schnellen Luftaustausch mit dem oberen Rand der Simulationsdomäne.

Der Einfluss von kleineren Werten $k_f = 10^3 \text{ cm}^2/\text{s}$ und $k_f = 10^4 \text{ cm}^2/\text{s}$ ist in den Abb. 4.6a-4.6c gezeigt. $k_f = 10^4 \text{ cm}^2/\text{s}$ entspricht noch immer fast perfekter Durchmischung der freien Troposphäre, was an den geringfügigen Unterschieden in den Charakteristiken von $k_f = 10^4 \text{ cm}^2/\text{s}$ und $k_f = 10^5 \text{ cm}^2/\text{s}$ ersichtlich ist. Die Verringerung von k_f auf $10^3 \text{ cm}^2/\text{s}$ führt jedoch zu deutlichen Unterschieden, da der Austausch des oberen Rands der Inversionsschicht mit dem oberen Rand der Simulationsdomäne nun auf einer Zeitskala von Wochen stattfindet, was sich mithilfe der Berechnung der Diffusionszeitskala abschätzen lässt. Zum einen wird dadurch Brom langsamer durch den Transport zum oberen Rand aus der Simulationsdomäne entfernt, zum anderen reduziert sich das Ozonmischungsverhältnis in einer Höhe von 500 m auf 15 nmol/mol für $k_{t,\text{inv}} < 25 \text{ cm}^2/\text{s}$. Das Ozonmischungsverhältnis in dieser Höhe sinkt weiter mit erhöhtem $k_{t,\text{inv}}$, bis zu einem Wert von etwa 12 nmol/mol für $k_{t,\text{inv}} > 50 \text{ cm}^2/\text{s}$. Das Ozonmischungsverhältnis in der Inversionsschicht erreicht Werte von unter 10 nmol/mol, wodurch die Ozonerneuerungsrate in der Grenzschicht stark reduziert ist. Dies führt zudem zu kleineren Maximalwerten des Ozonmischungsverhältnis. Oszillationen finden erst ab $k_{t,\text{inv}} > 14 \text{ cm}^2/\text{s}$ und der Abbruch der Oszillationen ab $k_{t,\text{inv}} > 50 \text{ cm}^2/\text{s}$ statt. Im Gegensatz zu den höheren Werten von k_f reduziert sich das Ozonmischungsverhältnis in der Inversionsschicht mit höherem $k_{t,\text{inv}}$. Zudem wird die Oszillationsperiode bei festem $k_{t,\text{inv}}$ mit jeder stattfindenden Oszillation größer, da aus der Grenzschicht kommendes Brom länger in der freien Troposphäre verweilt und dort durch jede weitere Oszillation stärker vorhanden ist, was das Ozonmischungsverhältnis in der freien Troposphäre verringert und daher die Ozonerneuerung in der Grenzschicht verlangsamt.

Die Rolle von NO_y , T und Chlor

In diesem Abschnitt wird das Mischungsverhältnis von NO_y , das gesamte, erhaltene Mischungsverhältnis aller Stickoxide (wobei N_2O_5 doppelt zählt), variiert. Das Mischungsverhältnis von NO_y steuert maßgeblich die von NO_x katalysierte, photochemische Ozonproduktion, siehe Reaktion (R2.40), deren Einfluss auf die Oszillationseigenschaften der ODEs hier untersucht wird.

Abbildungen 4.7a-4.7c zeigen die Abhängigkeit der drei Oszillationscharakteristika vom NO_y Mischungsverhältnis im Wertebereich von 0 bis 300 pmol/mol für die beiden Temperaturen 258 K (Standardfall) und 238 K. Für $T = 258 \text{ K}$ werden Oszillationspe-

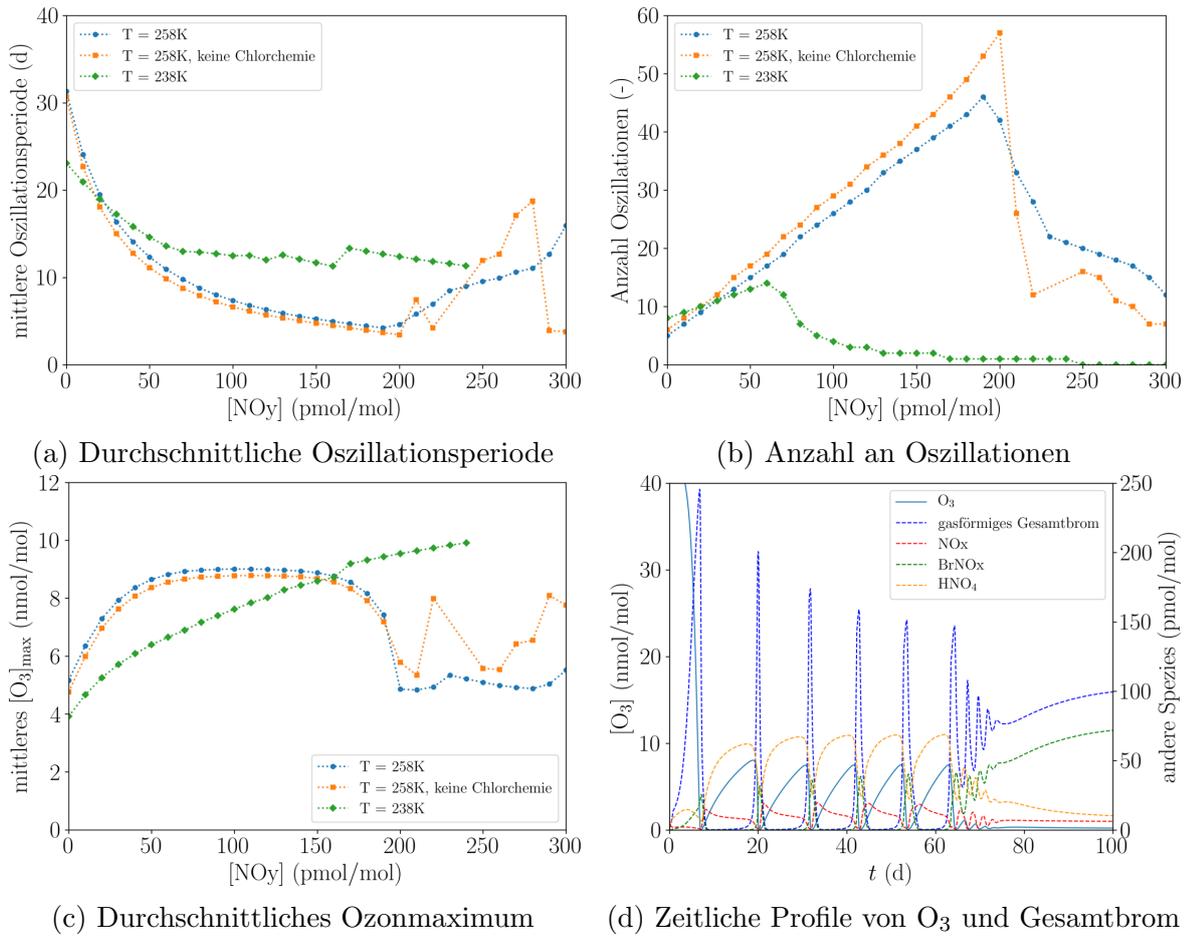


Abbildung 4.7: Abhängigkeit der Oszillationscharakteristiken von $[\text{NO}_y]$, Abb. 4.7a–4.7c. Ende der Oszillationen: Zeitliche Profile der Mischungsverhältnisse diverser Spezies für den Standardfall, jedoch mit $T = 238\text{K}$ und $[\text{NO}_y] = 100\text{ pmol/mol}$, Abb. 4.7d (Herrmann et al., 2019).

rioden von unter fünf Tagen gefunden. Die Anzahl der Oszillationen steigt linear mit dem NO_y Mischungsverhältnis, wobei die Ozonerneuerung durch Diffusion von Ozon durch die Inversionsschicht den von null verschiedenen y -Achsenabschnitt erklärt.

NO_x wird üblicherweise während eines ODE zerstört, insbesondere durch BrNO_x (Summe von BrNO_2 und BrONO_2) produzierende Reaktionen. Dadurch wird die photochemische Ozonerneuerung während eines ODE stark reduziert, wodurch höhere Ozonerneuerungsraten außerhalb eines ODE erreicht werden können, bevor ein Ende der Oszillationen stattfindet. Für $T = 258\text{K}$ enden die Oszillationen für ein NO_y Mischungsverhältnis von mehr als 200 pmol/mol . Bei ausreichend hohen NO_y Mischungsverhältnissen reicht das freigesetzte Brom nicht mehr, um NO_x vollständig zu zerstören. Dadurch wird auch während eines ODE Ozon photochemisch produziert, was zu einem Ende der Oszillationen führen kann. Zudem wird mit steigendem NO_x der Anteil des BrNO_x am Gesamtbrom größer, mit etwa 60% Anteil am Gesamtbrom für $\text{NO}_x = 200\text{ pmol/mol}$. Da BrNO_x nicht an der Ozonzerstörung teilnehmen und BrNO_2

verglichen mit den reaktiven Bromspezies chemisch relativ träge ist, wird dadurch zusätzlich die Ozonzerstörung während eines ODE verlangsamt.

Der Chlormechanismus wurde in einer Konfiguration durch das Nullsetzen der Anfangsmischungsverhältnisse aller chlorhaltigen Spezies deaktiviert. Zudem erzeugt die heterogene Reaktion von HOBr kein BrCl mehr, sondern ausschließlich Br₂. Abbildungen 4.7a-4.7c zeigen die Ergebnisse bei deaktiviertem Chlormechanismus. Die Gegenwart von Chlor kann die Ozonzerstörung durch die relativ schnelle Reaktion von ClO mit BrO beschleunigen, jedoch wird umgekehrt die Bromexplosion verlangsamt, da ein Teil der heterogenen Reaktionen BrCl anstelle von Br₂ produzieren. Zudem wird durch die langsamere Ozonzerstörung bei Vernachlässigung der Chlorchemie die Dauer der ODEs verlängert, was zusätzlich das freigesetzte Brom während eines ODE erhöht, welches anschließend im Aerosol gespeichert wird. Durch die erhöhte Menge an im Aerosol gespeichertem Brom werden die Oszillationen beschleunigt. Dies ist auch ersichtlich an den kleineren maximalen Ozonwerten in der Simulation ohne Chlorchemie.

Für die geringere Temperatur $T = 238$ K verkürzt sich die Oszillationsperiode im Vergleich zu $T = 258$ K bei kleinen Werten von $[\text{NO}_y]$, siehe Abb. 4.7b. Das Ende der Oszillationen findet jedoch bereits ab einem Wert von $[\text{NO}_y] \geq 70$ nmol/mol anstatt bei $[\text{NO}_y] \geq 200$ nmol/mol für $T = 258$ K statt. In Abbildung 4.7d ist ein Ende der Oszillationen 80 Tage nach Anfang der Simulation für $T = 238$ K und $[\text{NO}_y] = 100$ nmol/mol zu sehen. Für diese niedrigen Temperaturen wird HNO₄ zu einer sehr stabilen Spezies, da die Zerfallsreaktion um beinahe zwei Größenordnungen verlangsamt wird (siehe Reaktion (R 56) in Tab. A.1) und ersetzt deshalb PAN als häufigste Stickoxidspezies. Die erhöhte Bildung von HNO₄ verringert die NO₂ Konzentration und verlangsamt damit die Ozonerneuerung.

Ein weiterer Unterschied für $T = 238$ K ist der effizientere ODE Mechanismus. Zum einen erhöht sich die Reaktionskonstante der BrO Selbstreaktion um 33%, siehe (R 5) in Tab. A.1, zum anderen werden viele HBr produzierende Reaktionen um etwa 20% verlangsamt, siehe beispielsweise (R 9) und (R 10) in Tab. A.1. Die Menge an in jeder Oszillation freigesetztem Brom verringert sich demnach durch die niedrigere Ozonerneuerungsrate und die höhere Effizienz des ODE Mechanismus. Der Hauptgrund für den frühen Abbruch bei $T = 238$ K ist jedoch der erhöhte Anteil des HNO₄ am NO_y. Während eines ODE kann HNO₄ direkt NO₂ durch eine Reaktion mit OH oder durch die Zerfallsreaktionen (R 56) und (R 57), siehe Tab. A.1, produzieren. PAN wird umgekehrt stabiler während eines ODE durch die erhöhte Produktion von CH₃CO₃ durch Reaktion. (R 34) in Tab. B.1, da die Konzentration von OH während eines ODE erhöht ist. Daher wird NO₂ über die Reaktion (R 65) mit CH₃CO₃ zu PAN verbraucht, anstatt durch die Photolyse oder den Zerfall (Reaktion (R 84)) von PAN produziert zu werden. Für die niedrigere Temperatur wird jedoch PAN durch HNO₄ als stabilste und häufigste NO_y Spezies ersetzt, sodass die photochemische Ozonerneuerung während eines ODE für $T = 238$ K stark erhöht ist. Dadurch kommt es früher zu einem Gleichgewicht der Ozonerneuerung und Ozonzerstörung durch Brom, was zu einem Abbruch bei niedrigeren Konzentrationen von NO_y führt.

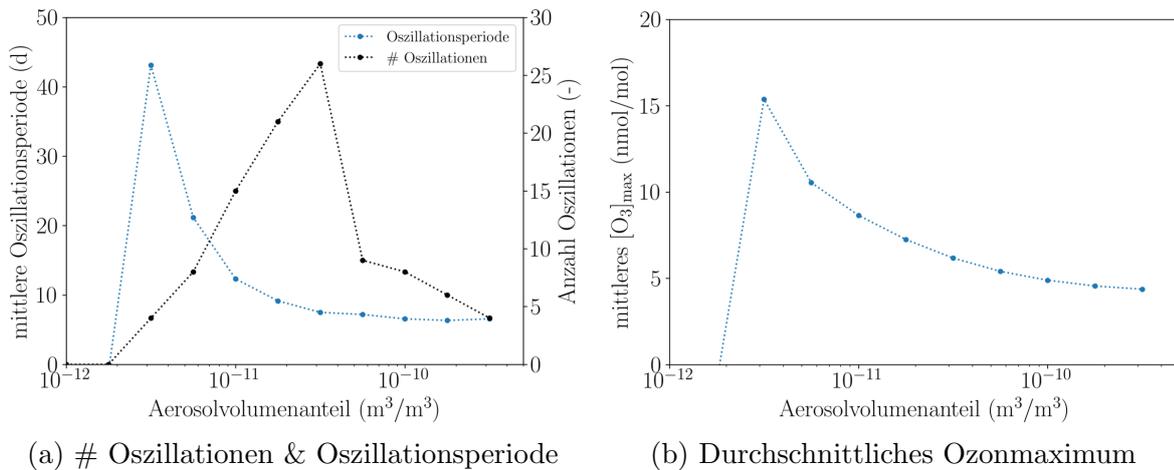


Abbildung 4.8: Oszillationscharakteristika in Abhängigkeit des Aerosolvolumenanteils nach 200 modellierten Tagen (Herrmann et al., 2019).

Der Einfluss des Aerosolvolumenanteils

Der Einfluss des Aerosolvolumenanteils auf die Oszillationscharakteristika im Wertebereich von $10^{-12} \text{ m}^3/\text{m}^3$ bis $3 \times 10^{-10} \text{ m}^3/\text{m}^3$ wird in Abb. 4.8a gezeigt. Bei ausreichend kleinem Aerosolvolumenanteil ist das Recycling von HBr zu schwach, sodass kein vollständiges ODE stattfinden kann. Da insgesamt nur eine geringe Menge an Brom vor dem Abbruch des ODE freigesetzt wird, findet nur ein partielles ODE ohne Oszillationen statt. Bei höheren Aerosolvolumenanteilen wird durch das schnellere Recycling des Broms das Ozon schneller zerstört und dadurch die Oszillationsperiode verkürzt, die Ozonerneuerungsrate ist jedoch unverändert. Deshalb wird das durchschnittliche Ozonmaximum kleiner, was zu einer verringerten Bromfreisetzung mit jeder Oszillationen führt und den Bromverlust zwischen den Oszillationen verstärkt. Zudem verschiebt sich durch die erhöhte Transferrate die Bromfreisetzung stärker von der Eis/Schneeoberfläche zum Aerosol, weshalb zusätzlich weniger Brom zwischen den Oszillationen freigesetzt wird. Durch diese Effekte brechen die Oszillationen für Aerosolvolumenanteile über $5.5 \times 10^{-11} \text{ m}^3/\text{m}^3$ ab.

Variation des Sonnenzenitwinkels

In Abb. 4.9a ist der Einfluss des Sonnenzenitwinkels SZA auf die Anzahl der Oszillationen und Oszillationsperiode im Wertebereich von 70° bis 90° gezeigt, wobei 80° der Standardwert ist. Der SZA hat nur geringen Einfluss auf die Oszillationsperiode, die sich um weniger als eine Standardabweichung ändert. Bei einem SZA über 83° finden keine ODEs statt, da die Photolysefrequenzen zu langsam werden. Überraschenderweise sinkt die Oszillationsperiode nicht monoton mit kleinerem SZA, stattdessen findet das Modell ein Minimum bei $\text{SZA} = 77^\circ$. Bei niedrigerem SZA finden vermehrt partielle ODEs statt, die sogar oszillieren können, wie Abb. 4.9b für $\text{SZA} = 70^\circ$ zeigt. Der niedrigste Ozonwert für diese Einstellung ist 10 nmol/mol , wobei die ODEs für Ozonmischungsverhältnisse von etwa 18 nmol/mol erneut stattfinden. Das Mischungsverhältnis von

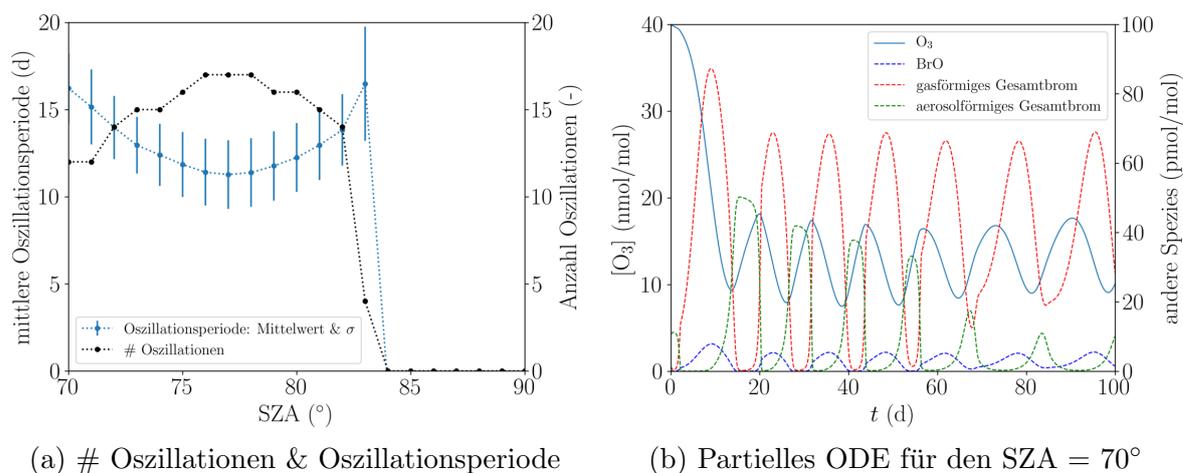


Abbildung 4.9: (a) Durchschnittliche Oszillationsperiode und Anzahl Oszillation gegen den SZA aufgetragen. (b) Zeitliche Änderung der Mischungsverhältnisse von O₃ und Brom für den SZA = 70° (Herrmann et al., 2019).

NO₂ sinkt während einem ODE für SZA = 70° auf etwa 5 pmol/mol ab, im Gegensatz zu einem Mischungsverhältnis von nahezu null für SZA = 80°. Dies lässt sich durch die erhöhte Photolyserate von BrNO_x und PAN erklären, welche NO₂ produzieren. Das Mischungsverhältnis aller gasförmigen Bromspezies erreicht bei einem SZA von 70° einen Wert von nur 80 pmol/mol, etwa zwei Drittel des Wertes für einen SZA von 80°. Interessanterweise wird die Konzentration des Broms in der Gasphase für die späteren Oszillationen in der Abbruchphase der ODEs nicht null, die Konzentration von BrO sinkt jedoch weiterhin auf nahezu null. Das Mischungsverhältnis von BrO wird nie größer als 10 pmol/mol, was deutlich niedriger ist als die typischen Mischungsverhältnisse von 30-40 pmol/mol für SZA = 80°. Ein Grund dafür ist die erhöhte Bildung von HO₂, sodass die Produktion von HOBr verstärkt wird.

Ein weiterer Grund ist die erhöhte Photolysefrequenz von BrO und HOBr bei niedrigerem SZA. Für SZA = 70° wird etwa 80% vom BrO photolytisch umgesetzt, siehe Reaktion (R2.31) was die Bromexplosion und Ozonzerstörung stark verlangsamt. Die Photolyse von HOBr hingegen findet anstelle der heterogenen Bromfreisetzung statt, wodurch die Bromexplosion verlangsamt wird. Die ebenfalls schnellere Photolyse von Br₂ hilft jedoch wenig bei der Ozonzerstörung und Bromexplosion, da Br₂ bereits für SZA = 80° sehr schnell photolytisiert wird und daher andere Reaktionen geschwindigkeitsbestimmend sind. Weiterhin ist für SZA = 70° die schnellste Reaktion von BrO mit NO, wodurch NO₂ und Br produziert werden. Da die Photolyse von NO₂ zur Produktion von Ozon führt, siehe Reaktion (R2.40), ist dieser Reaktionspfad ein Nullzyklus. Bei einem SZA von 80° ist die BrO Selbstreaktion stärker als die Reaktion von BrO mit NO, was das Auftreten der vollständigen ODEs unterstützt.

In den folgenden Abschnitten werden die Ergebnisse des 3D-Modells vorgestellt. Da chemische Oszillationen schwer von der im 3D-Modell simulierten Meteorologie zu trennen sind, werden die Oszillationen nicht mehr der Fokus der folgenden Abschnitte sein.

4.2 3D-Modell

Im den folgenden Abschnitten werden die Resultate der sechs verschiedenen Simulationen, siehe Tab. 3.5, diskutiert und mit drei verschiedenen Datensätzen aus Observationen verglichen:

- Ozonmessungen vor Ort am Boden in Utqiagvik, Alaska und Summit, Grönland (McClure-Begley et al., 2014).
- Vertikale Profile des Ozonmischungsverhältnis aus Ozonsondenmessungen in Utqiagvik (Johnson et al., 2009).
- Troposphärische BrO VCDs aus GOME-2 Satellitendaten (Sihler et al., 2012), siehe Abschnitt 3.2.9.

Zum Vergleich der Observationen und Simulationen werden drei verschiedene statistische Parameter verwendet. Für eine Modellvariable M mit dazugehöriger Observationsvariable O werden Pearson-Korrelation R , mittlerer Bias MB und die Wurzel des quadratischen Mittels des Fehlers RMSE (root mean square error) berechnet mit

$$R = \frac{\langle (M - \langle M \rangle) (O - \langle O \rangle) \rangle}{\sigma_M \sigma_O} \quad (4.1)$$

$$\text{MB} = \langle M - O \rangle \quad (4.2)$$

$$\text{RMSE} = \sqrt{\langle (M - O)^2 \rangle}, \quad (4.3)$$

wobei $\langle \rangle$ den Mittelwertsoperator und σ_M und σ_O die Standardabweichungen von M und O bezeichnen.

4.2.1 Verifikation der Meteorologie

Messungen der Meteorologie auf Bodenhöhe vom Barrow Atmospheric Baseline Observatory werden mit den Simulationsergebnissen der dem Messstandort nächsten Gitterzelle verglichen.

Abbildung 4.10 zeigt simulierte und gemessene Temperaturen in 2m Höhe T_2 und Windgeschwindigkeiten in 10m Höhe u_{10} in Utqiagvik. Simulationen 1-5 stimmen in der Meteorologie, siehe die linke Seite der Abb. 4.10, überein, während Simulation 6, für die die meteorologische Relaxation deaktiviert wurde, in der rechten Seite der Abb. gezeigt ist. In den ersten 11 Februartagen ist es mit Temperaturen unter -40°C sehr kalt, zudem sind die Windgeschwindigkeiten klein, wodurch die Bromfreisetzung durch die Abhängigkeit der Depositionsgeschwindigkeit von der Windgeschwindigkeit langsamer abläuft. Die Windgeschwindigkeit und Temperatur steigen beide in den darauffolgenden drei Wochen an, mit Windgeschwindigkeiten bis zu 16 m/s und Temperaturen von bis zu -5°C . Am 21 und 23. Februar sowie am 1. März wird die Windgeschwindigkeit vom Modell mit aktiver Relaxation deutlich unterschätzt. Temperaturen und Windgeschwindigkeiten variieren stark in diesem Zeitraum. Ab Mitte März erhöht sich die Temperatur stetig, wobei die Tagesunterschiede in der

Tabelle 4.1: Statistische Parameter der Meteorologie in Utqiagvik. Der Mittelwert ist der zeitliche Mittelwert der simulierten Variable.

Variable	Simulation	R	Mittelwert	MB	RMSE
2m Temperatur	1-5	0.962	-22.7°C	0.547°C	2.51°C
2m Temperatur	6	0.874	-21.5°C	1.71°C	5.05°C
10m Windgeschwindigkeit	1-5	0.903	5.13 m/s	-0.518 m/s	1.64 m/s
10m Windgeschwindigkeit	6	0.492	4.99 m/s	-0.655 m/s	3.28 m/s
10m Windrichtung	1-5	0.801	131°	3.76°	55.4°
10m Windrichtung	6	0.423	157°	29.51°	100.8°

Temperatur kleiner werden. Die von den Simulationen 1-5 berechneten Temperaturen und Windgeschwindigkeiten stimmen in diesem Zeitraum sehr gut mit den Messungen überein, mit der Ausnahme von Unterschätzungen der Windgeschwindigkeit am 16. und 17. März sowie am 24. und 27. April. Simulation 6 hingegen berechnet ab der zweiten Hälfte der Simulation generell um ungefähr 6 °C zu große Temperaturen und überschätzt Windgeschwindigkeiten am 18.-22. März sowie am 22. und 29. April. Die Ergebnisse von Simulation 6 decken sich im Vergleich zu den Simulationen 1-5 insgesamt deutlich schlechter mit den Observationen.

Abbildung 4.11 zeigt die Korrelation der gemessenen (vertikale Achse) und modellierten (horizontale Achse) Temperaturen, wobei für auf der schwarzen diagonalen Linie liegende Punkte Messung und Modell perfekt übereinstimmen. Die blaue Linie ist die Regressionsgerade, für die gemessene und modellierte Temperatur entsprechend als unabhängige und abhängige Variable angenommen sind. Die Ergebnisse sind für die gesamte Simulationsdauer gezeigt. Da die von ERA-Interim gelieferten Anfangswerte mit einem anderem Wettervorhersagemodell erzeugt wurden und ERA-Interim nicht alle meteorologischen Informationen liefert, beispielsweise kann die Grenzschichtkonfiguration und die turbulenten Diffusionskoeffizienten nicht mit den Daten von ERA-Interim initialisiert werden, dauert es näherungsweise eine Woche simulierter Realzeit, bis der von WRF-CHEM berechnete Zustand der Atmosphäre vollständig

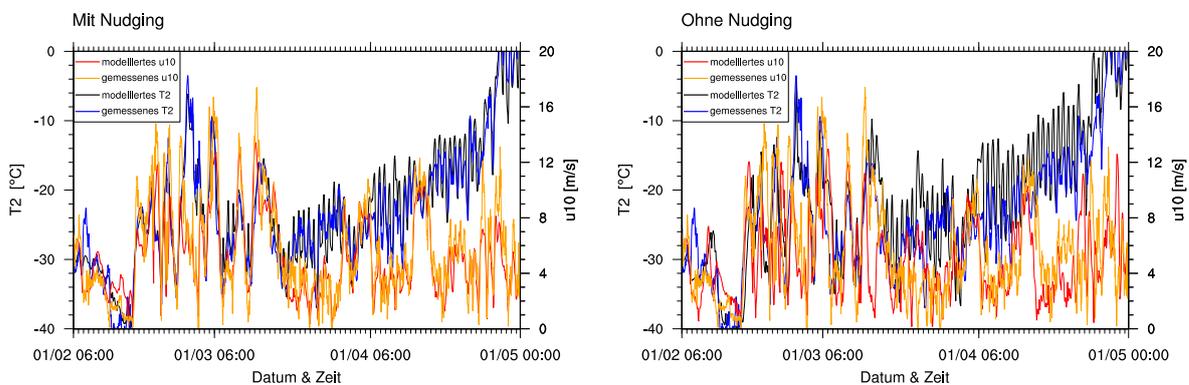


Abbildung 4.10: Temperatur in 2m Höhe und Windgeschwindigkeit in 10m Höhe in Utqiagvik im Jahr 2009 (Herrmann et al., 2020).

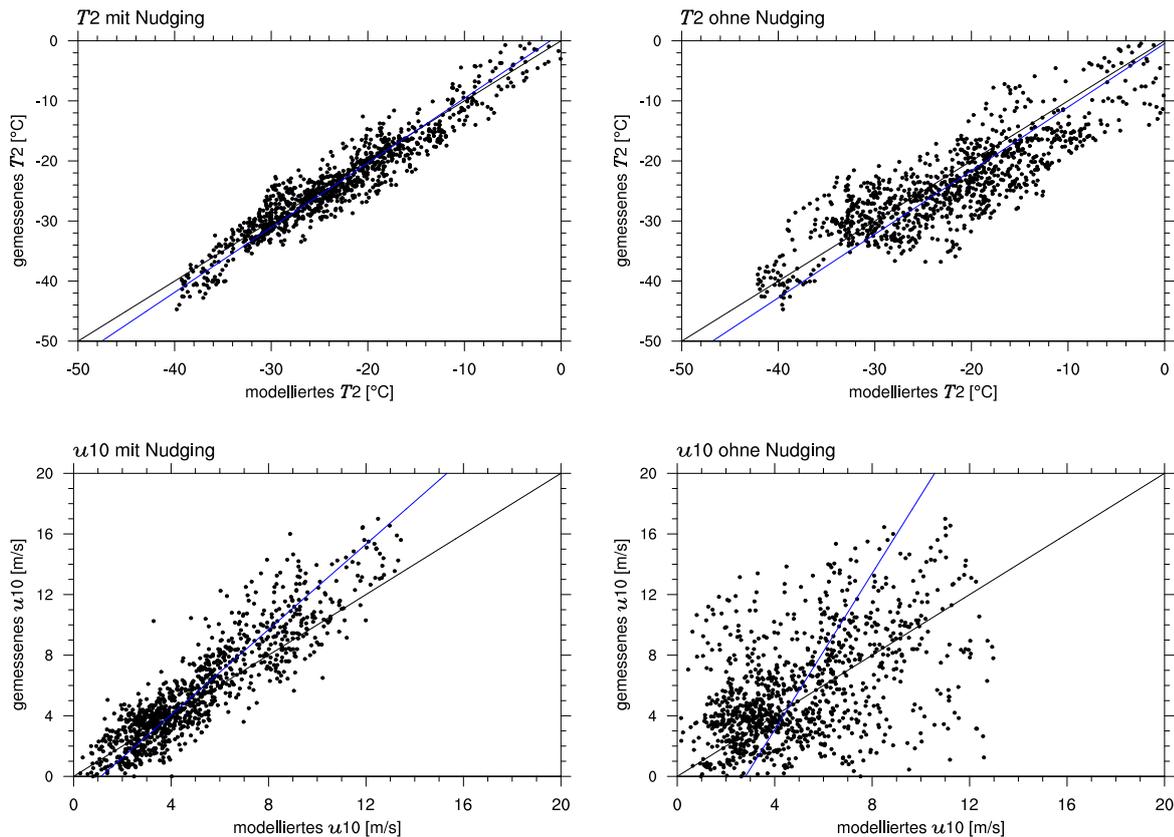


Abbildung 4.11: Korrelation der gemessenen und modellierten Temperatur und Windgeschwindigkeit in Utqiagvik für den Zeitraum vom 1. Februar 2009 bis zum 1. Mai 2009. Die schwarze Linie steht für die perfekte Übereinstimmung der Simulation und Observation, die blaue Linie ist die Regressionsgerade (Herrmann et al., 2020).

konsistent mit den Gleichungen von WRF-CHEM ist (Skamarock et al., 2008). Daher sollte die erste Woche der Simulationsergebnisse als Anlaufzeit der Simulationen angesehen werden. Simulationen 1-5 stimmen gut mit den Observations überein, während Simulation 6 deutlich stärker abweicht. Die maximale Abweichung der Temperatur ist für die Simulationen 1-5 ungefähr 8°C und für die Simulation 6 mit bis zu 20°C deutlich höher.

Die statistischen Parameter der Meteorologie sind in Tab. 4.1 gezeigt, wobei alle Parameter für den gesamten Zeitraum vom 1. Februar bis zum 1. Mai 2009 in Utqiagvik berechnet wurden. Die Parameter sind für Simulationen 1-5 deutlich besser als für Simulation 6, was die Wichtigkeit der Datenassimilierung für eine lange Simulation unterstreicht. Temperatur wird am besten simuliert, mit beinahe perfekter Korrelation und relativ kleinem mittleren Bias und RMSE. Die Temperatur wird im Mittel von den Simulationen überschätzt, wobei ein MB von 0.55°C und 1.71°C für die Simulationen 1-5 beziehungsweise Simulation 6 gefunden wird. ODEs finden generell eher bei niedrigeren Temperaturen statt, aufgrund einer günstigeren Grenzschichtkonfiguration und vorteilhafteren chemischen Reaktionskonstanten, was zu einer leichten Unterschätzung der ODEs führen kann. Windgeschwindigkeit und -richtung sind weni-

ger präzise vorhergesagt, was zu inkorrekten Orten oder Zeiten der ODEs führen kann und vermutlich einen Teil der Unterschiede zwischen Messung und Simulation erklären kann. Die Windgeschwindigkeit wird im Mittel um 0.52 m/s und 0.66 m/s für Simulation 1-5 beziehungsweise 6 unterschätzt, was zudem zu einer leichten Unterschätzung der BrO Emissionen durch die Abhängigkeit der Depositionsgeschwindigkeit von der Windgeschwindigkeit führen kann.

4.2.2 Vergleich mit In-Situ Daten

Modelliertes und gemessenes Ozon an der Oberfläche in Utqiagvik und Summit sowie modelliertes BrO in Summit sind in Abb. 4.12 gezeigt. Weiterhin sind die Korrelationen des modellierten und gemessenen Ozon in Abb. 4.13 gezeigt und die statistischen Parameter in Tab. 4.3 aufgeführt.

In den ersten drei Februarwochen sind die Unterschiede zwischen der Simulation 1 (keine Halogenchemie) und den anderen Simulationen relativ klein, in den darauffolgenden Wochen werden die Unterschiede jedoch deutlich signifikanter. Es wird demnach wenig Brom in den ersten Wochen des Februars freigesetzt, was sich zum einen auf die geringen Windgeschwindigkeiten in diesem Zeitraum, siehe Abb. 4.10, und das noch schwache Sonnenlicht zurückführen lässt. Partielle ODEs finden am 14., 17., 19. und 22. Februar statt. In den Observationen ist das erste vollständige ODE am 13. Februar zu sehen, was von den Simulationen um nur einen Tag verzögert und als partielles ODE vorhergesagt wird. Das partielle ODE am 17. Februar wird von allen Simulationen mit einer Verzögerung von wenigen Stunden gefunden, dabei finden Simulationen 3 und 4 eine stärkere Ozonzerstörung, welche sich besser mit den Observationen deckt. Am 21. Februar wird von allen Simulationen ein ODE vorhergesagt, jedoch nicht von den Observationen. Dabei finden Simulation 3 und 4 sogar ein vollständiges ODE und weichen daher stärker von den Observationen ab als Simulation 2 und 6. Das Auftreten der ODEs wird im Februar generell von den Simulationen unterschätzt. Ein Grund dafür ist möglicherweise die Unterschätzung der BrO Mischungsverhältnisse über Land, was in Abschnitt 4.2.5 im Vergleich der Satellitendaten mit modellierten BrO VCDs klar wird. Zudem kann durch das schwache Sonnenlicht in den nördlicheren Regionen im Februar ein Großteil des Brom, welches zu Utqiagvik transportiert wird, nur im südlicheren Beringmeer produziert werden. Da das Modell die Verluste des Broms über Land überschätzt, kann Brom nur über Trajektorien, die sich hauptsächlich über Meereis befinden, vom Beringmeer nach Utqiagvik transportiert werden.

Im März finden ODEs deutlich häufiger statt: Sowohl Modell als auch Observationen finden für einen Großteil des Monats mindestens partielle ODEs und auch häufig vollständige ODEs. Am 4. März wird von den Simulationen 2-4 ein partielles, von Simulation 6 ein vollständiges ODE gefunden, die Observationen finden jedoch kein ODE. Vier Tage später ist sowohl in den Simulationen und den Observationen ein ODE zu sehen, jedoch wird das Ausmaß der Ozonzerstörung von allen Simulationen unterschätzt. Bis zum 13. März finden die Simulationen im Einklang mit den Observationen eine ODE-freie Zeit. Daraufhin wird von den Observationen vom 14. bis zum 16. März ein vollständiges ODE festgestellt, die Simulationen berechnen jedoch nur ein partielles ODE in diesem Zeitraum. Simulation 3 und 6 überschätzen zusätzlich die Dauer des

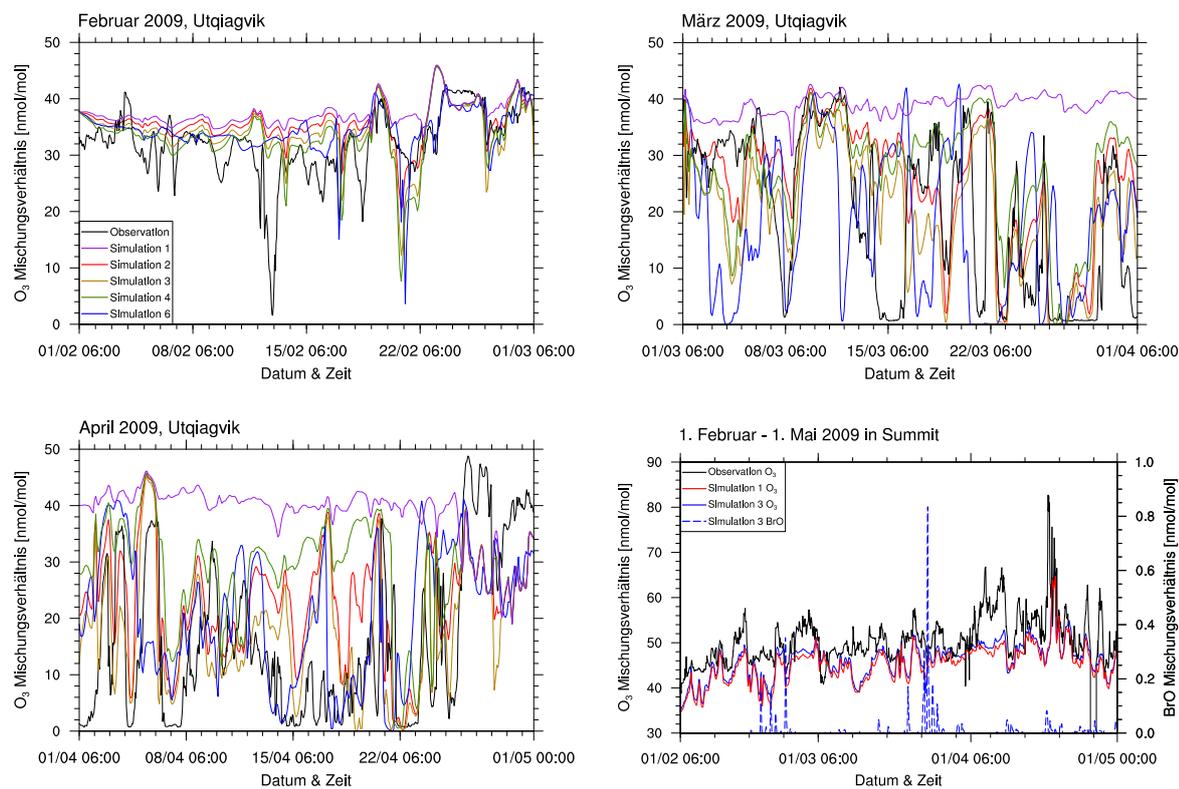


Abbildung 4.12: Mischungsverhältnisse des Ozons in Utqiagvik und Summit sowie das BrO Mischungsverhältnis in Summit. Die ersten drei Abbildungen teilen die Legende (Herrmann et al., 2020).

partiellen ODE um mehrere Tage. Die anderen Simulationen sagen im Einklang mit den Observationen eine ODE-freie Zeit bis zum 22. März voraus, die am 21. März jedoch den Observationen zufolge von einem kurzen ODE unterbrochen wird. Die darauffolgenden ODEs sind gut von den Simulationen vorhergesagt, wobei am 25. und 28. März die Ozonmischungsverhältnisse vom Modell überschätzt werden.

Im April finden den Observationen und Simulationen zufolge noch häufiger ODEs statt. Am 1., 14. und 18. April wird von den Simulationen im Gegensatz zu den Observationen keine ODEs gefunden, ansonsten wird von den Simulationen 2 und 3 das Auftreten der ODEs im April gut vorhergesagt. Simulation 4 sagt besonders Mitte April im Vergleich zu den Observationen zu wenige ODEs voraus. Ende April werden erhöhte Ozonmischungsverhältnisse gemessen, die sogar größer sind als die Vorhersagen von Simulation 1. Alle Simulationen unterschätzen das Ozonmischungsverhältnis in diesem Zeitraum. Arktischer Dunst, daher erhöhte photochemische Ozonproduktion durch aus niedrigeren Breitengraden kommende Luftverschmutzung, könnte die erhöhten Ozonmischungsverhältnisse in den Observationen erklären. In dieser Studie sind die niedrigeren Breitengrade nicht Teil der Simulationsdomäne (siehe Abb. 3.7), demnach sind die Simulationen nicht selbst in der Lage, die Entstehung und Transport des arktischen Dunst korrekt zu modellieren. Das globale MOZART-4 Modell kann jedoch prinzipiell in der Lage sein, die Luftverschmutzung und deren Transport in den nied-

Tabelle 4.2: Von Observation und Modell gefundene Anzahl an ODEs. Die erste Zeile gibt die Anzahl an ODEs an, die sowohl von Modell als auch von Observationen gefunden wurden. Die anderen beiden Zeilen geben die Anzahl an ODEs an, die nur von den Observationen, aber nicht vom Modell oder umgekehrt gefunden wurden.

Anzahl ODEs gefunden von:	Sim. 2	Sim. 3	Sim. 4	Sim. 6
Modell und Observation	11	16	8	9
Ausschließlich Observation	11	6	14	13
Ausschließlich Modell	2	6	2	10

rigeren Breitengraden zu modellieren, welche dann in den lateralen Randbedingung zu finden wäre. Da das Modell jedoch keinen arktischen Dunst findet, könnte dies auf Ungenauigkeiten in den Mozart-4 Chemiedaten deuten. Simulation 3 sagt ein partielles ODE am 29. April voraus. Die Observationen und die anderen Simulationen finden diese nicht, wobei die anderen Simulationen leicht verringerte Ozonmischungsverhältnisse berechnen. Das in diesen Simulationen freigesetzte Brom reicht jedoch nicht für ein ODE.

