

УДК 594.3.+504.47.:551.510.411.3

## ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В СНЕЖНОМ ПОКРОВЕ НА СОСТАВ АТМОСФЕРЫ ЗАПАДНОЙ ПРИБРЕЖНОЙ АНТАРКТИКИ

В.И. Богилло, канд. хим. наук, М. С. Базилевская, канд. геол. наук

*Отдел геологии и геоэкологии Антарктики, Институт геологических наук НАН Украины, г. Киев, e-mail: vbog@carrier.kiev.ua*

Встановлено, що для знайдених у молодих та давніх шарах деградуючого льодовика Західної прибережної Антарктики  $N_2O$ ,  $CH_2=CHCH_3$ ,  $CO_2$ ,  $CH_3Cl$ ,  $C_2H_5Cl$ ,  $CH_2=CHCl$ ,  $CH_3Br$ ,  $CH_2Br_2$ ,  $CHBr_3$ ,  $CH_3I$ ,  $C_2H_5I$ ,  $CH_2=CHI$ ,  $COS$ ,  $CS_2$ ,  $CH_3SSCH_3$  та  $CH_3SCH_3$  характерні високі коефіцієнти збагачення у порівнянні з їх сучасним атмосферним рівнем, що свідчить про їх природне походження у сніговому покриві. Розглянуто можливі механізми синтезу цих сполук з органічних речовин у покриві. Потоки цих домішок з льодовиків можуть значно впливати на екосистеми, хімічний склад повітря та утворення хмар над прибережною Антарктикою.

**Impact of chemical reactions in snow cover on content of atmosphere over western coastal Antarctica.** V.I. Bogillo, M.S. Bazylevska

It has been shown that high enrichment coefficients in comparison with current atmospheric level are characteristic for  $N_2O$ ,  $CH_2=CHCH_3$ ,  $CO_2$ ,  $CH_3Cl$ ,  $C_2H_5Cl$ ,  $CH_2=CHCl$ ,  $CH_3Br$ ,  $CH_2Br_2$ ,  $CHBr_3$ ,  $CH_3I$ ,  $C_2H_5I$ ,  $CH_2=CHI$ ,  $COS$ ,  $CS_2$ ,  $CH_3SSCH_3$  and  $CH_3SCH_3$  which identified in young and aged layers of retreated glacier in West coastal Antarctica. This suggests the natural sources of their formation. Possible mechanisms of their formation from organic matter in snow cover have been discussed. The fluxes of these impurities can affect the ecosystems, chemical content of the atmosphere and cloud formation over coastal Antarctica.

**Влияние химических реакций в снежном покрове на состав атмосферы западной прибрежной Антарктики.** В.И. Богилло, М.С. Базилевская

Установлено, что для обнаруженных в молодых и древних слоях деградирующего ледника Западной прибрежной Антарктики  $N_2O$ ,  $CH_2=CHCH_3$ ,  $CO_2$ ,  $CH_3Cl$ ,  $C_2H_5Cl$ ,  $CH_2=CHCl$ ,  $CH_3Br$ ,  $CH_2Br_2$ ,  $CHBr_3$ ,  $CH_3I$ ,  $C_2H_5I$ ,  $CH_2=CHI$ ,  $COS$ ,  $CS_2$ ,  $CH_3SSCH_3$  и  $CH_3SCH_3$  характерны высокие коэффициенты обогащения по сравнению с их современным атмосферным уровнем, что свидетельствует об их природном происхождении в снежном покрове. Рассмотрены возможные механизмы синтеза этих соединений из органических веществ в покрове. Потоки этих примесей из ледников могут значительно влиять на экосистемы, химический состав воздуха и образование облаков над прибрежной Антарктикой.

