

УДК 504.3.+ 504.47.: 551.510.411.3

ИСТОЧНИКИ ПРОПИЛЕНА И СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ЛЕТУЧИХ АТМОСФЕРНЫХ ПРИМЕСЕЙ В СОСТАВЕ ЛЕДНИКА О. ГАЛИНДЕЗ, АКАДЕМИК ВЕРНАДСКИЙ

В. И. Богилло¹, Р. Борхерс², М. С. Базилевская¹

¹Лаборатория геоэкологии Антарктики, Институт геологических наук, Национальная академия наук Украины, 01054 Киев, ул. О. Гончара 55Б; vbog@carrier.kiev.ua

²Max Planck Institute for Aeronomy, Postfach 20, D-37189 Katlenburg-Lindau, Germany

Реферат. Атмосферные углеводороды и серосодержащие примеси значительно влияют на химию тропосферы, стратосферы и радиационный баланс. Для того, чтобы определить состав та временные изменения углеводородов и серосодержащих соединений в древней атмосфере Земли, проведено их анализ в блоках льда вдоль профиля прибрежного Антарктического ледника (о. Галиндез, Академик Вернадский). В верхнем слое ледника идентифицировано множество алканов, алкенов, алкинов, COS, CS₂, CH₃SCH₃, CH₃SSCH₃ и производных тиофена. Количественно изучены временные вариации CH₂=CHCH₃, COS, CS₂, CH₃SCH₃ и CH₃SSCH₃ в слоях древнего льда. Все эти соединения демонстрируют значительные факторы обогащения в сравнении с современным их уровнем в атмосфере, что свидетельствует о их природном происхождении. Рассмотрены возможные механизмы их образования в результате биохимических и абиотических реакций. Показано, что пропилен образуется при фотоллизе органического вещества, осажденного в верхнем слое снега по механизму реакции Норриша II-го типа. Аналогичный механизм образования с промежуточной реакцией гидроксильного радикала может быть предложен для формирования COS и CS₂ с этого органического вещества в присутствии тиольных групп. В отличие от этого, появление CH₃SCH₃ и CH₃SSCH₃ в большом количестве в верхнем слое ледника объясняется биохимическими реакциями ледовых микроводорослей и прибрежных микроводорослей и реакциями образованного из них диметилсульфопропионата с ионами галогенов. Дополнительной причиной появления в больших концентрациях всех соединений в образцах льда может быть их растворение в талой воде, проникновение с ней в более глубокие слои снега и фирна и повторение цикла таяния-замерзания.

Джерела пропілену і сіркомістких летких атмосферних домішок у складі льодовика о. Геліндез, Академік Вернадський. В.І. Богілло, Р. Борхерс, М.С. Базилевська

Реферат. Атмосферні вуглеводні та сіркомісткі домішки значно впливають на хімію тропосфери, стратосфери та радіаційний баланс. Щоб встановити склад та часові зміни вуглеводнів та сіркомістких сполук в давній атмосфері Землі, виконано їх аналіз в блоках льоду вздовж профілю прибережного Антарктичного льодовика (о. Галіндез, Академік Вернадський). В верхньому шарі льодовика ідентифіковані багато алканів, алкенив, алкінів, COS, CS₂, CH₃SCH₃, CH₃SSCH₃ та похідних тиофену. Кількісно вивчені часові варіації CH₂=CHCH₃, COS, CS₂, CH₃SCH₃ та CH₃SSCH₃ в шарах давнього льоду. Усі ці сполуки демонструють значні фактори збагачення в порівнянні з сучасним їх рівнем в атмосфері, що вказує на їх природне походження. Розглянуті можливі механізми їх утворення в результаті біохімічних та абиотичних реакцій. Показано, що пропілен утворюється при фотолізі органічної речовини, осащеної в верхньому шарі снігу за механізмом реакції Норріша II-го типу. Аналогічний механізм утворення з проміжною реакцією гідроксильного радикалу можна запропонувати для формування COS та CS₂ з цієї органічної речовини в присутності тиольних груп. На відміну від цього, поява CH₃SCH₃ та CH₃SSCH₃ в великій кількості в верхньому шарі льодовика пояснюється біохімічними реакціями льодових микроводорослей та прибережних макроводорослей і реакціями утвореного з них диметилсульфопропіонату з іонами галогенів. Додатковою причиною появи усіх сполук в великих концентраціях в зразках льоду може бути їх розчинення в талій воді, проникнення з нею в більш глибокі шари снігу та фірну і повторення циклів танення-замерзання.

Origin of Atmospheric Hydrocarbons and Sulfur-Containing Impurities in the glacier of Galindez Island, Vernadsky by V. Bogillo, R. Borhers, M. Bazylevska

Abstract: The hydrocarbons and sulfur-containing have a great impact on the chemistry of the troposphere, stratosphere and radiation balance. To study the content of the hydrocarbons and sulfur-containing compounds in the ancient Earth' atmosphere, their analysis in blocks of ice along the profile of the coastal Antarctic glacier (Galindez Island, Vernadsky) has been performed. Many of the alkanes, alkenes and alkynes as well as COS, CS₂, CH₃SCH₃, CH₃SSCH₃ and thiophene derivatives have been identified in an upper layer of the glacier. The temporal variations of CH₂=CHCH₃, COS, CS₂, CH₃SCH₃ and CH₃SSCH₃ in the ancient layers of the glacier were studied. All these compounds demonstrate high enrichment factors in comparison with their present atmospheric level. This indicates on their natural origin. The mechanisms of their formation in

course of biochemical and abiotic reactions were discussed. It was shown that the propene had been formed during photolysis of organic matter which deposited onto upper snow layer by mechanism of Norrish II type reaction. Similar mechanism throughout intermediate reaction with hydroxyl radical can be proposed for formation of COS and CS₂ from this organic matter. Contrary to these species, the appearance of great amount of CH₃SCH₃ and CH₃SSCH₃ in upper layer of the glacier has been explained by the biochemical reactions of ice microalgae and coastal oceanic macroalgae, and by subsequent reactions of dimethylsulfoniopropionate with halide ions, which formed from these algae. As has been expected, additional reason for appearance of great amount of these compounds in the ice samples is their dissolution in melted water and their percolation with this water into more deep layers of the snow and firn, and repeating of the melting-freezing cycles.