In Tab. 4.2 ist aufgeführt, wie viele ODEs von Modell und/oder Observationen gefunden wurden. Simulation 3 findet mit 16 die meisten ODEs, die auch in den Observationen sind. Gleichzeitig werden jedoch auch sechs ODEs berechnet, die nicht konsistent mit den Observationen sind. Simulation 2 findet die Hälfte der 22 gemessenen ODEs, dafür aber auch nur zwei ODEs, die nicht in den Observationen sind. Simulation 4 findet nur 8 der 22 gemessenen ODEs, was eine deutliche Unterschätzung der Bromemissionen durch das Fehlen der Bromidoxidation durch Ozon unter Sonnenlicht nahelegt. Wie später in Abschnitt 4.2.5 klar wird, setzt diese Form der Bromemission nicht selbst einen großen Teil des Broms frei, sondern liefert das zum Starten der Bromexplosion nötige anfängliche Brom. Andere Emissionsmechanismen, beispielsweise bromhaltige Aerosole, die aus vom Wind aufgewirbelten Schnee oder von Meereisblumen ausgehend entstehen, könnten eine Alternative zur Bromidoxidation durch Ozon darstellen. Eine Bromaktivierung durch N_2O_5 ist hingegen bereits implementiert und bietet nach den Simulationsergebnissen keine Alternative zur Bromoxidation durch Ozon, da nur im Februar und frühen März durch die niedrigen Temperaturen und in der Nähe von Orten mit Luftverschmutzung signifikante Mengen von N_2O_5 vorhanden sind. Erhöhte Mengen an N_2O_5 gibt es nahe Prudhoe Bay, Alaska, in Sibirien, insbesondere Westsibirien und nur leicht erhöht auf der Baffininsel, Kanada.

Simulation 6 sagt neun mit den Observationen übereinstimmende ODEs voraus, aber auch zehn nicht übereinstimmende ODEs. Ab Mitte März unterscheiden sich die Ergebnisse der Simulation 6 deutlich von den anderen Simulationen. Sie hat mit $R=0.435$ einen signifikant niedrigeren Korrelationswert als Simulation 2 mit $R=0.620$. Auch die RMSE der Simulation 6 ist mit 14.1 nmol/mol schlechter als Simulation 2 mit 12.1 nmol/mol . Der MB ist deutlich niedriger, was jedoch auf das erhöhte $\beta = 1.5$ im Vergleich zum Standartwert von $\beta = 1$ (Simulation 2) zurückzuführen ist, wodurch mehr Brom emittiert wird und daher insgesamt mehr ODEs stattfinden. Insgesamt ist Simulation 6 daher am Wenigsten konsistent mit den Observationen, was die Wichtigkeit

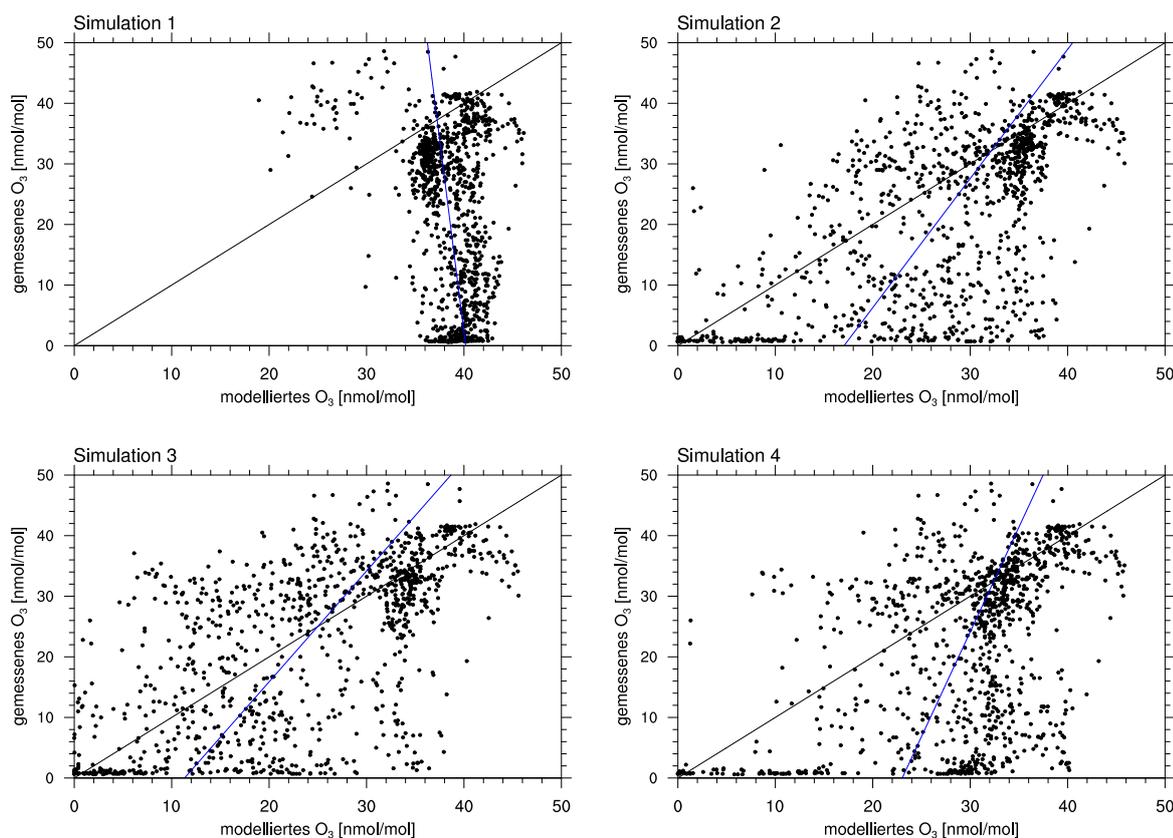


Abbildung 4.13: Korrelation des gemessenen und modellierten Ozon für den gesamten Zeitraum vom 1. Februar bis zum 1. Mai 2009. Die schwarze Linie steht für die perfekte Übereinstimmung der Simulation und Observation. Die blaue Linie ist die Regressionsgerade (Herrmann et al., 2020).

der Relaxation unterstreicht.

Wie in Abb. 4.13 an der geringen Menge an Punkten im linken Teil der jeweiligen Abbildungen zu sehen ist, finden die Simulationen 2 und 4 selten ODEs, die nicht mit den Observations übereinstimmen. In allen vier gezeigten Simulationen gibt es für Ozonwerte von 35-45 nmol/mol (der Bildteil oben rechts) in sowohl Simulation als auch Observation eine Häufung von Punkten. In diesem Wertebereich wurde weder vom Modell noch von den Observations ein ODE gefunden. Dies lässt auf eine geringe Bromkonzentration schließen und erklärt damit die größere Häufung an Punkten in diesem Wertebereich, da noch große Unsicherheiten in dem Reaktionsmechanismus der Halogene und den Quellen des Broms existieren. Die Häufung ist stärker für Simulationen mit geringerer Stärke der Bromemissionen, beispielsweise für Simulation 2, da diese Simulationen insgesamt weniger Brom und daher seltener ODEs vorhersagen.

Eine weitere Häufung in den Simulationen 2-4 für Ozonwerte von nahezu null für sowohl Observation als auch Simulation ist unten links im Bild zu sehen. Dies sind ODEs, die sowohl vom Modell als auch von den Observations gefunden wurden. Diese Häufung ist am stärksten für Simulation 3, während Simulation 2 dort stärker gehäuft ist als Simulation 4.

Tabelle 4.3: Über den gesamten Simulationszeitraum berechnete statistische Parameter für das Ozonmischungsverhältnis in Utqiagvik und Summit. Der Mittelwert vom modellierten Ozon ist angegeben.

Simulation	Ort	R [-]	Mittelwert [nmol/mol]	MB [nmol/mol]	RMSE [nmol/mol]
1	Utqiagvik	-0.310	38.3	15.80	21.9
2	Utqiagvik	0.617	27.6	5.09	12.1
3	Utqiagvik	0.644	23.7	1.08	10.9
4	Utqiagvik	0.454	29.5	6.97	14.3
6	Utqiagvik	0.430	24.0	1.41	14.1
2	Summit	0.689	46.3	-4.31	5.80

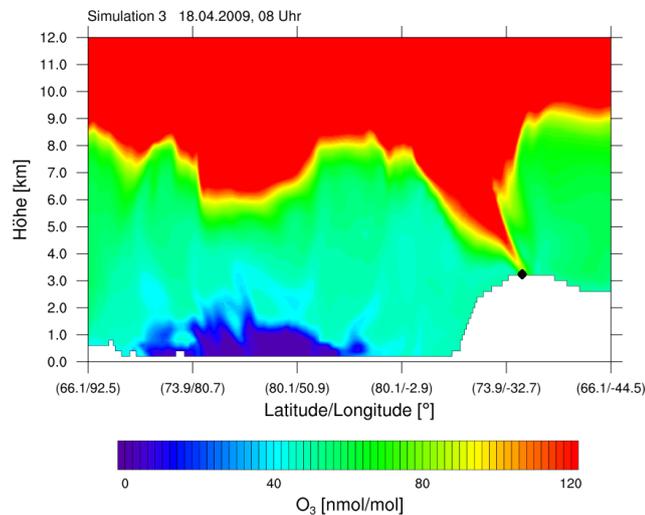


Abbildung 4.14: Ozonmischungsverhältnis auf einem vertikalen Querschnitt durch Summit, der Ort des Querschnitts ist in Abb. 3.7 gezeigt. Eine Tropopausenfalte erreicht Summit (◆) (Herrmann et al., 2020).

Eine letzte Häufung ist für modellierte Ozonwerte von etwa 35-45 nmol/mol und gemessene Ozonwerte von nahezu null zu sehen, welche am Stärksten für Simulation 1 und am Zweitstärksten für Simulation 4 ausgeprägt ist. Dies sind ODEs, die von den Observations, aber nicht vom Modell gefunden wurden.

Ozon wird von der Simulation 1, in der Halogenchemie ausgeschaltet wurde, deutlich schlechter vorhergesagt als von allen anderen Simulationen. Die Vorhersagen der Simulation 3 ($\beta = 1.5$) stimmen am besten mit den Observations überein. Die Korrelation ist von $R = -0.310$ (Simulation 1) auf $R = 0.644$ (Simulation 3) angestiegen, der MB hingegen ist von 15.8 auf 1.08 gesunken. Die Korrelation (0.644 und 0.617) und RMSE (10.9 und 12.1) sind jedoch nur etwas besser als die Vorhersagen der Simulation 2. Der mittlere Bias hingegen ist im Vergleich zu Simulation 2 deutlich verbessert, er ist um einen Faktor von nahezu fünf (1.1 nmol/mol gegen 5.1 nmol/mol) kleiner. Wie in Abb. 4.13 zu sehen ist, wird der stark verbesserte MB durch eine erhöhte Anzahl an ODEs, die ausschließlich in den Simulationsergebnissen auftauchen, erkauft. Dies

erklärt auch die nur kleine Verbesserung der anderen Statistiken.

In Summit, welches in 3200 m Höhe über dem Meeresspiegel liegt, finden für den betrachteten Zeitraum weder die Simulationen noch die Observationen ODEs. Am 29. April fehlen in den Observationen Daten, siehe Abb. 4.12. Die Unterschiede im Ozonmischungsverhältnis von Simulation 1 (keinerlei Halogenchemie) und 3 (verstärkte Emissionen) sind vernachlässigbar, was auf eine nur geringe Relevanz der Halogenchemie in Summit schließen lässt. Ozonmischungsverhältnisse in Summit sind mit einem MB von -4.3 nmol/mol für Simulation 2 generell unterschätzt, im Gegensatz zu den von den Simulationen überschätzten Ozonmischungsverhältnissen in Utqiagvik. Im April werden in den Observationen mehrfach Ozonmischungsverhältnisse von über 60 nmol/mol gefunden. Der Zeitraum mit dem höchsten Ozonmischungsverhältnis wird auch von den Simulationen gefunden. Stratosphärisches Ozon wird über eine Tropopausenfalte zur Troposphäre transportiert, wie in Abb. 4.14 zu sehen ist. Die anderen Zeiträume mit stark erhöhten, gemessenen Ozonwerten könnten ebenfalls von einer Tropopausenfalte stammen oder durch arktischen Dunst verursacht worden sein.

4.2.3 Mischungsverhältnisse der Bromspezies in Utqiagvik und über Meereis

Im vorherigen Abschnitt wurde simuliertes und modelliertes Ozon verglichen. In diesem Abschnitt wird der Fokus auf Stickstoffoxide und Bromspezies gelegt, wobei kein Vergleich zu Messdaten durchgeführt wird, stattdessen werden ausschließlich die Ergebnisse der Simulation 3 besprochen.

Messungen und Computermodelle finden während einer ODE oft BrO Mischungsverhältnisse von ungefähr 40 pmol/mol, wobei auch seltener Mischungsverhältnisse im Bereich von 80 pmol/mol gemessen wurden (z.B. Nasse, 2019). Dies lässt sich auf die quadratische Abhängigkeit der Ozonzerstörungsgeschwindigkeit mit der BrO Konzentration zurückführen. Ab einem Mischungsverhältnis von über 30 pmol/mol wird Ozon sehr schnell zerstört, wodurch weitere Emissionen und damit ein weiterer Anstieg der BrO Konzentration eingeschränkt wird. Es gibt jedoch große Unterschiede in den simulierten Mischungsverhältnissen der anderen Bromspezies, zu denen Messdaten seltener sind.

Das in dieser Arbeit verwendete 1D-Modell berechnet üblicherweise einen Anteil des BrO-Radikals am Gesamtbrom von bis zu 30%, mit 40-50 pmol/mol, wobei das gesamte Mischungsverhältnis zwischen 120 und 200 pmol/mol variiert. Bei einem SZA von 70° fällt der Anteil des BrO-Radikals am Gesamtbrom mit 20 pmol/mol auf etwa 25% ab. HOBr ist die häufigste Bromspezies, mit näherungsweise dem doppelten Mischungsverhältnis von HOBr, wobei BrNO_x ab einem hohen Mischungsverhältnis der Stickstoffoxide (ab ungefähr 100 pmol/mol) zur häufigsten Bromspezies wird. Das Mischungsverhältnis von Br ist üblicherweise ungefähr 10 pmol/mol während einer ODE, wobei in der Abbruchphase bis zu 30 pmol/mol möglich sind.

Evans et al. (2003) berechneten etwa 20 pmol/mol BrO, was ungefähr 50% des Gesamtbroms ausmacht, welches auf 43 pmol/mol fixiert wurde. Die zweithäufigste Spezies ist HBr, gefolgt von ungefähr 5 pmol/mol HOBr und Br. Mit den gleichen

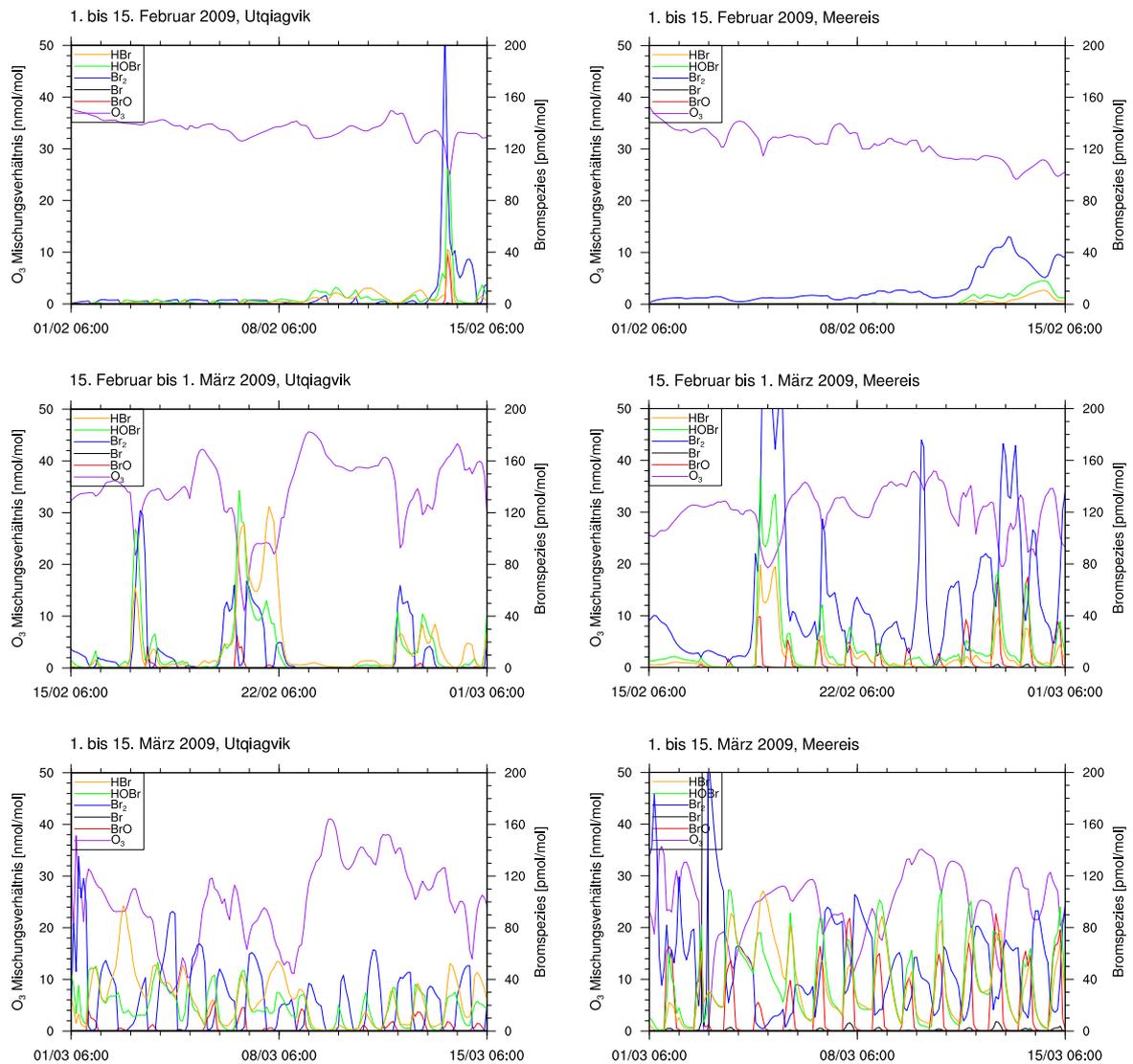


Abbildung 4.15: Mischungsverhältnisse von Ozon und mehreren Bromspezies in Utqiavik und über Meereis (Koordinaten 178 W, 78 N) im Februar und März.

Einstellungen berechnet KINAL-T ähnliche Werte.

Lehrer et al. (2004) berechneten einen Maximalwert von ungefähr 20 pmol/mol BrO, was mehr als die Hälfte des gesamten Broms ausmachte. Gleichzeitig war ungefähr 8 pmol/mol HOBr und 5 pmol/mol Br vorhanden. HOBr hat einen Maximalwert von ungefähr 15 pmol/mol. Br erreicht einen Maximalwert von 12 pmol/mol während der Abbruchphase der ODEs.

Toyota et al. (2014) berechneten 30-45 pmol/mol BrO, dabei sinkt der Wert mittags auf ungefähr 30 pmol/mol. HBr ist die zweithäufigste Spezies mit bis zu 25 pmol/mol. Gleichzeitig ist bis zu 15 pmol/mol HOBr vorhanden. Das Mischungsverhältnis von Br hat ein Maximum von 10 pmol/mol.

Wang et al. (2019) beobachteten nahe Utqiavik ungefähr 30 pmol/mol BrO und fanden gleichzeitig etwa halb so viel Br. HOBr erreicht morgens Werte von 6 pmol/mol,

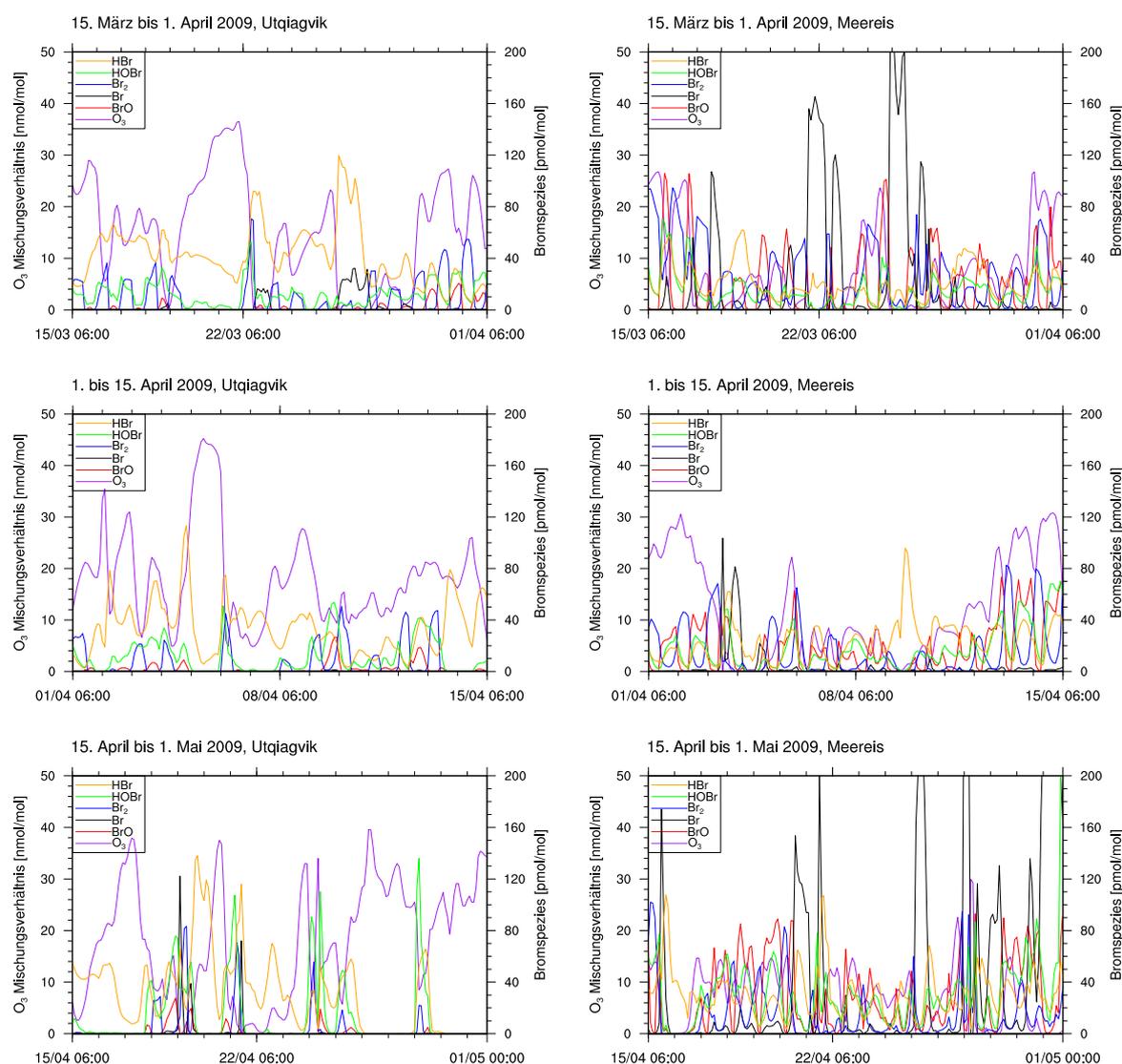


Abbildung 4.16: Mischungsverhältnisse von Ozon und mehreren Bromspezies in Utqiagvik und über Meereis (Koordinaten 178 W, 78 N) im März und April.

mit einem Maximalwert von 13 pmol/mol nachmittags.

Die Studien von Toyota et al. (2011) und Falk und Sinnhuber (2018), welche in einem 3D-Modell einen zu dieser Arbeit ähnlichen Emissionsmechanismus nutzten, besprechen leider keine anderen Bromspezies.

Abbildungen 4.15 und 4.16 zeigen das Mischungsverhältnis des Ozons und der Bromspezies BrO, Br, Br₂, HBr und HOBr der untersten Gitterzelle in Utqiagvik und über einem Gitterpunkt auf erstjährigem Meereis, der 6 Grad nördlich und 3 Grad östlich von Utqiagvik liegt. An diesem Ort finden häufig Bromexplosionen statt, wobei die aus der Bromexplosion resultierende bromreiche und ozonarme Luft oft nach Utqiagvik transportiert wird. Abbildungen 4.17 und 4.18 zeigen stattdessen an den selben Orten die Mischungsverhältnisse von Ozon, NO_x, BrNO_x = BrNO + BrNO₂, N₂O₅ und Br_y, wobei Br_y für das gesamte Mischungsverhältnis aller Bromspezies mit

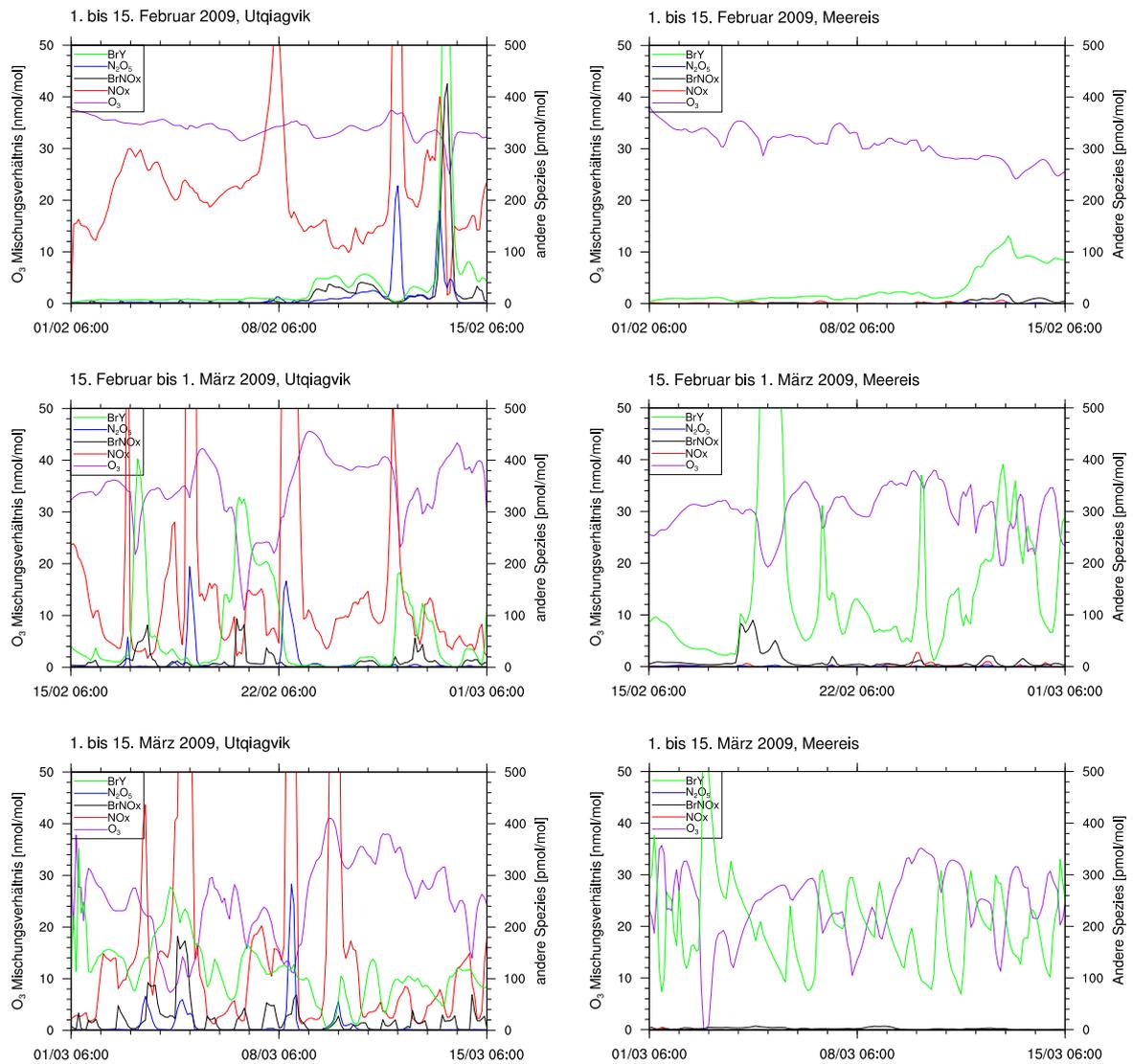


Abbildung 4.17: Mischungsverhältnisse von Ozon, Stickstoffoxiden und Bromspezies in Utqiagvik und über Meereis (Koordinaten 178 W, 78 N) im Februar und März.

einer doppelten Gewichtung von Br_2 steht.

Sehr auffällig sind für polare Regionen sehr hohe NO_x Mischungsverhältnisse in Utqiagvik (Abbildungen 4.17 und 4.18). Es sind fast immer über 100 ppt NO_x vorhanden, mit Maximalwerten von bis zu 600 ppt. Die Quelle des NO_x ist Prudhoe Bay, ein 300 km von Utqiagvik entfernter Ort in Alaska mit einem großen Ölfeld und Hafen. Das NO_x wird als Teil der EDGAR-HTAP Emissionen emittiert und dann vom Wind nach Utqiagvik transportiert. Durch die hohen NO_x Mischungsverhältnisse wird auch viel N_2O_5 produziert. Die Deposition von N_2O_5 führt im vorliegenden Emissionsmechanismus über Meereis zu einer Emission von BrNO_2 und HNO_3 . BrNO_2 ist chemisch träge, kann jedoch photolytisch zu Br und NO_2 aufgespalten werden, womit sich die hohen Br_y Mischungsverhältnisse erklären lassen. Bei einer hohen NO_2 Konzentration wird zusätzlich viel BrONO_2 produziert, welches durch seine Deposition

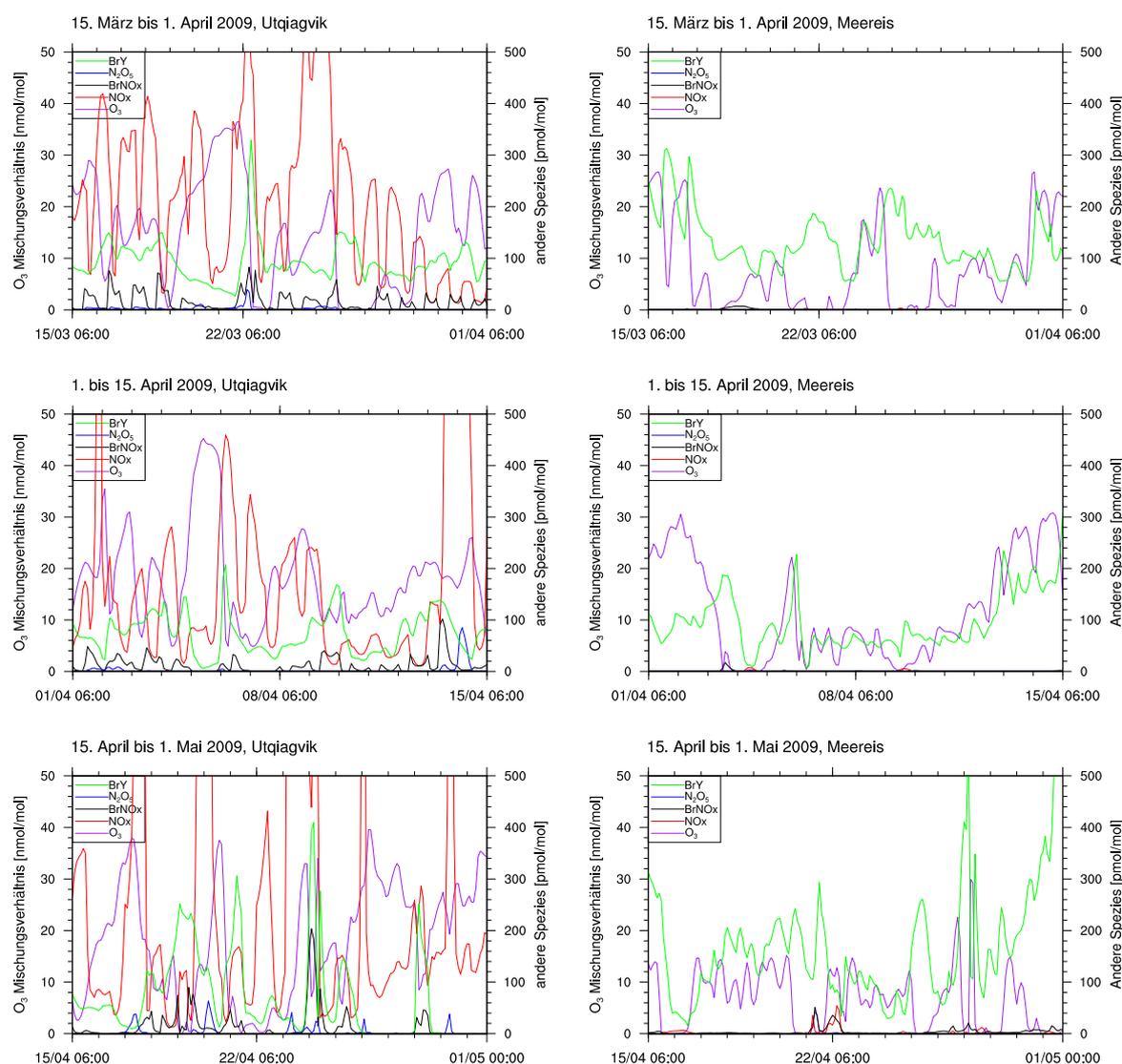


Abbildung 4.18: Mischungsverhältnisse von Ozon, Stickstoffoxid und Bromspezies in Utqiagvik und über Meereis (Koordinaten 178 W, 78 N) im März und April.

HOB_r emittiert und daher auch die erhöhten HOB_r Mischungsverhältnisse bei einem hohen Mischungsverhältnis von NO₂ erklärt.

An vielen Tagen werden daher sehr hohe Br_y Mischungsverhältnisse in Utqiagvik berechnet. Am 14., 17. und 21. Februar, 1., 4. und 22. März sowie am 19., 21., 24. und 28. April sind die Br_y Werte mit über 300 pmol/mol sehr hoch. Die erhöhten Br_y Mischungsverhältnisse sind an all diesen Tagen auf die aus Prudhoe Bay kommende Luft zurückzuführen. Mit Ausnahme des 21. Februar und 1. März werden auch gleichzeitig sehr hohe NO_x Konzentrationen berechnet. Am 21. Februar und 1. März wird eine Luftmasse aus Prudhoe Bay erst nach Norden auf das Meereis und dann innerhalb von ungefähr zwei Tagen nach Utqiagvik transportiert, sodass das NO_x zu diesem Zeitpunkt zum Großteil zerstört ist. An wenigen Tagen mit hohen Br_y Mischungsverhältnissen liegt ein Großteil des Broms in der Form von BrNO_x vor, beispielsweise am 14. Februar

und am 5. März. Die häufigste Spezies an Tagen mit hohem Br_y Mischungsverhältnis ist ansonsten HOBr, gefolgt von HBr am Tag oder Br_2 in der Nacht. Es ist selten viel BrO vorhanden, mit Maximalwerten von 30 pmol/mol. Ohne Meereis findet das Recycling von HBr nicht schnell genug statt, um ein großes Mischungsverhältnis von BrO aufrecht zu erhalten. Hohe Konzentrationen von N_2O_5 sind nur an Tagen zu sehen, an denen geringe Mischungsverhältnisse des Broms in Utqiagvik berechnet werden. Die Luft wurde dann über Land oder in Küstennähe nach Utqiagvik transportiert, sodass N_2O_5 nur langsam durch Depositionen verbraucht wird und insbesondere keine Bromspezies produziert.

Über dem Meereis ist das Mischungsverhältnis von NO_x deutlich kleiner, es gibt nur sehr selten mehr als 10 pmol/mol NO_x . Trotzdem spielen die Emissionen in Prudhoe Bay an manchen Tagen eine Rolle. Am 19. Februar erreicht das Mischungsverhältnis von Br_y einen sehr hohen Wert von über 500 pmol/mol. Dabei ist auch anfangs die BrNO_x Konzentration erhöht, obwohl weniger als 1 pmol/mol NO_x vorhanden ist. Dies lässt sich durch eine aus Prudhoe Bay kommende Luftmasse erklären, die über das Meereis transportiert wurde und auf dem Weg bereits eine Bromexplosion verursacht hat. Das Brom liegt hauptsächlich in der Form von Br_2 , HOBr und HBr vor, da am 19. Februar das Sonnenlicht auf dem Meereis noch sehr schwach ist, daher findet auch nur eine geringe Ozonzerstörung statt. Am 3. März und den letzten Tagen des Aprils sind nochmals die Br_y Werte sehr hoch. Auch an diesen Tagen wird Luft aus Prudhoe Bay über das Meereis transportiert, wobei in diesen Fällen das Ozon aufgrund des ausreichenden Sonnenlichts vollständig zerstört wird.

Am 21. und 22.4. liegt das NO_x Mischungsverhältnis bei ungefähr 60 pmol/mol. Das NO_x kommt aus Prudhoe Bay, wobei ein großflächiges, bis nach Prudhoe Bay reichendes ODE die Zerstörung von NO_x durch reaktive Bromspezies verhindert. Im Februar und Anfang März sind durch das schwache Sonnenlicht auch tagsüber über dem Meereis hohe Mischungsverhältnisse von Br_2 möglich. In diesem Zeitraum ist Br_2 die häufigste Bromspezies, gefolgt von HOBr und HBr. An mehreren Tagen sind für wenige Stunden signifikante Mengen BrO vorhanden, Ende Februar sogar über 70 pmol/mol, was sich in partiellen ODEs bemerkbar macht.

Ab Mitte März ist an vielen Tagen BrO die häufigste Spezies. Es gibt an einigen Tagen Werte von über 100 pmol/mol, beispielsweise am 16. und 17. März, häufiger kommen jedoch Mischungsverhältnisse von 40-50 pmol/mol vor. Im Gegensatz zum 1D-Modell ist an vielen Tagen mehr BrO als HOBr vorhanden. Während der Abbruchphase der ODEs kommt es teilweise zu sehr hohen Br Mischungsverhältnissen, da durch das fehlende Ozon Br nicht zu BrO konvertiert werden kann, wobei das Br jedoch üblicherweise durch eine Reaktion von Br zu HBr abgebaut wird. Beispielsweise gibt es am 3. März über 200 pmol/mol Br, was einen starken Kontrast zu den oben genannten Studien bildet. Auch am 22., 24.-26. März, am 21. April und April werden Mischungsverhältnisse des Br von über 100 pmol/mol berechnet. Das erhöhte Br Mischungsverhältnis kann in dieser Arbeit ein Tag bestehen bleiben. An manchen Tagen wie dem 21. April wird der Konvertierung von Br zu HBr durch ein weiterbestehendes Recycling von HBr durch HOBr entgegengewirkt. Der Hauptgrund ist jedoch, dass die Mischungsverhältnisse der HBr produzierenden Spezies HO_2 , HCHO, C_2H_2 und

C_2H_4 nicht ausreichen, um die hohe Menge an Br umzuwandeln. Bis Mitte März haben die Spezies zusammen ein Mischungsverhältnis von mehreren hunderten pmol/mol. Danach erreichen die genannten Spezies aufgrund der häufig vorkommenden ODEs selten ein gesamtes Mischungsverhältnis von über 100 pmol/mol, wodurch die komplette Umwandlung von Br zu HBr eingeschränkt wird. An den meisten Tagen sind jedoch nur wenige pmol/mol Br vorhanden, was sich mit den oben genannten Studien deckt. Beispielsweise wird am 6. April während der Abbruchphase einer ODE nur etwa 5 pmol/mol Br produziert.

Die Verteilung der Bromspezies ist sehr variabel, was in einem 3D-Modell nicht überraschend ist. Die oben genannten Studien nehmen üblicherweise geringe NO_x Mischungsverhältnisse an, daher sind sie nur bedingt mit den Ergebnissen dieser Studie in Utqiagvik vergleichbar. Signifikante Unterschiede sind die in dieser Studie teilweise sehr hohen Mischungsverhältnisse von Br_y und Br. In Boxmodellen sind die Mischungsverhältnisse des Br nur während der Abbruchphase der ODEs hoch und charakterisiert von einer sehr schnellen Umwandlung zu HBr. Auch in dieser Studie ist das Mischungsverhältnis von Br nur während der Abbruchphase einer ODE hoch, es kann jedoch bei sehr hohen Gesamtkonzentrationen von Brom einen Tag dauern, bis Br zu HBr umgewandelt wird. Das BrO Mischungsverhältnis über Utqiagvik ist konsistent mit den oben genannten Studien, an vielen Tagen eher zu gering im Vergleich zu den Konzentrationen der anderen Spezies, was jedoch durch das reduzierte Recycling von HBr über Land erklärt wird. Das BrO Mischungsverhältnis über Meereis ist mit Werten von bis zu 100 pmol/mol oft deutlich größer als die von den null- und eindimensionalen Modellen berechneten Werte, wobei wie oben beschrieben Messungen ebenfalls Mischungsverhältnisse des BrO von 80, manchmal sogar 100 pmol/mol gefunden haben. Die Verteilung der Bromspezies im 3D-Modells decken sich Anfang bis Mitte April am besten mit den Verteilungen im 1D-Modell. Insgesamt unterscheidet sich die von WRF-Chem simulierte Verteilung der Bromspezies jedoch deutlich von den Ergebnissen der oben genannten Studien.

Das verwendete EDGAR-HTAP Emissionspaket enthält nur monatliche Daten. Da die Emissionen einen sehr starken Einfluss auf die Luftqualität nahe Utqiagvik haben, sollte in einer zukünftigen Studie ein größerer Fokus auf ein präzises Emissionspaket gelegt werden.

4.2.4 Vergleich mit Ozonsondendaten

In der Nähe von Utqiagvik produzierte Daten von Ozonsonden (Johnson et al., 2009) werden in diesem Abschnitt zur Validierung der simulierten vertikalen Ozon- und potentiellen Temperaturprofilen θ genutzt. Gemessene Ozonmischungsverhältnisse und potentielle Temperaturen in den ersten 2 km des Aufstiegs der Sonde sind in den Abb. 4.19 und 4.20 zusammen mit den Simulationsergebnissen der örtlich nächsten Gitterzellensäule gezeigt. Das Simulationsergebnis wird linear zum Startzeitpunkt des Ozonsondenflugs interpoliert.

Am 14. März wird im Gegensatz zu den Observationen keine flache Bodeninversion (Grenzschichthöhe kleiner als 50 m) vom Modell gefunden, vermutlich da dafür die vertikale Auflösung nicht ausreicht. Die unterste Gitterzelle ist etwa 25 m dick. Zudem

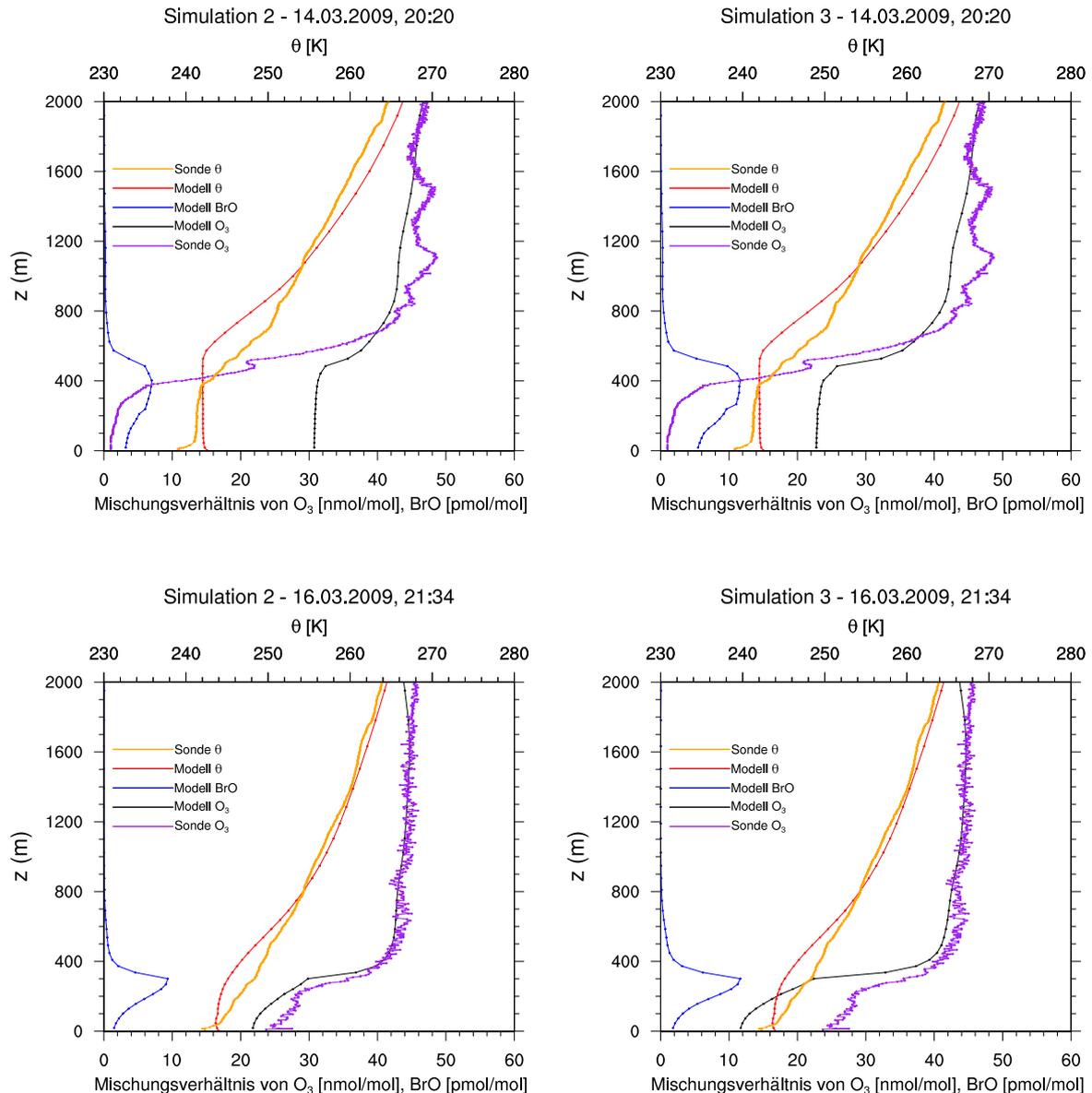


Abbildung 4.19: Vertikale Profile der gemessenen und modellierten Mischungsverhältnisse des Ozons und der potentiellen Temperatur θ , sowie des modelliertem BrO-Radikals in Utqiagvik am 14. (oben) und 16. (unten) März 2009 (Herrmann et al., 2020).

wird die von den Observations gefundene Grenzschichthöhe von ungefähr 350 m um etwa 200 m vom Modell überschätzt, was erklären könnte, weshalb die Simulationen 2 und 3 ein partielles ODE anstelle eines vollständigen ODEs vorhersagen. Die Ergebnisse der Simulation 3 decken sich besser mit den Observations.