До недавнього времени считалось, что основная биогеохимическая роль снежного и ледового покрова заключается в затруднении обмена веществами между более активными поверхностями океана и суши с атмосферой. Однако в последние годы установлено, что многие важные процессы быстрого обмена химическими соединениями осуществляются также между поверхностью снега и атмосферой. Поэтому химические реакции, протекающие в снежном покрове Антарктиды, могут влиять на состав пограничного слоя атмосферы над этим континентом. В настоящей работе рассмотрены полученные нами данные по продуктам таких реакций в снегу и приведены их возможные механизмы.

### Результаты и их обсуждение

Методики отбора блоков льда вдоль профиля деградирующего ледника о. Галиндез, архипелаг Аргентинские острова, Западная прибрежная Антарктида, датировки слоев молодого льда с помощью анализа в них изотопа  $^{210}Pb$ , датировки воздуха, заключенного в слоях древнего льда, анализом содержания изотопа  $^{14}C$  в окклюдированном углекислом газе, влажной экстракции летучих примесей из этих блоков, их криогенного фокусирования и анализа методами газовой хроматографии и хроматомасс-спектрометрии, подробно изложены в [1,2]. В верхних слоях ледника (возраст от 12 до 70 лет) идентифицировано более 200 летучих органических соединений, включая насыщенные и ненасыщенные углеводороды, спирты, фенолы, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты, простые и сложные эфиры, гетероциклические соединения, F-, Cl-, Br-, I-, S- и Se-содержащие ациклические, ароматические и гетероциклические соединения. Большинство обнаруженных соединений имеют известные природные источники (эмиссия растительностью суши и океана, из литосферы) либо образуются в результате реакций таких продуктов с активными частицами ( $O_3$ , радикалами  $HO\cdot$ ,  $RO\cdot$ ,  $ROO\cdot$ , Cl, Br, I,  $NO_3\cdot$ ,  $ClO\cdot$ ,  $BrO\cdot$  и  $IO\cdot$ ) в тропосфере [3].

В последующем анализе проб льда, отобранных из разных уровней ледника, количественно определялись следующие соединения: парниковые газы ( $CO_2$  и  $N_2O$ ), серосодержащие газы ( $COS$ ,  $CS_2$ ,  $CH_3SCH_3$ ,  $CH_3SSCH_3$ ), пропилен и галогенуглеводороды природного происхождения ( $CF_4$ ,  $CH_3Cl$ ,  $C_2H_5Cl$ ,  $CH_2=CHCl$ ,  $CH_3Br$ ,  $CH_2Br_2$ ,  $CHBr_3$ ,  $CH_3I$ ,  $CH_2=CHI$  и  $C_2H_5I$ ), промышленного и возможного природного происхождения, такие, как  $CHCl_3$ ,  $CH_2Cl_2$ ,  $CCl_4$ ,  $CH_3CCl_3$  и  $Cl_2C=CCl_2$ , хлорофторуглеводороды и их заменители ( $CF_2Cl_2$  (CFC-12),  $CFCl_3$  (CFC-11),  $CCl_2FCClF_2$  (CFC-113),  $CClF_2CClF_2$  (CFC-114),  $CHClF_2$  (HCFC-22)). Результаты анализа этих компонентов в слоях молодого и древнего льда ледника представлены в таблице.

**Атмосферные отношения смешения легколетучих соединений (трлн<sup>-1</sup>) в пробе льда из верхней части ледника (возраст 12–70 лет), (А), нижней части ледника (возраст – около 3700 лет), (Б), в стандарте воздуха (Майнц 1997) и в атмосфере над Южным океаном (В) и диапазон атмосферных отношений смешения примесей, скорректированных на их растворимость в воде ([X]<sub>r</sub>)**