Zwei Tage später finden sowohl die Observations als auch die Simulationen ein partielles ODE, wobei Simulation 2 das Ozonprofil sehr gut vorhersagt. Obwohl die potentiellen Temperaturprofile nicht identisch sind, liegen die modellierte und gemessene Temperaturinversion auf einer ähnlichen, niedrigen Höhe.

Am 22. März wird von der Observation und der Simulation 3 ein vollständiges ODE

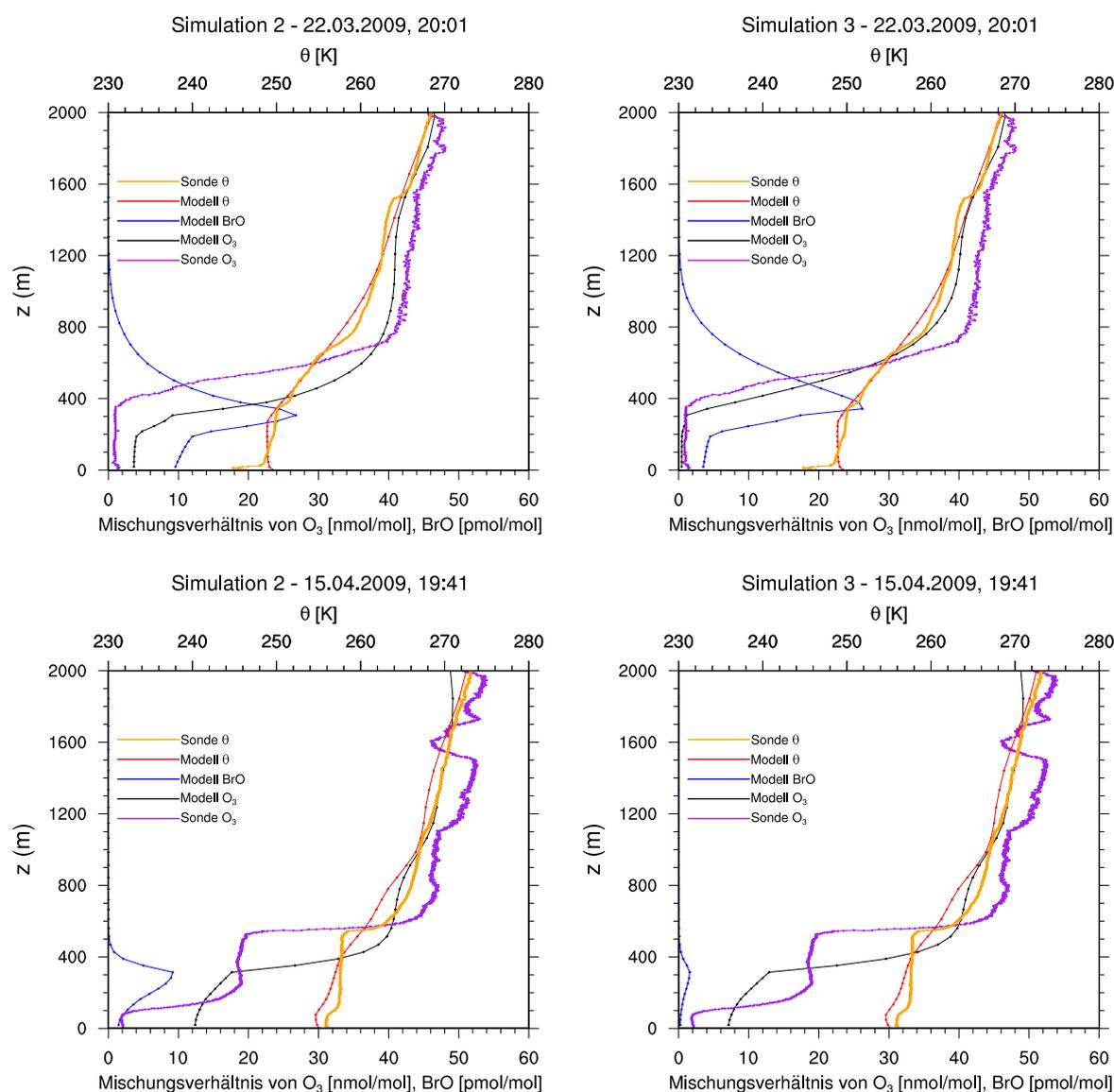


Abbildung 4.20: Vertikale Profile der gemessenen und modellierten Mischungsverhältnisse des Ozons und der potentiellen Temperatur θ , sowie des modelliertem BrO-Radikals in Utqiaġvik am 22. März (oben) und 15. April (unten) 2009 (Herrmann et al., 2020).

gefunden, wobei Simulation 2 ein fast vollständiges ODE berechnet. Die Temperaturprofile stimmen auch sehr gut überein, jedoch ist in der Observation eine Bodeninversion zu sehen. In der Observation und Simulation 3 reicht das ODE in die Inversionschicht hinein. Wie am BrO Profil zu sehen ist, hat sich viel Brom in die Inversionschicht gemischt und zerstört dort das Ozon.

Von den Observationsen wird am 15. April eine Bodeninversion mit einer zweiten Inversion in 500 m Höhe gefunden. Die Simulationen berechnen ebenfalls eine Bodeninversion, die zweite Inversion wird jedoch nicht korrekt vorhergesagt. Anstelle der zwei Ozonplateaus wird von den Simulationen nur ein einzelnes Ozonplateau mit einem langsamen, stetigen Anstieg des Ozonmischungsverhältnisses gefunden. Interessanter-

weise ist das BrO Mischungsverhältnis der Simulation 3 kleiner, trotz im Vergleich zu Simulation 2 höheren Emissionen. Das ODE in Simulation 3 ist vermutlich bereits abgeschlossen, sodass sich das BrO in chemisch träge Formen von Brom umgewandelt hat, während das ODE in Simulation 2 gerade noch stattfindet. Man sollte zudem beachten, dass im Modell die ODEs nicht in Utqiagvik stattfinden, sondern vom erstjährigen Meereis nach Utqiagvik transportiert werden. Beim Transport kann sich ozonhaltige Luft in die ozonarme Luft mischen.

Das Modell kann die sehr komplexen Grenzschichtstrukturen in der arktischen Region nicht perfekt auflösen, die Ozon- und Temperaturprofile der Observationen und der Simulationen zeigen jedoch trotzdem sehr viele Gemeinsamkeiten. Für eine bessere Vorhersage sind mehr vertikale Gitterzellen und komplexere PBL Modelle nötig. Selbst dann verursachen sehr kleinskalige Strukturen wie Risse im Meereis Probleme in der Modellierung, da sowohl eine sehr feine horizontale Gitterauflösung als auch sehr präzise Meereisdaten nötig wären, um diese aufzulösen. Die nötige hohe vertikale Auflösung erzeugt zusätzlich einen sehr großen Rechenaufwand in einer mesoskaligen Simulation.

4.2.5 Vergleich mit Satellitendaten

Troposphärische GOME-2 BrO VCDs (Sihler et al., 2012), beschrieben in Abschnitt 3.2.9, werden in diesem Abschnitt mit simulierten BrO VCDs verglichen. Alle BrO VCDs aus Satellitenorbits des gleichen Tages werden gemittelt und in eine Abbildung gezeichnet. Da stratosphärisches BrO in diesem Modell nicht berechnet wird, stammt sämtliches modelliertes BrO aus der Troposphäre. Daher werden simulierte BrO VCDs durch das vertikale Integral der BrO Konzentrationen vom unteren bis zum oberen Ende der Simulationsdomäne berechnet. Simulationsergebnisse werden alle 2 Stunden abgespeichert, angefangen um 00:00 Uhr UTC, sodass es für jeden Tag 12 Simulationsergebnisse gibt. Jedem Ergebnis wird ein 60° Kreisabschnitt zugeteilt, dessen Mitte auf dem GOME-2 Orbit zur gleichen Zeit liegt. Die Kreisabschnitte werden mit einem Gewicht von eins in ihrer Mitte, welches linear auf null an den Rändern der Kreisabschnitte abfällt, multipliziert und dann zu den anderen Kreisabschnitten am gleichen Tag addiert. Dieses Vorgehen ist effektiv eine lineare Interpolation in der Zeit und dient zur Glättung der resultierenden simulierten BrO VCD.

Das Vorgehen wird anhand von Abb. 4.21 am Beispiel der BrO VCDs am 8. März 2009 um 16:00 UTC und 18:00 UTC illustriert. Links sind zwei der zwölf vollständigen BrO VCDs am 8. März zu sehen. In der Mitte sind die entsprechenden, mit den Gewichten (eins im Zentrum des Kreisabschnittes, null an den Rändern) multiplizierten 60° Kreisabschnitte gezeigt. Rechts sind die addierten Kreisabschnitte zu sehen. Dieses Vorgehen wird jeden Tag für alle zwölf Zeitpunkte des Tages durchgeführt. Also werden zur Bildung des Tagesmittelwerts zwölf Kreisabschnitte, nicht nur die beiden in Abb. 4.21 gezeigten Kreisabschnitte, addiert, sodass die gesamte Simulationsdomäne abgedeckt ist. Im Anhang, Abschnitt C.2, wird eine alternative Methode zur Mittelwertbildung besprochen, die sich stärker an der Erzeugung der gemessenen BrO VCDs orientiert, dafür aber weniger glatte und lückenhafte Daten produziert.

Abbildung 4.22 zeigt den Tagesdurchschnitt der Satellitendaten und den Simulatio-

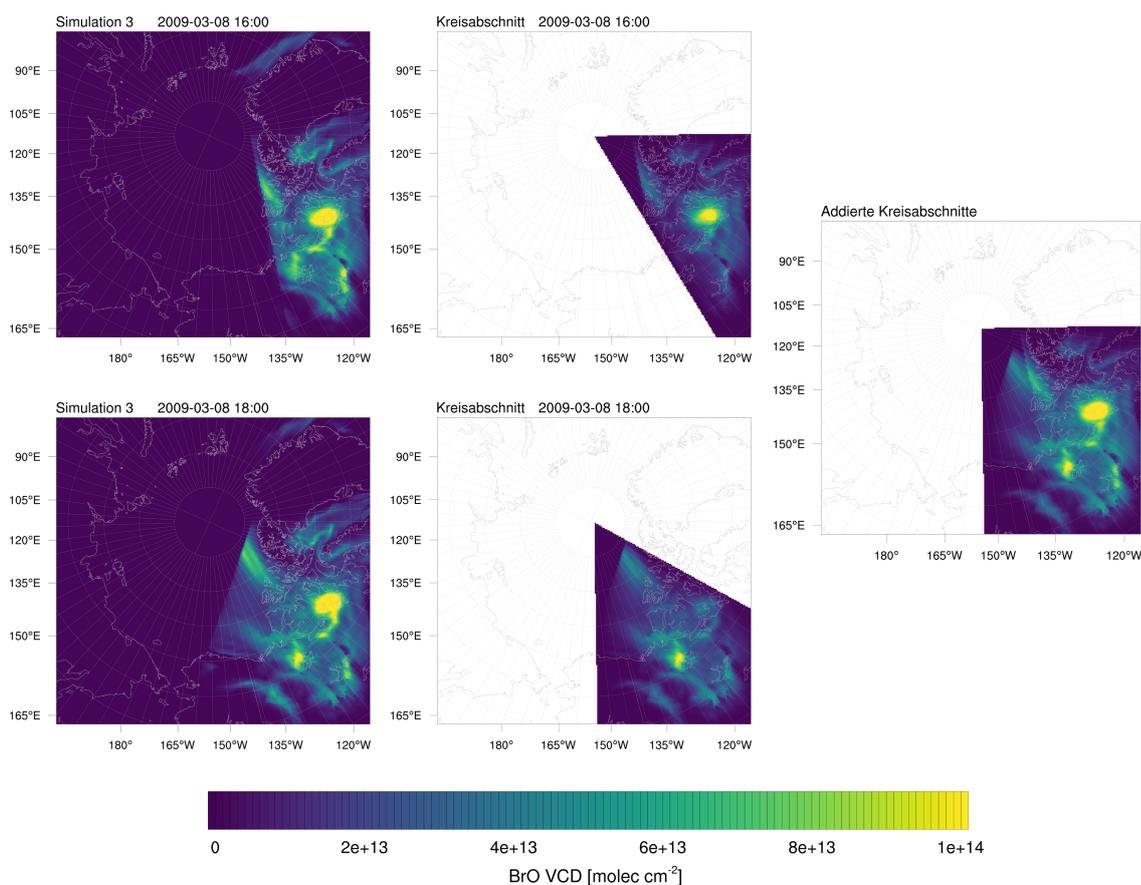


Abbildung 4.21: Illustration der Mittelwertbildung der modellierten BrO VCDs. Gezeigt ist der 8. März 2009 um 16:00 und 18:00 Uhr UTC. Links: Die vollständigen BrO VCDs. Mitte: Der entsprechende 60° Kreisabschnitt. Rechts: Die addierten Kreisabschnitte (Herrmann et al., 2020).

nen 2 und 3 an ausgewählten Tagen. Abbildung 4.24 zeigt die Tagesdurchschnitte für die Simulationen 4 und 6. In Abb. 4.23 und 4.25 sind weiterhin die Tagesdurchschnitte der Ozonmischungsverhältnisse in der untersten Gitterzelle für die entsprechenden Simulationen gezeigt. Wie in Abschnitt 4.2.4 zu sehen ist, sind die Ozonmischungsverhältnisse innerhalb der Grenzschicht gut durchmischt, sodass auch ohne vertikales Mitteln das Ozonmischungsverhältnis in der untersten Gitterzelle repräsentativ für die Grenzschicht ist.

Am 8. März sind erhöhte modellierte und gemessene BrO VCDs in Nunavut zu sehen, insbesondere auf King William Island. Das modellierte Ozon ist dort noch nicht vollständig zerstört, vermutlich da sich die BrO Wolke erst vor Kurzem gebildet hat. Die Simulationen berechnen in einem kleinen Bereich stark konzentrierte BrO VCDs. Die Observationen finden jedoch eine weit ausgedehnte BrO Wolke, die bis ins kanadische Festland reicht. Simulation 4 gleicht stark den Ergebnissen der Simulation 2. Simulation 6 hingegen findet andere Strukturen, insbesondere eine BrO Wolke nördlich von Alaska, die nicht in den Observationen zu sehen sind.

Am 15. März finden Simulationen 2,3 und 4 sowie die Observationen eine BrO Wolke

über dem Lapteewsee, die bis ins sibirische Festland reicht. Die simulierten BrO VCDs sind stärker ausgeprägt und örtlich konzentrierter als die Satellitenmessung. Dabei ist Simulation 3 im Vergleich zu Simulation 2 weniger konsistent mit den Observationen. Die BrO Wolke erstreckt sich in einem dünnen Streifen bis zur Tschuktschensee, der in den Observationen jedoch deutlich schwächer ausgeprägt ist. Eine BrO Wolke in Hudson Bay wird von den Simulationen 2 bis 4 berechnet, diese ist in Simulation 3 jedoch zu stark ausgeprägt und deshalb weniger konsistent mit den Observationen. Simulation 4 unterschätzt deutlich die Ausprägung der BrO Wolke, während sich die von Simulation 6 gefundenen Strukturen stark von den Observationen unterscheiden.

Am 13. April ist eine ringartige Struktur nördlich der Karasee in den Simulationen und Observationen zu sehen, wobei Simulation 2 eine kleinere, BrO-freie Zone in der Mitte des Rings vorhersagt. Simulation 3 ist in diesem Fall konsistenter mit den Observationen. In beiden Simulationen und den Observationen ist zudem ein großer, BrO-freier Bereich in der Nähe des Nordpols zu sehen. Dieser Bereich und die Ringstruktur sind von einem großflächigen ODE verursacht. Da sämtliches Ozon in dem Bereich zerstört ist, wird das BrO zu chemisch trägen Formen von Brom umgewandelt, was zu den BrO-freien Bereichen führt. Am Rand des ODE mischt sich ozonreiche Luft hinein, sodass BrO dort weiterhin existieren kann. Dies führt zu den Ringstrukturen und den Streifen erhöhter BrO VCDs in der Mitte der Abbildungen. Durch die erhöhten BrO Emissionen sind die ODEs in Simulation 3 stärker ausgeprägt, weshalb auch die BrO-freie Region im Zentrum des Rings größer ist. Die BrO-Wolken nahe der Küste Alaskas werden von beiden Simulationen unterschätzt. BrO VCDs nahe Grönland werden von beiden Simulationen überschätzt. Simulation 4 findet zwar eine runde Struktur, aber keinen Ring und auch nicht die BrO freie Fläche in der Nähe des Nordpols. Zudem fehlen die BrO-Wolken nördlich von Alaska völlig. Simulation 6 unterscheidet sich wieder sehr stark von den Observationen.

Das Modell findet an vielen Stellen eine nicht vernachlässigbare Hintergrundkonzentration des BrO-Radikals. So findet beispielsweise das Modell am 13.4. schwache BrO VCDs auf dem Meereis zwischen der Küste Alaskas und dem Zentrum der Domäne. Dieser Bereich ist den Satellitendaten zufolge komplett frei von BrO. Das Ozonmischungsverhältnis an diesem Ort ist dort im Vergleich zu Simulation 1 nur leicht reduziert, es gibt dort demnach keine ODE. Auch an den anderen Orten und Tagen sagen die Simulationen schwach ausgeprägte BrO VCDs voraus, die nicht in den Satellitendaten zu sehen sind. Interessanterweise werden diese schwach ausgeprägten BrO VCDs deutlich seltener von Simulation 4 gefunden. Dies deutet auf eine zu häufige Bromemission durch die Bromoxidation durch Ozon. Es fehlt daher vermutlich ein Mechanismus, der die Bromemission durch diesen Prozess unter bestimmten Bedingungen verhindert. Toyota et al. (2011) führte eine Höchsttemperatur ein, über der die Bromoxidation durch Ozon nicht mehr stattfindet. Es stellte sich jedoch heraus, dass die größte getestete Höchsttemperatur, -10°C , die besten Ergebnisse lieferte. Vielleicht fehlen stattdessen Mechanismen, die reaktives Brom entfernen, zum Beispiel weitere HBr produzierende Reaktionen. Möglicherweise sind die schwach ausgeprägten BrO VCDs jedoch schlicht unter der Nachweisgrenze des Satelliten.

Insgesamt erfassen die Simulationen 2 und 3 die generellen Strukturen der BrO-

Wolken recht gut. Simulation 4 unterschätzt die Ausprägung der BrO-Wolken, während Simulation 6 generell mit den Observationen inkonsistente Strukturen berechnet. Die feineren Strukturen des BrO-Radikals im Modell lassen sich möglicherweise mit der höheren Auflösung ($20 \text{ km} \times 20 \text{ km}$) des Modells gegenüber den Satellitendaten ($40 \text{ km} \times 30 \text{ km}$) erklären. Weitere Unterschiede lassen sich mit den bereits vorher diskutierten Fehler in der Meteorologie und dem generell unterschätzten BrO über Land erklären, was im Folgenden anhand der Monatsmittelwerte besprochen wird.

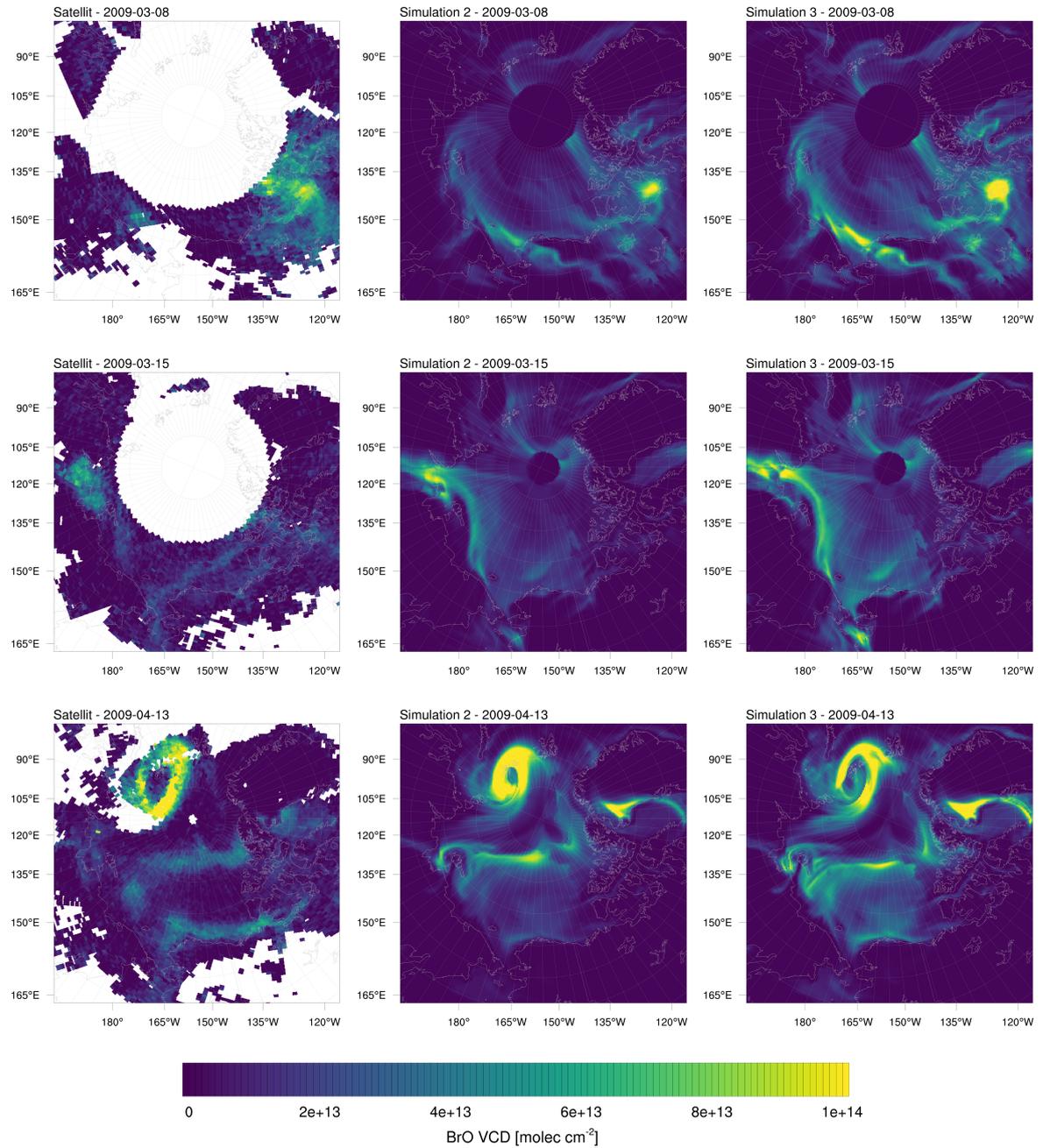


Abbildung 4.22: BrO VCDs an ausgewählten Tagen im Jahr 2009. Links: Satellitenobservationen. Mitte: Simulation 2 ($\beta = 1.0$). Rechts: Simulation 3 ($\beta = 1.5$) (Herrmann et al., 2020).

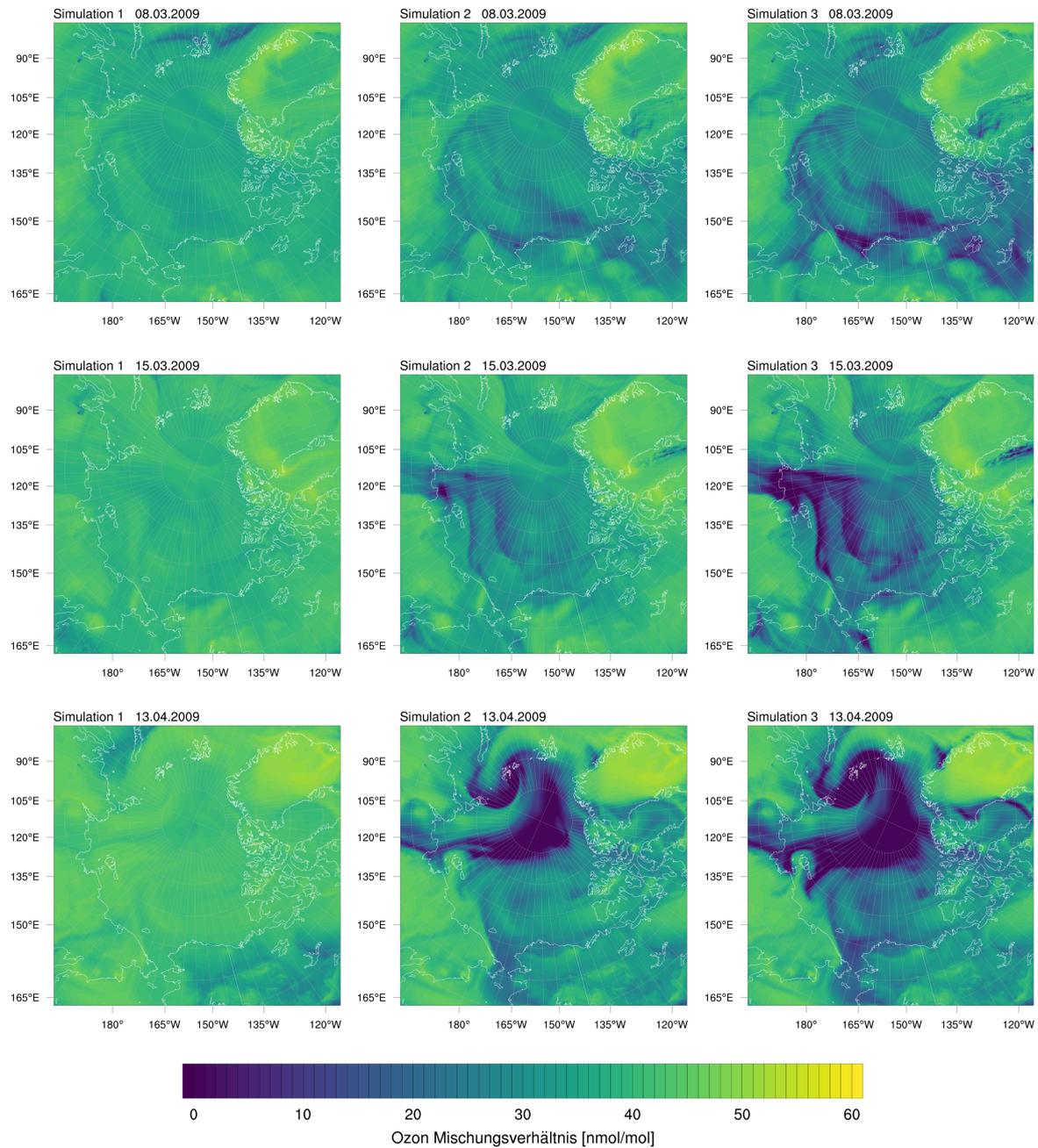


Abbildung 4.23: Ozonmischungsverhältnisse am Boden an ausgewählten Tagen im Jahr 2009. Links: Simulation 1 (keine Halogenchemie). Mitte: Ozon aus Simulation 2 ($\beta = 1.0$). Rechts: Ozon aus Simulation 3 ($\beta = 1.5$).

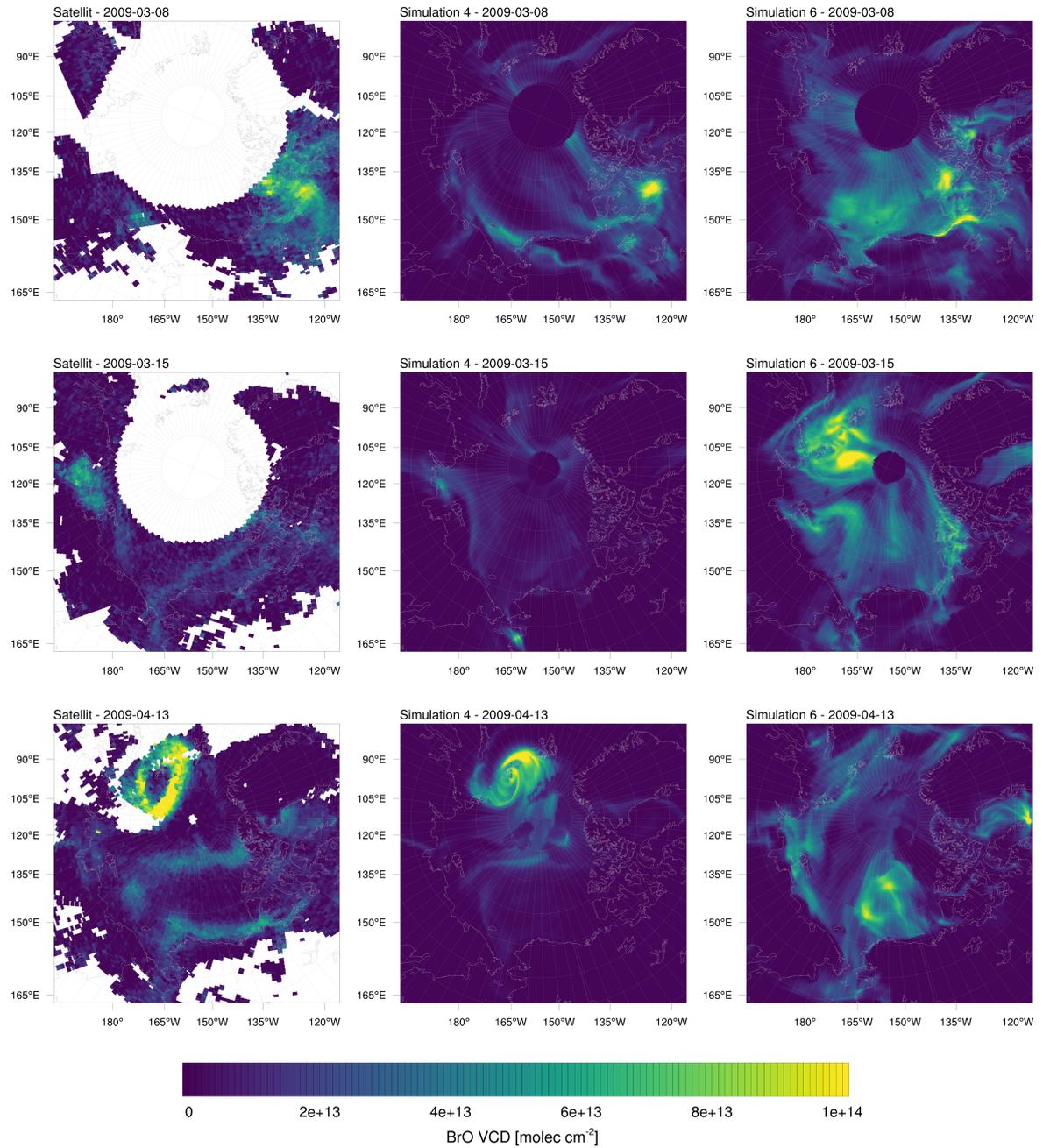


Abbildung 4.24: BrO VCDs an ausgewählten Tagen im Jahr 2009. Links: Satellitenobservationen. Mitte: Simulation 4 ($\beta = 2$, keine photolytische Bromidoxidation durch Ozon). Rechts: Simulation 6 ($\beta = 1.5$, keine Relaxation).

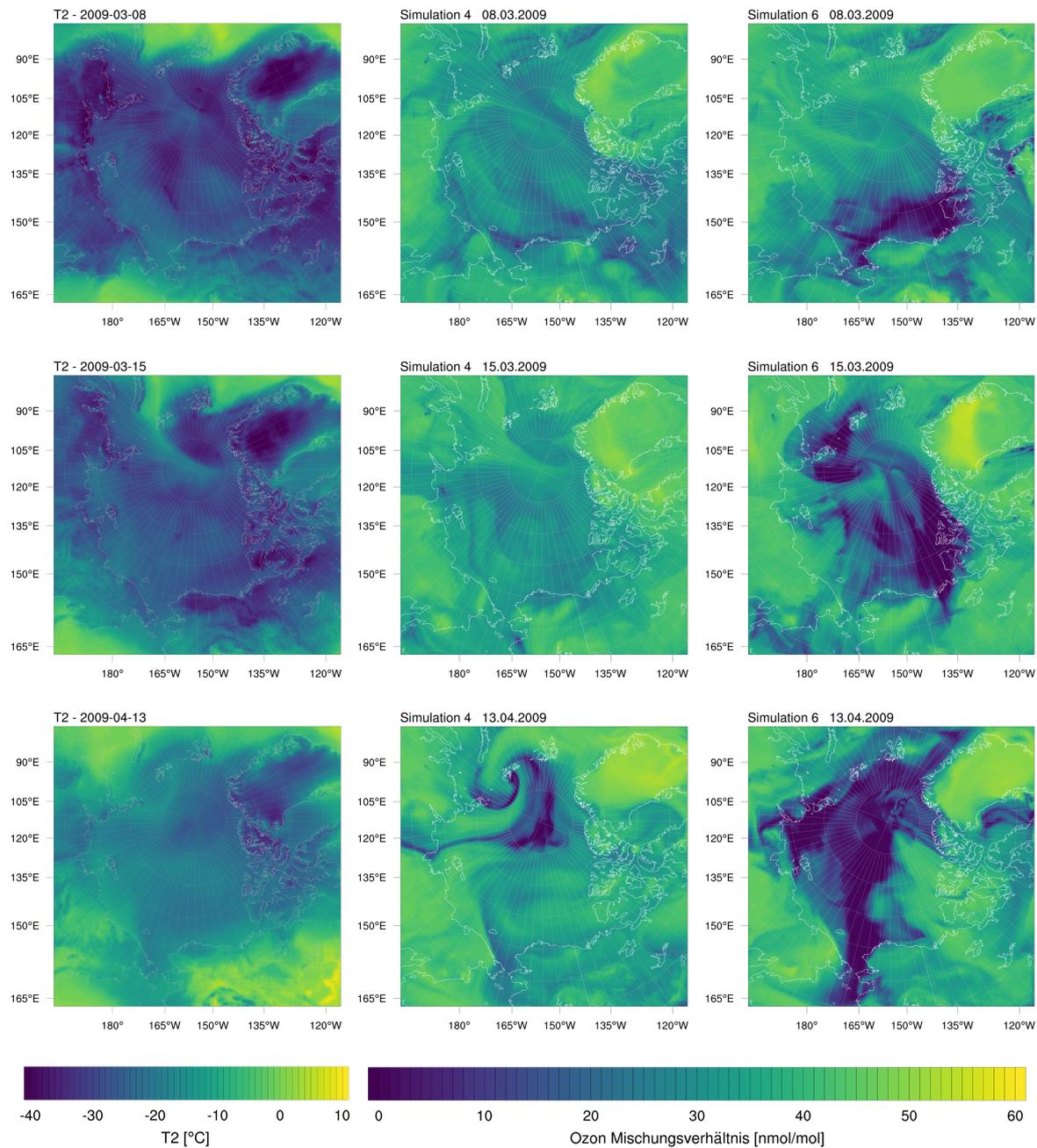


Abbildung 4.25: Temperatur und Ozonmischungsverhältnisse am Boden an ausgewählten Tagen im Jahr 2009. Links: Temperatur in 2m Höhe. Mitte: Simulation 4 ($\beta = 2$, keine photolytische Bromidoxidation durch Ozon). Rechts: Simulation 6 ($\beta = 1.5$, keine Relaxation).

In Abb. 4.26 sind die Monatsmittelwerte der Satellitendaten und der Ergebnisse der Simulationen 2 und 3 gezeigt, Abbildung 4.28 zeigt diese für Simulation 4 und 6. Der Monatsmittelwert des Modells wird aus dem Mittelwert der Einzeltage (siehe Abb. 4.21) berechnet. Der Monatsmittelwert des Ozonmischungsverhältnisses am Boden ist in den Abb. 4.27 und 4.29 gezeigt.

Die Simulationen unterschätzen BrO über Land und an den Küsten, was vermutlich auf die Modellannahmen zurückzuführen ist. Da angenommen wird, dass der Schnee an Land weder Brom noch Chlor enthält, sind Depositionen der Bromspezies über Land Senken von Brom (überschüssiges HOBr geht verloren), während Depositionen über MY Eis Brom nur recyceln (überschüssiges HOBr wird als BrCl freigesetzt) und Depositionen über FY Eis typischerweise Brom erzeugen (HOBr setzt immer Br₂ frei). Bei einer Depositionsgeschwindigkeit von 1 cm/s und einer Grenzschichthöhe von 200 m wird Brom über Land durch Depositionen an der Schneeoberfläche innerhalb von ungefähr 5 Stunden entfernt. Dies kann durch die Gegenwart der Aerosole beschleunigt werden. Weiterhin werden BrO VCDs an den Rändern der Simulationsdomäne unterschätzt, was an der Dirichlet-Randbedingung der Halogenmischungsverhältnissen von null liegt.

BrO VCDs in Baffin Bay und über FY Meereis werden vom Modell überschätzt, mit der Ausnahme vom Beringmeer, welches zu nahe an dem Rand der Domäne liegt. Die Überschätzung des Broms über dem FY Eis ist vermutlich auf die Annahme der unendlichen Bromidkonzentration im FY Eis zurückzuführen. In einer späteren Studie könnte man beide Probleme durch die Annahme einer finiten Bromidkonzentration beheben: Schnee könnte mit einer von null verschiedenen Bromidkonzentration initialisiert werden. Zudem kann Brom vom Eis und Schnee gespeichert und später wieder emittiert werden, während die Bromemissionen über FY Eis durch die finite Bromidkonzentration limitiert werden. Ein erster Ansatz wird in Abschnitt 4.2.6 besprochen. Wie bereits anhand von Abbildung 4.22 diskutiert wurde, finden Simulationen 2 und 3 oft schwach ausgeprägte BrO VCDs, die nicht in den Observationen sind. Diese beeinflussen natürlich den Monatsmittelwert und tragen zur Überschätzung über Meereis bei.

Im Februar ist BrO generell unterschätzt, vermutlich hauptsächlich aufgrund der Unterschätzung des BrO-Radikals auf dem Land, welches sich generell auf den niedrigeren Latituden befindet. In den höheren Breitengraden kann sich noch kein Brom bilden, da dazu das Sonnenlicht im Februar nicht ausreicht. Es sollte an dieser Stelle auch gesagt werden, dass die Satellitendaten durch die geringe Menge an Sonnenlicht im Februar unvollständig sind und zudem einen Bias zum Ende des Februar hin haben, während das Modell den Februar gleichmäßig gewichtet. Im Abb. C.5 des Anhangs wird der selbe Bias in die Simulationsergebnisse eingebracht. Der Unterschied ist deutlich zu sehen, BrO VCDs über der Tschuktschensee und dem Kanadisch-arktischen Archipel werden nicht mehr unterschätzt, an manchen Stellen wird sogar zu viel BrO berechnet. Die Unterschätzung des BrO über Land, insbesondere dem kanadischen Festland, bleibt jedoch unverändert.

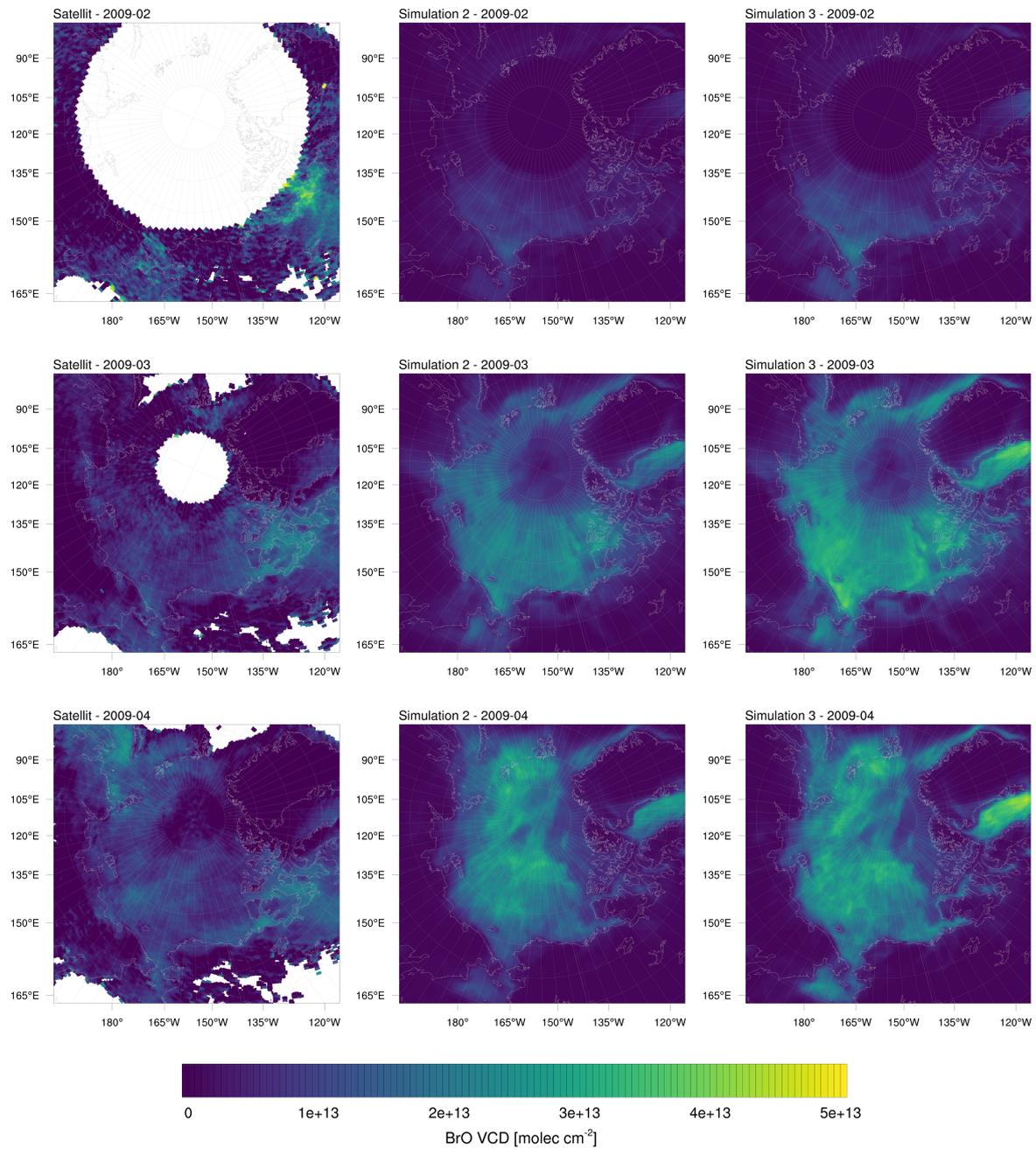


Abbildung 4.26: Über einen Monat gemittelte BrO VCDs im Jahr 2009. Links: Satelliten-observationen. Mitte: Simulation 2 ($\beta = 1.0$). Rechts: Simulation 3 ($\beta = 1.5$) (Herrmann et al., 2020).