Соединение	А	Б	В	[X] <sub>r</sub>
CO <sub>2</sub> (млн <sup>-1</sup> )	10850	2600	375	
CF <sub>4</sub>		35	75	35 – 70
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	553000		0 – 1740	
CH <sub>3</sub> Cl	4430	7930	550	100 – 730
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl	450	200	2	
CH <sub>3</sub> CCl <sub>3</sub>	1000	0	60 – 90	0 – 15
CH <sub>2</sub> =CHCl	180	2350	50	170 – 990
CHClF <sub>2</sub>	170	5	120 – 170	1 – 30
CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1000	40	520 – 560	10 – 535
CFCI <sub>3</sub>	380	70	250 – 340	10 – 170
CCl <sub>2</sub> FCClF <sub>2</sub>	125	40	80 – 90	5 – 120
CClF <sub>2</sub> CClF <sub>2</sub>	10	0	10 – 15	0 – 2
CH <sub>3</sub> Br	100	150	10	1 – 20
CH <sub>3</sub> I	130	600	0 – 1	1 – 80
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> I	1000	480	0,2	4 – 70
COS	5800	74800	500	3500 – 50500
CS <sub>2</sub>	16800	6700	2 – 20	140 – 1900
CH <sub>3</sub> SCH <sub>3</sub>	12000		10 – 600	
CH <sub>3</sub> SSCH <sub>3</sub>	44000		2 – 300	

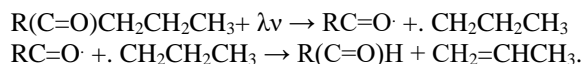
**Фреоны, их заменители и хлорсодержащие растворители.** Как видно из данных таблицы, концентрации фреонов и их заменителей (CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CFCI<sub>3</sub>, CCl<sub>2</sub>FCClF<sub>2</sub>, CClF<sub>2</sub>CClF<sub>2</sub> и CHClF<sub>2</sub>) и метилхлороформа в воздухе проб льда сильно уменьшаются при увеличении возраста воздуха в этих пробах, и они значительно ниже в пробе древнего льда по сравнению с современной атмосферой. Их незначительное остаточное содержание в этой пробе обусловлено, вероятно, их адсорбцией и растворением в квазижидких водных пленках на поверхности льда из атмосферы лаборатории на стадии подготовки пробы большого объема (до 2,5 л). Полученные результаты подтверждают вывод об антропогенном происхождении фреонов, их заменителей и метилхлороформа в атмосфере Земли, сделанный на основании их анализа в воздухе кернов фирна из Центральной Антарктиды и Гренландии (возраст от 20 до 100 лет) [4].

В отличие от этих соединений, для остальных летучих галоген- и серусодержащих соединений и углекислого газа наблюдается значительное превышение отношений смешения по сравнению с известным в современной атмосфере. Максимальные коэффициенты обогащения этих соединений в воздухе из 12 проб вдоль профиля ледника составляют 320 (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>), 30 (CO<sub>2</sub>), 60 (CH<sub>3</sub>Cl), 230 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl), 110 (CH<sub>2</sub>=CHCl), 20 (CH<sub>3</sub>Br), 1900 (CH<sub>3</sub>I), 6800 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I), 210 (COS), 50 (CS<sub>2</sub>) и до 12000 (CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub>). Эти данные указывают на природные источники указанных веществ в окклюдированном воздухе ледника. Кроме того, найдено трехкратное обогащение в пробах льда из нижней части ледника и для такого парникового газа, как закись азота (N<sub>2</sub>O), имеющего как природные, так и антропогенные источники. Анализ воздуха из пробы льда, отобранной из верхней части ледника и датированной возрастом 70–200 лет, показал наличие в нем других галогенуглеводородов океанского происхождения – CH<sub>2</sub>=CHI, CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> и CHBr<sub>3</sub> с коэффициентами обогащения 600, 25 и 360 соответственно.