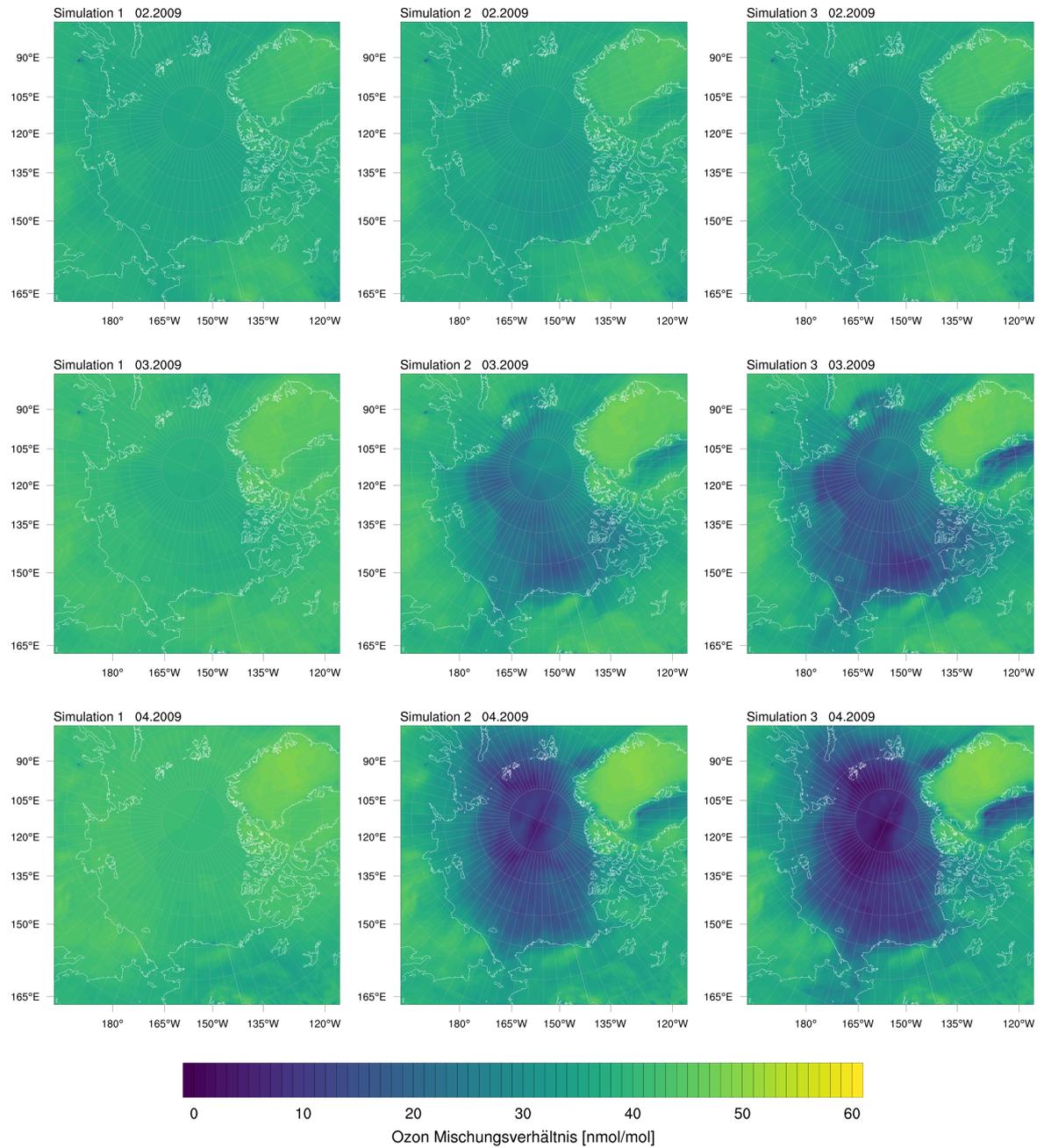


Abbildung 4.27: Über einen Monat gemitteltes Ozonmischungsverhältnis am Boden im Jahr 2009. Links: Simulation 1 (keine Halogenchemie). Mitte: Simulation 2 ($\beta = 1.0$). Rechts: Simulation 3 ($\beta = 1.5$).

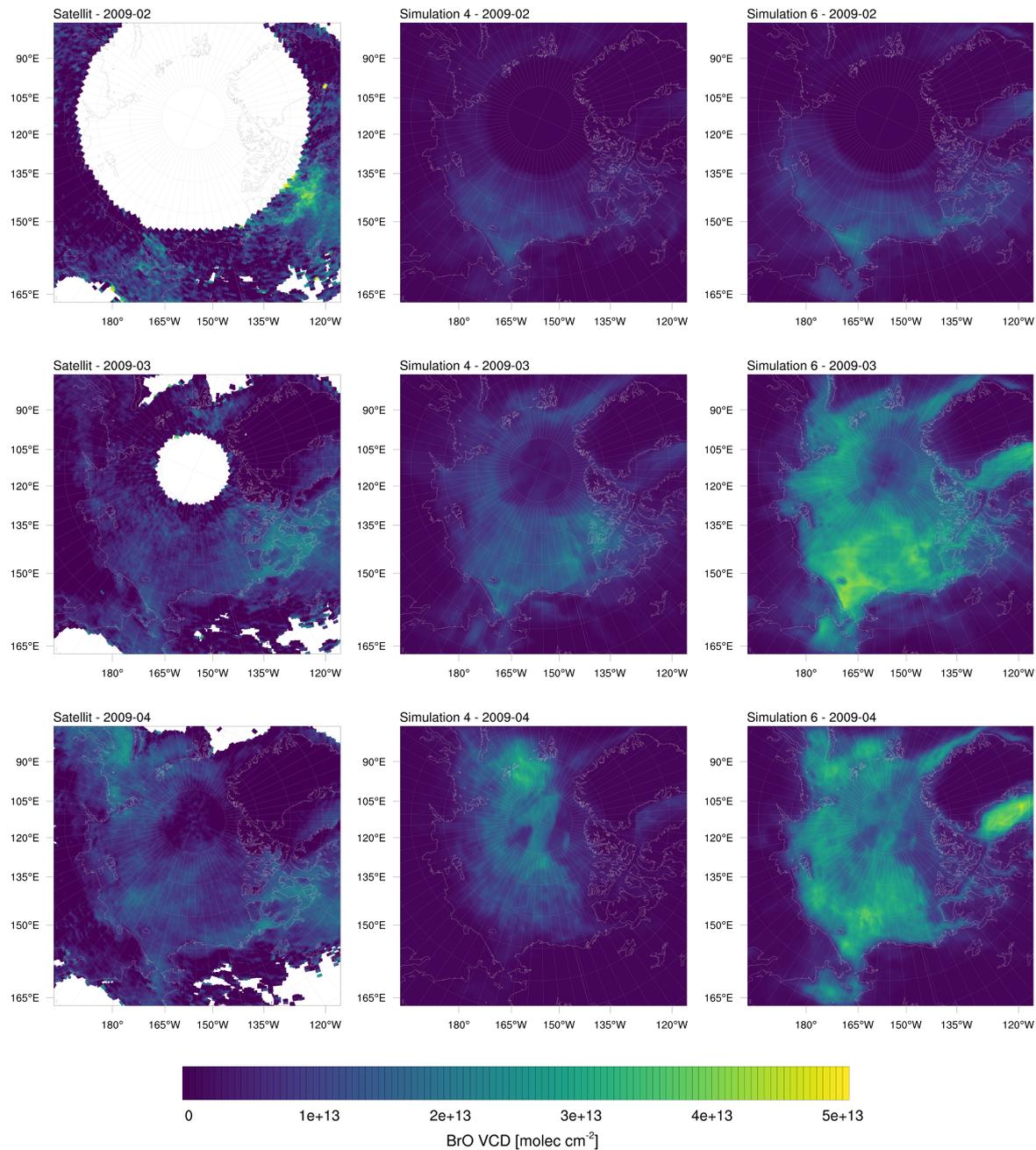


Abbildung 4.28: Über einen Monat gemittelte BrO VCDs im Jahr 2009. Links: Satellitenobservations. Mitte: Simulation 4 ($\beta = 2$, keine photolytische Bromidoxidation durch Ozon). Rechts: Simulation 6 ($\beta = 1.5$, keine Relaxation).

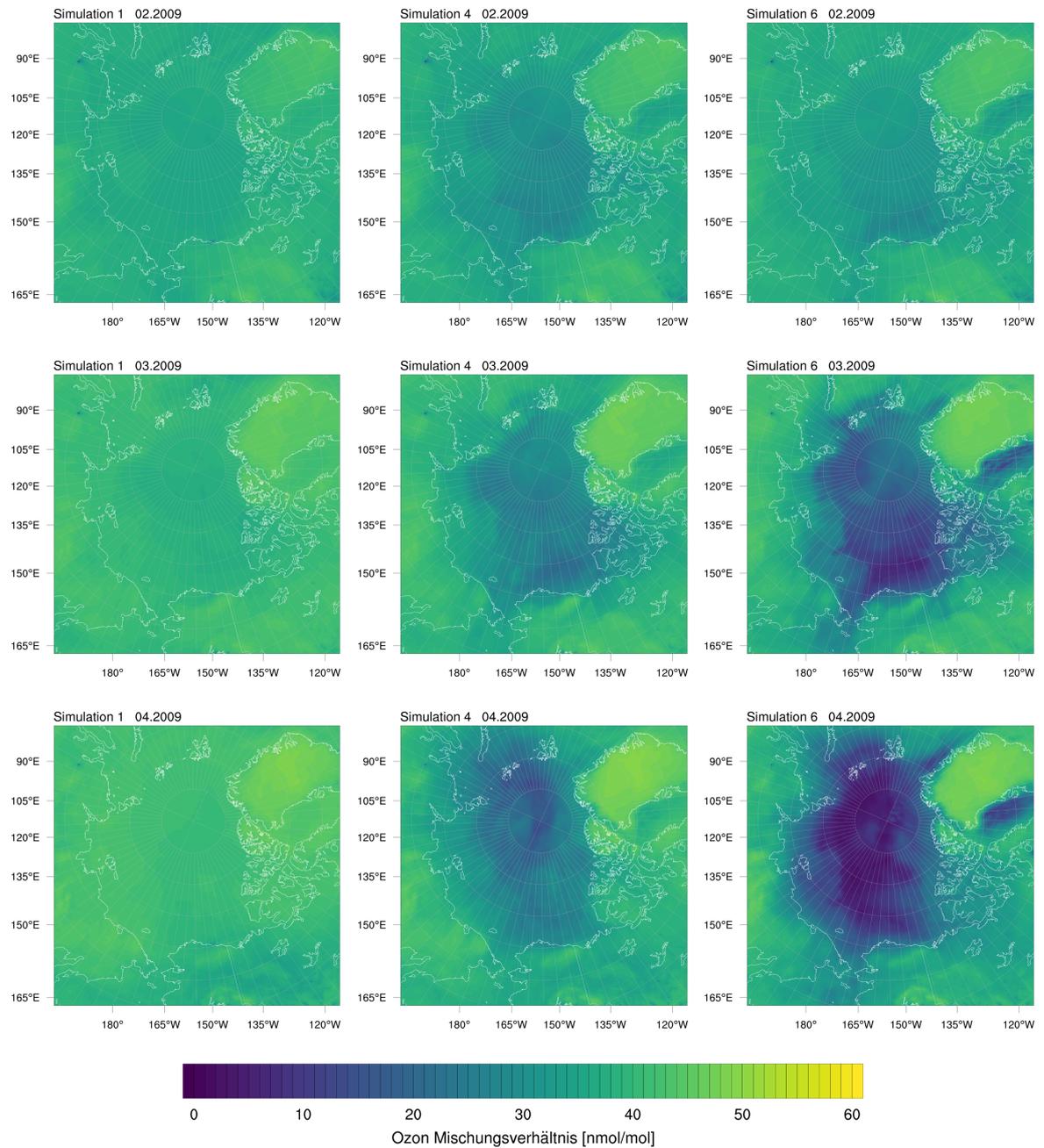


Abbildung 4.29: Über einen Monat gemitteltetes Ozonmischungsverhältnis am Boden im Jahr 2009. Links: Simulation 1 (keine Halogenchemie). Mitte: Simulation 4 ($\beta = 2$, keine photolytische Bromidoxidation durch Ozon). Rechts: Simulation 6 ($\beta = 1.5$, keine Relaxation).

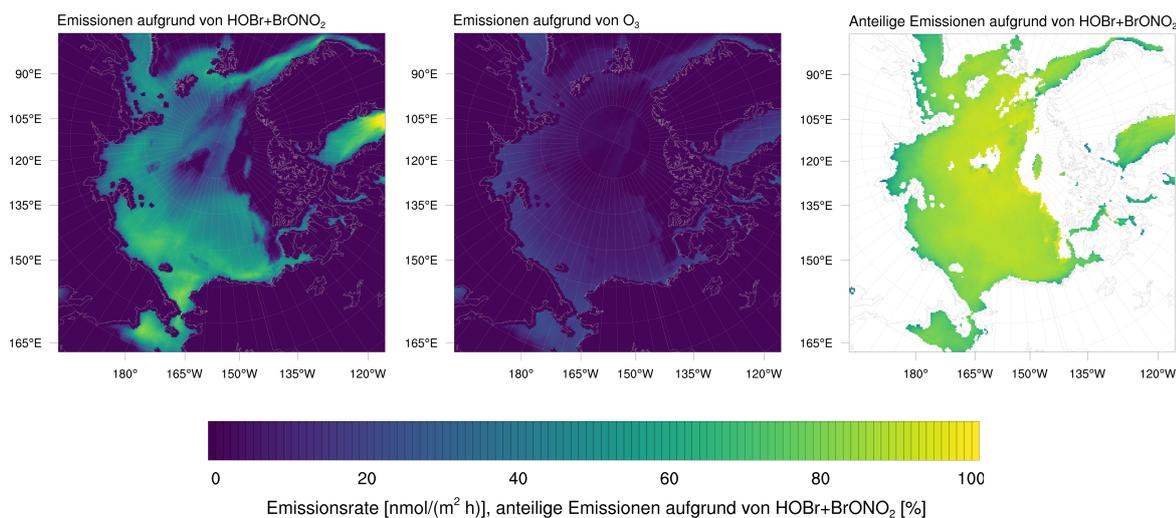


Abbildung 4.30: Emissionsrate von Br_2 durch $\text{HOBr} + \text{BrONO}_2$ (Links) und die Bromdioxidation durch Ozon (Mitte) für Simulation 3 gemittelt über den gesamten Simulationszeitraum. Rechts ist das Verhältnis der beiden Größen gezeigt (Herrmann et al., 2020).

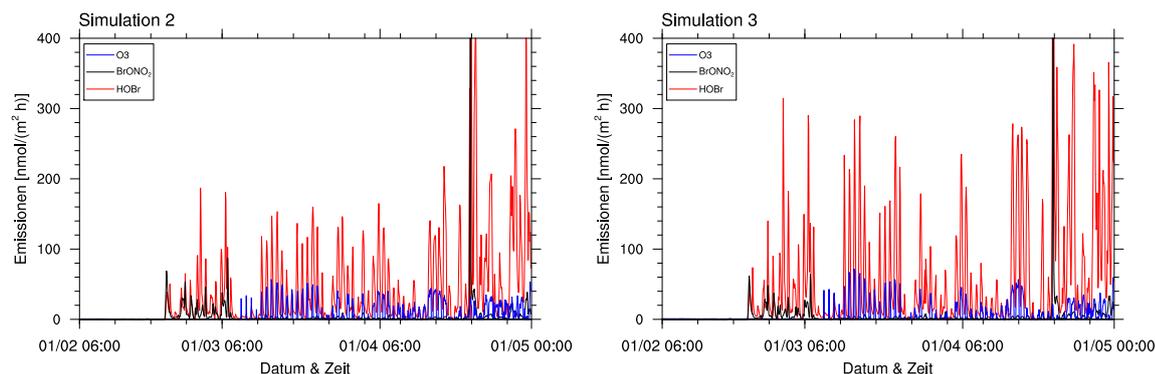


Abbildung 4.31: Emissionsrate von Br_2 durch HOBr , BrONO_2 und die Bromdioxidation durch Ozon in den Koordinaten 178 W, 78 N (Herrmann et al., 2020).

Die Emissionsrate von Br_2 durch HOBr plus BrONO_2 und die Bromoxidation durch Ozon, gemittelt über den gesamten simulierten Zeitraum, ist in Abb. 4.30 für Simulation 3 gezeigt. Der zeitliche Verlauf der Emissionsrate von Br_2 an den Koordinaten 178 W, 78 N durch die Emissionsmechanismen ist in Abb. 4.31 gezeigt. Dieser Ort befindet sich auf FY Meereis und ist ein starker Produktionsort des Broms, welches zu Utqiagvik transportiert werden kann.

Wie in den Abbildungen zu sehen ist, wird der Großteil des Broms durch HOBr , d.h. durch den Bromexplosionsmechanismus, erzeugt. Die Bromoxidation durch Ozon hingegen liefert eine anfängliche Menge des Broms, welche als Zünder für die Bromexplosion dienen kann. BrONO_2 spielt in der Bromfreisetzung eine kleinere Rolle als HOBr . Durch das Fehlen des Sonnenlichts wird Brom erst ab der zweiten Hälfte des Februars durch die Bromexplosion und ab Anfang März durch die Bromoxidation von Ozon produziert.

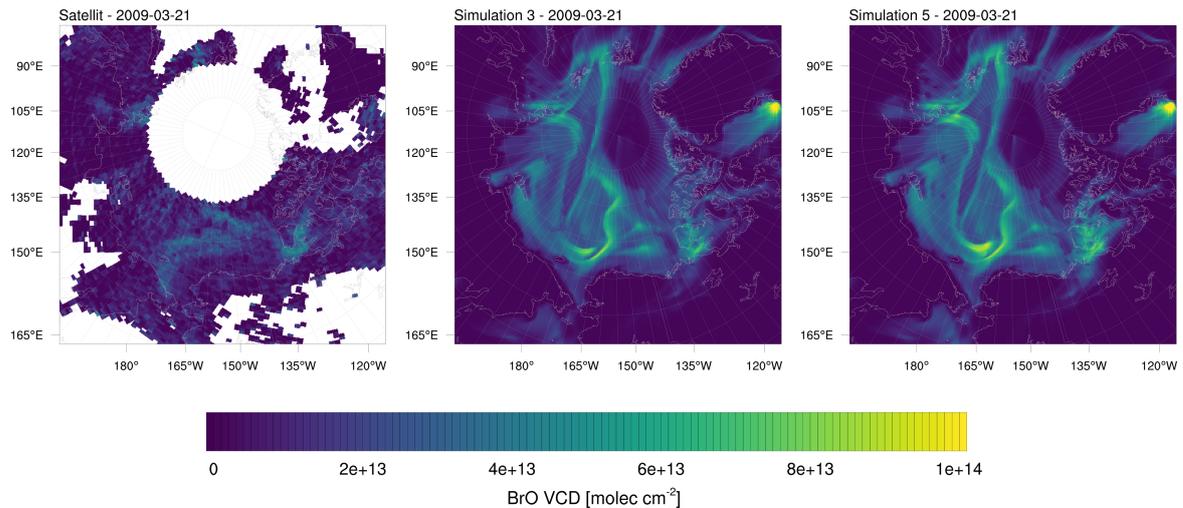


Abbildung 4.32: BrO VCDs am 21. März 2009 aus Observationen (Links) und Simulation 3, deren Startzeitpunkt der 1. Februar ist, (Mitte) sowie Simulation 5 mit dem Startzeitpunkt am 16. März (Rechts) (Herrmann et al., 2020).

In der vorliegenden Parametrisierung benötigt die Bromoxidation durch Ozon zur schnellen Freisetzung von Brom zwingend einen SZA von unter 85° , während die Stärke des Bromexplosionsmechanismus eine stetigere Abhängigkeit vom SZA hat. Die Br_2 Photolyse wird von beiden Emissionsmechanismen benötigt, ist jedoch selbst bei einem SZA von bis zu 93° noch aktiv, da sie nur relativ langwelliges Sonnenlicht benötigt und daher Streulicht für die Photolyse ausreichend ist. Die Bromexplosion braucht zusätzlich HO_2 , um BrO zu HOBr zu konvertieren. HO_2 wird hauptsächlich durch kurzwelliges UV Licht von Photolysen verschiedener organischer Stoffe produziert und benötigt daher generell einen kleineren SZA, es kann jedoch auch durch Reaktionen von organischen Stoffen, NO_x und/oder OH oder durch Transport aus niedrigeren Latituden geliefert werden. Daher kann in der vorliegenden Parametrisierung die Bromexplosion lokal bei höherem SZA als die Bromoxidation durch Ozon stattfinden.

In einer dreimonatigen Simulation ist es zu erwarten, dass die Fehler in der Simulation immer größer werden, insbesondere wenn man die nichtlineare, stochastische Natur der ODEs betrachtet. Durch die Datenassimilierung mithilfe der Relaxation sollte die Meteorologie der Simulation mit der realen Meteorologie konsistent bleiben. Da es jedoch keine chemische Relaxation in der Simulation gibt, können sich die Fehler im Chemiemodell über die Zeit verstärken. Beispielsweise kann ein falsch berechnetes Vorkommen eines ODE ein ODE zu einem späteren Zeitpunkt verzögern, da das fehlende Ozon eine für ein späteres ODE nötige Bromfreisetzung verhindert. Ein möglicher Test dafür ist der Start einer Simulation zu einem späteren Zeitpunkt, sodass keine ODEs stattgefunden haben und die Atmosphäre frei von jeglichem Brom ist. Zu diesem Zweck wurde Simulation 5 durchgeführt, die identisch ist zu Simulation 3, jedoch wird sie erst am 16. März gestartet, initialisiert durch ERA-Interim und MOZART-4 Daten sowie mit einer Halogenkonzentrationen von nahezu null, wie in Abschnitt 3.2.8 beschrieben wird. Die Resultate der Simulation 5 werden nun mit Simulation 3 verglichen.

Wie sich herausstellt, werden die Ergebnisse der Simulationen 5 Tage nach dem Start der Simulation 5 sehr ähnlich, siehe Abb. 4.32. Nach etwa 8 Tagen sind die BrO VCDs der beiden Simulationen nahezu unterschiedslos. Die durchschnittlichen BrO Mischungsverhältnisse im April sind hier nicht gezeigt, jedoch für beide Simulationen ebenfalls praktisch identisch. Dies lässt sich durch eine Kombination mehrerer Faktoren erklären. Es gibt zwar keine chemische Relaxation, die chemischen Randbedingungen haben jedoch deutlichen Einfluss auf die Simulation und wirken daher ähnlich zu einer chemischen Relaxation. Mit einer konstanten Windgeschwindigkeit von 20 km/h (ungefähr 5.5 m/s) kann eine chemische Spezies innerhalb von mindestens vier Tagen vom 2000 km entfernten Rand zur Mitte der Simulationsdomäne transportiert werden. Durch die meteorologische Relaxation werden die chemischen Randbedingungen in beiden Simulationen auf die gleiche Art und Weise transportiert. Weiterhin ist die Emission von Brom durch die Bromidoxidation durch Ozon unabhängig vom Brommischungsverhältnis und nicht autokatalytisch im Brom. Auch wenn die Bromidoxidation durch Ozon nur einen kleinen Teil des emittierten Brom ausmacht, produziert es das für eine Bromexplosion nötige anfängliche Brom und führt zu ODEs, die innerhalb von weniger als einem Tag stattfinden können. Die Halogenchemie kann sich daher sehr schnell an das vom Rand der Simulationsdomäne gelieferte Ozon anpassen. Deshalb kann das von den lateralen Randbedingungen gelieferte Ozon in beiden Simulationen auf eine ähnliche Art und Weise zerstört werden, obwohl Simulation 5 keine Informationen über vorherige ODEs hat.

4.2.6 Finite Bromidkonzentration in der Schnee/Eisoberfläche

Im vorherigen Abschnitt wurde eine Unterschätzung der BrO VCDs über Land und eine Überschätzung der BrO VCDs über erstjährigem Meereis gefunden, wobei die Ursache vermutlich auf die Annahmen des Emissionsmechanismus zurückzuführen ist. Es wurden im Rahmen dieser Arbeit ein erster Versuch unternommen, diese Annahmen zu lockern, was in diesem Abschnitt diskutiert wird. In den bisherigen Abschnitten wurden folgende Annahmen getroffen:

- Erstjähriges Meereis: Unendliche Bromid- und Chloridkonzentration, d.h. die Bromid- und Chloridkonzentration ändert sich nicht mit der Freisetzung der Halogene
- Mehrjähriges Meereis: Bromidkonzentration von null, unendliche Chloridkonzentration
- Schneebedecktes Land: Bromid- und Chloridkonzentration von null

Die Annahmen zur Chloridkonzentration bleiben in diesem Abschnitt unverändert. Es wird jedoch für die Bromidkonzentration der Schnee/Eisoberfläche eine zweidimensionale Variable eingeführt, die Oberflächenkonzentration von Bromid Br_0^- mit der Einheit Moleküle/cm². Der Anfangswert der Oberflächenkonzentration von Bromid ist auf erstjährigem Meereis 2×10^{14} Moleküle/cm², auf mehrjährigem Meereis 4×10^{13} Moleküle/cm² und null auf schneebedecktem Land, siehe Abbildung 4.33 links.

Wie man an den Abbildungen 4.26 und 4.22 ablesen kann, ist der Monatsmittelwert der gemessenen BrO VCDs auf erstjährigem Meereis im April ungefähr 3×10^{13} Moleküle/cm² und die maximalen BrO VCDs zu einem Zeitpunkt ungefähr 10^{14} Moleküle/cm², sodass die gewählten Anfangswerte prinzipiell ausreichen könnten um die gemessenen BrO VCDs zu erklären.

Der Emissionsmechanismus funktioniert zum großen Teil wie in Abschnitt 3.2.6 beschrieben, wobei im Folgenden die Unterschiede erläutert werden. Zunächst werden die Depositionen von O₃, HBr sowie seine Aerosolformen, HOBr, BrONO₂ und N₂O₅ für jede Gitterzellensäule gekoppelt berechnet. Die Emissionen von Br₂ und BrCl werden im Gegensatz zum bisherigen Emissionsmechanismus erst später kalkuliert. Anschließend werden die Depositionen von HBr und seinen Aerosolformen zu der Oberflächenkonzentration von Bromid addiert.

Nun wird die in diesem Zeitschritt durch die Depositionen von O₃, HOBr und N₂O₅ freigesetzte Menge an Br₂, also $F_d(\text{Br}_2|\text{HOBr})$, $F_d(\text{Br}_2|\text{HOBr})$ und $F_d(\text{Br}_2|\text{N}_2\text{O}_5)$ multipliziert mit dem Zeitschritt Δt , mithilfe der Gleichungen (3.49) und (3.50) berechnet. Falls die Oberflächenkonzentration von Bromid für die Freisetzung von Br₂ ausreicht, wird die freigesetzte Menge an Br₂ von der Oberflächenkonzentration von Bromid abgezogen

$$\text{Br}_{0,\text{neu}}^- = \text{Br}_{0,\text{alt}}^- - \Delta t (F_d(\text{Br}_2|\text{HOBr}) - F_d(\text{Br}_2|\text{N}_2\text{O}_5) - 2F_d(\text{Br}_2|\text{O}_3)) \quad (4.4)$$

und eine entsprechende Menge an Br₂ freigesetzt:

$$[\text{Br}_2]_{\text{em}} = \Delta t (F_d(\text{Br}_2|\text{HOBr}) + F_d(\text{Br}_2|\text{N}_2\text{O}_5) + F_d(\text{Br}_2|\text{O}_3)) \quad (4.5)$$

Da die Bromidoxidation durch Ozon zwei Bromidionen verbraucht, wird $2\Delta t F_d(\text{Br}_2|\text{O}_3)$ von der Oberflächenkonzentration von Bromid abgezogen. Depositionen von BrONO₂ produzieren im vorliegenden Mechanismus HOBr, daher wird von dieser Deposition weder Bromid verbraucht noch Br₂ freigesetzt.

Falls die Oberflächenkonzentration von Bromid für die Freisetzung von Br₂ nicht ausreicht, also $\text{Br}_{0,\text{neu}}^-$ nach Gl. (4.4) negativ werden würde, wird $\text{Br}_{0,\text{neu}}^-$ auf null gesetzt. Das freigesetzte Br₂ wird nun mit folgender Gleichung berechnet

$$[\text{Br}_2]_{\text{em}} = \text{Br}_{0,\text{alt}}^- \times \frac{F_d(\text{Br}_2|\text{HOBr}) + F_d(\text{Br}_2|\text{N}_2\text{O}_5) + F_d(\text{Br}_2|\text{O}_3)}{F_d(\text{Br}_2|\text{HOBr}) + F_d(\text{Br}_2|\text{N}_2\text{O}_5) + 2F_d(\text{Br}_2|\text{O}_3)} \quad (4.6)$$

Es wird also die gesamte Oberflächenkonzentration von Bromid in der Form von Br₂ freigesetzt, wobei der Faktor rechts der Tatsache Rechnung trägt, dass die Bromidoxidation durch Ozon zwei Bromidionen benötigt. Überschüssige Depositionen von HOBr

$$\Delta t F_d(\text{Br}_2|\text{HOBr})_{\text{Rest}} = \Delta t F_d(\text{Br}_2|\text{HOBr}) - \frac{F_d(\text{Br}_2|\text{HOBr})\text{Br}_{0,\text{alt}}^-}{F_d(\text{Br}_2|\text{HOBr}) + F_d(\text{Br}_2|\text{N}_2\text{O}_5) + F_d(\text{Br}_2|\text{O}_3)} \quad (4.7)$$

setzen auf sowohl erstjährigem als auch mehrjährigem Meereis BrCl frei, auf schneebe-

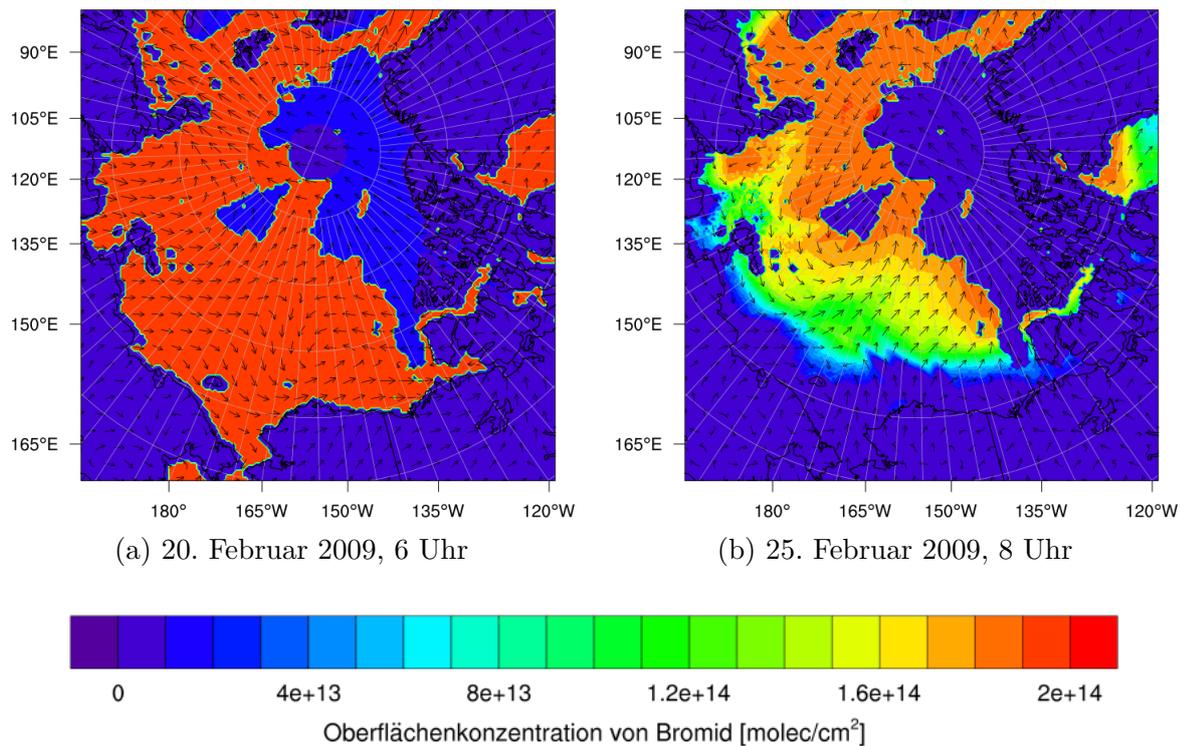


Abbildung 4.33: Aus der Eis/Schneeoberfläche freisetzbare Bromid an zwei Zeitpunkten. Die Windvektoren sind ebenfalls gezeigt.

deckten Land hingegen werden sie zur Oberflächenkonzentration von Bromid addiert, sodass kein Brom aus der Simulationsdomäne entfernt wird. Überschüssige Depositionen von N_2O_5 setzen zwei HNO_3 Moleküle frei.

Der soeben beschriebene Emissionsmechanismus soll verhindern, dass unrealistisch große Mengen an Brom freigesetzt werden. Sobald ein ODE endet, wird das verbliebene Brom zu einem Großteil zu HBr konvertiert und kann anschließend die Oberflächenkonzentration von Bromid durch Depositionen erhöhen. Über schneebedecktem Land kann kein Brom mehr entfernt werden, prinzipiell kann schneebedecktes Land sogar als Reservoir für Brom dienen, was möglicherweise die Unterschätzung der BrO VCDs über Land verbessern kann.

Die ersten Simulationen waren jedoch nicht erfolgreich in der Modellierung der ODEs, siehe Abbildung 4.33. Die gezeigte Simulation wurden vor den finalen Ergebnissen dieser Arbeit durchgeführt, daher ist die Simulationsdomäne mit 200×200 Gitterzellen etwas kleiner und der Startzeitpunkt der Simulation ist der 20. Februar 2009, 6 Uhr. Wie in der Abbildung zu sehen ist, ist bereits fünf Tage nach Simulationsbeginn ein großer Teil des Bromids verbraucht. Da es in den höheren Breitengraden im Februar kaum Sonnenlicht gibt, ist dort noch ein großer Teil des Bromids vorhanden. Bereits Anfang März ist sämtliches Bromid verbraucht, sodass danach keine Bromexplosionen mehr stattfinden. Insbesondere sinkt die Oberflächenkonzentration von Bromid monoton im Verlauf der Simulation, Depositionen von HBr werden sofort wieder emittiert.

Der Anfangswert der Oberflächenkonzentration von Bromid ist vermutlich zu klein

gewählt. Wie in Abschnitt 4.2.3 diskutiert wurde, macht BrO im vorliegenden Reaktionsmechanismus nur einen Bruchteil des gesamten Broms aus. Zudem gibt es permanente Senken von Brom im Modell. Depositionen über schneefreiem Land entfernen permanent Brom aus der Simulationsdomäne. Zudem kann Brom durch horizontalen Transport die Simulationsdomäne verlassen. Außerdem kann durch vertikale Diffusion Brom aus der Grenzschicht in die freie Troposphäre transportiert werden, wodurch das Brom temporär nicht am Emissionsmechanismus teilnehmen kann. Daher sollten deutlich höhere Anfangswerte, vermutlich in der Größenordnung von 10^{15} Moleküle/cm², getestet werden. Dabei muss natürlich darauf geachtet werden, dass der gewählte Anfangswert nicht zu groß ist, da sonst zu viel Brom freigesetzt werden kann. Ein gefundener, optimaler Anfangswert könnte anschließend mit Messwerten aus der Literatur verglichen werden. Wie in Abschnitt 2.2 beschrieben wurde, kann neues Meersalz zur Schnee/Eisoberfläche transportiert werden. Demnach wäre es sinnvoll, einen Term einzufügen, welcher die Oberflächenkonzentration von Bromid mit der Zeit erneuert. Die zur erfolgreichen Simulation der ODEs nötige Erneuerungsrate kann Informationen über die Geschwindigkeit dieses Transportprozesses liefern. Aus Zeitgründen wurden bisher keine weiteren Untersuchungen unternommen.

Kapitel 5

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Ozonzerstörungsereignisse (kurz ODEs) mit einem eindimensionalen und einem dreidimensionalen Modell untersucht. Mit dem eindimensionalen Modell KINAL-T (Cao et al., 2016) wurden in einer umfassenden Parameterstudie oszillierende ODEs untersucht. Hierzu wurde das Modell weiterentwickelt und optimiert. Unter anderem wurde der Reaktionsmechanismus erweitert, eine komplexe Modellierung der Aerosole hinzugefügt und der numerische Löser optimiert, sodass größere Zeitschritte möglich sind. Im Modell gibt es zwei Mechanismen zur Erneuerung von Ozon nach einem ODE: Ozon kann durch vertikale Diffusion von ozonreicher Luft aus der freien Troposphäre zur Grenzschicht transportiert und/oder durch photochemische Reaktionen produziert werden. Nach den Ergebnissen dieser Studie ist eine der beiden Quellen ausreichend, um Ozon zu erneuern und die Oszillationen anzutreiben. Insbesondere bedeutet dies, dass alleine die Chemie der ODEs gekoppelt mit vertikaler Diffusion die Oszillationen der ODEs in der Grenzschicht verursachen können. Es ist kein horizontaler Transport nötig, was bisher die vorherrschende Meinung in der Literatur war.

Eine wichtige Voraussetzung für das Auftreten der Oszillationen ist nach den Ergebnissen dieser Arbeit eine starke Inversionsschicht. Bei einer schwachen Inversionsschicht mischt sich stetig Ozon aus der freien Troposphäre in die Grenzschicht. Dadurch kann das reaktive Brom während einem ODE auf einem ausreichend hohen Mischungsverhältnis gehalten werden, sodass sich ein chemisches Gleichgewicht zwischen der Erneuerung des Ozons durch den vertikalen Transport und der Zerstörung des Ozons durch das verbleibende reaktive Brom bildet.

Ohne Stickoxide ist das System ein chemisch heterogenes, diffusionsgetriebenes, oszillierendes System mit Oszillationsperioden von mindestens 20 Tagen. Höhere Diffusionskoeffizienten in der freien Troposphäre führen hierbei zu einer Verkürzung der Oszillationsperiode, da Ozon schneller in die Grenzschicht transportiert werden kann. Möglicherweise lassen sich die Oszillationsperioden durch Änderungen bestimmter Parameter verkürzen, so sollte eine leichte Reduktion des SZA und eine moderate Erhöhung des Aerosolvolumenanteils schnellere Oszillationen bewirken.

Bei einer ausschließlich photochemischen Erneuerung des Ozon sind die Oszillationen ein rein chemischer Prozess in der Gas- und Aerosolphase. Die kürzeste Oszillationsperiode betrug fünf Tage, was um einen Faktor vier kürzer ist als beim rein diffusionsgetriebenen System. NO_x wird während einem ODE durch Reaktionen mit reaktivem Brom größtenteils zu BrONO_x umgewandelt, wodurch die Ozonerneuerung

während einem ODE unterdrückt wird. Sobald die Stickoxidkonzentrationen zu hoch werden, kann jedoch ein signifikanter Anteil des NO_x das ODE überleben, da nicht ausreichend Brom zur vollständigen Umwandlung von NO_x zu BrONO_x vorhanden ist. Daher findet eine signifikante Ozonerneuerung während dem ODE statt, was zu dem bereits erwähnten chemischen Gleichgewicht zwischen der Ozonzerstörung und Erneuerung führt.

Die Deaktivierung der Chlorchemie führte interessanterweise zu einer Beschleunigung der Oszillationen, obwohl die Gegenwart von Chlor die Zerstörung des Ozons während einem ODE beschleunigen sollte. Der Grund dafür ist eine Beschleunigung des Bromexplosionsmechanismus, da ohne Chlor sämtliches Bromid in der Form von Br_2 freigesetzt wird, während mit aktiver Chlorchemie etwa 3% des freigesetzten Bromid in der Form von BrCl in die Gasphase kommt. Da die Oszillationen einen Großteil der Zeit in der Bromexplosionsphase verbringen, führt dies zu einer Beschleunigung der Oszillationen. Insgesamt ist daher die Gegenwart von Chlor eher hinderlich für das Auftreten der oszillierenden ODEs.

In einer Simulation wurde festgestellt, dass die photochemisch angetriebenen Oszillationen sogar in einem abgeschlossenen System stattfinden können, wobei jedoch Aerosole als Oberfläche für heterogene Reaktionen notwendig sind. Das Brom war anfangs im Aerosol gespeichert. Für diese Simulation wurden die Emissionen, Depositionen und der Austausch zwischen der Grenzschicht und der freien Troposphäre deaktiviert, sodass die Grenzschicht ein geschlossenes System ist.

Eine Verringerung des Sonnenzenitwinkels, was zu schnelleren Photolysefrequenzen führt, ändert die Oszillationsperiode nur geringfügig, wobei ein Minimum der Oszillationsperiode bei 77° gefunden wurde. Bei niedrigerem SZA bildeten sich partielle ODEs, die jedoch oszillieren können.

Eine Erhöhung des Aerosolvolumenanteils bis $5.5 \times 10^{-11} \text{ m}^3/\text{m}^3$ führt zu schnelleren Oszillationen, darüber hinaus finden jedoch Abbrüche der Oszillationen statt. Da Brom in der Gas- und Aerosolphase durch Depositionen und Transport in die freie Troposphäre verloren gehen kann, ist eine ausreichend große Freisetzung des Broms aus der Eis/Schneeoberfläche wichtig, um die Verluste auszugleichen. Durch den erhöhten Aerosolvolumenanteil wird jedoch die Bromexplosion am Aerosol im Vergleich zur Freisetzung an der Schnee/Eisoberfläche zu effizient, sodass mit der Zeit Brom verloren geht und daher die Oszillationen abbrechen.

Zur Validierung des Modells wurde ein Vergleich mit Evans et al. (2003) durchgeführt. Hierzu wurde das Modell an die Einstellungen von Evans et al. (2003) angepasst, insbesondere stammt sämtliches Brom aus der Aerosolphase. Für Bromid wurde ein Anfangsmischungsverhältnis von 43 nmol/mol angenommen. NO_x wird von Emissionen produziert sowie durch Reaktionen von HNO_3 und durch Depositionen zerstört, d.h. NO_y ist keine Erhaltungsgröße. Evans et al. (2003) berechneten eine Oszillationsperiode von drei Tagen, im Gegensatz zu den von KINAL-T gefundenen fünf Tagen. Der Unterschied kommt vermutlich von den älteren Reaktionskonstanten, welche in der Studie von (Evans et al., 2003) genutzt wurden. Dadurch erhöhte sich im Vergleich zu KINAL-T das Mischungsverhältnis des gasförmigen, reaktiven Broms am Ende eines ODE. Eine Erhöhung der anfänglichen Bromidkonzentration auf 60 nmol/mol

verkürzt die ODEs um einen halben Tag, eine Erhöhung der NO_x Emissionen um 35% beschleunigt die Bromexplosionsphasen um ungefähr einen Tag, sodass ebenfalls eine dreitägige Oszillationsperiode mit KINAL-T reproduziert werden konnte. Abgesehen von den Unterschieden in den Reaktionskonstanten gibt es noch Unterschiede in der Behandlung der Aerosole und die Tatsache, dass KINAL-T eindimensional ist, im Gegensatz zum nulldimensionalen Boxmodell von Evans et al. (2003). Evans et al. (2003) simulierten mit drei Tagen eine kürzere Oszillationsperiode als die kleinste in dieser Arbeit gefundene Oszillationsperiode, was auf die Vernachlässigung der BrONO_2 Chemie und dem Diffusionslimit der Aerosole von Evans et al. (2003) zurückzuführen ist.

Die Simulationen in dieser Arbeit sind zwar idealisiert, demonstrieren jedoch trotzdem, dass Oszillationen von ODEs nicht zwingend durch horizontalen Transport oder Änderungen in der Schichtung der Grenzschicht angetrieben sein müssen. Es wird jedoch leider sehr schwer sein, Oszillationen experimentell nachzuweisen, da diese Einflüsse leicht die durch Chemie und vertikalen Transport bedingten Oszillationen überdecken können. Solche Oszillationen könnten jedoch auf sehr hohen Latituden in der Arktis gefunden werden, wo Tag- und Nachtzyklen eine kleine Rolle spielen. Diese Studie bietet demnach einen Einblick in die für die Oszillationen der ODEs wichtigen Parameter und deren Einfluss auf die Oszillationscharakteristiken.

Es gibt eine Reihe an Möglichkeiten, die Modellierung der oszillierenden ODEs zu verbessern. Der nächste Schritt wäre eine Implementierung eines Schnee/Eismoduls, d.h. die Modellierung der Reaktionen und Transportprozesse im Schnee/Eis. Dies könnte zudem interessante Veränderungen in den Oszillationen mit sich bringen, die aus der Kopplung zwischen der Gasphase, dem Schnee/Eis und der endlichen Menge an Meersalz resultieren. Zudem kann damit die Produktion der Stickoxide im Schnee/Eis modelliert werden, womit die Annahme des erhaltenen NO_y in dieser Arbeit durch eine vollständige Modellierung der Emissionen und Depositionen der Stickoxide gelockert werden kann. Eine weitere Verbesserung des Modells wäre ein nicht-konstantes Profil der Diffusionskoeffizienten, möglicherweise basierend auf Messdaten von realen Temperaturprofilen. Auch die Annahme der konstanten Temperatur kann gelockert werden, entweder durch eine prognostische Gleichung oder basierend auf dem zeitlichen Verlauf von realen Profilen. Der Tag- und Nachtzyklus ist zwar in KINAL-T implementiert, sein Einfluss auf die Oszillationen wurde jedoch nicht umfassend untersucht. Weiterhin könnte der Löser wie in Abschnitt 3.1.4 erläutert weiter optimiert werden, wodurch noch umfassendere Parameterstudien oder Parameterstudien bei deutlich größerem Chemiemechanismus bzw. erhöhter Gitterauflösung durchgeführt werden können. Eine Erweiterung des Chemiemechanismus kann genutzt werden, um den Einfluss von Iod auf die Oszillationen zu untersuchen. Zudem kann möglicherweise mit einer Implementierung der Quecksilberchemie auch eine Oszillation in den Quecksilberkonzentrationen gefunden werden. Die Aerosole können auch noch weiter ausgebaut werden. Zum einen könnte man den pH-Wert durch das Ausbauen der Flüssigphasenreaktionen korrekt modellieren, zum anderen könnte eine Größenverteilung oder verschiedene chemische Zusammensetzungen vom Aerosol untersucht werden.

Um realistische Meteorologie zu modellieren, reicht ein eindimensionales Modell

nicht aus, weshalb in einer weiteren Studie ein dreidimensionales Modell verwendet wird.

Die dreidimensionale Software WRF-Chem wurde verwendet, um ODEs in der Arktis im Zeitraum vom 1. Februar 2009 bis zum 1. Mai 2009 zu modellieren. Das Ziel war es, möglichst präzise die ODEs nachzubilden und in einer Parameterstudie durch einen Vergleich mit Messdaten optimale Modelleinstellungen zu finden. Dadurch lassen sich Rückschlüsse darüber ziehen, welche Unsicherheiten es in dem Reaktions- und Emissionsmechanismus der ODEs gibt und unter welchen meteorologischen Bedingungen die Modellierung der ODEs gelingt. Es werden Messdaten eines Satelliteninstruments und aus vor-Ort Messungen an den Standorten Utqiagvik, Alaska und Summit, Grönland genutzt. Es wurden Modifikationen an WRF-Chem vorgenommen, um die Modellierung der ODEs zu ermöglichen, unter anderem eine Erweiterung des Chemiemechanismus MOZART-MOSAIC mit Halogenchemie sowie eine Implementierung von Bromemissionsmechanismen.

Simulation 1 mit der halogenfreien MOZART-MOSAIC Chemie überschätzte die Ozonmischungsverhältnisse in Utqiagvik deutlich, es wurde sogar eine Antikorrelation des simulierten und gemessenen Ozons gefunden. Daher ist die Halogenchemie zwingend notwendig zur korrekten Berechnung der Ozonmischungsverhältnisse.

Reaktives Brom kann von einem autokatalytischen Bromexplosionsmechanismus, wobei die Spezies HOBr und BrONO₂ an diesem Prozess teilnehmen, und/oder durch Bromidoxidation durch Ozon aus der Meereisoberfläche freigesetzt werden. Die Emissionsstärke kann über das reaktive Oberflächenverhältnis β kontrolliert werden, wobei mit β das Verhältnis der tatsächlichen Oberfläche des Schnees/Eises zu einer horizontalen, flachen Oberfläche parametrisiert wird. Die Simulation mit den Standardeinstellungen (Simulation 2, $\beta = 1.0$) und eine Simulation mit erhöhten Emissionen (Simulation 3) erreichen einen Korrelationskoeffizient von über 0.6 für das Ozonmischungsverhältnis in Utqiagvik und sind konsistent mit vertikalen Ozonprofilen und BrO VCDs aus Satellitendaten. Dabei sind die Statistiken der Simulation 3 besser als die Statistiken der Simulation 2. Durch die erhöhten Emissionen sind die Korrelation und RMSE etwas besser, während der mittlere Bias deutlich sinkt. Die Verbesserung des mittleren Bias wird jedoch durch eine erhöhte Vorhersage von ODEs, die nicht von den Observationen gefunden wurden, erkauft: Simulation 2 und 3 finden jeweils 2 und 6 ODEs, die nicht konsistent mit den Observationen sind. Da die Observationen jedoch insgesamt in dem genannten Zeitraum 22 ODEs identifizierten, kommen ausschließlich vom Modell gefundene ODEs nicht sehr häufig vor. Tatsächlich unterschätzen alle Simulationen generell das Vorkommen der ODEs in Utqiagvik. Simulation 2 findet die Hälfte der ODEs, Simulation mehr als zwei Drittel. Die exakte Modellierung der ODEs wird vermutlich eine große Herausforderung bleiben, aufgrund der nichtlinearen Natur des Ozonzerstörungsmechanismus und die durch die autokatalytische Bromexplosion verursachte Instabilität der Halogenchemie in der Arktis.

In Summit stimmen Observation und Simulationen darin überein, dass keine ODEs stattfanden. Eine mit den Observationen konsistente Tropopausenfalte wurde Ende April 2009 von den Simulationen gefunden.

Temperatur ist leicht überschätzt und Windgeschwindigkeiten leicht unterschätzt

in Utqiagvik, was zu dem unterschätzten Vorkommen der ODEs beiträgt. Die Simulationen 2 und 3 finden generell mit den Satellitendaten konsistente Strukturen. Die BrO VCDs über Land werden jedoch unterschätzt, während sie über erstjährigem Eis eher überschätzt werden. Das lässt sich mit den grundlegenden Annahmen des Emissionsmechanismus erklären: Da für erstjähriges Eis eine unendliche Bromidkonzentration angenommen wird, kann übermäßig viel Brom freigesetzt werden. Auf Schnee am Land hingegen wird eine Bromidkonzentration von null angenommen, sodass übermäßig viel Brom durch Depositionen verloren geht. In einer weiteren Studie könnten die Resultate durch das Modellieren einer Salzkonzentration in der Schnee/Eisoberfläche verbessert werden, wobei in dieser Arbeit ein erster Ansatz besprochen wird.

Die direkte Freisetzung von reaktivem Brom durch die Bromidoxidation durch Ozon war wichtig zur korrekten Vorhersage der ODEs, da es eine anfängliche reaktive Bromkonzentration erzeugt, welche eine Bromexplosion starten kann. Für Simulation 4 wurde die erhöhte Emissionsrate dieses Emissionsmechanismus unter Sonnenlicht deaktiviert, β jedoch auf zwei gesetzt, um die reduzierten Bromemissionen auszugleichen. Trotzdem wurde zu wenig BrO von Simulation 4 vorhergesagt, sodass die Resultate der Simulation 4 insgesamt schlechter sind als die Resultate der Simulationen 2 und 3. Dies bedeutet nicht, dass die Oxidation von Bromid durch Ozon die tatsächliche Quelle des anfänglichen reaktiven Broms ist. Dem Modell fehlt jedoch anscheinend ohne diesen Emissionsmechanismus ein Prozess zur anfänglichen Bromaktivierung.

Meteorologische Relaxation war sehr wichtig für die korrekte Vorhersage der ODEs. Simulation 6, welche abgesehen von der deaktivierten Relaxation identisch zu Simulation 3 ist, sagt Ozon in Utqiagvik zwar besser voraus als die Simulation 1 ohne Halogenchemie, jedoch deutlich schlechter als Simulation 2 und 3. Mittlerer Bias und RMSE der Temperatur in Utqiagvik ist um einen Faktor drei beziehungsweise zwei schlechter als mit aktiver Relaxation. Dabei werden die Vorhersagen im Verlauf der Simulation schlechter, insbesondere ab der zweiten Hälfte.

Im Folgenden gibt es eine kurze Zusammenfassung der Simulationsresultate.

- Die Halogenchemie ist essentiell zur korrekten Modellierung des Ozonmischungsverhältnisses im arktischen Frühling.
- Die Bromexplosion erzeugte den Großteil des Broms, wobei die Oxidation von Bromid durch Ozon das nötige, anfängliche Brom lieferte. Ohne diesen Startmechanismus wurde BrO deutlich unterschätzt. Dabei spielte BrONO₂ eine deutlich kleinere Rolle als HOBr. Emissionen durch N₂O₅ waren nur in der Nähe von Orten mit erhöhter Luftverschmutzung, insbesondere Prudhoe Bay, Alaska, signifikant, und dann auch nur in den kälteren Monaten, da N₂O₅ bei kälteren Temperaturen stabiler ist.
- Die Simulationen 2 und 3 finden an vielen Orten schwach ausgeprägte BrO VCDs, die nicht gemessen wurden und zur Überschätzung des Monatsmittelwerts über Meereis beitragen. Die Bromoxidation durch Ozon erzeugt zu häufig reaktives Brom, sodass an vielen Orten eine signifikante Hintergrundkonzentration von Brom simuliert wird, die nicht vom Satelliten gesehen wird, daher ist die

Bromoxidation durch Ozon vermutlich nicht der wahre Startmechanismus der Bromexplosionen.

- Das optimale effektive Oberflächenverhältnis β liegt vermutlich zwischen 1.0 und 1.5, wobei dies auch davon abhängt, ob sich noch bessere Startmechanismen der Bromexplosion als die Bromidoxidation durch Ozon finden lassen.
- BrO wird über Land unterschätzt, insbesondere über dem Kanadisch-arktischen Archipel. Über Meereis wird BrO eher überschätzt. Im März und April werden BrO VCDs über Baffin Bay und der Grönlandsee besonders stark überschätzt. Beide Probleme können vermutlich durch eine Lockerung der Annahme der Bromid- und Chloridkonzentration des Schnees auf Meereis und auf dem Land gelöst werden.
- Im Februar wurde das Mischungsverhältnis von BrO und das Auftreten der ODEs insgesamt unterschätzt, was auf die Unterschätzung von BrO über Land zurückzuführen ist. In den späteren Monaten verbessern sich die Vorhersagen.
- Die generellen Strukturen der BrO VCDs werden zum Großteil gut wiedergegeben. Dabei erreichen jedoch die BrO VCDs der Simulationen größere Werte, sind dabei aber räumlich weniger stark ausgedehnt.
- ODEs in Utqiagvik werden zum Großteil korrekt vorhergesagt. Von 22 gemessenen ODEs wurden von der besten Simulation 16 gefunden, wobei 6 zusätzliche, nicht gemessene ODEs vorhergesagt wurden.
- Ozonprofile von Ozonsonden und den Simulationen 2 und 3 stimmen gut überein. Das Modell überschätzt generell die Dicke der Grenzschicht. Insbesondere Bodeninversionen sind schwierig zu modellieren.
- Emissionen der Stickstoffoxide aus Prudhoe Bay beeinflussten maßgeblich die Bromchemie über Utqiagvik und dem Meereis in der Nähe von Prudhoe Bay. Die Emissionen führten zu sehr hohen Konzentrationen einiger Bromspezies.
- Auf dem Meereis wurde an manchen Tagen hohe BrO Mischungsverhältnisse von bis zu 100 pmol/mol gefunden. Es wurde zudem mit über 100 pmol/mol erstaunlich hohe Mengen an Br nach dem Abbruch einer ODE berechnet, welche bis zu einem Tag erhalten bleiben können, falls nicht ausreichend Spezies wie Formaldehyd zur vollständigen Umwandlung des Br zu HBr vorhanden ist.

Auch für das 3D-Modell gibt es noch viele möglichen Verbesserungen, die in einer zukünftigen Arbeit durchgeführt werden können. Es könnten Alternativen zur Bromidoxidation durch Ozon als Startmechanismus der Bromexplosion implementiert werden. Eine Möglichkeit ist die Bromfreisetzung durch das Hydroxylradikal OH, welche zwei Bromidionen und einen niedrigen pH-Wert benötigt (Sjostedt und Abbatt, 2008). Auch eine Parametrisierung zur Bromfreisetzung aus bromidhaltigen Aerosolen ist denkbar, beispielsweise durch vom Wind aufgewirbelten, salzhaltigen Schnee. Das wäre zwar technisch gesehen kein Startmechanismus der Bromexplosion, trotzdem würde dadurch

jedoch die Bromexplosion durch die große Oberflächendichte der Aerosole stark beschleunigt werden. Eine niedrige Hintergrundkonzentration von reaktivem Brom kann dann bereits als Startmechanismus ausreichen. Yang et al. (2008) erlaubte eine direkte Freisetzung von reaktivem Brom durch vom Wind aufgewirbelten Schnee, wodurch der Prozess zu einem tatsächlichen Startmechanismus der Bromexplosion wurde.

Es wäre zudem möglich, das Jahr 2019 zu simulieren. Für dieses und folgende Jahre gibt es sehr hochaufgelöste BrO VCD Daten ($5.5 \text{ km} \times 3.5 \text{ km}$) mit dem TROPOMI Instrument (Seo et al., 2019). Dabei wird dann auch die Auflösung des Modells verbessert, um einen Vergleich mit den hochaufgelösten Daten zu ermöglichen. Die Simulationen sind, wie im letzten Teil von Abschnitt 4.2.5 beschrieben, auf einer Zeitskala von einigen Tagen von den Randbedingungen beeinflusst. Mit einem äußeren Nest, daher eine Simulationsdomäne mit größerer Auflösung (60 km Auflösung anstatt von 20 km), die dafür aber ein deutlich größeres Gebiet abdeckt ($15120 \text{ km} \times 14880 \text{ km}$), kann diese Abhängigkeit von den Randbedingungen reduziert werden. Eine Simulation in dem äußeren Nest liefert dann Randbedingungen für die feiner aufgelöste Simulation. Die Rechenzeit steigt dabei nur um ungefähr 30% an, da das äußere Nest auch bei größeren Zeitschritten eine stabile Lösung liefert. Umgekehrt kann ein inneres Nest genutzt werden, um die oben genannte höhere Auflösung in einem kleinen Gebiet zu erreichen, ohne dass die Rechenzeit sehr stark ansteigt. Die Chemie kann natürlich auch weiter ausgebaut werden. Iod- und Quecksilberchemie fehlen zurzeit im Modell, insbesondere Quecksilber wäre interessant aufgrund der gesundheitlichen Aspekte der Quecksilberdepositionen ins Meerwasser zu implementieren. BrO wird derzeit vom Modell über Meereis überschätzt und auf Land unterschätzt. Dieses Problem kann möglicherweise durch Verbesserungen im Emissionsmechanismus behoben werden, mögliche wäre eine finite Meersalzkonzentration, die auf erstjährigem Meereis mit einem größeren Anfangswert als auf mehrjährigem Meereis oder Schnee initialisiert wird. Erste Untersuchungen waren nicht erfolgreich und ergaben, dass möglicherweise eine Erneuerung des Meersalzes (siehe Abschnitt 2.2 für mögliche Mechanismen) über die Simulationsdauer nötig sind, damit auch Ende März und im April ausreichend Meersalz zur Bromfreisetzung vorhanden ist. Prinzipiell könnten dann auch Reaktionen im Meereis simuliert werden. Als letzter Punkt ist eine Integration von Brom ins MOSAIC-Aerosol Modul denkbar, was jedoch mit einem großem Aufwand in der Implementierung verbunden sein wird.

Literaturverzeichnis

- Aaboe, S., Breivik, L., Sørensen, A., Eastwood, S., und Lavergne, T.: Global Sea Ice Edge (OSI-402-c) and Type (OSI-403-c) Product User's Manual–v2. 2. Technical Report SAF, Tech. rep., OSI/CDOP2/MET-Norway/TEC/MA/205, EUMETSAT OSI SAF–Ocean and Sea Ice, 2017.
- Alfonso, A., Georges, L. B., Gérard, L. V., und Gilles, P.: The BrO + CH₃O₂ reaction: Kinetics and role in the atmospheric ozone budget, *Geophysical Research Letters*, 24, 2745–2748, <https://doi.org/10.1029/97GL02686>, URL <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1029/97GL02686>, 1997.
- Anderson, P. S. und Neff, W. D.: Boundary layer physics over snow and ice, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 3563–3582, <https://doi.org/10.5194/acp-8-3563-2008>, URL <https://acp.copernicus.org/articles/8/3563/2008/>, 2008.
- Andreae, M. O., Hegg, D. A., und Baltensperger, U.: Sources and Nature of Atmospheric Aerosols, pp. 45–89, Springer Netherlands, Dordrecht, 2009.
- Artiglia, L., Edebeli, J., Orlando, F., Chen, S., Lee, M.-T., Arroyo, P. C., Gilgen, A., Bartels-Rausch, T., Kleibert, A., Vazdar, M., et al.: A surface-stabilized ozonide triggers bromide oxidation at the aqueous solution-vapour interface, *Nature Communications*, 8, 700, 2017.
- Atkinson, H. M., Huang, R.-J., Chance, R., Roscoe, H. K., Hughes, C., Davison, B., Schönhardt, A., Mahajan, A. S., Saiz-Lopez, A., Hoffmann, T., et al.: Iodine emissions from the sea ice of the Weddell Sea, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12, 11 229–11 244, 2012.
- Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Crowley, J. N., Hampson, R. F., Hynes, R. G., Jenkin, M. E., Rossi, M. J., und Troe, J.: Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume I - gas phase reactions of O_x, HO_x, NO_x and SO_x species, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4, 1461–1738, <https://doi.org/10.5194/acp-4-1461-2004>, URL <https://www.atmos-chem-phys.net/4/1461/2004/>, 2004.
- Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Crowley, J. N., Hampson, R. F., Hynes, R. G., Jenkin, M. E., Rossi, M. J., Troe, J., und Subcommittee, I.: Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume II ; gas phase reactions of organic species, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 3625–4055, <https://doi.org/10.5194/acp-6-3625-2006>, URL <https://www.atmos-chem-phys.net/6/3625/2006/>, 2006.

- Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Crowley, J. N., Hampson, R. F., Hynes, R. G., Jenkin, M. E., Rossi, M. J., und Troe, J.: Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume III - gas phase reactions of inorganic halogens, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 981–1191, <https://doi.org/10.5194/acp-7-981-2007>, URL <https://www.atmos-chem-phys.net/7/981/2007/>, 2007.
- Badia, A., Reeves, C. E., Baker, A. R., Saiz-Lopez, A., Volkamer, R., Koenig, T. K., Apel, E. C., Hornbrook, R. S., Carpenter, L. J., Andrews, S. J., Sherwen, T., und von Glasow, R.: Importance of reactive halogens in the tropical marine atmosphere: a regional modelling study using WRF-Chem, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19, 3161–3189, <https://doi.org/10.5194/acp-19-3161-2019>, URL <https://acp.copernicus.org/articles/19/3161/2019/>, 2019.
- Bais, A. F., Lucas, R. M., Bornman, J. F., Williamson, C. E., Sulzberger, B., Austin, A. T., Wilson, S. R., Andrady, A. L., Bernhard, G., McKenzie, R. L., et al.: Environmental effects of ozone depletion, UV radiation and interactions with climate change: UNEP Environmental Effects Assessment Panel, update 2017, *Photochemical & Photobiological Sciences*, 17, 127–179, 2018.
- Barnes, I., Becker, K. H., und Overath, R. D.: Oxidation of Organic Sulfur Compounds, in: *The Tropospheric Chemistry of Ozone in the Polar Regions*, editiert von Niki, H. und Becker, K. H., pp. 371–383, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1993.
- Barrie, L., Bottenheim, J., Schnell, R., Crutzen, P., und Rasmussen, R.: Ozone destruction and photochemical reactions at polar sunrise in the lower Arctic atmosphere, *Nature*, 334, 138, 1988.
- Begoin, M., Richter, A., Weber, M., Kaleschke, L., Tian-Kunze, X., Stohl, A., Theys, N., und Burrows, J. P.: Satellite observations of long range transport of a large BrO plume in the Arctic, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 6515–6526, <https://doi.org/10.5194/acp-10-6515-2010>, URL <https://acp.copernicus.org/articles/10/6515/2010/>, 2010.
- Beine, H., Domine, F., Ianniello, A., Nardino, M., Allegrini, I., Teinilä, K., und Hillamo, R.: Fluxes of nitrates between snow surfaces and the atmosphere in the European high Arctic, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3, 335–346, 2003.
- Bertram, T. H. und Thornton, J. A.: Toward a general parameterization of N₂O₅ reactivity on aqueous particles: the competing effects of particle liquid water, nitrate and chloride, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 8351–8363, <https://doi.org/10.5194/acp-9-8351-2009>, URL <https://acp.copernicus.org/articles/9/8351/2009/>, 2009.
- Bobrowski, N., Hönninger, G., Galle, B., und Platt, U.: Detection of bromine monoxide in a volcanic plume, *Nature*, 423, 273–276, 2003.

- Borken, J.: Ozonabbau durch Halogene in der arktischen Grenzschicht, Masterarbeit, Universität Heidelberg, Deutschland, 1996.
- Bottenheim, J., Gallant, A., und Brice, K.: Measurements of NO_y species and O₃ at 82 N latitude, *Geophysical Research Letters*, 13, 113–116, 1986.
- Bottenheim, J., Natcheva, S., Morin, S., und Nghiem, S.: Ozone in the boundary layer air over the Arctic Ocean: measurements during the TARA transpolar drift 2006–2008, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 4545–4557, 2009.
- Bottenheim, J. W. und Chan, E.: A trajectory study into the origin of spring time Arctic boundary layer ozone depletion, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 111, <https://doi.org/10.1029/2006JD007055>, URL <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1029/2006JD007055>, 2006.
- Briggs, T. S. und Rauscher, W. C.: An oscillating iodine clock, *Journal of Chemical Education*, 50, 496, <https://doi.org/10.1021/ed050p496>, URL <https://doi.org/10.1021/ed050p496>, 1973.
- Bromwich, D. H., Hines, K. M., und Bai, L.-S.: Development and testing of polar weather research and forecasting model: 2. Arctic Ocean, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 114, 2009.
- Bromwich, D. H., Otieno, F. O., Hines, K. M., Manning, K. W., und Shilo, E.: Comprehensive evaluation of polar weather research and forecasting model performance in the Antarctic, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 118, 274–292, 2013.
- Cady, G. H.: Reaction of Fluorine with Water and with Hydroxides, *Journal of the American Chemical Society*, 57, 246–249, 1935.
- Callies, J., Corpaccioli, E., Eisinger, M., Hahne, A., und Lefebvre, A.: GOME-2- Metop's second-generation sensor for operational ozone monitoring, *ESA bulletin*, 102, 28–36, 2000.
- Cao, L.: Numerical Investigation of Tropospheric Halogen Release and Ozone Depletion in the Polar Spring, Doktorarbeit, Ruperto-Carola University, Heidelberg, 2014.
- Cao, L. und Gutheil, E.: Numerical simulation of tropospheric ozone depletion in the polar spring, *Air Quality, Atmosphere & Health*, 6, 673–686, 2013.
- Cao, L., Sihler, H., Platt, U., und Gutheil, E.: Numerical analysis of the chemical kinetic mechanisms of ozone depletion and halogen release in the polar troposphere, *Atmos. Chem. Phys*, 14, 377, 2014.
- Cao, L., Platt, U., und Gutheil, E.: Role of the boundary layer in the occurrence and termination of the tropospheric ozone depletion events in polar spring, *Atmospheric Environment*, 132, 98–110, 2016.

- Carpenter, L. J.: Iodine in the marine boundary layer, *Chemical reviews*, 103, 4953–4962, 2003.
- Chapman, S.: XXXV. On ozone and atomic oxygen in the upper atmosphere, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 10, 369–383, 1930.
- Chu, L. und Anastasio, C.: Quantum yields of hydroxyl radical and nitrogen dioxide from the photolysis of nitrate on ice, *The Journal of Physical Chemistry A*, 107, 9594–9602, 2003.
- Cotter, E., Jones, A., Wolff, E., und Bauguitte, S.-B.: What controls photochemical NO and NO₂ production from Antarctic snow? Laboratory investigation assessing the wavelength and temperature dependence, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 108, 2003.
- Crutzen, P.: A review of upper atmospheric photochemistry, *Canadian Journal of Chemistry*, 52, 1569–1581, 1974.
- Cunningham, J. und Waddington, E.: Air flow and dry deposition of non-sea salt sulfate in polar firn: Paleoclimatic implications, *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 27, 2943 – 2956, [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0960-1686\(93\)90327-U](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0960-1686(93)90327-U), URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/096016869390327U>, arctic air, snow and ice chemistry, 1993.
- Dee, D. P., Uppala, S. M., Simmons, A. J., Berrisford, P., Poli, P., Kobayashi, S., Andrae, U., Balmaseda, M. A., Balsamo, G., Bauer, P., Bechtold, P., Beljaars, A. C. M., van de Berg, L., Bidlot, J., Bormann, N., Delsol, C., Dragani, R., Fuentes, M., Geer, A. J., Haimberger, L., Healy, S. B., Hersbach, H., Hólm, E. V., Isaksen, I., Kållberg, P., Köhler, M., Matricardi, M., McNally, A. P., Monge-Sanz, B. M., Morcrette, J.-J., Park, B.-K., Peubey, C., de Rosnay, P., Tavolato, C., Thépaut, J.-N., und Vitart, F.: The ERA-Interim reanalysis: configuration and performance of the data assimilation system, *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 137, 553–597, <https://doi.org/10.1002/qj.828>, URL <https://rmets.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/qj.828>, 2011.
- DeMore, W. B., Sander, S. P., Golden, D., Hampson, R., Kurylo, M. J., Howard, C. J., Ravishankara, A., Kolb, C., und Molina, M.: *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling. Evaluation No. 12*, Tech. rep., Jet Propulsion Lab., California Inst. of Tech.; Pasadena, CA United Stat, 1997.
- Deutscher Wetterdienst: Zusammensetzung der Atmosphäre - Aerosol Größenverteilung, URL https://www.dwd.de/DE/forschung/atmosphaerenbeob/zusammensetzung_atmosphaere/aerosol/inh_nav/groessenverteilung_node.html, [Online; Zugriff am 26. Oktober 2020], 2020.
- Domine, F., Sparapani, R., Ianniello, A., und Beine, H. J.: The origin of sea salt in snow on Arctic sea ice and in coastal regions, *Atmospheric Chemistry*

- and Physics, 4, 2259–2271, <https://doi.org/10.5194/acp-4-2259-2004>, URL <https://acp.copernicus.org/articles/4/2259/2004/>, 2004.
- Dubowski, Y., Colussi, A., und Hoffmann, M.: Nitrogen dioxide release in the 302 nm band photolysis of spray-frozen aqueous nitrate solutions. Atmospheric implications, *The Journal of Physical Chemistry A*, 105, 4928–4932, 2001.
- Ebinghaus, R., Kock, H. H., Temme, C., Einax, J. W., Löwe, A. G., Richter, A., Burrows, J. P., und Schroeder, W. H.: Antarctic springtime depletion of atmospheric mercury, *Environmental science & technology*, 36, 1238–1244, 2002.
- Eicken, H., Krouse, H. R., Kadko, D., und Perovich, D. K.: Tracer studies of pathways and rates of meltwater transport through Arctic summer sea ice, *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 107, SHE 22–1–SHE 22–20, <https://doi.org/https://doi.org/10.1029/2000JC000583>, URL <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1029/2000JC000583>, 2002.
- Emmons, L. K., Walters, S., Hess, P. G., Lamarque, J.-F., Pfister, G. G., Fillmore, D., Granier, C., Guenther, A., Kinnison, D., Laepple, T., et al.: Description and evaluation of the Model for Ozone and Related chemical Tracers, version 4 (MOZART-4), *Geoscientific Model Development*, 3, 43–67, 2010a.
- Emmons, L. K., Walters, S., Hess, P. G., Lamarque, J.-F., Pfister, G. G., Fillmore, D., Granier, C., Guenther, A., Kinnison, D., Laepple, T., et al.: Description and evaluation of the Model for Ozone and Related chemical Tracers, version 4 (MOZART-4), 2010b.
- Evans, M. J., Jacob, D. J., Atlas, E., Cantrell, C. A., Eisele, F., Flocke, F., Fried, A., Mauldin, R. L., Ridley, B. A., Wert, B., Talbot, R., Blake, D., Heikes, B., Snow, J., Walega, J., Weinheimer, A. J., und Dibb, J.: Coupled evolution of BrOx-ClOx-HOx-NOx chemistry during bromine-catalyzed ozone depletion events in the arctic boundary layer, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 108, <https://doi.org/10.1029/2002JD002732>, URL <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1029/2002JD002732>, 2003.
- Falk, S. und Sinnhuber, B.-M.: Polar boundary layer bromine explosion and ozone depletion events in the chemistry-climate model EMAC v2. 52: implementation and evaluation of AirSnow algorithm., *Geoscientific Model Development*, 11, 2018.
- Fan, S.-M. und Jacob, D. J.: Surface ozone depletion in Arctic spring sustained by bromine reactions on aerosols, *Nature*, 359, 522, 1992.
- Farman, J. C., Gardiner, B. G., und Shanklin, J. D.: Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClOx/NOx interaction, *Nature*, 315, 207–210, 1985.
- Fickert, S., Adams, J. W., und Crowley, J. N.: Activation of Br₂ and BrCl via uptake of HOBr onto aqueous salt solutions, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 104, 23 719–23 727, <https://doi.org/10.1029/1999JD900359>, URL <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1029/1999JD900359>, 1999.

- Fox, J. L., Wofsy, S. C., McElroy, M. B., und Prather, M. J.: A stratospheric chemical instability, *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 87, 11 126–11 132, <https://doi.org/10.1029/JC087iC13p11126>, URL <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1029/JC087iC13p11126>, 1982.
- Frieß, U., Hollwedel, J., König-Langlo, G., Wagner, T., und Platt, U.: Dynamics and chemistry of tropospheric bromine explosion events in the Antarctic coastal region, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 109, 2004.
- Frieß, U., Sihler, H., Sander, R., Pöhler, D., Yilmaz, S., und Platt, U.: The vertical distribution of BrO and aerosols in the Arctic: Measurements by active and passive differential optical absorption spectroscopy, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 116, 2011.
- Fuchs, N. und Sutugin, A.: High-dispersed aerosols, in: *Topics in current aerosol research*, p. 1, Elsevier, 1971.
- Gottwald, B. A. und Wanner, G.: A reliable rosenbrock integrator for stiff differential equations, *Computing*, 26, 355–360, <https://doi.org/10.1007/BF02237954>, URL <https://doi.org/10.1007/BF02237954>, 1981.
- Grannas, A. M., Jones, A. E., Dibb, J., Ammann, M., Anastasio, C., Beine, H. J., Bergin, M., Bottenheim, J., Boxe, C. S., Carver, G., Chen, G., Crawford, J. H., Dominé, F., Frey, M. M., Guzmán, M. I., Heard, D. E., Helmig, D., Hoffmann, M. R., Honrath, R. E., Huey, L. G., Hutterli, M., Jacobi, H. W., Klán, P., Lefer, B., McConnell, J., Plane, J., Sander, R., Savarino, J., Shepson, P. B., Simpson, W. R., Sodeau, J. R., von Glasow, R., Weller, R., Wolff, E. W., und Zhu, T.: An overview of snow photochemistry: evidence, mechanisms and impacts, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 4329–4373, <https://doi.org/10.5194/acp-7-4329-2007>, URL <https://www.atmos-chem-phys.net/7/4329/2007/>, 2007.
- Grebel, J. E., Pignatello, J. J., und Mitch, W. A.: Effect of halide ions and carbonates on organic contaminant degradation by hydroxyl radical-based advanced oxidation processes in saline waters, *Environmental science & technology*, 44, 6822–6828, 2010.
- Grell, G. A.: Prognostic Evaluation of Assumptions Used by Cumulus Parameterizations, *Monthly Weather Review*, 121, 764–787, [https://doi.org/10.1175/1520-0493\(1993\)121<0764:PEOAUB>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0493(1993)121<0764:PEOAUB>2.0.CO;2), URL [https://doi.org/10.1175/1520-0493\(1993\)121<0764:PEOAUB>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0493(1993)121<0764:PEOAUB>2.0.CO;2), 1993.
- Guenther, A., Karl, T., Harley, P., Wiedinmyer, C., Palmer, P. I., und Geron, C.: Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature), *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 3181–3210, URL <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00295995>, 2006.
- Halfacre, J. W., Knepp, T. N., Shepson, P. B., Thompson, C. R., Pratt, K. A., Li, B., Peterson, P. K., Walsh, S. J., Simpson, W. R., Matrai, P. A., Bottenheim, J. W., Natcheva, S., Perovich, D. K., und Richter, A.: Temporal and spatial characteristics

- of ozone depletion events from measurements in the Arctic, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14, 4875–4894, <https://doi.org/10.5194/acp-14-4875-2014>, URL <https://www.atmos-chem-phys.net/14/4875/2014/>, 2014.
- Hausmann, M. und Platt, U.: Spectroscopic measurement of bromine oxide and ozone in the high Arctic during Polar Sunrise Experiment 1992, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 99, 25 399–25 413, 1994.
- Hebestreit, K., Stutz, J., Rosen, D., Matveiv, V., Peleg, M., Luria, M., und Platt, U.: DOAS measurements of tropospheric bromine oxide in mid-latitudes, *Science*, 283, 55–57, 1999.
- Helmig, D., Boylan, P., Johnson, B., Oltmans, S., Fairall, C., Staebler, R., Weinheimer, A., Orlando, J., Knapp, D. J., Montzka, D. D., et al.: Ozone dynamics and snow-atmosphere exchanges during ozone depletion events at Barrow, Alaska, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 117, 2012.
- Herrmann, M., Cao, L., Sihler, H., Platt, U., und Gutheil, E.: On the contribution of chemical oscillations to ozone depletion events in the polar spring, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19, 10 161–10 190, <https://doi.org/10.5194/acp-19-10161-2019>, URL <https://www.atmos-chem-phys.net/19/10161/2019/>, 2019.
- Herrmann, M., Sihler, H., Wagner, T., Platt, U., und Gutheil, E.: 3D simulations of tropospheric ozone depletion events using WRF-Chem, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 2020, 1–35, <https://doi.org/10.5194/acp-2020-952>, URL <https://acp.copernicus.org/preprints/acp-2020-952/>, 2020.
- Hess, P. G. und Madronich, S.: On tropospheric chemical oscillations, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 102, 15 949–15 965, <https://doi.org/10.1029/97JD00526>, URL <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1029/97JD00526>, 1997.
- Holla, R., Schmitt, S., Frieß, U., Pöhler, D., Zingler, J., Corsmeier, U., und Platt, U.: Vertical distribution of BrO in the boundary layer at the Dead Sea, *Environmental chemistry*, 12, 438–460, 2015.
- Hong, S.-Y. und Lim, J.-O. J.: The WRF single-moment 6-class microphysics scheme (WSM6), *Asia-Pacific Journal of Atmospheric Sciences*, 42, 129–151, 2006.
- Honrath, R., Guo, S., Peterson, M. C., Dziobak, M., Dibb, J. E., und Arsenault, M.: Photochemical production of gas phase NO_x from ice crystal NO₃-, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 105, 24 183–24 190, 2000.
- Hov, Ø., Schmidbauer, N., und Oehme, M.: Light hydrocarbons in the Norwegian Arctic, *Atmospheric Environment (1967)*, 23, 2471–2482, 1989.
- Huff, A. K. und Abbatt, J. P.: Gas-Phase Br₂ Production in Heterogeneous Reactions of Cl₂, HOCl, and BrCl with Halide- Ice Surfaces, *The Journal of Physical Chemistry A*, 104, 7284–7293, 2000.

- Huff, A. K. und Abbatt, J. P.: Kinetics and product yields in the heterogeneous reactions of HOBr with ice surfaces containing NaBr and NaCl, *The Journal of Physical Chemistry A*, 106, 5279–5287, 2002.
- Iacono, M. J., Delamere, J. S., Mlawer, E. J., Shephard, M. W., Clough, S. A., und Collins, W. D.: Radiative forcing by long-lived greenhouse gases: Calculations with the AER radiative transfer models, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 113, <https://doi.org/10.1029/2008JD009944>, URL <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1029/2008JD009944>, 2008.
- Jacobi, H.-W., Morin, S., und Bottenheim, J. W.: Observation of widespread depletion of ozone in the springtime boundary layer of the central Arctic linked to mesoscale synoptic conditions, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 115, 2010.
- Janjić, Z. I.: The Step-Mountain Eta Coordinate Model: Further Developments of the Convection, Viscous Sublayer, and Turbulence Closure Schemes, *Monthly Weather Review*, 122, 927–945, [https://doi.org/10.1175/1520-0493\(1994\)122<0927:TSMECM>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0493(1994)122<0927:TSMECM>2.0.CO;2), URL [https://doi.org/10.1175/1520-0493\(1994\)122<0927:TSMECM>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0493(1994)122<0927:TSMECM>2.0.CO;2), 1994.
- Janjić, Z.: The surface layer in the NCEP Eta Model, in: Eleventh Conference on Numerical Weather Prediction, pp. 19–23, Amer. Meteor. Soc. Norfolk, VA, 1996.
- Janjić, Z. I.: The step-mountain coordinate: Physical package, *Monthly Weather Review*, 118, 1429–1443, 1990.
- Janssens-Maenhout, G., Dentener, F., Van Aardenne, J., Monni, S., Pagliari, V., Orlandini, L., Klimont, Z., Kurokawa, J.-i., Akimoto, H., Ohara, T., et al.: EDGAR-HTAP: a harmonized gridded air pollution emission dataset based on national inventories, European Commission Publications Office, Ispra (Italy). JRC68434, EUR report No EUR, 25, 299–2012, 2012.
- Johnson, B. J., Oltmans, S. J., und Booth, J.: Boundary Layer Ozone Depletion Events Measured by Ozonesondes at Barrow, Alaska in 2009, in: AGU Fall Meeting Abstracts, vol. 2009, pp. A31C–0108, 2009.
- Jones, A. E., Weller, R., Wolff, E. W., und Jacobi, H. W.: Speciation and rate of photochemical NO and NO₂ production in Antarctic snow, *Geophysical Research Letters*, 27, 345–348, <https://doi.org/10.1029/1999GL010885>, URL <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1029/1999GL010885>, 2000.
- Jones, A. E., Weller, R., Anderson, P. S., Jacobi, H. W., Wolff, E. W., Schrems, O., und Miller, H.: Measurements of NO_x emissions from the Antarctic snowpack, *Geophysical Research Letters*, 28, 1499–1502, <https://doi.org/10.1029/2000GL011956>, URL <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1029/2000GL011956>, 2001.

- Kalachev, L. V. und Field, R. J.: Reduction of a Model Describing Ozone Oscillations in the Troposphere: Example of an Algorithmic Approach to Model Reduction in Atmospheric Chemistry, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 39, 65–93, <https://doi.org/10.1023/A:1010649217616>, URL <https://doi.org/10.1023/A:1010649217616>, 2001.
- Kaleschke, L., Richter, A., Burrows, J., Afe, O., Heygster, G., Notholt, J., Rankin, A., Roscoe, H., Hollwedel, J., Wagner, T., et al.: Frost flowers on sea ice as a source of sea salt and their influence on tropospheric halogen chemistry, *Geophysical research letters*, 31, 2004.
- Knote, C., Tuccella, P., Curci, G., Emmons, L., Orlando, J. J., Madronich, S., Baró, R., Jiménez-Guerrero, P., Luecken, D., Hogrefe, C., Forkel, R., Werhahn, J., Hirtl, M., Pérez, J. L., San José, R., Giordano, L., Brunner, D., Yahya, K., und Zhang, Y.: Influence of the choice of gas-phase mechanism on predictions of key gaseous pollutants during the AQMEII phase-2 intercomparison, *Atmospheric Environment*, 115, 553–568, <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.11.066>, URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231014009388>, 2015.
- Kwok, R., Kacimi, S., Webster, M., Kurtz, N., und Petty, A.: Arctic Snow Depth and Sea Ice Thickness From ICESat-2 and CryoSat-2 Freeboards: A First Examination, *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 125, e2019JC016008, <https://doi.org/10.1029/2019JC016008>, URL <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1029/2019JC016008>, e2019JC016008 2019JC016008, 2020.
- Lehrer, E., Hönninger, G., und Platt, U.: A one dimensional model study of the mechanism of halogen liberation and vertical transport in the polar troposphere, *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 2427–2440, 2004.
- Lippmann, M.: Health effects of ozone a critical review, *Japca*, 39, 672–695, 1989.
- Lopez-Hilfiker, F. D., Constantin, K., Kercher, J. P., und Thornton, J. A.: Temperature dependent halogen activation by N_2O_5 reactions on halide-doped ice surfaces, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12, 5237–5247, <https://doi.org/10.5194/acp-12-5237-2012>, URL <https://acp.copernicus.org/articles/12/5237/2012/>, 2012.
- Lotka, A. J.: Contribution to the Theory of Periodic Reactions, *The Journal of Physical Chemistry*, 14, 271–274, <https://doi.org/10.1021/j150111a004>, URL <https://doi.org/10.1021/j150111a004>, 1909.
- Luther, G. W., Swartz, C. B., und Ullman, W. J.: Direct determination of iodide in seawater by cathodic stripping square wave voltammetry, *Analytical Chemistry*, 60, 1721–1724, 1988.
- Madronich, S., Flocke, S., Zeng, J., Petropavlovskikh, I., und Lee-Taylor, J.: Tropospheric Ultraviolet-Visible Model (TUV) version 4.1, National Center for Atmospheric Research, PO Box, 3000, 2002.