Одной из вероятных причин обогащения летучих соединений во льду теплого ледника после осаждения на поверхность снега может быть: их растворение в талой воде в период австралийского лета, перколяция в растворенном виде в поры более глубоких слоев снега и фирна верхней части ледника, образование твердой непроницаемой ледовой корки над этими слоями в период холодных сезонов, повторение циклов плавление–замерзание и смешивание растворенных соединений с частью этих соединений, находившихся в газообразном и в адсорбированном состоянии в этих порах. В процессе перехода фирн–лед эти поры замыкаются, и образующиеся во льду пузырьки воздуха уже содержат эти соединения в концентрациях, которые могут намного превышать их уровень в атмосфере. Для подтверждения предположения о природном происхождении этих примесей были рассчитаны диапазоны изменения их атмосферных отношений смешения, скорректированные на их полную растворимость в инфильтрационной воде (таблица). В качестве стандартного газа выбрана двуокись углерода с хорошо документированной атмосферной историей. Видно, что для CH<sub>3</sub>Cl, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>Cl, CH<sub>2</sub>=CHCl, CH<sub>3</sub>Br, CHBr<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>I, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>I, COS и CS<sub>2</sub> наблюдаются значительно более высокие их уровни по сравнению с современной атмосферой. Это подтверждает вывод об их природном происхождении. Напротив, в случае фреонов, их заменителей, хлорсодержащих растворителей их уровни значительно ниже по сравнению с современной атмосферой, что указывает на их пренебрежимо малое содержание в дотехногенной атмосфере прибрежной Антарктиды.

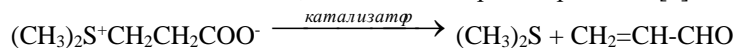
**Пропилен.** Источником пропилена, обнаруженного в высокой концентрации в пробах льда из верхней и нижней частей ледника, служит фотохимическое разложение растворенного органического углерода,

получающегося из макро- и/или микроводорослей в процессах их роста или гибели, описываемое типичной схемой фотореакции Норриша II-го типа ( $\alpha$ -разрыв карбонил в водном растворе):

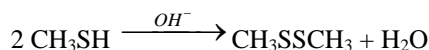
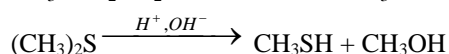
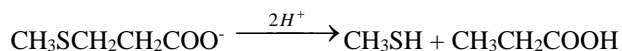
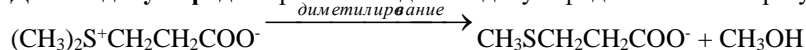


Это соединение может получаться при фотолизе органического вещества, образующегося в процессе роста и гибели ледовых микроводорослей, которые интенсивно цветут в период австралийского лета на поверхности ледника прибрежной Антарктиды [5].

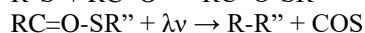
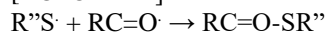
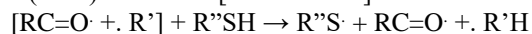
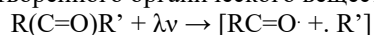
Диметилсульфид (ДМС) является продуктом катализируемого основаниями гидролиза диметилсульфонийпропионата ( $(CH_3)_2S^+CH_2CH_2COO^-$ ), который синтезируется различными видами морского фитопланктона и, в частности, ледовыми микроводорослями [6]. Этот процесс описывается следующей схемой:



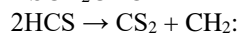
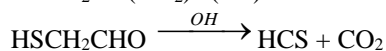
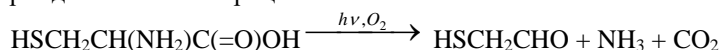
**Диметилсульфид.** Образование диметилсульфида возможно в результате следующих превращений:



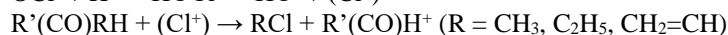
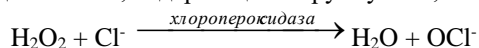
**Карбонилсульфид.** Основным природным источником COS в снежном покрове может быть фотолиз растворенного органического вещества, описываемый следующей схемой [7]:



**Сероуглерод.** Наиболее вероятным путем образования сероуглерода также может быть фотолиз растворенного органического вещества в поверхностном слое снега [8]. Такие компоненты биогенного вещества, как цистеин и цистин, могут служить предшественниками  $CS_2$ , а радикалы OH являются важными интермедиатами этого процесса:

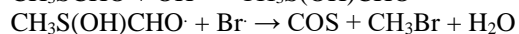
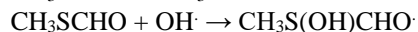
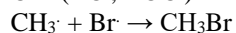
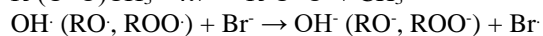
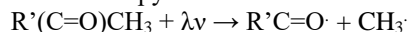


**Хлоруглеводороды.** Как следует из полученных данных, возрастание концентрации  $CH_3Cl$  в пробах льда приводит к соответствующему увеличению концентраций  $C_2H_5Cl$  и  $CH_2=CHCl$ , что может указывать на общий источник образования этих соединений. Общим источником биогенного образования этих  $C_1/C_2$ -хлоруглеводородов может быть реакция хлоропероксидазы в присутствии  $H_2O_2$  и ионов  $Cl^-$  с органическими соединениями, содержащими группу C-H, активированную карбонильной группой [9]:



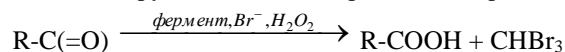
Результаты численного моделирования [10] указывают на то, что основной вклад в образование атомов Cl в морском пограничном слое в присутствии морских солей вносят такие жидкофазные процессы, как:  $ClOH^- + H^+ \rightarrow Cl + H_2O$ ,  $SO_4^- + Cl^- \rightarrow Cl + SO_4^{2-}$  и  $NO_3 + Cl^- \rightarrow NO_3^- + Cl$ , а также следующие газофазные реакции:  $HCl + OH \rightarrow Cl + H_2O$ ,  $HOCl \xrightarrow{h\nu} Cl + OH$  и  $Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2Cl$ ,  $BrCl \xrightarrow{h\nu} Cl + Br$ . Взаимодействие образующихся в этих процессах атомов Cl с растворенным органическим веществом на поверхности ледника и может приводить в результате радикальных реакций присоединения и замещения к синтезу  $CH_3Cl$ ,  $C_2H_5Cl$  и  $CH_2=CHCl$ .

**Бромуглеводороды.** Концентрация  $CH_3Br$  в пробах льда из ледника, как и в воздухе кернов фирна из Арктики [4,11], значительно превышает его концентрацию в современной атмосфере, и коэффициент его обогащения в этих пробах изменяется от 10 до 45. Можно предположить следующий свободно-радикальный путь образования  $CH_3Br$ , инициируемый солнечным облучением органического вещества, содержащего карбонильные группы или/и метилтиольные группы:



Еще одним возможным путем образования  $CH_3Br$  в снегу и фирне, позволяющим объяснить установленное в [4, 11] накопление  $CH_3Br$  в глубоких слоях фирна, т. е. его синтезом в отсутствие солнечного облучения, является окисление органического вещества ионами  $Fe^{3+}$ , подобно реакции, протекающей в почве [12]:  $PhOCH_3 + Fe^{3+} \rightarrow PhOCH_3^+ + Fe^{2+}$ ;  $PhOCH_3^+ + Br^- \rightarrow CH_3Br + Ph=O$ .

CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> и CHBr<sub>3</sub> получаются в результате образования электрофильных соединений галогенов, таких как гипогалогеновые кислоты (XOH, X = Cl, Br, I) или галогенамины, катализируемые ферментами галопероксидазы [13]. Последующее галогенирование метильной группы, активированной соседней карбонильной группой, ведет к образованию тригалоген- либо дигалогенметанов (галоформная реакция):



**Йодуглеводороды.** Концентрация CH<sub>3</sub>I в воздухе проб льда варьируется от 104 до 609 трлн<sup>-1</sup>, что в 50–250 раз превышает его среднее атмосферное содержание над Антарктическим полуостровом (2,4 трлн<sup>-1</sup>) [26]. Также в этих пробах найдены высокие концентрации таких йодуглеводородов, как C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I (от 35 до 1024 трлн<sup>-1</sup>) и CH<sub>2</sub>=CHI (332 трлн<sup>-1</sup>). Высокое обогащение CH<sub>3</sub>I, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I и CH<sub>2</sub>=CHI в пробах льда, по аналогии с рассмотренным обогащением в этих пробах броморганических соединений, можно объяснить как их биосинтезом ледовыми микроводорослями в поверхностном слое снега на леднике, так и абиотическими реакциями органического вещества, образующегося из этих водорослей на поверхности ледника (фотолиз) и в его объеме (окисление ионами Fe<sup>3+</sup>).