- Mai, X., Ma, Y., Yang, Y., Li, D., und Qiu, X.: Impact of grid nudging parameters on dynamical downscaling during summer over mainland China, *Atmosphere*, 8, 184, 2017.
- Mallard, W. G., Westley, F., Herron, J., Hampson, R. F., und Frizzell, D.: NIST chemical kinetics database, Version 5.0, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 1993.
- Mar, K. A., Ojha, N., Pozzer, A., und Butler, T. M.: Ozone air quality simulations with WRF-Chem (v3.5.1) over Europe: model evaluation and chemical mechanism comparison, *Geoscientific Model Development*, 9, 3699–3728, <https://doi.org/10.5194/gmd-9-3699-2016>, URL <https://gmd.copernicus.org/articles/9/3699/2016/>, 2016.
- McClure-Begley, A., Petropavlovskikh, I., und Oltmans, S.: NOAA Global Monitoring Surface Ozone Network, 1973–2014, National Oceanic and Atmospheric Administration, Earth Systems Research Laboratory Global Monitoring Division, Boulder, CO, doi, 10, V57P8WBF, 2014.
- McConnell, J., Henderson, G., Barrie, L., Bottenheim, J., Niki, H., Langford, C., und Templeton, E.: Photochemical bromine production implicated in Arctic boundary-layer ozone depletion, *Nature*, 355, 150, 1992.
- McNeill, V. F.: Atmospheric Aerosols: Clouds, Chemistry, and Climate, *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 8, 427–444, <https://doi.org/10.1146/annurev-chembioeng-060816-101538>, URL <https://doi.org/10.1146/annurev-chembioeng-060816-101538>, pMID: 28415861, 2017.
- Mellor, G. L. und Yamada, T.: Development of a turbulence closure model for geophysical fluid problems, *Reviews of Geophysics*, 20, 851–875, 1982.
- Michalowski, B. A., Francisco, J. S., Li, S.-M., Barrie, L. A., Bottenheim, J. W., und Shepson, P. B.: A computer model study of multiphase chemistry in the Arctic boundary layer during polar sunrise, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 105, 15 131–15 145, 2000.
- Mielke, L. H., Stutz, J., Tsai, C., Hurlock, S. C., Roberts, J. M., Veres, P. R., Froyd, K. D., Hayes, P. L., Cubison, M. J., Jimenez, J. L., Washenfelder, R. A., Young, C. J., Gilman, J. B., de Gouw, J. A., Flynn, J. H., Grossberg, N., Lefer, B. L., Liu, J., Weber, R. J., und Osthoff, H. D.: Heterogeneous formation of nitryl chloride and its role as a nocturnal NO_x reservoir species during CalNex-LA 2010, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 118, 10,638–10,652, <https://doi.org/10.1002/jgrd.50783>, URL <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jgrd.50783>, 2013.
- Millero, F. J., Feistel, R., Wright, D. G., und McDougall, T. J.: The composition of Standard Seawater and the definition of the Reference-Composition Salinity Scale, *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 55, 50–72, 2008.

- Molina, M. J. und Rowland, F. S.: Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atom-catalysed destruction of ozone, *Nature*, 249, 810–812, 1974.
- Monin, A. und Obukhov, A.: Basic laws of turbulent mixing in the atmosphere near the ground, *Tr. Geofiz. Inst., Akad. Nauk SSSR*, 24, 163–187, 1954.
- Moore, C. W., Obrist, D., Steffen, A., Staebler, R. M., Douglas, T. A., Richter, A., und Nghiem, S. V.: Convective forcing of mercury and ozone in the Arctic boundary layer induced by leads in sea ice, *Nature*, 506, 81, 2014.
- Morin, S., Marion, G. M., von Glasow, R., Voisin, D., Bouchez, J., und Savarino, J.: Precipitation of salts in freezing seawater and ozone depletion events: a status report, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 7317–7324, <https://doi.org/10.5194/acp-8-7317-2008>, URL <https://acp.copernicus.org/articles/8/7317/2008/>, 2008.
- Munro, R., Eisinger, M., Anderson, C., Callies, J., Corpaccioli, E., Lang, R., Lefebvre, A., Livschitz, Y., und Albinana, A. P.: GOME-2 on MetOp, in: *Proc. of The 2006 EUMETSAT Meteorological Satellite Conference*, Helsinki, Finland, vol. 12–16 June 2006, ISBN 92-9110-076-5, EUMETSAT, p. 48, 2006.
- Nasse, J.-M.: Halogens in the coastal boundary layer of Antarctica, *Doktorarbeit*, Ruperto-Carola University, Heidelberg, 2019.
- Nasse, J.-M., Eger, P. G., Pöhler, D., Schmitt, S., Frieß, U., und Platt, U.: Recent improvements of long-path DOAS measurements: impact on accuracy and stability of short-term and automated long-term observations, *Atmospheric Measurement Techniques*, 12, 4149–4169, 2019.
- NCAR: ACOM WRF-Chem developments for the community, <https://www2.aocom.ucar.edu/wrf-chem>, abgerufen am 02.12.2020, 2020.
- Neff, W., Helmig, D., Grachev, A., und Davis, D.: A study of boundary layer behavior associated with high NO concentrations at the South Pole using a minisodar, tethered balloon, and sonic anemometer, *Atmospheric Environment*, 42, 2762–2779, 2008.
- Nesbitt, F., Monks, P., Payne, W., Stief, L., und Toumi, R.: The reaction $O(^3P) + HOBr$: Temperature dependence of the rate constant and importance of the reaction as an HOBr stratospheric loss process, *Geophysical research letters*, 22, 827–830, 1995.
- Niu, G.-Y., Yang, Z.-L., Mitchell, K. E., Chen, F., Ek, M. B., Barlage, M., Kumar, A., Manning, K., Niyogi, D., Rosero, E., et al.: The community Noah land surface model with multiparameterization options (Noah-MP): 1. Model description and evaluation with local-scale measurements, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 116, 2011.

- Oltmans, S.: Surface ozone measurements in clean air, *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 86, 1174–1180, <https://doi.org/10.1029/JC086iC02p01174>, URL <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1029/JC086iC02p01174>, 1981.
- Oltmans, S. J., Johnson, B. J., und Harris, J. M.: Springtime boundary layer ozone depletion at Barrow, Alaska: Meteorological influence, year-to-year variation, and long-term change, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 117, 2012.
- Oum, K., Lakin, M., und Finlayson-Pitts, B.: Bromine activation in the troposphere by the dark reaction of O₃ with seawater ice, *Geophysical Research Letters*, 25, 3923–3926, 1998.
- Palo, T., Vihma, T., Jaagus, J., und Jakobson, E.: Observations of temperature inversions over central Arctic sea ice in summer, *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 143, 2741–2754, 2017.
- Peaceman, D. W. und Rachford, Jr, H. H.: The numerical solution of parabolic and elliptic differential equations, *Journal of the Society for industrial and Applied Mathematics*, 3, 28–41, 1955.
- Pielke, R. A. und Mahrer, Y.: Representation of the Heated Planetary Boundary Layer in Mesoscale Models with Coarse Vertical Resolution, *Journal of the Atmospheric Sciences*, 32, 2288–2308, [https://doi.org/10.1175/1520-0469\(1975\)032<2288:ROTHPB>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0469(1975)032<2288:ROTHPB>2.0.CO;2), URL [https://doi.org/10.1175/1520-0469\(1975\)032<2288:ROTHPB>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0469(1975)032<2288:ROTHPB>2.0.CO;2), 1975.
- Platt, U. und Hönninger, G.: The role of halogen species in the troposphere, *Chemosphere*, 52, 325 – 338, [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00216-9](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00216-9), URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653503002169>, naturally Produced Organohalogenes, 2003.
- Platt, U. und Janssen, C.: Observation and role of the free radicals NO₃, ClO, BrO and IO in the troposphere, *Faraday Discussions*, 100, 175–198, 1995.
- Platt, U. und Lehrer, E.: Arctic tropospheric ozone chemistry, ARCTOC, no. 64 in Air pollution research report, European Commission Directorate-General, Science, Research and Development, Luxembourg, 1997.
- Platt, U. und Wagner, T.: Satellite mapping of enhanced BrO concentrations in the troposphere, *Nature*, 395, 486–490, 1998.
- Poppe, D. und Lustfeld, H.: Nonlinearities in the gas phase chemistry of the troposphere: Oscillating concentrations in a simplified mechanism, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 101, 14 373–14 380, 1996.
- Pratt, K. A., Custard, K. D., Shepson, P. B., Douglas, T. A., Pöhler, D., General, S., Zielcke, J., Simpson, W. R., Platt, U., Tanner, D. J., et al.: Photochemical production of molecular bromine in Arctic surface snowpacks, *Nature Geoscience*, 6, 351, 2013.

- Pruppacher, H. R., Klett, J. D., und Wang, P. K.: Microphysics of clouds and precipitation, 1998.
- Rankin, A. M., Wolff, E. W., und Martin, S.: Frost flowers: Implications for tropospheric chemistry and ice core interpretation, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 107, AAC 4–1–AAC 4–15, <https://doi.org/10.1029/2002JD002492>, URL <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1029/2002JD002492>, 2002.
- Raso, A. R., Custard, K. D., May, N. W., Tanner, D., Newburn, M. K., Walker, L., Moore, R. J., Huey, L. G., Alexander, L., Shepson, P. B., et al.: Active molecular iodine photochemistry in the Arctic, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 114, 10 053–10 058, 2017.
- Richardson, C.: Phase relationships in sea ice as a function of temperature, *Journal of Glaciology*, 17, 507–519, 1976.
- Röth, E.-P.: A fast algorithm to calculate the photonflux in optically dense media for use in photochemical models, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 96, 417–420, 1992.
- Röth, E.-P.: Description of the anisotropic radiation transfer model ART to determine photodissociation coefficients, *Forschungszentrum, Zentralbibliothek*, 2002.
- Saiz-Lopez, A., Mahajan, A. S., Salmon, R. A., Bauguitte, S. J.-B., Jones, A. E., Roscoe, H. K., und Plane, J. M.: Boundary layer halogens in coastal Antarctica, *Science*, 317, 348–351, 2007.
- Saiz-Lopez, A., Plane, J. M., Baker, A. R., Carpenter, L. J., von Glasow, R., Gómez Martín, J. C., McFiggans, G., und Saunders, R. W.: Atmospheric chemistry of iodine, *Chemical reviews*, 112, 1773–1804, 2012.
- Sander, R.: Modeling Atmospheric Chemistry: Interactions between Gas-Phase Species and Liquid Cloud/Aerosol Particles, *Surveys in Geophysics*, 20, 1–31, <https://doi.org/10.1023/A:1006501706704>, URL <https://doi.org/10.1023/A:1006501706704>, 1999.
- Sander, R. und Crutzen, P. J.: Model study indicating halogen activation and ozone destruction in polluted air masses transported to the sea, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 101, 9121–9138, 1996.
- Sander, R. und Morin, S.: Introducing the bromide/alkalinity ratio for a follow-up discussion on Precipitation of salts in freezing seawater and ozone depletion events: a status report, by Morin et al., published in *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 7317–7324, 2008, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 7655–7658, <https://doi.org/10.5194/acp-10-7655-2010>, URL <https://acp.copernicus.org/articles/10/7655/2010/>, 2010.

- Sander, R., Vogt, R., Harris, G. W., und Crutzen, P. J.: Modelling the chemistry of ozone, halogen compounds, and hydrocarbons in the arctic troposphere during spring, *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 45, 522–532, <https://doi.org/10.3402/tellusb.v45i5.16001>, URL <https://doi.org/10.3402/tellusb.v45i5.16001>, 1997.
- Sander, R., Baumgaertner, A., Gromov, S., Harder, H., Jöckel, P., Kerkweg, A., Kubistin, D., Regelin, E., Riede, H., Sandu, A., Taraborrelli, D., Tost, H., und Xie, Z.-Q.: The atmospheric chemistry box model CAABA/MECCA-3.0, *Geoscientific Model Development*, 4, 373–380, <https://doi.org/10.5194/gmd-4-373-2011>, URL <https://www.geosci-model-dev.net/4/373/2011/>, 2011.
- Schroeder, W. H., Anlauf, K., Barrie, L., Lu, J., Steffen, A., Schneeberger, D., und Berg, T.: Arctic springtime depletion of mercury, *Nature*, 394, 331–332, 1998.
- Seinfeld, J. H. und Pandis, S. N.: *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*, John Wiley & Sons, 2006.
- Seo, S., Richter, A., Blechschmidt, A.-M., Bougoudis, I., und Burrows, J. P.: First high-resolution BrO column retrievals from TROPOMI, *Atmospheric Measurement Techniques*, 12, 2913–2932, <https://doi.org/10.5194/amt-12-2913-2019>, URL <https://amt.copernicus.org/articles/12/2913/2019/>, 2019.
- Sihler, H., Platt, U., Beirle, S., Marbach, T., Kühl, S., Dörner, S., Verschaeve, J., Frieß, U., Pöhler, D., Vogel, L., Sander, R., und Wagner, T.: Tropospheric BrO column densities in the Arctic derived from satellite: retrieval and comparison to ground-based measurements, *Atmospheric Measurement Techniques*, 5, 2779–2807, <https://doi.org/10.5194/amt-5-2779-2012>, URL <https://www.atmos-meas-tech.net/5/2779/2012/>, 2012.
- Simpson, W., Glasow, R. v., Riedel, K., Anderson, P., Ariya, P., Bottenheim, J., Burrows, J., Carpenter, L., Frieß, U., Goodsite, M. E., et al.: Halogens and their role in polar boundary-layer ozone depletion, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 4375–4418, 2007a.
- Simpson, W. R., Alvarez-Aviles, L., Douglas, T. A., Sturm, M., und Domine, F.: Halogens in the coastal snow pack near Barrow, Alaska: Evidence for active bromine air-snow chemistry during springtime, *Geophysical research letters*, 32, 2005.
- Simpson, W. R., Carlson, D., Hönninger, G., Douglas, T. A., Sturm, M., Perovich, D., und Platt, U.: First-year sea-ice contact predicts bromine monoxide (BrO) levels at Barrow, Alaska better than potential frost flower contact, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 621–627, <https://doi.org/10.5194/acp-7-621-2007>, URL <https://www.atmos-chem-phys.net/7/621/2007/>, 2007b.
- Simpson, W. R., Brown, S. S., Saiz-Lopez, A., Thornton, J. A., und von Glasow, R.: Tropospheric halogen chemistry: Sources, cycling, and impacts, *Chemical reviews*, 115, 4035–4062, 2015.

- Sjostedt, S. und Abbatt, J.: Release of gas-phase halogens from sodium halide substrates: heterogeneous oxidation of frozen solutions and desiccated salts by hydroxyl radicals, *Environmental Research Letters*, 3, 045 007, 2008.
- Skamarock, W. C., Klemp, J. B., Dudhia, J., Gill, D. O., Barker, D. M., Wang, W., und Powers, J. G.: A description of the Advanced Research WRF version 3. NCAR Technical note-475+ STR, <https://doi.org/10.5065/D68S4MVH>, 2008.
- Staebler, R. M., den Hartog, G., Georgi, B., und Düsterdiek, T.: Aerosol size distributions in Arctic haze during the Polar Sunrise Experiment 1992, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 99, 25 429–25 437, <https://doi.org/10.1029/94JD00520>, URL <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1029/94JD00520>, 1994.
- Stauffer, D. R. und Seaman, N. L.: Use of Four-Dimensional Data Assimilation in a Limited-Area Mesoscale Model. Part I: Experiments with Synoptic-Scale Data, *Monthly Weather Review*, 118, 1250–1277, [https://doi.org/10.1175/1520-0493\(1990\)118<textless1250:UOFDDA>textgreater2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0493(1990)118<textless1250:UOFDDA>textgreater2.0.CO;2), 1990.
- Stull, R. B.: An introduction to boundary layer meteorology, vol. 13, Springer Netherlands, <https://doi.org/10.1007/978-94-009-3027-8>, 1988.
- Tang, J. und McConnell, J.: Surface ozone depletion in Arctic spring sustained by bromine reactions on aerosols, *Geophysical Research Letters*, 23, 2633–2636, 1996.
- Tarasick, D. und Bottenheim, J.: Surface ozone depletion episodes in the Arctic and Antarctic from historical ozonesonde records, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2, 197–205, 2002.
- Thiébaux, J., Rogers, E., Wang, W., und Katz, B.: A New High-Resolution Blended Real-Time Global Sea Surface Temperature Analysis, *Bulletin of the American Meteorological Society*, 84, 645–656, <https://doi.org/10.1175/BAMS-84-5-645>, URL <https://doi.org/10.1175/BAMS-84-5-645>, 2003.
- Tinsley, M. R. und Field, R. J.: Steady State Instability and Oscillation in Simplified Models of Tropospheric Chemistry, *The Journal of Physical Chemistry A*, 105, 11 212–11 219, <https://doi.org/10.1021/jp010571t>, URL <https://doi.org/10.1021/jp010571t>, 2001.
- Toyota, K., McConnell, J. C., Lupu, A., Neary, L., McLinden, C. A., Richter, A., Kwok, R., Semeniuk, K., Kaminski, J. W., Gong, S.-L., Jarosz, J., Chipperfield, M. P., und Sioris, C. E.: Analysis of reactive bromine production and ozone depletion in the Arctic boundary layer using 3-D simulations with GEM-AQ: inference from synoptic-scale patterns, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 3949–3979, <https://doi.org/10.5194/acp-11-3949-2011>, URL <https://www.atmos-chem-phys.net/11/3949/2011/>, 2011.

- Toyota, K., McConnell, J. C., Staebler, R. M., und Dastoor, A. P.: Air–snowpack exchange of bromine, ozone and mercury in the springtime Arctic simulated by the 1-D model PHANTAS - Part 1: In-snow bromine activation and its impact on ozone, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14, 4101–4133, <https://doi.org/10.5194/acp-14-4101-2014>, URL <https://www.atmos-chem-phys.net/14/4101/2014/>, 2014.
- Tuckermann, M., Ackermann, R., Gölz, C., Lorenzen-Schmidt, H., Senne, T., Stutz, J., Trost, B., Unold, W., und Platt, U.: DOAS-observation of halogen radical-catalysed arctic boundary layer ozone destruction during the ARCTOC-campaigns 1995 and 1996 in Ny-Ålesund, Spitsbergen, *Tellus Series B Chemical and Physical Meteorology B*, 49, 533, <https://doi.org/10.3402/tellusb.v49i5.16005>, 1997.
- Ueda, H., Fukui, T., Kajino, M., Horiguchi, M., Hashiguchi, H., und Fukao, S.: Eddy diffusivities for momentum and heat in the upper troposphere and lower stratosphere measured by MU radar and RASS, and a comparison of turbulence model predictions, *Journal of the Atmospheric Sciences*, 69, 323–337, 2012.
- Wagner, T., Leue, C., Wenig, M., Pfeilsticker, K., und Platt, U.: Spatial and temporal distribution of enhanced boundary layer BrO concentrations measured by the GOME instrument aboard ERS-2, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 106, 24 225–24 235, 2001.
- Wagner, T., Ibrahim, O., Sinreich, R., Frieß, U., von Glasow, R., und Platt, U.: Enhanced tropospheric BrO over Antarctic sea ice in mid winter observed by MAX-DOAS on board the research vessel Polarstern, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 3129–3142, <https://doi.org/10.5194/acp-7-3129-2007>, URL <https://www.atmos-chem-phys.net/7/3129/2007/>, 2007.
- Wang, S., McNamara, S. M., Moore, C. W., Obrist, D., Steffen, A., Shepson, P. B., Staebler, R. M., Raso, A. R. W., und Pratt, K. A.: Direct detection of atmospheric atomic bromine leading to mercury and ozone depletion, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 116, 14 479–14 484, <https://doi.org/10.1073/pnas.1900613116>, URL <https://www.pnas.org/content/116/29/14479>, 2019.
- Wennberg, P.: Atmospheric chemistry: Bromine explosion, *Nature*, 397, 299, 1999.
- Wesely, M.: Parameterization of surface resistances to gaseous dry deposition in regional-scale numerical models, *Atmospheric Environment (1967)*, 23, 1293–1304, 1989.
- Wexler, A. S. und Seinfeld, J. H.: Second-generation inorganic aerosol model, *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 25, 2731–2748, 1991.
- White, W. H. und Dietz, D.: Does the photochemistry of the troposphere admit more than one steady state?, *Nature*, 309, 242–244, 1984.

- Wicker, L. J. und Skamarock, W. C.: Time-Splitting Methods for Elastic Models Using Forward Time Schemes, *Monthly Weather Review*, 130, 2088–2097, [https://doi.org/10.1175/1520-0493\(2002\)130<2088:TSMFEM>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0493(2002)130<2088:TSMFEM>2.0.CO;2), URL [https://doi.org/10.1175/1520-0493\(2002\)130<2088:TSMFEM>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0493(2002)130<2088:TSMFEM>2.0.CO;2), 2002.
- Wilson, A. B., Bromwich, D. H., und Hines, K. M.: Evaluation of Polar WRF forecasts on the Arctic System Reanalysis domain: Surface and upper air analysis, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 116, 2011.
- Wilson, R.: Turbulent diffusivity in the free atmosphere inferred from MST radar measurements: a review, in: *Annales Geophysicae*, vol. 22 (11), pp. 3869–3887, 2004.
- Wu, M., Liu, X., Zhang, L., Wu, C., Lu, Z., Ma, P.-L., Wang, H., Tilmes, S., Mahowald, N., Matsui, H., et al.: Impacts of aerosol dry deposition on black carbon spatial distributions and radiative effects in the community atmosphere model CAM5, *Journal of Advances in Modeling Earth Systems*, 10, 1150–1171, 2018.
- Yang, X., Pyle, J. A., und Cox, R. A.: Sea salt aerosol production and bromine release: Role of snow on sea ice, *Geophysical Research Letters*, 35, n/a–n/a, <https://doi.org/10.1029/2008GL034536>, URL <http://dx.doi.org/10.1029/2008GL034536>, 116815, 2008.
- Yang, X., Pyle, J. A., Cox, R. A., Theys, N., und Van Roozendael, M.: Snow-sourced bromine and its implications for polar tropospheric ozone, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 7763–7773, <https://doi.org/10.5194/acp-10-7763-2010>, URL <https://www.atmos-chem-phys.net/10/7763/2010/>, 2010.
- Ye, C., Zhou, X., Pu, D., Stutz, J., Festa, J., Spolaor, M., Tsai, C., Cantrell, C., Mauldin, R. L., Campos, T., et al.: Rapid cycling of reactive nitrogen in the marine boundary layer, *Nature*, 532, 489, 2016.
- Zaveri, R. A., Easter, R. C., Fast, J. D., und Peters, L. K.: Model for simulating aerosol interactions and chemistry (MOSAIC), *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 113, 2008.
- Zeng, T., Wang, Y., Chance, K., Browell, E. V., Ridley, B. A., und Atlas, E. L.: Widespread persistent near-surface ozone depletion at northern high latitudes in spring, *Geophysical research letters*, 30, 2003.
- Zeng, T., Wang, Y., Chance, K., Blake, N., Blake, D., und Ridley, B.: Halogen-driven low-altitude O₃ and hydrocarbon losses in spring at northern high latitudes, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 111, <https://doi.org/10.1029/2005JD006706>, URL <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1029/2005JD006706>, 2006.
- Zhao, T. L., Gong, S. L., Bottenheim, J. W., McConnell, J. C., Sander, R., Kaleschke, L., Richter, A., Kerkweg, A., Toyota, K., und Barrie, L. A.: A three-dimensional model study on the production of BrO and Arctic boundary layer ozone

depletion, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 113, <https://doi.org/10.1029/2008JD010631>, URL <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1029/2008JD010631>, 2008.

Zhu, C., Xiang, B., Chu, L. T., und Zhu, L.: 308 nm photolysis of nitric acid in the gas phase, on aluminum surfaces, and on ice films, *The Journal of Physical Chemistry A*, 114, 2561–2568, 2010.

Zielcke, J.: Observations of reactive bromine, iodine and chlorine species in the Arctic and Antarctic with differential optical absorption spectroscopy, Doktorarbeit, Ruperto-Carola University, Heidelberg, 2015.

Abkürzungen und Symbole

Abkürzung	Bedeutung
DOAS	Differential Optical Absorption Spectroscopy-Methode, eine spektrale Methode zur Messung von Spurengaskonzentrationen
ECWMF	European Centre for Medium-Range Weather Forecasts, bezeichnet zudem ein Wettervorhersagemodell, eine Reanalyse und eine Wettervorsage der ECWMF Organisation
EDGAR-HTAP	Datensatz für anthropogene Emissionen
ERA-Interim	ECWMF Re-analysis-Interim, eine Reanalyse. Wird benutzt um WRF mit meteorologischen Daten zu versorgen
GOME-2	Global Ozone Monitoring Experiment-2, ein Satelliteninstrument, womit in dieser Arbeit verwendete, gemessene BrO VCDs produziert wurden
FCKW	Fluorchlorkohlenwasserstoffe
FY Eis	erstjähriges (first year) Eis
KINAL	KInetic aNALysis of reaction mechanics, eine chemische Boxmodellsoftware
KINAL-T	KINAL with Transport, Erweiterung von KINAL zu einem 1D Modell
MEGAN	Datensatz für Bioemissionen
MOZART	Model for OZone And Related chemical Tracers, ein Chemiemechanismus für troposphärisches Ozon
MOSAIC	Model for Simulating Aerosol Interactions and Chemistry, ein sektionales Aerosolmodell
MY Eis	mehrfähriges (multi year) Eis
MYJ PBL Modell	Mellor-Yamada Janjic planetary boundary layer Modell, Grenzschichtmodul in WRF
Noah LSM	Noah Land Surface Model, Landoberflächenmodul in WRF
NCAR	National Center for Atmospheric Research
ODE	Ozonzerstörungereignis (ozone depletion event)
OSI-403c	Ein Datensatz zur Unterscheidung von MY und FY Eis
PBL	planetare Grenzschicht

Abkürzung	Bedeutung
	(planetary boundary layer)
RRTM	Rapid Radiative Transfer Model, Strahlungstransport Modul in WRF
RRTMG	RRTM for general circulation models, RRTM optimiert für 3D Modelle
RTG_SST high resoluton	Datensatz für die Temperatur der Meeresoberfläche
SCD	schräge Säulendichte (slant column density)
SZA	Sonnenzenitwinkel (solar zenith angle)
TUV	Tropospheric Ultraviolet and Visible Radiation Model, Photolysemodul in WRF
UV	ultraviolette Strahlung
UV-B	ultraviolette Strahlung (Wellenlängen 280-315 nm)
UV-C	ultraviolette Strahlung (Wellenlängen 100-280 nm)
VCD	vertikale Säulendichte (vertical column density)
VOC	flüchtiger Kohlenwasserstoff (volatile organic compound)
WRF	Weather Research and Forecasting Model, dreidimensionale Software zur Wettervorhersage
WRF-Chem	WRF coupled with Chemistry, WRF erweitert um Chemiemodule
WSM6	WRF Single-Moment 6-class graupel Verfahren, Mikrophysikmodul in WRF

Symbol	Einheit	Bedeutung
A	$\text{m}^2(\text{Aerosol})/\text{m}^3(\text{Luft})$	Aerosoloberflächendichte
BrONO_x	-	Summe der Spezies BrNO_2 und BrONO_2
$c_{i,j}$	molec/cm^3	Konzentration der Spezies i in Gitterzelle j
c_p	$\text{J}/(\text{kg K})$	spezifische Wärmekapazität
D	cm^2/s	molekularer Diffusionskoeffizient
e	$1/\text{s}$	vertikaler Coriolisparameter
f	$1/\text{s}$	horizontaler Coriolisparameter
$F_d(\text{Br}_2 \text{X})$	$\text{Moleküle}/(\text{cm}^2 \text{ s})$	Durch die Deposition der Spezies $\text{X} = \text{O}_3, \text{HOBr}, \text{N}_2\text{O}_5$ pro Sekunde freigesetztes Br_2
\vec{g}	m/s^2	Erdbeschleunigung
h_j	cm	Dicke der Gitterzelle j
h_1	cm	Dicke der untersten Gitterzelle ($j = 1$)
H_i	-	dimensionslose Henry-Konstante der Spezies i
HO_x	-	Summe der Spezies OH und ceHO_2
i	-	Zählindex für die Nummer der Gasspezies oder für Gitterzellen in x -Richtung
j	-	Zählindex für Gitterzellen in y -Richtung
k	-	Zählindex für Gitterzellen in η -Richtung
$k(z)$	cm^2/s	turbulenter Diffusionskoeffizient
k_0	cm^2/s	turbulenter Diffusionskoeffizient für $z = L_0$
k_d	$1/\text{s}$	Reaktionskonstante einer Trockendeposition
k_j	cm^2/s	turbulenter Diffusionskoeffizient zwischen Gitterzelle j und $j + 1$
k_f	cm^2/s	turbulenter Diffusionskoeffizient der freien Troposphäre
$k_{t,\text{inv}}$	cm^2/s	turbulenter Diffusionskoeffizient in der Inversionsschicht
k_t	$1/\text{s}$	Transferkoeffizient
$k_{t,i,m}$	$1/\text{s}$	Transferkoeffizient der Spezies i zur Aerosolsektion m
k_{diff}	$1/\text{s}$	Diffusionslimit vom Transferkoeffizient
k_{koll}	$1/\text{s}$	Kollisionslimit vom Transferkoeffizient
Kn_m	-	Knudsen-Zahl von Partikeln in Sektion m
L	m	Grenzschichthöhe
L_0	m	Dicke der Prandtl-Schicht
L_{inv}	m	Dicke der Inversionsschicht
m	-	Zählindex für die Aerosolsektionen
m_p	-	Aus der Projektion von der Erdkugel zum numerischen Gitter resultierender Transformationsfaktor
M	-	Anzahl Gitterzellen
MB	variabel	Mittlerer Bias

Symbol	Einheit	Bedeutung
n	-	$M \times N$
n_{Reak}	-	mittlere Anzahl Spezies, mit der eine Spezies über Reaktionen gekoppelt ist
N	-	Anzahl Spezies
N_m	1/cm ³	Anzahldichte von Aerosolpartikeln in Sektion m
NO_x	-	Summe der Spezies NO und NO ₂
NO_y	-	Summe der Spezies NO, NO ₂ , NO ₃ , 2 N ₂ O ₅ , HNO ₃ , HNO ₄ , HONO, PAN, MPAN, BrNO ₂ , BrONO ₂ und ClONO ₂
p	hPa	Druck
p_0	hPa	Druck auf Meereshöhe
p_h	hPa	trocken hydrostatischer Anteil am Druck
p_{hs}	hPa	p_h an der Bodenoberfläche
p_{ht}	hPa	p_h am oberen Rand der Rechendomäne
q_d	kg/m ³	Massenmischungsverhältnis von Wasserdampf
q_w	kg/m ³	Massenmischungsverhältnis von Wolken
q_r	kg/m ³	Massenmischungsverhältnis von Regen
q_*	kg/m ³	Massenmischungsverhältnis von *, wobei * für d,w,r,... stehen kann
Q_*	hPa kg/m ³	μq_*
r	µm	Aerosolradius
r_e	km	Erdradius
R	-	Pearson-Korrelation
R_a	s/cm	aerodynamischer Widerstand
R_b	s/cm	laminarer Widerstand
R_c	s/cm	Oberflächenwiderstand
R_g	J/(kg K)	spezifische Gaskonstante für trockene Luft
$R_{p,m}$	µm	Feuchtradius der Partikel in Sektion m
RMSE	variabel	Wurzel des quadratischen Mittels vom Fehler (root mean square error)
SZA	°	Sonnenzenitwinkel
t_d	s	Diffusionszeitskala
$t_{u,\text{relax}}$	s	Zeitskala der Relaxation für u
T	°C	Temperatur
T_{H_i}	K	Temperaturabhängigkeit der Henry-Konstante
T_{α_i}	K	Temperaturabhängigkeit des Massenakkommodationskoeffizienten
T_0	K	298.15 K
T_2	°C	Temperatur in 2m Höhe
u	m/s	Windgeschwindigkeit in x -Richtung
\vec{u}_0	m/s	Auf das Modellgitter interpolierte Windgeschwindigkeit einer Reanalyse (z.B. ERA-Interim)

Symbol	Einheit	Bedeutung
u_{10m}	m/s	Windgeschwindigkeit in x-Richtung in 10 m Höhe
u_*	m/s	Reibungsgeschwindigkeit
U	hPa m/s	Impulsform von u ($U = \mu u$)
v	m/s	Windgeschwindigkeit in y -Richtung
\vec{v}	m/s	Windgeschwindigkeitsvektor
v_d	cm/s	Depositionsgeschwindigkeit
v_{th}	m/s	thermische Geschwindigkeit
v_{10m}	m/s	Windgeschwindigkeit in y -Richtung in 10 m Höhe
V	hPa m/s	Impulsform von v ($V = \mu v$)
\vec{V}	hPa m/s	Impulsform von \vec{v} ($\vec{V} = \mu \vec{v}$)
w	m/s	Windgeschwindigkeit in z -Richtung
W	hPa m/s	Impulsform von w ($W = \mu w$)
$W_{u,relax}$	-	Gewichtungsfaktor der Relaxation von u
W_{relax}	-	Gewichtungsfaktor der Relaxation in dieser Arbeit
x	km	1. horizontale Koordinate in WRF
y	km	2. horizontale Koordinate in WRF
z	m	Höhe über dem Boden
z_0	m	Rauhigkeitslänge
z_1	m	Zentrum der untersten Gitterzelle
α	-	Faktor, um den die Bromatomkonzentration mit jedem Bromexplosionszyklus wächst
α_i	-	Massenakkommodationskoeffizient der Spezies i
α_f	m ³ /kg	feuchte inverse Dichte
α_r	°	lokaler Winkel zwischen der y -Achse und den Meridianen
α_t	m ³ /kg	trockene inverse Dichte
β	-	Reaktives Oberflächenverhältnis, Parameter zur Kontrolle der Emissionsstärke
γ	-	Wahrscheinlichkeit, dass eine Ozondeposition zur Emission von Br ₂ führt
γ_{ad}	-	Adiabatenkoeffizient
Δ_{sol}	J/kg	Lösungsenthalpie
Δx	km	Gitterauflösung in x -Richtung
Δy	km	Gitterauflösung in y -Richtung
Δl	km	reale Distanz zwischen zwei Gitterzellen auf der Erde
η	-	auf Eins skaliertes hydrostatisches Druck, vertikale Koordinate in WRF
κ	-	Von Kármán-Konstante

Symbol	Einheit	Bedeutung
λ	m	freie Weglänge der Luft
μ	hPa	$p_{hs} - p_{ht}$, Differenz des hydrostatischen Anteils am Druck zwischen dem oberen und unteren Rand der Rechendomäne
ϕ	$\text{m}^3(\text{Aerosol})/\text{m}^3(\text{Luft})$	Aerosolvolumenanteil
Φ	m^2/s^2	Geopotential
ψ	°	Latitude
Ψ	variabel	prognostische Variablen des 3D-Modells
ρ	kg/m^3	trockene Dichte
ρ_0	kg/m^3	trockene Dichte in der untersten Gitterzelle
σ	variabel	Standardabweichung
θ	K	potentielle Temperatur
θ_{2m}	K	potentielle Temperatur in 2 m Höhe
Θ	hPa K	$\mu\theta$
ω	1/s	Geschwindigkeit in η -Richtung
Ω	hPa/s	$\mu\omega$
Ω_e	1/s	Winkelgeschwindigkeit der Erdrotation

Anhang A

Reaktionen im 1D-Modell

Im Anhang werden wird zunächst in Abschnitt A der komplette Reaktionsmechanismus des 1D-Modells zusammengefasst. Anschließend werden zum MOZART-MOSAIC hinzugefügte Reaktionen in Abschnitt B aufgeführt. Zuletzt wird in Abschnitt C weitere Ergebnisse vorgestellt.

A.1 Gasphasenreaktionen

Tabelle A.1: Die Reaktionen in der Gasphase. Das Symbol n in der Dimension der Reaktionskonstante k steht für die Reaktionsordnung. Die Referenzen sind am Ende der Tabelle erläutert.

#	Reaktion	$k \left[(\text{molec}/\text{cm}^3)^{1-n} \text{s}^{-1} \right]$	Ref.
1	$\text{O}(^1\text{D}) + \text{O}_2 \longrightarrow \text{O}_3$	$3.2 \times 10^{-11} \exp(670/T)$	[1]
2	$\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{OH}$	2.2×10^{-10}	[1]
3	$\text{O}_3 + \text{Br} \longrightarrow \text{O}_2 + \text{BrO}$	$1.7 \times 10^{-11} \exp(-800/T)$	[2]
4	$2 \text{BrO} \longrightarrow 2 \text{Br} + \text{O}_2$	2.7×10^{-12}	[2]
5	$2 \text{BrO} \longrightarrow \text{Br}_2 + \text{O}_2$	$2.9 \times 10^{-14} \exp(840/T)$	[2]
6	$\text{BrO} + \text{HO}_2 \longrightarrow \text{HOBr} + \text{O}_2$	$4.5 \times 10^{-12} \exp(500/T)$	[2]
7	$\text{CO} + \text{OH} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{CO}_2 + \text{HO}_2$	1.4×10^{-13} $[1 + [\text{N}_2] / (4 \times 10^{19})]$	[1]
8	$\text{Br} + \text{HO}_2 \longrightarrow \text{HBr} + \text{O}_2$	$7.7 \times 10^{-12} \exp(-450/T)$	[2]
9	$\text{Br} + \text{CH}_2\text{O} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{HBr} + \text{CO} + \text{HO}_2$	$7.7 \times 10^{-12} \exp(-580/T)$	[2]
10	$\text{Br} + \text{C}_2\text{H}_4\text{O} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{HBr} + \text{CH}_3\text{CO}_3$	$1.8 \times 10^{-11} \exp(-460/T)$	[2]
11	$\text{Br}_2 + \text{OH} \longrightarrow \text{HOBr} + \text{Br}$	$2.0 \times 10^{-11} \exp(240/T)$	[2]
12	$\text{HBr} + \text{OH} \longrightarrow \text{Br} + \text{H}_2\text{O}$	$6.7 \times 10^{-12} \exp(155/T)$	[2]
13	$\text{Br} + \text{C}_2\text{H}_2 \xrightarrow{3\text{O}_2} \text{Br} + 2 \text{CO} + 2 \text{HO}_2$	4.2×10^{-14}	[3]
14	$\text{Br} + \text{C}_2\text{H}_2 \xrightarrow{2\text{O}_2} \text{HBr} + 2 \text{CO} + \text{HO}_2$	8.92×10^{-14}	[3]
15	$\text{Br} + \text{C}_2\text{H}_4 \xrightarrow{3.5\text{O}_2}$ $\text{Br} + 2 \text{CO} + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{HO}_2$	2.53×10^{-13}	[4]
16	$\text{Br} + \text{C}_2\text{H}_4 \xrightarrow{2.5\text{O}_2}$ $\text{HBr} + 2 \text{CO} + \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$	5.34×10^{-13}	[4]
17	$\text{CH}_4 + \text{OH} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1.85 \times 10^{-12} \exp(-1,690/T)$	[5]

#	Reaktion	k [(molec/cm ³) ¹⁻ⁿ s ⁻¹]	Ref.
18	$\text{BrO} + \text{CH}_3\text{O}_2 \longrightarrow \text{Br} + \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$	1.6×10^{-12}	[6]
19	$\text{BrO} + \text{CH}_3\text{O}_2 \longrightarrow \text{HOBr} + \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$	4.1×10^{-12}	[6]
20	$\text{O}_3 + \text{OH} \longrightarrow \text{O}_2 + \text{HO}_2$	$1.7 \times 10^{-12} \exp(-940/T)$	[1]
21	$\text{HO}_2 + \text{OH} \longrightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$4.8 \times 10^{-11} \exp(250/T)$	[1]
22	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$	$2.9 \times 10^{-12} \exp(-160/T)$	[1]
23	$2 \text{OH} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}(^3\text{P})$	$6.2 \times 10^{-14} \times (T/298)^{2.6}$ $\exp(-945/T)$	[1]
24	$\text{O}_3 + \text{HO}_2 \longrightarrow 2 \text{O}_2 + \text{OH}$	$2.03 \times 10^{-16} \times (T/300)^{4.57}$ $\exp(-693/T)$	[1]
25	$2 \text{HO}_2 \longrightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$	$2.2 \times 10^{-13} \exp(600/T)$	[1]
26	$\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_6 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$	$6.9 \times 10^{-12} \exp(-1,000/T)$	[5]
27	$\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_5 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HO}_2$	3.8×10^{-15}	[5]
28	$\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_5 + \text{M} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{M}$	$k_0 = 5.9 \times 10^{-29} (T/300)^{-3.8} [\text{N}_2]$ $k_\infty = 7.8 \times 10^{-12}$ $F_c = 0.58 \exp(-T/1,250)$ $+0.42 \exp(-T/183)$	[5]
29	$\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{M} \xrightarrow{1.5\text{O}_2} \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O} + \text{M}$	$k_0 = 8.6 \times 10^{-29} (T/300)^{-3.1} [\text{N}_2]$ $k_\infty = 9.0 \times 10^{-12} (T/300)^{-0.85}$ $F_c = 0.48$	[7]
30	$\text{O}_3 + \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{CO} + \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	4.33×10^{-19}	[5]
31	$\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_2 + \text{M} \xrightarrow{1.5\text{O}_2} \text{CO} + \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2 + \text{M}$	$k_0 = 5.0 \times 10^{-30} (T/300)^{-1.5} [\text{N}_2]$ $k_\infty = 10^{-12}$ $F_c = 0.37$	[5]
32	$\text{OH} + \text{C}_3\text{H}_8 \xrightarrow{2\text{O}_2} \text{CO} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	$7.6 \times 10^{-12} \exp(-585/T)$	[5]
33	$\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{CO} + \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$5.4 \times 10^{-12} \exp(135/T)$	[5]
34	$\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_4\text{O} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$4.4 \times 10^{-12} \exp(365/T)$	[5]
35	$\text{HO}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{O}_2\text{H} + \text{O}_2$	$3.42 \times 10^{-13} \exp(780/T)$	[5]
36	$\text{OH} + \text{CH}_3\text{O}_2\text{H} \longrightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$10^{-12} \exp(190/T)$	[5]
37	$\text{OH} + \text{CH}_3\text{O}_2\text{H} \longrightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$1.9 \times 10^{-12} \exp(190/T)$	[5]
38	$\text{Br} + \text{CH}_3\text{O}_2\text{H} \longrightarrow \text{HBr} + \text{CH}_3\text{O}_2$	$2.66 \times 10^{-12} \exp(-1,610/T)$	[8]
39	$2 \text{CH}_3\text{O}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$	$6.29 \times 10^{-14} \exp(365/T)$	[5]
40	$2 \text{CH}_3\text{O}_2 \xrightarrow{\text{O}_2} 2 \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$3.71 \times 10^{-14} \exp(365/T)$	[5]
41	$\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$2.42 \times 10^{-12} \exp(-345/T)$	[5]
42	$2 \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{O} + \text{O}_2$	6.4×10^{-14}	[5]
43	$\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{HO}_2$	7.44×10^{-15}	[5]
44	$\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \longrightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{O}_2$	7.51×10^{-17}	[7]
45	$\text{HO}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{H} + \text{O}_2$	$3.8 \times 10^{-13} \exp(980/T)$	[7]
46	$\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{H} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	8.21×10^{-12}	[7]
47	$\text{Br} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{H} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{HBr}$	5.19×10^{-15}	[7]
48	$2 \text{OH} + \text{M} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$	$k_0 = 6.9 \times 10^{-31}$ $\times (T/300)^{-0.888} [\text{N}_2]$	[1]