## Выводы

Современное потепление атмосферы Антарктиды и учащение явления Эль Ниньо приводят к перераспределению химических примесей в снегу и во льду между их растворимой и адсорбированной формами в сторону растворов. Вследствие большого объема айсбергов, образующихся из деградирующих ледников побережья Антарктиды и таяния этих ледников за последние годы, прибрежные воды будут обогащены галогеналканами и серосодержащими газами природного и антропогенного происхождения, обнаруженными в настоящей работе.

## Литература

1. **Белявский А.В.**, Богилло В.И., Гожик П.Ф. и др. Предварительные результаты исследований проб льда в ходе I и II Украинских Антарктических морских экспедиций 1997–1998 гг. – МГИ, 2001, вып. 91, с. 116–120.
2. **Bogillo V. I.**, Bazylevska M. S., Borchers R. Past and future for ozone-depleting halocarbons in Antarctic environment. – in «Role of interfaces in environmental protection», Ed. S. Barany. Dordrecht, Kluwer Acad. Publ. 2003, p. 16–168.
3. **Seinfeld J. H.**, Pandis S. N. Atmospheric chemistry and physics. From air pollution to climate change. New York., John Wiley&Sons, Inc. 1999, 1295 p.
4. **Butler J. H.**, Battle M., Bender M. L. et al. A record of atmospheric halocarbons during the twentieth century from polar firn air. – Nature. 1999, v. 399, p. 749–755.
5. **Говоруха Л. С.** Краткая географическая и гляциологическая характеристика архипелага Аргентинские острова. – Бюлл. Украинского Антарктического Центра. 1997, вып. 1, с. 17–19.
6. **van Rijssel M.**, Gieskes W.W.C. Temperature, light, and the dimethylsulfoniopropionate (DMSP) content of *Emiliania huxleyi* (Prymnesiophyceae). – Journ. Sea Research. 2002, v. 48, p. 17–27.
7. **Flock O.**, Andreae M. O. Photochemical and non-photochemical formation and destruction of carbonyl sulfide and methyl mercaptan in ocean waters. – Marine Chemistry. 1996, v. 54, p. 11–26.
8. **Xie H.**, Moore R. M., Miller W. L. Photochemical production of carbon disulphide in seawater. – J. Geophysical Research. – 1998, v.103, p. 5635–5644.
9. **Walter B.**, Ballschmiter K. Formation of C<sub>1</sub>/C<sub>2</sub>-bromo-/chloro-hydrocarbons by haloperoxidase reactions.– Fresenius Journ.Analytical Chemistry.1992,v. 342, p. 827–833.
10. **Herrmann H.**, Majdik Z., Ervens B. et al. Halogen production from aqueous tropospheric particles. – Chemosphere. 2003, v. 52, p. 485–502.
11. **Sturges W. T.**, McIntyre H. P., Penkett S. A. et al. Methyl bromide, other brominated methanes, and methyl iodide in polar firn air. – Journ. Geophysical Research. 2001, v. 106, p. 1595–1606.
12. **Keppeler F.**, Borchers R., Elsner P. et al. Formation of volatile iodinated alkanes in soil: Results from laboratory studies. – Chemosphere. 2003, v. 52, p. 477–483.
13. **Urhahn T.**, Ballschmiter K. Chemistry of the biosynthesis of halogenated methanes: Cl-organohalogenes as pre-industrial chemical stressors in the environment? – Chemosphere. 1998, v. 37, p. 1017–1032.