#	Reaktion	k [(molec/cm ³) ¹⁻ⁿ s ⁻¹]	Ref.
		$k_{\infty} = 2.6 \times 10^{-11}$ $F_c = 0.5$	
49	$\text{NO} + \text{O}_3 \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$1.4 \times 10^{-12} \exp(-1, 310/T)$	[1]
50	$\text{NO} + \text{HO}_2 \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$	$3.6 \times 10^{-12} \exp(270/T)$	[1]
51	$\text{NO}_2 + \text{O}_3 \longrightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$	$1.4 \times 10^{-13} \exp(-2, 470/T)$	[1]
52	$\text{NO}_2 + \text{OH} + \text{M} \longrightarrow \text{HNO}_3 + \text{M}$	$k_0 = 3.3 \times 10^{-30} (T/300)^{-3} [\text{N}_2]$ $k_{\infty} = 4.1 \times 10^{-11}$ $F_c = 0.4$	[1]
53	$\text{NO} + \text{NO}_3 \longrightarrow 2 \text{NO}_2$	$1.8 \times 10^{-11} \exp(110/T)$	[1]
54	$\text{HONO} + \text{OH} \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$2.5 \times 10^{-12} \exp(260/T)$	[1]
55	$\text{NO}_2 + \text{HO}_2 + \text{M} \longrightarrow \text{HNO}_4 + \text{M}$	$k_0 = 1.8 \times 10^{-31} (T/300)^{-3.2} [\text{N}_2]$ $k_{\infty} = 4.7 \times 10^{-12}$ $F_c = 0.6$	[1]
56	$\text{HNO}_4 + \text{M} \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{HO}_2 + \text{M}$	$k_0 = 4.1 \times 10^{-5}$ $\times \exp(-10, 650/T) [\text{N}_2]$ $k_{\infty} = 4.8 \times 10^{15} \exp(-11, 170/T)$ $F_c = 0.6$	[1]
57	$\text{HNO}_4 + \text{OH} \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$3.2 \times 10^{-13} \exp(690/T)$	[1]
58	$\text{NO} + \text{OH} + \text{M} \longrightarrow \text{HONO} + \text{M}$	$k_0 = 7.4 \times 10^{-31} (T/300)^{-2.4} [\text{N}_2]$ $k_{\infty} = 3.3 \times 10^{-11} (T/300)^{-0.3}$ $F_c = 0.81$	[1]
59	$\text{NO}_3 + \text{OH} \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{HO}_2$	2.0×10^{-11}	[1]
60	$\text{NO} + \text{CH}_3\text{O}_2 \xrightarrow{\text{O}_2} \text{NO}_2 + \text{HO}_2 + \text{CH}_2\text{O}$	$2.3 \times 10^{-12} \exp(360/T)$	[5]
61	$\text{NO}_3 + \text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{HNO}_3 + \text{HO}_2 + \text{CH}_2\text{O}$	$9.4 \times 10^{-13} \exp(-2, 650/T)$	[5]
62	$\text{NO}_3 + \text{CH}_2\text{O} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{HNO}_3 + \text{HO}_2 + \text{CO}$	5.6×10^{-16}	[5]
63	$\text{NO} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 \xrightarrow{\text{O}_2} \text{NO}_2 + \text{HO}_2 + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	$2.6 \times 10^{-12} \exp(380/T)$	[5]
64	$\text{NO} + \text{CH}_3\text{CO}_3 \xrightarrow{\text{O}_2} \text{NO}_2 + \text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2$	$7.5 \times 10^{-12} \exp(290/T)$	[5]
65	$\text{NO}_2 + \text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{M} \longrightarrow \text{PAN} + \text{M}$	$k_0 = 2.7 \times 10^{-28} (T/300)^{-7.1} [\text{N}_2]$ $k_{\infty} = 1.2 \times 10^{-11} (T/300)^{-0.9}$ $F_c = 0.3$	[5]
66	$\text{NO}_2 + \text{Br} + \text{M} \longrightarrow \text{BrNO}_2 + \text{M}$	$k_0 = 4.2 \times 10^{-31} (T/300)^{-2.4} [\text{N}_2]$ $k_{\infty} = 2.7 \times 10^{-11}$ $F_c = 0.55$	[2]
67	$\text{NO}_3 + \text{Br} \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{BrO}$	1.6×10^{-11}	[2]
68	$\text{NO}_2 + \text{BrO} + \text{M} \longrightarrow \text{BrONO}_2 + \text{M}$	$k_0 = 4.7 \times 10^{-31} (T/300)^{-3.1} [\text{N}_2]$ $k_{\infty} = 1.8 \times 10^{-11}$ $F_c = 0.4$	[2]
69	$\text{NO} + \text{BrO} \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{Br}$	$8.7 \times 10^{-12} \exp(260/T)$	[2]
70	$\text{HNO}_3 + h\nu \xrightarrow{\text{aq}} \text{NO}_2 + \text{OH}$	3.3×10^{-4}	[9]
71	$\text{NO}_2 + \text{O}(^3\text{P}) \longrightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	$5.5 \times 10^{-12} \exp(188/T)$	[1]

#	Reaktion	k $\left[(\text{molec}/\text{cm}^3)^{1-n} \text{s}^{-1} \right]$	Ref.
72	$\text{O}_2 + \text{O}(^3\text{P}) + \text{M} \longrightarrow \text{O}_3 + \text{M}$	$6.0 \times 10^{-34} (T/300)^{-2.6} [\text{N}_2]$ $+ 5.6 \times 10^{-34} (T/300)^{-2.6} [\text{O}_2]$	[1]
73	$\text{N}_2 + \text{O}(^1\text{D}) \longrightarrow \text{N}_2 + \text{O}(^3\text{P})$	$1.8 \times 10^{-11} \exp(107/T)$	[1]
74	$\text{NO} + \text{O}(^3\text{P}) + \text{M} \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{M}$	$k_0 = 10^{-31} (T/300)^{-1.6} [\text{N}_2]$ $k_\infty = 3.0 \times 10^{-11} (T/300)^{0.3}$ $F_c = 0.85$	[1]
75	$\text{HO}_2 + \text{O}(^3\text{P}) \longrightarrow \text{OH} + \text{O}_2$	$2.7 \times 10^{-11} \exp(224/T)$	[1]
76	$\text{OH} + \text{O}(^3\text{P}) \longrightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_2$	$2.4 \times 10^{-11} \exp(110/T)$	[1]
77	$\text{NO}_2 + \text{O}(^3\text{P}) + \text{M} \longrightarrow \text{NO}_3 + \text{M}$	$k_0 = 1.3 \times 10^{-31} (T/300)^{-1.5} [\text{N}_2]$ $k_\infty = 2.3 \times 10^{-11} (T/300)^{0.24}$ $F_c = 0.6$	[1]
78	$\text{NO}_3 + \text{O}(^3\text{P}) \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	1.7×10^{-11}	[1]
79	$\text{CH}_2\text{O} + \text{O}(^3\text{P}) \longrightarrow$ $\text{CO} + \text{HO}_2 + \text{OH}$	$3.4 \times 10^{-11} \exp(-1, 550/T)$	[10]
80	$\text{NO} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	$2.6 \times 10^{-12} \exp(380/T)$	[5]
81	$\text{BrO} + \text{O}(^3\text{P}) \longrightarrow \text{Br} + \text{O}_2$	$1.9 \times 10^{-11} \exp(230/T)$	[2]
82	$\text{HOBr} + \text{O}(^3\text{P}) \longrightarrow \text{BrO} + \text{O}_2$	$1.2 \times 10^{-10} \exp(-430/T)$	[11]
83	$\text{PAN} + \text{OH} \longrightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{NO}_3$	4.0×10^{-14}	[5]
84	$\text{PAN} + \text{M} \longrightarrow$ $\text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{NO}_2 + \text{M}$	$k_0 = 4.9 \times 10^{-3}$ $\times \exp(-12, 100/T) [\text{N}_2]$ $k_\infty = 5.4 \times 10^{16} \exp(-13, 830/T)$ $F_c = 0.3$	[5]
85	$2 \text{CH}_3\text{CO}_3 \longrightarrow 2 \text{CH}_3\text{O}_2 + 2 \text{CO}_2$	$2.9 \times 10^{-12} \exp(500/T)$	[5]
86	$\text{NO}_3 + \text{C}_2\text{H}_4\text{O} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{HNO}_3$	$1.4 \times 10^{-12} \exp(-1, 860/T)$	[5]
87	$\text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{CH}_3\text{O}_2 \longrightarrow$ $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{HO}_2$	$2.0 \times 10^{-12} \exp(500/T)$	[5]
88	$\text{NO}_2 + \text{NO}_3 + \text{M} \longrightarrow \text{N}_2\text{O}_5 + \text{M}$	$k_0 = 3.6 \times 10^{-30} (T/300)^{-4.1} [\text{N}_2]$ $k_\infty = 1.9 \times 10^{-11} (T/300)^{0.2}$ $F_c = 0.35$	[1]
89	$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{M} \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_3 + \text{M}$	$k_0 = 1.3 \times 10^{-3} (T/300)^{-3.5}$ $\times \exp(-11, 000/T) [\text{N}_2]$ $k_\infty = 9.7 \times 10^{14} \times (T/300)^{0.1}$ $\exp(-11, 080/T)$ $F_c = 0.35$	[1]
90	$\text{MPAN} + \text{M} \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{MCO}_3 + \text{M}$	$1.6 \times 10^{16} \exp(-13, 500/T)$	[5]
91	$\text{NO}_2 + \text{MCO}_3 + \text{M} \longrightarrow \text{MPAN} + \text{M}$	$1.1 \times 10^{-11} 300/(T [\text{N}_2])$	[5]
92	$\text{HOCl} + \text{O}(^3\text{P}) \longrightarrow \text{ClO} + \text{OH}$	1.7×10^{-13}	[2]
93	$\text{ClO} + \text{O}(^3\text{P}) \longrightarrow \text{Cl} + \text{O}_2$	$2.5 \times 10^{-11} \exp(110/T)$	[2]
94	$\text{OCIO} + \text{O}(^3\text{P}) \longrightarrow \text{ClO} + \text{O}_2$	$2.4 \times 10^{-12} \exp(-960/T)$	[2]
95	$\text{ClONO}_2 + \text{O}(^3\text{P}) \longrightarrow 0.5 \text{ClO} +$ $0.5 \text{NO}_3 + 0.5 \text{OCIO} + 0.5 \text{NO}_2$	$4.5 \times 10^{-12} \exp(-900/T)$	[2]

#	Reaktion	k [(molec/cm ³) ¹⁻ⁿ s ⁻¹]	Ref.
96	Cl + HO ₂ → HCl + O ₂	3.4×10^{-11}	[2]
97	Cl + HO ₂ → ClO ⁺ OH	$6.3 \times 10^{-11} \exp(-570/T)$	[2]
98	Cl + H ₂ O ₂ → HCl ⁺ HO ₂	$1.1 \times 10^{-11} \exp(-980/T)$	[2]
99	Cl + O ₃ → ClO ⁺ O ₂	$2.8 \times 10^{-11} \exp(-250/T)$	[2]
100	Cl + HNO ₃ → HCl ⁺ NO ₃	2.0×10^{-16}	[2]
101	Cl + NO ₃ → ClO ⁺ NO ₂	2.4×10^{-11}	[2]
102	Cl + OClO → 2 ClO	$3.2 \times 10^{-11} \exp(170/T)$	[10]
103	Cl + ClONO ₂ → Cl ₂ ⁺ NO ₃	$6.2 \times 10^{-12} \exp(145/T)$	[2]
104	Cl ₂ + OH → Cl ⁺ HOCl	$3.6 \times 10^{-12} \exp(-1, 200/T)$	[2]
105	HCl + OH → Cl + H ₂ O	$1.7 \times 10^{-12} \exp(-230/T)$	[2]
106	HOCl + OH → ClO ⁺ H ₂ O	5.0×10^{-13}	[2]
107	ClO + OH → 0.94 Cl + 0.94 HO ₂ + 0.06 HCl + 0.06 O ₂	$7.3 \times 10^{-12} \exp(300/T)$	[2]
108	OClO + OH → HOCl ⁺ O ₂	$1.4 \times 10^{-12} \exp(600/T)$	[2]
109	ClONO ₂ + OH → HOCl ⁺ NO ₃	$1.2 \times 10^{-12} \exp(-330/T)$	[2]
110	HCl + NO ₃ → Cl ⁺ HNO ₃	5.0×10^{-17}	[2]
111	ClO + HO ₂ → HOCl ⁺ O ₂	$2.2 \times 10^{-12} \exp(340/T)$	[2]
112	ClO + O ₃ → 0.06 OClO + 0.96 OClO + O ₂	1.6×10^{-17}	[2]
113	ClO + NO → Cl ⁺ NO ₂	$6.2 \times 10^{-12} \exp(295/T)$	[2]
114	ClO + NO ₂ + M → ClONO ₂ + M	$k_0 = 1.6 \times 10^{-31} (T/300)^{-3.4} [\text{N}_2]$ $k_\infty = 7.0 \times 10^{-11}$ $F_c = 0.4$	[2]
115	ClO + NO ₃ → 0.74 ClOO + 0.26 OClO ⁺ NO ₂	4.6×10^{-13}	[2]
116	2 ClO → Cl ₂ ⁺ O ₂	$10^{-12} \exp(-1, 590/T)$	[2]
117	2 ClO → Cl ⁺ ClOO	$3.0 \times 10^{-11} \exp(-2, 450/T)$	[2]
118	2 ClO → Cl ⁺ OClO	$3.5 \times 10^{-13} \exp(-1, 370/T)$	[2]
119	2 ClO + M → Cl ₂ O ₂ + M	$k_0 = 2.0 \times 10^{-32} (T/300)^{-4.0} [\text{N}_2]$ $k_\infty = 10^{-11}$ $F_c = 0.45$	[2]
120	Cl ₂ O ₂ + M → 2 ClO + M	$k_0 = 3.7 \times 10^{-7} \times \exp(-7, 690/T) [\text{N}_2]$ $k_\infty = 7.9 \times 10^{15} \exp(-8, 820/T)$ $F_c = 0.45$	[2]
121	OClO + NO → ClO + NO ₂	$1.1 \times 10^{-13} \exp(350/T)$	[2]
122	OClO + Br → ClO + BrO	$2.7 \times 10^{-11} \exp(-1, 300/T)$	[2]
123	Cl ₂ O ₂ + Br → BrCl + ClOO	$5.9 \times 10^{-12} \exp(-170/T)$	[2]
124	BrO + ClO → Br + OClO	$1.6 \times 10^{-12} \exp(430/T)$	[2]
125	BrO + ClO → Br + ClOO	$2.9 \times 10^{-12} \exp(220/T)$	[2]
126	BrO + ClO → BrCl + O ₂	$5.8 \times 10^{-13} \exp(170/T)$	[2]
127	BrCl + Cl → Br + Cl ₂	1.45×10^{-11}	[7]

#	Reaktion	k [(molec/cm ³) ¹⁻ⁿ s ⁻¹]	Ref.
128	$\text{Br}_2 + \text{Cl} \longrightarrow \text{Br} + \text{BrCl}$	$2.3 \times 10^{-10} \exp(135/T)$	[7]
129	$\text{Br} + \text{BrCl} \longrightarrow \text{Br}_2 + \text{Cl}$	3.3×10^{-15}	[7]
130	$\text{Br} + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{BrCl} + \text{Cl}$	1.1×10^{-15}	[7]
131	$\text{Cl} + \text{CH}_4 \xrightarrow{\text{O}_2} \text{HCl} + \text{CH}_3\text{O}_2$	6.6×10^{-12}	[5]
132	$\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_6 \longrightarrow \text{HCl} + \text{C}_2\text{H}_5$	$8.3 \times 10^{-11} \exp(-100/T)$	[5]
133	$\text{Cl} + \text{C}_3\text{H}_8 \xrightarrow{2.5\text{O}_2}$ $\text{HCl} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	1.4×10^{-10}	[5]
134	$\text{Cl} + \text{CH}_2\text{O} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{HCl} + \text{CO} + \text{HO}_2$	$8.1 \times 10^{-11} \exp(-34/T)$	[5]
135	$\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_4\text{O} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{HCl} + \text{CH}_3\text{CO}_3$	8.0×10^{-11}	[5]
136	$\text{Cl} + \text{CH}_3\text{O}_2\text{H} \longrightarrow \text{HCl} + \text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{OH}$	5.9×10^{-11}	[5]
137	$\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{H} \longrightarrow \text{HCl} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$	5.7×10^{-11}	[5]
138	$\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_2 \xrightarrow{3\text{O}_2} \text{Cl} + 2\text{CO} + 2\text{HO}_2$	2.0×10^{-11}	[3]
139	$\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_2 \xrightarrow{2\text{O}_2} \text{HCl} + 2\text{CO} + \text{HO}_2$	4.24×10^{-11}	[3]
140	$\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_4 \xrightarrow{3.5\text{O}_2}$ $\text{Cl} + 2\text{CO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{HO}_2$	$k_0 = 1.26 \times 10^{-29}$ $\times (T/300)^{-3.3} [\text{N}_2]$ $k_\infty = 6.0 \times 10^{-10}$ $F_c = 0.4$	[5]
141	$\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_4 \xrightarrow{2.5\text{O}_2}$ $\text{HCl} + 2\text{CO} + \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$	$k_0 = 5.92 \times 10^{-30}$ $\times (T/300)^{-3.3} [\text{N}_2]$ $k_\infty = 6.0 \times 10^{-10}$ $F_c = 0.4$	[5]
142	$\text{Cl} + \text{O}_2 + \text{M} \longrightarrow \text{ClOO} + \text{M}$	$1.4 \times 10^{-33} (T/300)^{-3.9} [\text{N}_2]$ $+ 1.6 \times 10^{-33} (T/300)^{-2.9} [\text{O}_2]$	[2]
143	$\text{ClOO} + \text{M} \longrightarrow \text{Cl} + \text{O}_2 + \text{M}$	$2.8 \times 10^{-10} \exp(-1,820/T) [\text{N}_2]$	[2]
144	$\text{Cl} + \text{Cl}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{Cl}_2 + \text{ClOO}$	$7.6 \times 10^{-11} \exp(65/T)$	[2]
145	$\text{Cl}_2\text{O}_2 + \text{O}_3 \longrightarrow \text{ClO} + \text{ClOO} + \text{O}_2$	10^{-19}	[2]
146	$\text{Cl} + \text{ClOO} \longrightarrow$ $0.95 \text{Cl}_2 + 0.95 \text{O}_2 + 0.1 \text{ClO}$	2.42×10^{-10}	[10]
147	$\text{ClO} + \text{CH}_3\text{O}_2 \longrightarrow \text{Cl} + \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$	$1.8 \times 10^{-12} \exp(-600/T)$	[5]

Referenzen: [1] Atkinson et al. (2004); [2] Atkinson et al. (2007)
 [3] Borken (1996); [4] Barnes et al. (1993); [5] Atkinson et al. (2006)
 [6] Alfonso et al. (1997); [7] Sander et al. (1997); [8] Mallard et al. (1993)
 [9] Cao et al. (2014); [10] DeMore et al. (1997); [11] Nesbitt et al. (1995)

Die Temperatur T ist in Kelvin angegeben. Reaktionskonstanten der Dreikörperreaktionen werden folgendermaßen berechnet (Atkinson et al., 2006):

$$k_{3\text{rd}} = \frac{k_0}{1 + k_0/k_\infty} F_c^{\frac{1}{1 + \log_{10}(k_0/k_\infty)^2}}. \quad (\text{A.1})$$

Reaktion (R 70) ist die Photolyse von HNO_3 im Aerosol. Da Emissionen von NO_x

und der Transfer von NO_y in die Aerosolphase in diesem Modell nicht beachtet werden, ist Reaktion (R 70) notwendig für das Recycling von HNO_3 . Ihre Reaktionsrate wird mit dem Transferkoeffizienten von HNO_3 in die Aerosolphase berechnet (Cao et al., 2014). Bottenheim et al. (1986) maßen einen Großteil von NO_y in der Form von PAN, was sich mit der Vorhersage von KINAL-T deckt, während das Mischungsverhältnis von HNO_3 nur wenige Prozent des NO_y Mischungsverhältnisses ausmacht. Ohne Reaktion (R 70) beträgt jedoch der Anteil von HNO_3 an NO_y etwa 80%. Ein Recycling von im Schnee oder Aerosol gelöstem HNO_3 durch Photolyse, mit einer deutlich schnelleren Photolysefrequenz im Vergleich zur Gasphase, wurde in der Literatur vorgeschlagen (Zhu et al., 2010; Ye et al., 2016). Ye et al. (2016) maßen eine im Vergleich zu gasförmigen HNO_3 um einen Faktor 300 größere Photolysefrequenz von HNO_3 auf Partikeln, was zu einer mit der Reaktionsrate der Reaktion (R 70) konsistenten Photolysefrequenz von 10^{-4} 1/s führt.

A.2 Photolysereaktionen

Die Photolyserate sind mit folgender, von drei Parametern abhängigen Formel berechnet: (Röth, 1992, 2002)

$$J(\text{SZA}) = J_0 \exp(b[1 - \sec(c \text{SZA})]) \quad (\text{A.2})$$

SZA ist der Sonnenzenitwinkel. Die Parameter sind entweder Lehrer et al. (2004) oder dem Sappho Modul des CAABA/MECCA Modell (Sander et al., 2011) entnommen, wie in Tabelle A.2 nachzulesen ist.

A.3 Massentransfer zwischen Gas und Aerosol

Tabelle A.3 gibt die Parameter an, die zur Berechnung des Massentransfer zwischen Gas und Aerosol nötig sind: Die Henry Konstante H , der Akkommodationskoeffizient α_i , die Temperaturabhängigkeiten T_H und T_α der beiden Parameter sowie die molekulare Masse M für alle Spezies, die am Massentransfer teilnehmen. Massentransferreaktionen sind von der Form



Sämtliche Parameter sind dem CAABA/MECCA Modell (Sander et al., 2011) entnommen. Die Berechnung der Massentransferkoeffizienten k_t wurde in Abschnitt 3.1.3 beschrieben. Für die Spezies BrONO_2 und N_2O_5 ist eine perfekte Löslichkeit angenommen, was mit einer Henry-Konstante von unendlich in der Tabelle angegeben ist. Für diese Spezies findet kein Transfer von der Aerosolphase in die Gasphase statt. Zudem gibt es für diese Spezies heterogene Reaktionen, die direkt vom Massentransferkoeffizienten abhängen (Gl. (3.7)), siehe Tabelle A.3.

Tabelle A.2: Photolysereaktionen

# Reak.	Reaktion	J_0 [s ⁻¹]	b	c	Ref.
J1	$O_3 \longrightarrow O(^1D) + O_2$	6.85×10^{-5}	3.51	0.82	[1]
J2	$O_3 \longrightarrow O(^3P) + O_2$	1.70×10^{-4}	1.71	0.85	[2]
J3	$H_2O_2 \longrightarrow 2 OH$	2.75×10^{-5}	1.60	0.848	[1]
J4	$Br_2 \longrightarrow 2 Br$	1.07×10^{-1}	0.73	0.9	[1]
J5	$BrO \longrightarrow Br + O(^3P)$	1.27×10^{-1}	1.29	0.857	[1]
J6	$HOBr \longrightarrow Br + OH$	2.62×10^{-3}	1.22	0.861	[1]
J7	$BrONO_2 \longrightarrow BrO + NO_2$	3.11×10^{-3}	1.27	0.859	[1]
J8	$BrNO_2 \longrightarrow Br + NO_2$	1.11×10^{-3}	1.48	0.851	[1]
J9	$BrCl \longrightarrow Br + Cl$	3.41×10^{-2}	0.87	0.887	[1]
J10	$Cl_2 \longrightarrow 2 Cl$	7.37×10^{-3}	1.2	0.863	[1]
J11	$ClO \longrightarrow Cl + O(^3P)$	1.08×10^{-4}	3.88	0.816	[1]
J12	$HOCl \longrightarrow Cl + OH$	7.47×10^{-4}	1.40	0.855	[1]
J13	$ClONO_2 \longrightarrow Cl + NO_3$	1.29×10^{-4}	1.29	0.861	[1]
J14	$OCIO \longrightarrow ClO + O(^3P)$	2.61×10^{-1}	1.06	0.872	[1]
J15	$NO_2 \longrightarrow NO + O(^3P)$	2.62×10^{-2}	1.07	0.871	[1]
J16	$NO_3 \longrightarrow NO_2 + O(^3P)$	6.2×10^{-1}	0.61	0.915	[1]
J17	$NO_3 \longrightarrow NO + O_2$	7.03×10^{-2}	0.58	0.917	[1]
J18	$HONO \longrightarrow NO + OH$	3.0×10^{-3}	0.76	0.925	[2]
J19	$HNO_3 \longrightarrow NO_2 + OH$	1.39×10^{-6}	2.09	0.848	[1]
J20	$N_2O_5 \longrightarrow NO_2 + NO_3$	8.13×10^{-5}	1.39	0.857	[2]
J21	$PAN \longrightarrow NO_2 + CH_3CO_3$	3.682×10^{-5}	1.39	0.875	[1]
J22	$HCHO \longrightarrow 2 HO_2 + CO$	2.75×10^{-5}	1.15	0.91	[2]
J23	$CH_3O_2H \longrightarrow CH_2O + OH + HO_2$	1.64×10^{-5}	1.49	0.861	[2]
J24	$C_2H_4O \longrightarrow CH_3O_2H + CO + HO_2$	2.75×10^{-5}	1.15	0.91	[2]
J25	$C_2H_5O_2H \longrightarrow C_2H_5O + OH$	1.64×10^{-5}	1.49	0.861	[2]

Referenzen: [1] Lehrer et al. (2004); [2] Sander et al. (2011)

Tabelle A.3: Parameter zur Berechnung der Massentransferkoeffizienten

Spezies	H [M atm ⁻¹]	T_H [K]	α [1]	T_α [K]	M [g mol ⁻¹]
HBr	1.3	10240	0.032	3940	80.91
HOBr	1300.0	5862	0.5	0	96.91
Br ₂	0.77	3837	0.038	6546	159.8
N ₂ O ₅	∞	0	0.1	0	108.0
HCl	0.1177	9001	0.074	3072	36.46
BrCl	0.94	5600	0.038	6546	115.4
Cl ₂	0.092	2081	0.038	6546	79.0
HOCl	660.0	5862	0.5	0	52.45
O ₃	0.012	2560	0.002	0	48.0
BrONO ₂	∞	0	0.063	0	141.9

A.4 Reaktionen in der Flüssigphase

Alle Konstanten für Flüssigphasenreaktionen sind Sander et al. (2011) entnommen und in Tabelle A.4 angegeben. Säure-Base-Reaktionen werden als sehr schnell ablaufende Reaktionen implementiert, wobei das Verhältnis der Reaktionsraten der Gleichgewichtskonstante entspricht. Manche Flüssigphasenreaktionen sind proportional zum Massentransferkoeffizienten k_t (Gl. (3.7)) der sich absetzenden Spezies.

Tabelle A.4: Flüssigphasenreaktionskonstanten, es werden Reaktionskonstanten für Hin- und Rückreaktion angegeben, soweit vorhanden. $k_t(X)$ ist der Massentransferkoeffizient der Spezies X (Eq. (3.7)). $T_0 = 298.15$ K, T ist die Temperatur in Kelvin. n steht für die Reaktionsordnung.

#	Reaktion	$k_f [(\text{mol/l})^{1-n}\text{s}^{-1}]$	$k_b [\text{M}^{1-n}\text{s}^{-1}]$
A1	$\text{HOBr}_{(\text{aq})} + \text{H}^+ + \text{Br}^- \longleftrightarrow \text{Br}_{2,(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}$	1.6×10^{10}	$97.0 \exp[-7,457 (1/T - 1/T_0)]$
A2	$\text{HOBr}_{(\text{aq})} + \text{H}^+ + \text{Cl}^- \longleftrightarrow \text{BrCl}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}$	2.3×10^{10}	3.0×10^6
A3	$\text{HOCl}_{(\text{aq})} + \text{H}^+ + \text{Br}^- \longrightarrow \text{BrCl}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}$	1.32×10^6	-
A4	$\text{HOCl}_{(\text{aq})} + \text{H}^+ + \text{Cl}^- \longleftrightarrow \text{Cl}_{2,(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}$	$2.2 \times 10^4 \exp[-3,508 (1/T - 1/T_0)]$	$21.8 \exp[-8,012 (1/T - 1/T_0)]$
A5	$\text{O}_{3,(\text{aq})} + \text{Br}^- \longrightarrow \text{BrO}^-$	$2.1 \times 10^2 \exp[-4,450 (1/T - 1/T_0)]$	-
A6	$\text{O}_{3,(\text{aq})} + \text{Cl}^- \longrightarrow \text{ClO}^-$	3.0×10^{-3}	-
A7	$\text{N}_2\text{O}_{5,g} \longrightarrow 2 \text{HNO}_{3,g}$	$k_{\text{in}}(\text{N}_2\text{O}_5)$	-
A8	$\text{N}_2\text{O}_{5,g} + \text{Br}^- \longrightarrow \text{BrNO}_{2,g} + \text{HNO}_{3,g}$	$3.0 \times 10^5 k_{\text{in}}(\text{N}_2\text{O}_5)$	-
A9	$\text{BrONO}_{2,g} \longrightarrow \text{HOBr}_{(\text{aq})} + \text{HNO}_{3,g}$	$k_{\text{in}}(\text{BrONO}_2)$	-
A10	$\text{BrONO}_{2,g} + \text{Br}^- \longrightarrow \text{Br}_{2,(\text{aq})} + \text{HNO}_{3,g}$	$3.0 \times 10^5 k_{\text{in}}(\text{BrONO}_2)$	-
E1	$\text{HBr}_{(\text{aq})} \longleftrightarrow \text{H}^+ + \text{Br}^-$	10^{15}	10^6
E2	$\text{HCl}_{(\text{aq})} \longleftrightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$	$1.53 \times 10^{-3} \exp(6,900/T)$	10
E3	$\text{HOBr}_{(\text{aq})} \longleftrightarrow \text{H}^+ + \text{BrO}^-$	$2.3 \times 10^2 \exp[-3,091 (1/T - 1/T_0)]$	10^{11}
E4	$\text{HOCl}_{(\text{aq})} \longleftrightarrow \text{H}^+ + \text{ClO}^-$	0.32	10^7
E5	$\text{BrCl}_{(\text{aq})} + \text{Cl}^- \longleftrightarrow \text{BrCl}_2^-$	5.0×10^8	$1.3 \times 10^8 \exp[-1,191 (1/T - 1/T_0)]$
E6	$\text{BrCl}_{(\text{aq})} + \text{Br}^- \longleftrightarrow \text{Br}_2\text{Cl}^-$	10^9	$5.6 \times 10^4 \exp[-7,457 (1/T - 1/T_0)]$
E7	$\text{Br}_{2,(\text{aq})} + \text{Cl}^- \longleftrightarrow \text{Br}_2\text{Cl}^-$	5.0×10^7	3.85×10^7
E8	$\text{Cl}_{2,(\text{aq})} + \text{Br}^- \longleftrightarrow \text{BrCl}_2^-$	7.7×10^9	$1,800 \exp[-14,072 (1/T - 1/T_0)]$

A.5 Heterogene Reaktionen/Trockendepositionen an der Schnee/Eisoberfläche

Tabelle A.5 gibt alle heterogenen Reaktionen und Trockendepositionen an, die auf der Schnee/Eisoberfläche stattfinden. Die Berechnung der Reaktionskonstanten sind in Abschnitt 3.1.6 beschrieben. Die Reaktionskonstanten sind nur in der untersten Gitterzelle von null verschieden. Der Akkommodationskoeffizient ist für einen Großteil der Spezies $\alpha_i = 0.06$ (Sander und Crutzen, 1996). Da der größte Widerstand der speziesunabhängige turbulente Widerstand ist, sind die Depositionsgeschwindigkeiten für die verschiedenen Spezies ähnlich groß, mit einem Wert von ungefähr 21 cm/s. Die Depositionsgeschwindigkeiten in KINAL-T sind im Vergleich zu anderen Modellen relativ groß, da das Zentrum der unterste Gitterzelle bei 10^{-4} m liegt. Dadurch ist der turbulente Widerstand im Vergleich zu Modellen mit linearen Gittern, welche üblicherweise die unterste Gitterzelle in eine Höhe von einem bis 100 Metern legen, um einen großen Faktor reduziert. In vielen Anwendungen ist daher der Oberflächenwiderstand, berechnet durch Parametrisierungen wie dem Wesely Modell (Wesely, 1989), dominant, welche sich jedoch nicht für Schnee/Eisoberflächen eignet.

Tabelle A.5: Heterogene Reaktionen und Trockendepositionen auf der Schnee/Eisoberfläche. HBr und HCl werden durch die Trockendepositionen aus der Simulationsdomäne entfernt.

Reaktion/Trockendeposition	Akkommodationskoeffizient α_i
HBr \longrightarrow	0.06
HOBr \longrightarrow 0.96 Br ₂ + 0.04 BrCl	0.06
HCl \longrightarrow	0.06
BrONO ₂ \longrightarrow HOBr + HNO ₃	0.06
N ₂ O ₅ \longrightarrow BrNO ₂ + HNO ₃	0.09

Anhang B

Reaktionen im 3D-Modell

Der Mozart-4 Mechanismus (Emmons et al., 2010b) wurde um Halogenchemie erweitert. In diesem Anhang werden ausschließlich neu hinzugefügte Reaktionen angegeben.

B.1 Zusätzliche Reaktionen in der Gasphase

Tabelle B.1: Zusätzliche Reaktionen in der Gasphase. Die Referenzen werden am Ende der Tabelle erläutert.

#	Reaktion	k [(molec/cm ³) ¹⁻ⁿ s ⁻¹]	Ref.
1	$\text{O}_3 + \text{Br} \longrightarrow \text{O}_2 + \text{BrO}$	$1.7 \times 10^{-11} \exp(-800/T)$	[1]
2	$2 \text{BrO} \longrightarrow 2 \text{Br} + \text{O}_2$	2.7×10^{-12}	[1]
3	$2 \text{BrO} \longrightarrow \text{Br}_2 + \text{O}_2$	$2.9 \times 10^{-14} \exp(840/T)$	[1]
4	$\text{BrO} + \text{HO}_2 \longrightarrow \text{HOBr} + \text{O}_2$	$4.5 \times 10^{-12} \exp(500/T)$	[1]
5	$\text{Br} + \text{HO}_2 \longrightarrow \text{HBr} + \text{O}_2$	$7.7 \times 10^{-12} \exp(-450/T)$	[1]
6	$\text{Br} + \text{CH}_2\text{O} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{HBr} + \text{CO} + \text{HO}_2$	$7.7 \times 10^{-12} \exp(-580/T)$	[1]
7	$\text{Br} + \text{C}_2\text{H}_2 \xrightarrow{3\text{O}_2} \text{Br} + 2 \text{CO} + 2 \text{HO}_2$	4.2×10^{-14}	[2]
8	$\text{Br} + \text{C}_2\text{H}_2 \xrightarrow{2\text{O}_2} \text{HBr} + 2 \text{CO} + \text{HO}_2$	8.92×10^{-14}	[2]
9	$\text{Br} + \text{C}_2\text{H}_4\text{O} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{HBr} + \text{CH}_3\text{CO}_3$	$1.8 \times 10^{-11} \exp(-460/T)$	[1]
10	$\text{Br}_2 + \text{OH} \longrightarrow \text{HOBr} + \text{Br}$	$2.0 \times 10^{-11} \exp(240/T)$	[1]
9	$\text{HBr} + \text{OH} \longrightarrow \text{Br} + \text{H}_2\text{O}$	$6.7 \times 10^{-12} \exp(155/T)$	[1]
10	$\text{Br} + \text{C}_2\text{H}_4 \xrightarrow{3.5\text{O}_2}$ $\text{Br} + 2 \text{CO} + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{HO}_2$	2.53×10^{-13}	[3]
11	$\text{Br} + \text{C}_2\text{H}_4 \xrightarrow{2.5\text{O}_2}$ $\text{HBr} + 2 \text{CO} + \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$	5.34×10^{-13}	[3]
12	$\text{BrO} + \text{CH}_3\text{O}_2 \longrightarrow$ $\text{HOBr} + \text{OH} + \text{HO}_2 + \text{CO}$	$2.4 \times 10^{-14} \exp(1617/T)$	[1]
17	$\text{HOBr} + \text{O}(^3\text{P}) \longrightarrow \text{BrO} + \text{O}_2$	$1.2 \times 10^{-10} \exp(-430/T)$	[4]
18	$\text{NO}_3 + \text{Br} \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{BrO}$	1.6×10^{-11}	[1]
19	$\text{NO}_2 + \text{BrO} + \text{M} \longrightarrow \text{BrONO}_2 + \text{M}$	$k_0 = 4.7 \times 10^{-31} (T/300)^{-3.1} [\text{N}_2]$ $k_\infty = 1.8 \times 10^{-11}$ $F_c = 0.4$	[1]
20	$\text{NO} + \text{BrO} \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{Br}$	$8.7 \times 10^{-12} \exp(260/T)$	[1]

#	Reaktion	k [(molec/cm ³) ¹⁻ⁿ s ⁻¹]	Ref.
21	HOCl + O(³ P) → ClO + OH	1.7×10^{-13}	[1]
22	ClO + O(³ P) → Cl + O ₂	$2.5 \times 10^{-11} \exp(110/T)$	[1]
23	OCIO + O(³ P) → ClO + O ₂	$2.4 \times 10^{-12} \exp(-960/T)$	[1]
24	ClONO ₂ + O(³ P) → 0.5 ClO + 0.5 NO ₃ + 0.5 OCIO + 0.5 NO ₂	$4.5 \times 10^{-12} \exp(-900/T)$	[1]
25	Cl + HO ₂ → HCl + O ₂	3.4×10^{-11}	[1]
26	Cl + HO ₂ → ClO ⁺ OH	$6.3 \times 10^{-11} \exp(-570/T)$	[1]
27	Cl + H ₂ O ₂ → HCl ⁺ HO ₂	$1.1 \times 10^{-11} \exp(-980/T)$	[1]
28	Cl + O ₃ → ClO ⁺ O ₂	$2.8 \times 10^{-11} \exp(-250/T)$	[1]
29	Cl + HNO ₃ → HCl ⁺ NO ₃	2.0×10^{-16}	[1]
30	Cl + NO ₃ → ClO ⁺ NO ₂	2.4×10^{-11}	[1]
31	Cl + OCIO → 2 ClO	$3.2 \times 10^{-11} \exp(170/T)$	[5]
32	Cl + ClONO ₂ → Cl ₂ ⁺ NO ₃	$6.2 \times 10^{-12} \exp(145/T)$	[1]
33	Cl ₂ + OH → Cl ⁺ HOCl	$3.6 \times 10^{-12} \exp(-1, 200/T)$	[1]
34	HCl + OH → Cl + H ₂ O	$1.7 \times 10^{-12} \exp(-230/T)$	[1]
35	HOCl + OH → ClO ⁺ H ₂ O	5.0×10^{-13}	[1]
36	ClO + OH → 0.94 Cl + 0.94 HO ₂ + 0.06 HCl + 0.06 O ₂	$7.3 \times 10^{-12} \exp(300/T)$	[1]
37	OCIO + OH → HOCl + O ₂	$1.4 \times 10^{-12} \exp(600/T)$	[1]
38	ClONO ₂ + OH → HOCl + NO ₃	$1.2 \times 10^{-12} \exp(-330/T)$	[1]
39	HCl + NO ₃ → Cl + HNO ₃	5.0×10^{-17}	[1]
40	ClO + HO ₂ → HOCl + O ₂	$2.2 \times 10^{-12} \exp(340/T)$	[1]
41	ClO + O ₃ → 0.06 OCIO + 0.96 OCIO ⁺ O ₂	1.6×10^{-17}	[1]
42	ClO + NO → Cl ⁺ NO ₂	$6.2 \times 10^{-12} \exp(295/T)$	[1]
43	ClO + NO ₂ + M → ClONO ₂ + M	$k_0 = 1.6 \times 10^{-31} (T/300)^{-3.4} [\text{N}_2]$ $k_\infty = 7.0 \times 10^{-11}$ $F_c = 0.4$	[1]
44	ClO + NO ₃ → 0.74 ClOO + 0.26 OCIO + NO ₂	4.6×10^{-13}	[1]
45	2 ClO → Cl ₂ + O ₂	$10^{-12} \exp(-1, 590/T)$	[1]
46	2 ClO → Cl + ClOO	$3.0 \times 10^{-11} \exp(-2, 450/T)$	[1]
47	2 ClO → Cl + OCIO	$3.5 \times 10^{-13} \exp(-1, 370/T)$	[1]
48	2 ClO + M → Cl ₂ O ₂ + M	$k_0 = 2.0 \times 10^{-32} (T/300)^{-4.0} [\text{N}_2]$ $k_\infty = 10^{-11}$ $F_c = 0.45$	[1]
49	Cl ₂ O ₂ + M → 2 ClO + M	$k_0 = 3.7 \times 10^{-7} \times \exp(-7, 690/T)$ [N ₂] $k_\infty = 7.9 \times 10^{15} \exp(-8, 820/T)$ $F_c = 0.45$	[1]
50	OCIO + NO → ClO + NO ₂	$1.1 \times 10^{-13} \exp(350/T)$	[1]

#	Reaktion	k [(molec/cm ³) ¹⁻ⁿ s ⁻¹]	Ref.
51	OCIO + Br → ClO + BrO	$2.7 \times 10^{-11} \exp(-1,300/T)$	[1]
52	Cl ₂ O ₂ + Br → BrCl + ClOO	$5.9 \times 10^{-12} \exp(-170/T)$	[1]
53	BrO + ClO → Br + OCIO	$1.6 \times 10^{-12} \exp(430/T)$	[1]
54	BrO + ClO → Br + ClOO	$2.9 \times 10^{-12} \exp(220/T)$	[1]
55	BrO + ClO → BrCl + O ₂	$5.8 \times 10^{-13} \exp(170/T)$	[1]
56	BrCl + Cl → Br + Cl ₂	1.45×10^{-11}	[6]
57	Br ₂ + Cl → Br + BrCl	$2.3 \times 10^{-10} \exp(135/T)$	[6]
58	Br + BrCl → Br ₂ + Cl	3.3×10^{-15}	[6]
59	Br + Cl ₂ → BrCl + Cl	1.1×10^{-15}	[6]
60	Cl + CH ₄ $\xrightarrow{O_2}$ HCl + CH ₃ O ₂	6.6×10^{-12}	[7]
61	Cl + C ₂ H ₆ → HCl + C ₂ H ₅	$8.3 \times 10^{-11} \exp(-100/T)$	[7]
62	Cl + C ₃ H ₈ $\xrightarrow{2.5O_2}$ HCl + C ₂ H ₅ O ₂ + H ₂ O + CO ₂	1.4×10^{-10}	[7]
63	Cl + CH ₂ O $\xrightarrow{O_2}$ HCl + CO + HO ₂	$8.1 \times 10^{-11} \exp(-34/T)$	[7]
64	Cl + C ₂ H ₄ O $\xrightarrow{O_2}$ HCl + CH ₃ CO ₃	8.0×10^{-11}	[7]
65	Cl + CH ₃ O ₂ H → HCl + C ₂ H ₄ O + OH	5.9×10^{-11}	[7]
66	Cl + C ₂ H ₅ O ₂ H → HCl + C ₂ H ₅ O ₂	5.7×10^{-11}	[7]
67	Cl + C ₂ H ₂ $\xrightarrow{3.5O_2}$ Cl + 2 CO + 2 HO ₂	2.0×10^{-11}	[2]
68	Cl + C ₂ H ₂ $\xrightarrow{2O_2}$ HCl + 2 CO + HO ₂	4.24×10^{-11}	[2]
69	Cl + C ₂ H ₄ $\xrightarrow{3.5O_2}$ HCl + 2 CO + H ₂ O + HO ₂	$k_0 = 1.26 \times 10^{-29}$ $\times (T/300)^{-3.3} [N_2]$ $k_\infty = 6.0 \times 10^{-10}$ $F_c = 0.4$	[7]
70	Cl + C ₂ H ₄ $\xrightarrow{2.5O_2}$ HCl + 2 CO + H ₂ O + HO ₂	$k_0 = 5.92 \times 10^{-30}$ $\times (T/300)^{-3.3} [N_2]$ $k_\infty = 6.0 \times 10^{-10}$ $F_c = 0.4$	[7]
71	Cl + O ₂ + M → ClOO + M	$1.4 \times 10^{-33} (T/300)^{-3.9} [N_2]$ $+ 1.6 \times 10^{-33} (T/300)^{-2.9} [O_2]$	[1]
72	ClOO + M → Cl + O ₂ + M	$2.8 \times 10^{-10} \exp(-1,820/T) [N_2]$	[1]
73	Cl + ClOO → 0.95 Cl ₂ + 0.95 O ₂ + 0.1 ClO	2.42×10^{-10}	[5]
74	ClO + CH ₃ O ₂ → Cl + CH ₂ O + HO ₂	$1.8 \times 10^{-12} \exp(-600/T)$	[7]
75	HBr _{aq,m} + HOBr _{aq,m} → Br ₂	$1.6 \times 10^{-5} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[6]

Referenzen: [1] Atkinson et al. (2007); [2] Borcken (1996)

[3] Barnes et al. (1993); [4] Nesbitt et al. (1995); [5] DeMore et al. (1997)

[6] Sander et al. (1997); [7] Atkinson et al. (2006)

Tabelle B.2: Zusätzliche zum MOZART-MOSAIC Mechanismus hinzugefügte Photolysereaktionen. Ebenfalls angegeben ist der Name der Photolyseratevariable des New TUV Mechanismus.

Reaktion	Photolyserate
$\text{Br}_2 \longrightarrow 2 \text{Br}$	$j(\text{Pj_br2})$
$\text{BrO} \longrightarrow \text{Br} + \text{O}$	$j(\text{Pj_bro})$
$\text{HOBr} \longrightarrow \text{Br} + \text{OH}$	$j(\text{Pj_hobr})$
$\text{BrNO}_2 \longrightarrow \text{Br} + \text{NO}_2$	$j(\text{Pj_brno2})$
$\text{BrONO}_2 \longrightarrow 0.85 \text{Br} + 0.85 \text{NO}_3 + 0.15 \text{BrO} + 0.15 \text{NO}_2$	$j(\text{Pj_brono2})$
$\text{BrCl} \longrightarrow \text{Br} + \text{Cl}$	$j(\text{Pj_brcl})$
$\text{Cl}_2 \longrightarrow 2 \text{Cl}$	$j(\text{Pj_cl2})$
$\text{HOCl} \longrightarrow \text{Cl} + \text{OH}$	$j(\text{Pj_hocl})$
$\text{ClO} \longrightarrow \text{Cl} + \text{O}$	$j(\text{Pj_clo})$
$\text{ClONO}_2 \longrightarrow 0.85 \text{Cl} + 0.85 \text{NO}_3 + 0.15 \text{ClO} + 0.15 \text{NO}_2$	$j(\text{Pj_clono2})$
$\text{OCIO} \longrightarrow \text{ClO} + \text{O}$	$j(\text{Pj_oclo})$
$\text{ClOO} \longrightarrow \text{ClO} + \text{O}$	$j(\text{Pj_cloo})$
$\text{CHBr}_3 \xrightarrow{\text{O}_2} 2 \text{Br} + \text{HBr} + \text{CO}_2$	$j(\text{Pj_chbr3})$
$\text{HCOBr} \longrightarrow \text{Br} + \text{HO}_2 + \text{CO}$	$3.55 \times 10^{-4} j(\text{Pj_no2})$
$\text{CBr}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{Br} + \text{CO}$	$5.66 \times 10^{-5} j(\text{Pj_no2})$

B.2 Zusätzliche Photolysereaktionen

Da die zur Berechnung der Photolysefrequenzen benötigten Wirkungsquerschnitte und Quantenausbeuten abhängig von der Wellenlänge und Temperatur sind, werden sie nicht in einer Tabelle in diesem Abschnitt zusammengefasst. Stattdessen sind die Namen der entsprechenden Photolesefrequenzen von WRF-Chem angegeben. Die Photolysefrequenzen werden von der Subroutine rxn.F im chem/ Ordner von WRF-Chem definiert und berechnet. Die Daten der Wirkungsquerschnitte und Quantenausbeuten müssen in einer separaten Datei bereitgestellt werden, welche auf der Webseite des National Center for Atmospheric Research (NCAR) verfügbar ist (NCAR, 2020). HCO-Br und CBr_2O sind nicht in dem New TUV Mechanismus implementiert und werden stattdessen mit der NO_2 Photolyserate skaliert. Der Skalierungsfaktor wurde aus den von Toyota et al. (2014) angegebenen 24h Mittelwerten der Photolyseraten berechnet.

B.3 Depositionen und Emissionen

Für die Trockendeposition des Ozons wird der von WRF-Chem berechnete Oberflächenwiderstand verwendet. Der Oberflächenwiderstand aller anderen in Tabelle B.3 aufgeführten Spezies wird überschrieben mit der Formel

$$R_{\text{sfc}} = 4 / (v_{\text{th}} \delta), \quad (\text{B.1})$$

Tabelle B.3: Heterogene Reaktionen und Trockendepositionen auf der Schnee/Eisoberfläche

Reaktion/Trockendeposition	Akkommodationskoeffizient α_i
HBr \longrightarrow	0.06
HOBr \longrightarrow aBr ₂ + b BrCl	0.06
HCl \longrightarrow	0.06
BrONO ₂ \longrightarrow HOBr + HNO ₃	0.06
N ₂ O ₅ \longrightarrow BrNO ₂ + HNO ₃	0.09
O ₃ \longrightarrow γ Br ₂	-

Tabelle B.4: Zusätzliche Reaktionen am Aerosol

Transferreaktion	Molare Masse [g]	Molares Volumen [l mol ⁻¹]	α_i [-]	T_{α_i} [K]
HBr \longrightarrow HBr _{aq,m}	80.91	30	0.03	3940
HOBr \longrightarrow HOBr _{aq,m}	96.911	39.2	0.5	0
BrONO ₂ \longrightarrow HOBr _{aq,m} + HNO ₃	141.01	60.9	0.063	0

(Herrmann et al., 2019), wobei v_{th} die thermische Geschwindigkeit ist. Wie im Text beschrieben sind die Faktoren a und b abhängig von der Oberfläche und der Depositionsrate von HBr sowie dessen gelösten Formen.

$$a = \begin{cases} 1 & \text{auf FY Eis} \\ \min \left(1, \frac{F_d(\text{HBr}) + \sum_{m=1}^4 F_d(\text{HBr}_{(\text{aq},m)})}{F_d(\text{Br}_2|\text{HOBr})} \right) & \text{auf MY Eis oder Land} \end{cases} \quad (\text{B.2})$$

Die Minimum Funktion stellt sicher, dass a nicht den maximalen Wert von 1 überschreitet. b wird folgendermaßen berechnet:

$$b = \begin{cases} 0 & \text{auf FY Eis oder schneebedecktem Land} \\ 1 - a & \text{auf MY Eis} \end{cases} \quad (\text{B.3})$$

B.4 Zusätzliche Reaktionen am Aerosol

Die Temperaturabhängigkeit des Akkommodationskoeffizienten α_i ist gegeben durch

$$\alpha_i(T) = \left\{ 1 + (1/\alpha_i(T_0) - 1) \exp \left[-T_{\alpha_i} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \right\}^{-1}, \quad (\text{B.4})$$

wobei $T_0 = 298.15$ K.

Anhang C

Weitere Resultate

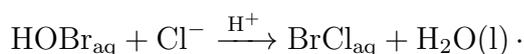
In diesem Kapitel wird im Abschnitt C.1 die Annahme des im 1D-Modell fixierten pH-Wert des Aerosols von fünf untersucht. Zudem wird in Abschnitt C.2 eine alternative Methode zur Bildung des Mittelwerts der simulierten BrO VCDs gezeigt, der besser mit den Satellitendaten vergleichbar ist, was jedoch mit an vielen Gitterpunkten fehlenden Werten erkauft wird.

C.1 Untersuchungen zum pH-Wert im 1D-Modell

Für die Simulationen des 1D-Modells wird der pH-Wert auf den Wert fünf festgesetzt, siehe Abschnitt 3.1.3, da eine korrekte Simulation des pH-Wertes eine starke Erweiterung der Reaktionen in der Flüssigphase benötigen würde. In diesem Abschnitt wird die Konsequenzen der Annahme des fixen pH-Wertes von fünf diskutiert. In Abbildung C.1 sind Simulationen des Standardfalls gezeigt, wobei Ozon, BrO, HBr, HOBr und das gesamte Mischungsverhältnis aller Bromspezies in der Gas bzw. Aerosolphase für fixierte pH-Werte von 3, 5, 8 und 10 abgebildet sind. Reaktion (R2.33)



ist die für die Bromexplosion wichtigste, vom pH-Wert abhängige Reaktion. Im Falle eines fixierten pH-Wertes werden keine H^+ Ionen verbraucht, sodass die Reaktion effektiv zu



wird, wobei die Konzentration von H^+ nur noch die Reaktionskonstante der Reaktion beeinflusst. Aufgrund der hohen Konzentration von Chlorid und einer hohen Reaktionskonstante läuft Reaktion (R2.33) sehr schnell im Vergleich zum üblicherweise geschwindigkeitsbestimmenden Massentransfer vom Gas zum Aerosol ab. Es ist daher erst bei sehr hohen pH-Werten eine signifikante Verlangsamung des Recycling zu erwarten.

Wie Abbildung C.1 zeigt, gibt es kaum Unterschiede zwischen den Simulationen mit den pH-Werten von 3, 5 und 8. Tatsächlich werden die Oszillationen bei einer Erhöhung des pH-Wertes von 5 auf 8 um 2% beschleunigt. Dieser scheinbare Widerspruch lässt sich damit erklären, dass durch das etwas langsamere Recycling von HBr am Aerosol ein größerer Anteil des HOBr neues Brom aus der Schnee/Eisoberfläche freisetzt. Dadurch wird insgesamt mehr Brom aus dem Eis freigesetzt, was an der höheren Konzentration

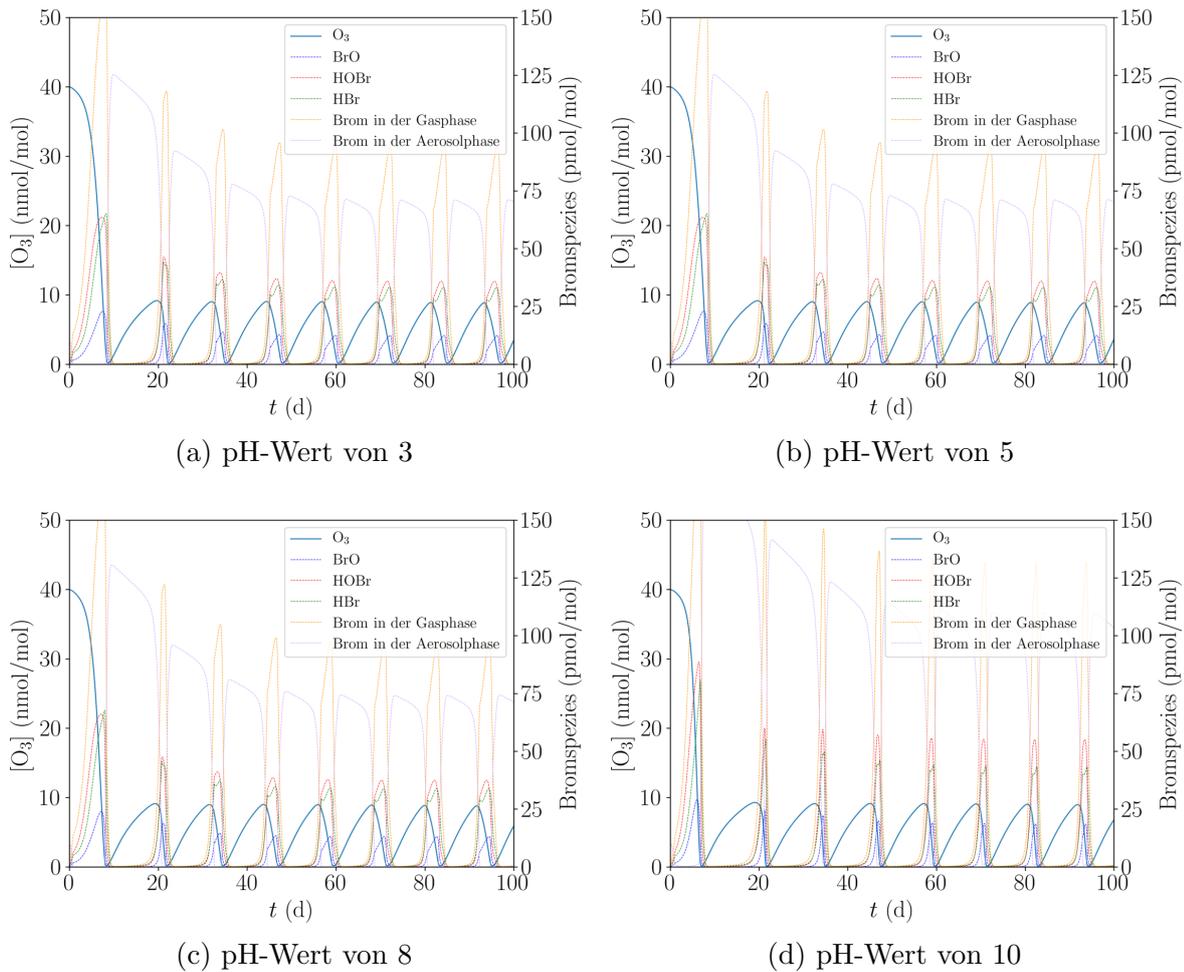


Abbildung C.1: Simulation der Oszillationen von ODEs für verschiedene pH-Werte des Aerosols. Gezeigt sind Ozon, BrO, HOBr, HBr und das gesamte Mischungsverhältnis aller Bromspezies in der Gas bzw. Aerosolphase.

des Gesamtbroms in Gas bzw. Aerosolphase erkennbar ist. Die Ozonexplosion wird deshalb durch die höhere BrO Konzentration beschleunigt. Das Recycling von HBr am Aerosol findet auch für einen pH-Wert von 8 schnell statt, was an dem Mischungsverhältnis des Broms in der Aerosolphase von unter einem pmol/mol während eines ODE erkennbar ist. Erst ab einem pH-Wert von 10 werden die Reaktionen in der Flüssigphase so langsam, dass auch während einer Bromexplosion wenige pmol/mol Brom in der Aerosolphase gelöst sind. Das Recycling ist soweit verlangsamt, dass insgesamt 50% mehr Brom aus der Eisoberfläche freigesetzt wird. Ab einem pH-Wert von 11 finden keine Bromexplosionen mehr statt, die Reaktionen in der Flüssigphase sind dann zu stark verlangsamt, sodass kein effektives Recycling stattfinden kann.

Der wichtige Teil der Annahme ist nicht die Fixierung des pH-Wertes auf den Wert fünf, sondern die Fixierung des pH-Wertes an sich. Dadurch wird durch eine Variation des pH-Wertes nur die Reaktionsgeschwindigkeit von manchen, typischerweise sehr schnellen Reaktionen in der Flüssigphase beeinflusst. Bei einem variablen pH-Wert

würde Reaktion (R2.33) H^+ -Ionen aufbrauchen, weshalb diese Reaktion dann nur bei einem niedrigen pH-Wert effektiv Brom recyceln kann. Wie dieser Abschnitt jedoch zeigt, ist für einen fixierten pH-Wert das Ergebnis der Simulationen quasi unabhängig vom pH-Wert für Werte kleiner als 7.

C.2 Alternative Mittelwertbildung der BrO VCDs

In Abschnitt 4.2.5 wurde ein Verfahren zur Bildung eines Tagesmittelwertes der simulierten BrO VCDs beschrieben, siehe Abbildung 4.21. Dieser Tagesmittelwert wurde anschließend mit gemessenen BrO VCDs aus GOME-2 Satellitendaten verglichen. Dieses Verfahren liefert zwar glatte BrO VCDs für die gesamte Simulationsdomäne, jedoch ist das verwendete Verfahren nicht identisch zu der Methode, die zur Erstellung der gemessenen BrO VCDs verwendet wurde. In diesem Abschnitt werden die simulierten BrO VCDs so konsistent mit den gemessenen BrO VCDs wie möglich erstellt, jedoch werden die so erstellten BrO VCDs die selben Datenlücken wie die Satellitenmessungen haben.

Zunächst werden die simulierten BrO VCDs für jeden simulierten Zeitpunkt durch das vertikale Integral des modellierten BrO berechnet. Anschließend werden die simulierten BrO VCDs zeitlich linear auf die Zeitpunkte der Satellitenflüge interpoliert. So ist sichergestellt, dass die Simulationsergebnisse und Messdaten zeitlich konsistent sind. Nun muss noch sichergestellt werden, dass die Simulationsergebnisse und Messdaten auch örtlich konsistent sind.

Das weitere Verfahren ist in Abb. C.2 illustriert. Links ist eine zeitlich auf den 8. März 2009 um 18:05 interpolierte, simulierte BrO VCD gezeigt. In der Mitte ist das

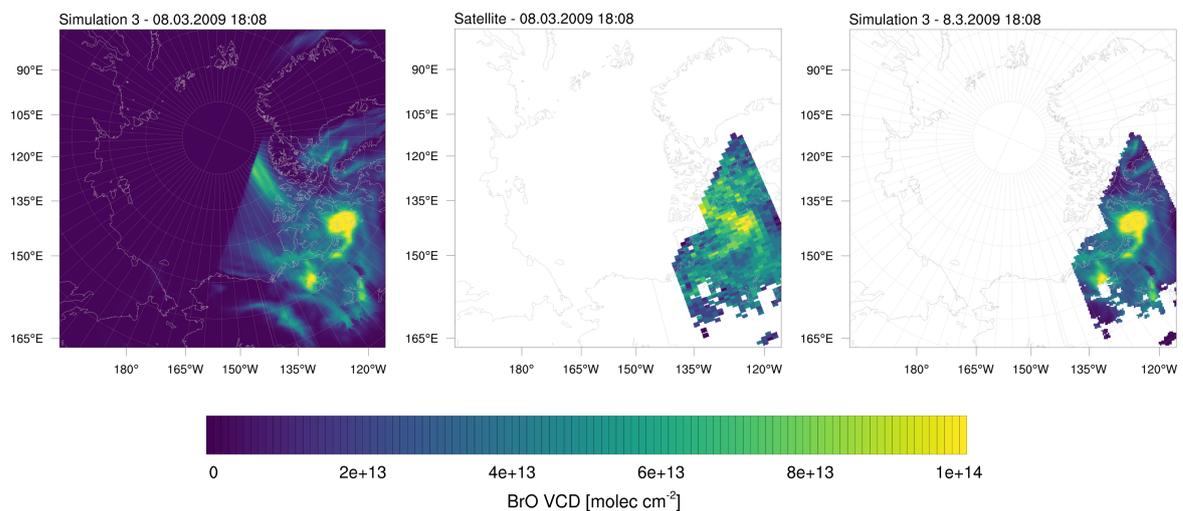


Abbildung C.2: Illustration der Mittelwertbildung der BrO VCDs am Beispiel des 8. März 2009 um 18:08. Links: Zeitlich auf einen Satellitenzeitpunkt interpolierte, simulierte BrO VCD. Mitte: Die entsprechende gemessene BrO VCD. Rechts: Simulierte BrO VCD, wobei fehlende Werte der Satellitendaten auch in den simulierten BrO VCDs entfernt wurden.

Satellitenbild zum gleichen Zeitpunkt gezeigt. Damit die Simulations- und Messdaten für die Mittelwertbildung örtlich konsistent sind, müssen Simulationsdaten an Orten entfernt werden, die vom Satelliten nicht erfasst wurden. Hierzu wird zunächst jedem Punkt des Simulationsgitters der nächste benachbarte Punkt des Gitters der Messdaten zugewiesen, wobei der benachbarte Punkt über die minimale Differenz der Latitude und Longitude des Simulationspunktes und aller Messpunkte gesucht wird. Falls keine Messdaten an dem entsprechenden Punkt vorliegen, wird das Simulationsergebnis entfernt. Dies ist rechts in Abb. C.2 zu sehen.

Nun wird der zeitliche Mittelwert aller BrO VCDs des gleichen Tages berechnet, wobei fehlende Werte nicht in die Mittelwertbildung einfließen.

Die so erstellten BrO VCDs sind in den Abbildungen C.3 und C.4 gezeigt. Es sind kleinere Unterschiede zu den Abbildungen aus Abschnitt 4.2.5 zu erkennen, die wichtigen Strukturen bleiben jedoch erhalten. Die größten Unterschiede sind an der Tageslinie zu sehen, die entlang des unteren linken Teil des Bildes bis zum Nordpol verläuft. Es gibt dort einen zeitlichen Sprung von 24 Stunden, der zu größeren Unterschieden in den von beiden Methoden erstellten BrO VCDs in diesem Bereich führt.

Am 8.3. ist mit der neuen Methode südlich von Barrow keine Bromwolke zu sehen, was sich besser mit den Observationen deckt. Jedoch ist über dem Großen Bärensee in Kanada eine BrO Wolke mit der neuen Methode stärker ausgeprägt, was weniger konsistent mit den Observationen ist. Am 15. März stimmen die in diesem Abschnitt erstellten BrO VCDs über dem Beringmeer und nördlich der Küste Alaskas besser mit den Observationen überein. Am 13. April ist mit der neuen Methode die Form der BrO Wolke etwas konsistenter mit den Observationen, wobei jedoch BrO in der Küstennähe fehlt. Ansonsten gibt es keine signifikanten Unterschiede. Da die in diesem Abschnitt verwendete Methode an vielen Stellen lückenhafte Daten erzeugt, wurde sie nicht im Hauptteil der Arbeit verwendet, obwohl die so erstellten BrO VCDs ein wenig besser mit den Observationen übereinstimmen.

Die monatlichen Mittelwerte sind in den Abbildungen C.5 und C.6 zu sehen. Im Gegensatz zu den in Abschnitt 4.26 gezeigten Monatsmittelwerten haben modellierte und simulierte Monatsmittelwerte in diesem Abschnitt die exakt gleiche Gewichtung der Februartage. Dies führt zu deutlichen Unterschieden, es werden deutlich größere BrO VCDs über der Tschuktschensee und dem kanadisch-arktischen Archipel berechnet, wobei die BrO VCDs über der Tschuktschensee jetzt sogar überschätzt werden. Die starke Unterschätzung der BrO VCDs über dem kanadischen Festland bleibt jedoch erhalten. Die Unterschiede in den späteren Monaten fallen weniger signifikant aus, wobei jedoch die Überschätzung der BrO VCDs über Meereis eher verstärkt wird. Es wird jedoch auch etwas mehr BrO über Land, insbesondere im März über Alaska und dem Nordwesten von Kanada, berechnet, sodass dieser Bias etwas kleiner ist, jedoch immernoch signifikant bleibt.

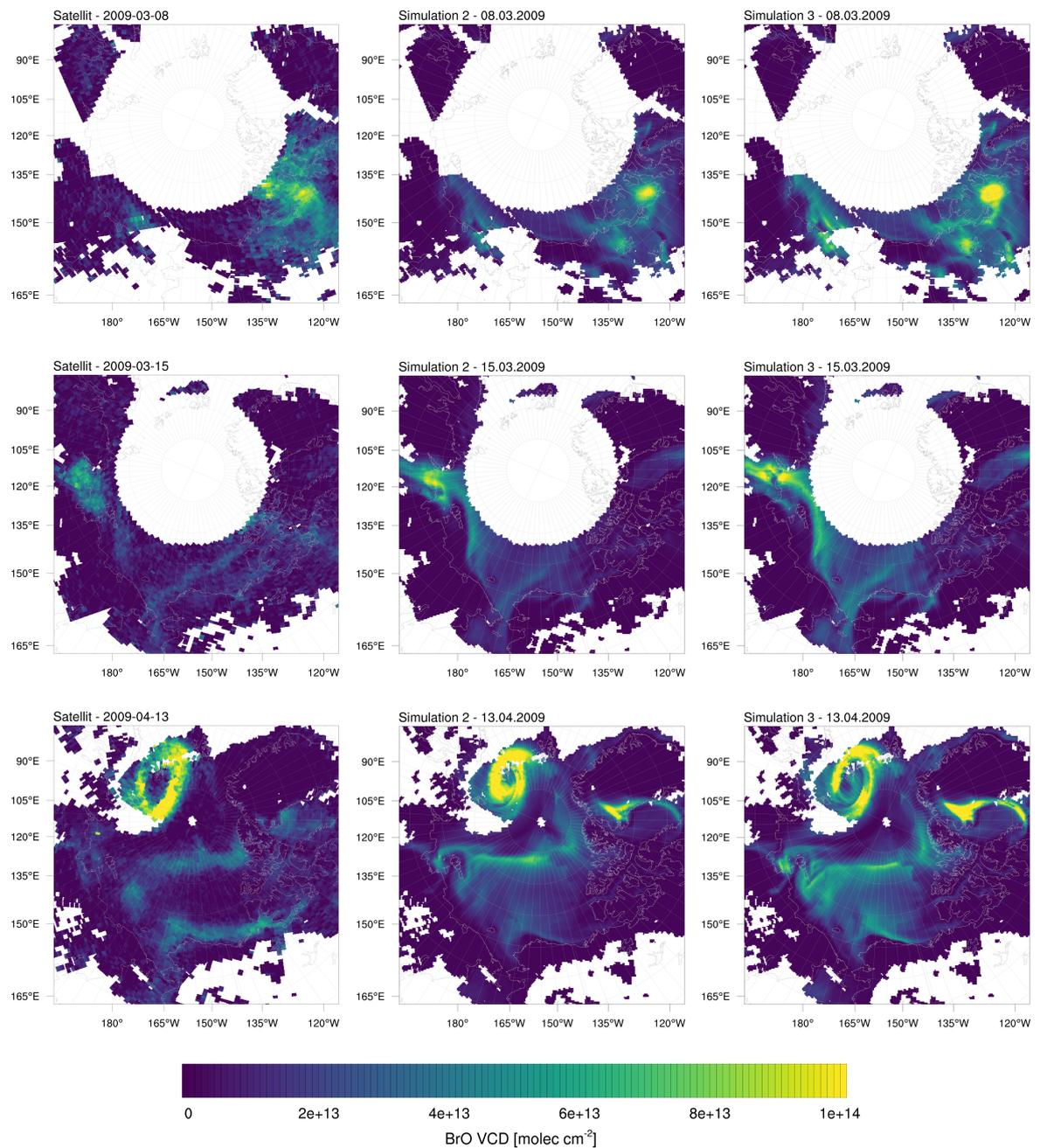


Abbildung C.3: BrO VCDs an ausgewählten Tagen im Jahr 2009. Links: Satellitenobservationen. Mitte: Simulation 2 ($\beta = 1.0$). Rechts: Simulation 3.

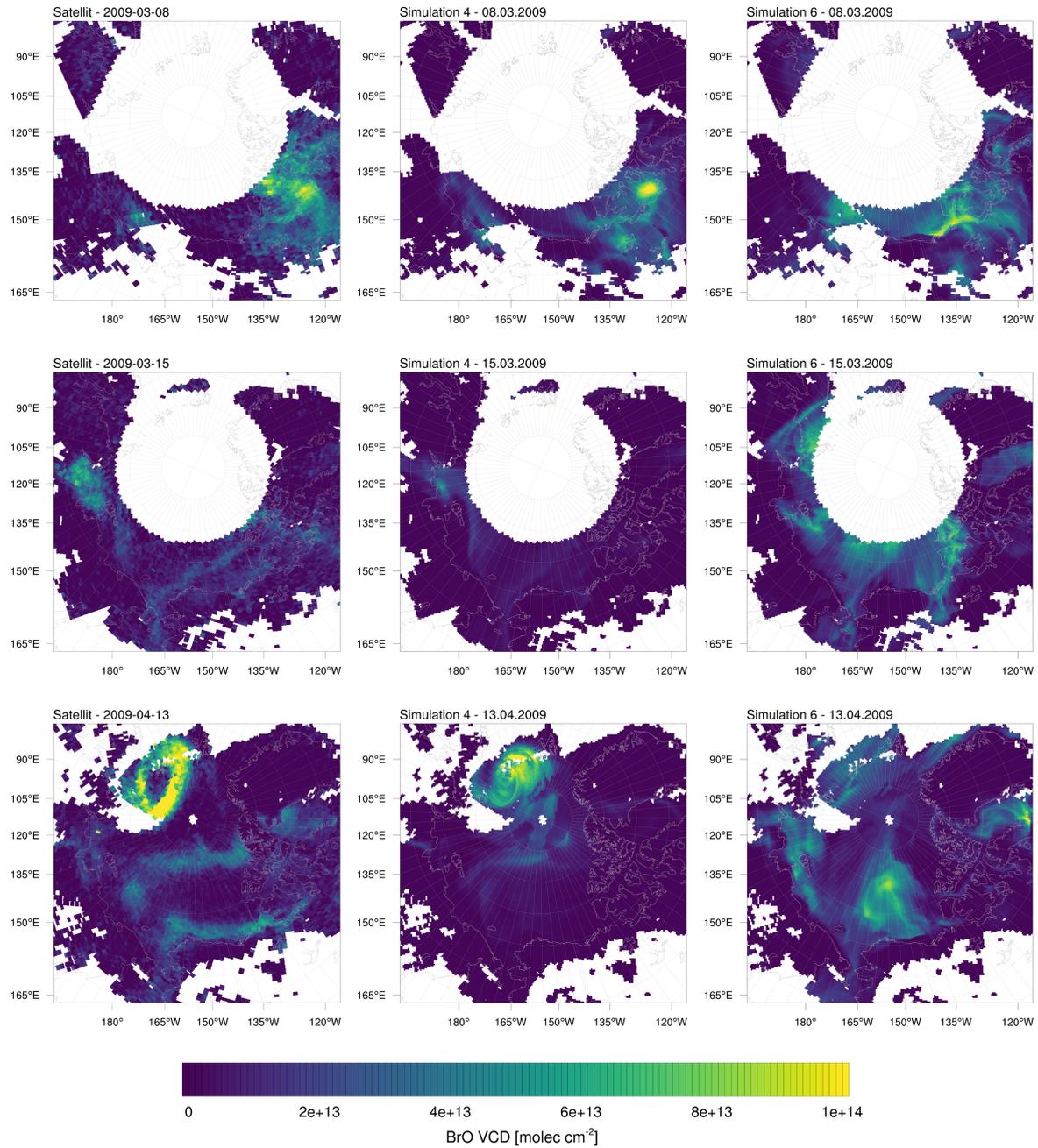


Abbildung C.4: BrO VCDS an ausgewählten Tagen im Jahr 2009. Links: Satellitenobservationen. Mitte: Simulation 4 ($\beta = 2$, keine photolytische Bromidoxidation durch Ozon). Rechts: Simulation 6 ($\beta = 1.5$, keine Relaxation).

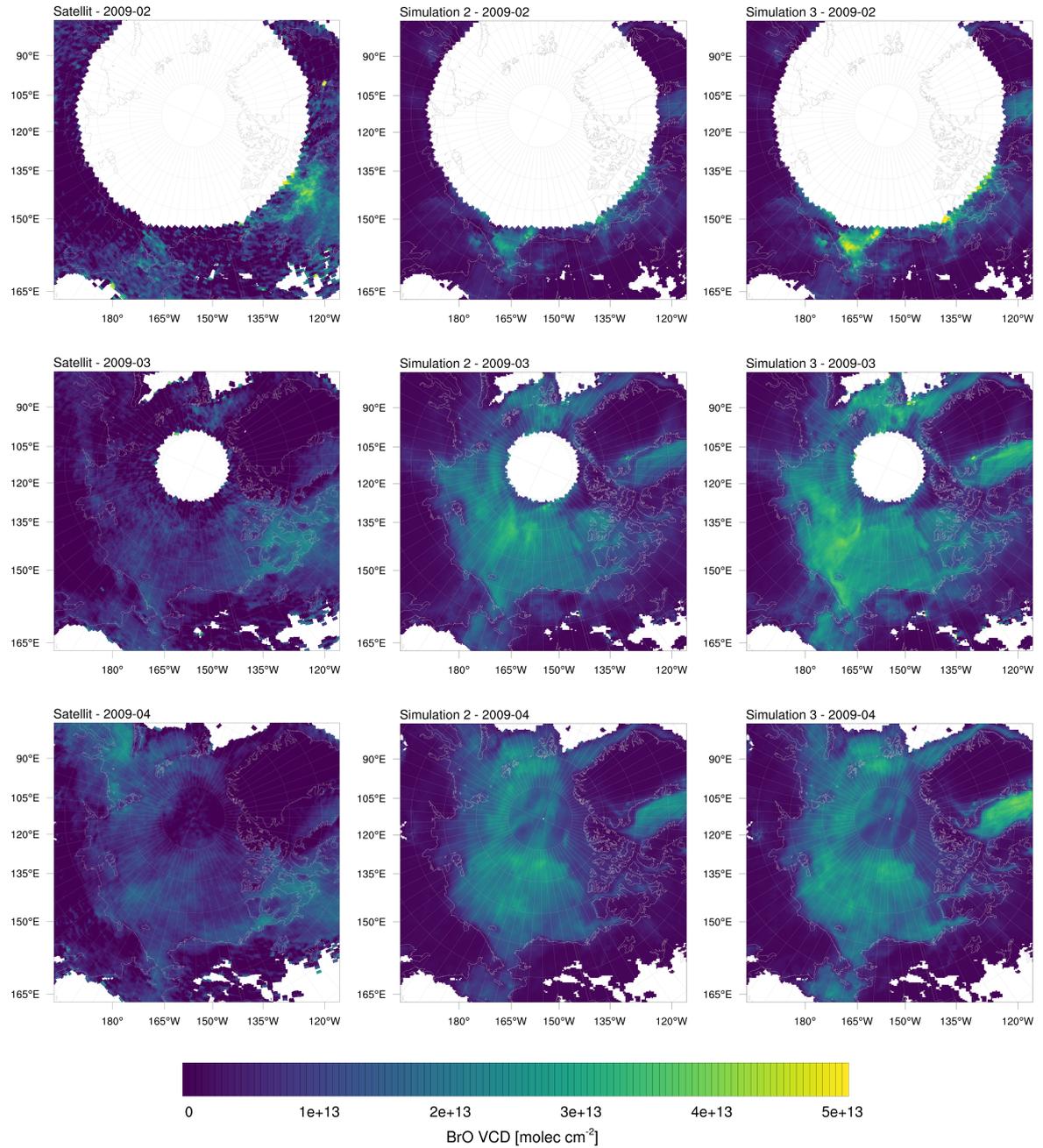


Abbildung C.5: Über einen Monat gemittelte BrO VCDs im Jahr 2009. Links: Satelliten-
 observationen. Mitte: Simulation 2 ($\beta = 1.0$). Rechts: Simulation 3 ($\beta = 1.5$) (Herrmann
 et al., 2020).

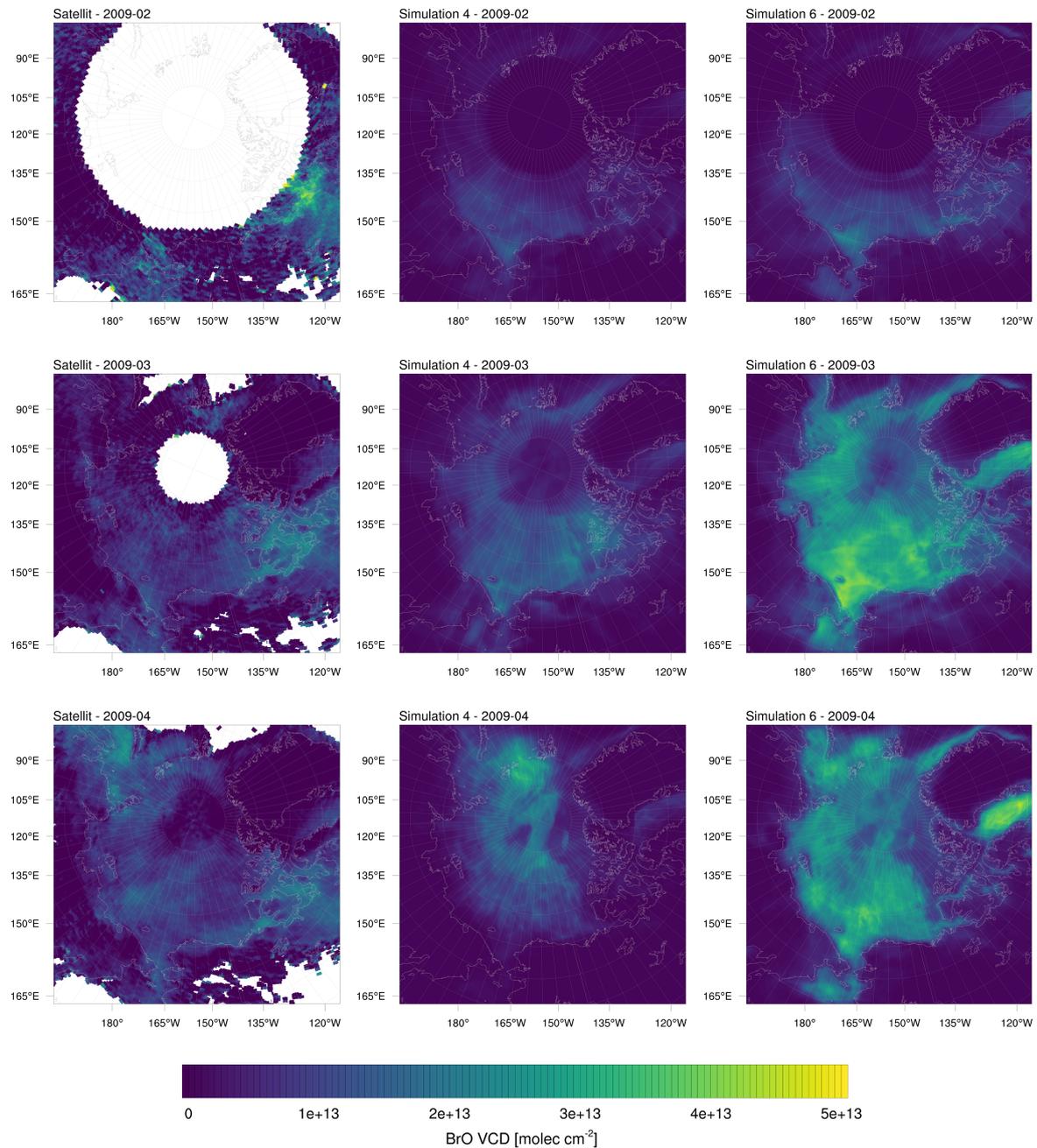


Abbildung C.6: Über einen Monat gemittelte BrO VCDs im Jahr 2009. Links: Satellitenobservations. Mitte: Simulation 4 ($\beta = 2$, keine photolytische Bromidoxidation durch Ozon). Rechts: Simulation 6 ($\beta = 1.5$, keine Relaxation).

Danksagung

An erster Stelle möchte ich meiner Doktormutter und Erstbetreuerin Prof. Dr. Eva Gutheil danken, die das Projekt und meine Doktorarbeit ermöglicht hat. Sie gab mir viel Freiheit in der Umsetzung des Projektes und half dabei, dass ich das Ziel nicht aus den Augen verlor. Mit ihrem großen Wissen in der Numerik konnte Sie mir insbesondere in der technischen Seite des Projektes immer weiterhelfen. Sie ermöglichte außerdem, dass ich nützliche Erfahrungen in der Lehre sammelte und regelmäßig an Konferenzen teilnehmen konnte.

Auch vielen Dank an meinem Zweitbetreuer Prof. Dr. Ulrich Platt, der stets mit wissenschaftlichem Rat zur Seite stand und viele Ideen für das Weiterführen des Projektes lieferte. Er hat mir mit seinem großen Wissen in der atmosphärischen Chemie in anregenden Diskussionen sehr geholfen.

Besonderen Dank an Dr. Holger Sihler, der viel seiner Zeit geopfert hat, um mir die Thematik zu erklären und mich in das Projekt einzulernen. Er gab mir viele wertvolle Anregungen und stellte zudem wichtige Daten für das Projekt bereit.

Ich möchte auch Prof. Dr. Le Cao danken, der den ersten Teil des Projektes bearbeitet hat und mir mit seiner Arbeit viel erleichtert hat.

Meinen Kollegen in der Arbeitsgruppe Anthony Premkumar und Praveen Narasu danke ich für die schöne Zeit mit Ihnen und anregenden Diskussionen, insbesondere über die technische Seite des Projektes.

Auch der Arbeitsgruppe von Professor Platt danke ich für die regen Diskussionen und Ideen für das Projekt, insbesondere den Teilnehmern der Halogenmeetings Prof. Ulrich Platt, Dr. Udo Friß, Dr. Stefan Schmitt, Lukas Tirpitz, Moritz Schöne, Jonas Kuhn und Dr. Jan-Marcus Nasse.

Prof. Dr. Thomas Wagner danke ich für seine konstruktiven Anregungen und Korrekturen im letzten Jahr des Projektes.

Dr. Rolf Sander hat mir den Umgang mit dem Boxmodell CAABA/Mecca gezeigt und hat mir auch sehr in den chemischen Aspekten der Arbeit geholfen, dafür vielen Dank.

Bei der Sekretärin Ellen Vogel und dem Systemadministrator Manfred Trunk bedanke ich mich für ihre Hilfe.

Die ERA-Interim Daten wurden vom ECMWF bereitgestellt. Die GOME-2 Level-1 Daten wurden von ESA/EUMETSAT zur Verfügung gestellt. Die Meteorologie- und Ozondaten in Utqiagvik und Summit wurden von der NOAA/ESRL Global Monitoring Division (<https://www.esrl.noaa.gov/gmd/>) eingeholt. Die vertikalen Profile des Ozons und der potentiellen Temperatur wurden vom NOAA Earth System Research Laboratory (ESRL, <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/obop/brw>) bereitgestellt. Die OSI-403-c Daten zum Meereistyp wurden vom EUMETSAT OSI SAF (<http://www.osi-saf.org/?q=content/global-sea-ice-type-c>) erhalten.

Vielen Dank an das URZ und das IWR, welche mir die Nutzung des Computerservers und BWForCluster MLS-WISO Production und Development ermöglicht haben, ohne die ich nicht die Simulationen mit WRF-Chem durchführen hätte können. Auch Danke an Martin Neisen, der mir bei technischen Problemen mit der Clusternutzung sehr geholfen hat. Die Cluster sind vom Land Baden-Württemberg durch die bwHPC Initiative und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) über den Zuschuss INST 35/1134-1 FUGG finanziert.

Zuletzt danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Graduiertenschule HGS MathComp für die finanzielle Unterstützung des Projekts. Das Projekt wurde gefördert durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) - Projektnummer 85276297.



**Eidesstattliche Versicherung gemäß § 8 der Promotionsordnung für die
Naturwissenschaftlich-Mathematische Gesamtfakultät der Universität Heidelberg /
Sworn Affidavit according to § 8 of the doctoral degree regulations of the Combined
Faculty of Natural Sciences and Mathematics**

1. Bei der eingereichten Dissertation zu dem Thema / **The thesis I have submitted entitled**
Modellierung des troposphärischen Ozonabbaus im arktischen Frühling
.....
.....

handelt es sich um meine eigenständig erbrachte Leistung / **is my own work.**

2. Ich habe nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und mich keiner unzulässigen Hilfe
Dritter bedient. Insbesondere habe ich wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken übernommene
Inhalte als solche kenntlich gemacht. / **I have only used the sources indicated and have not made
unauthorised use of services of a third party. Where the work of others has been quoted or
reproduced, the source is always given.**

3. Die Arbeit oder Teile davon habe ich wie folgt/bislang nicht¹⁾ an einer Hochschule des In- oder
Auslands als Bestandteil einer Prüfungs- oder Qualifikationsleistung vorgelegt. / **I have not yet/have
already¹⁾ presented this thesis or parts thereof to a university as part of an examination or degree.**

Titel der Arbeit / **Title of the thesis:**

Hochschule und Jahr / **University and year:**

Art der Prüfungs- oder Qualifikationsleistung / **Type of examination or degree:**

4. Die Richtigkeit der vorstehenden Erklärungen bestätige ich. / **I confirm that the declarations made
above are correct.**

5. Die Bedeutung der eidesstattlichen Versicherung und die strafrechtlichen Folgen einer unrichtigen oder
unvollständigen eidesstattlichen Versicherung sind mir bekannt. / **I am aware of the importance of
a sworn affidavit and the criminal prosecution in case of a false or incomplete affidavit.**

Ich versichere an Eides statt, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit erklärt und nichts
verschwiegen habe. / **I affirm that the above is the absolute truth to the best of my knowledge and that
I have not concealed anything.**

.....
Ort und Datum / **Place and date**

.....
Unterschrift / **Signature**

¹⁾ Nicht Zutreffendes streichen. Bei Bejahung sind anzugeben: der Titel der andernorts vorgelegten Arbeit, die
Hochschule, das Jahr der Vorlage und die Art der Prüfungs- oder Qualifikationsleistung. / **Please cross out what is
not applicable. If applicable, please provide: the title of the thesis that was presented elsewhere, the name of the
university, the year of presentation and the type of examination or degree.**