Key words: Antarctic glacier, atmospheric hydrocarbons and sulfur-containing impurities, past Antarctic atmosphere

Введение

Углеводороды и серосодержащие примеси играют ключевую роль в фотохимии тропосферы и ее радиационном балансе, т.е. в формировании таких глобальных характеристик, как климат нашей планеты и окислительный потенциал ее атмосферы (Seinfeld, Pandis, 1999). Усиление парникового эффекта, увеличение содержания озона в тропосфере и, наоборот, снижение его количества в стратосфере в настоящее время связывают с антропогенным загрязнением органическими соединениями, в том числе углеводородами и серосодержащими соединениями. Их реакции с антропогенными окислами азота и серы ведут к образованию токсичных фотооксидантов и намного ускоряют окисление в атмосфере предшественников кислот. Все эти факторы отрицательно влияют на различные экосистемы и на биосферу в целом.

В связи с этим актуальным является идентификация природных источников указанных соединений и исследование временных трендов их содержания в атмосфере, особенно, в преиндустриальный период. Естественным хранилищем информации о содержании этих примесей в древней атмосфере может служить лед Антарктиды. Однако данные по их анализу в этом льду, кроме метана, в литературе отсутствуют (Богилло, Гожик, 2000). В настоящей работе приведены результаты анализа углеводородов и серосодержащих примесей в составе блоков льда, отобранных вдоль вертикального профиля ледника о. Галиндез, архипелаг Аргентинские острова, Западная прибрежная Антарктида, датированных изотопными методами от 12 до 4600 лет и рассмотрены возможные механизмы их образования из природных источников в этом регионе.

Методика эксперимента

Анализ примесей из блоков льда выполнен путем их мокрой экстракции с последующим криогенным концентрированием и хромато-масспектрометрическим анализом (Varian 3300/Saturn 4D). Подробно эти методики и режим хроматографического анализа описаны в (Богилло и др., 2004). Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1.

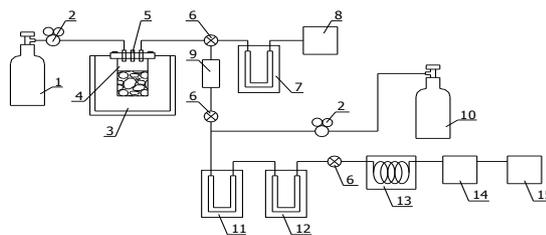


Рис.1. Схема установки экстракции и масс-спектрометрического определения летучих примесей: 1 – баллон со сверхчистым гелием; 2 – редуктор с манометрами высокого и низкого давления; 3 – криостат; 4 – стальной сосуд для экстракции воздуха из пробы льда; 5 – электронный измеритель температуры; 6 – 4-ходовой кран; 7 – криогенная ловушка; 8 – вакуумный насос; 9 – ловушка для поглощения паров воды; 10 – стандарт воздуха (Майнц-1997); 11 – криогенная концентрационная петля – десорбер; 12 – фокусирующая петля – десорбер; 13 – газовый хроматограф; 14 – масс-спектрометрический детектор; 15 – компьютер.

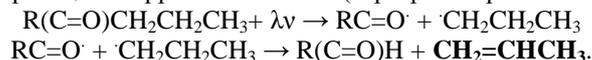
Пробы льда сохранялись в герметичных контейнерах (полиэтилен высокого давления) в морозильнике "Liebherr" при -25°C . Перед анализом блоки льда (12 – 18 л) очищались срезанием слоёв льда толщиной 4 – 5 см со всех стенок специальной стальной пилой. Для анализа отбиралось приблизительно до 2,5 литров раздробленного образца из данной пробы.

Калибровка для $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$, CS_2 , CH_3SCH_3 , CH_3SSCH_3 и COS выполнялась трёхкратным разбавлением стандартных соединений (Aldrich) в искусственном воздухе, приготовленном в лаборатории. Относительная погрешность определения концентраций атмосферных примесей при использовании указанных методов составляла 15 – 20%.

Результаты и их обсуждение

$\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2$. В литературе данные о гляциохимических исследованиях других углеводородов, кроме метана, в кернах льда и фирна из полярных регионов Земли отсутствуют (Богилло, Гожик, 2000). Как следует из результатов качественного масс-спектрометрического анализа верхнего молодого слоя ледника, в нем присутствуют, помимо метана, пропан, н-изобутан, 2-, и 3-метилпропан, диметилциклопропан, н-гексан, циклогексан, 3-метилгексан, 1,3-диметилциклопентан, н-гептан, 2,4,4-триметилпентан, метилциклогексан, 1,4-диметилциклогексан, этилциклогексан, 3-этилпентан, 2,2,4-триметилгексан, 2,6-диметилоктан, пропилен, трет-бутадиен, 1,3-бутадиен, 1,2-бутадиен, 1-пентадиен, 2-метил-1-бутадиен, изопрен, транс- и цис-2-пентадиен, 1,3-циклопентадиен, циклопентадиен, 3-метил-1-пентадиен, транс-4-метил-2-пентадиен, цис-4-метилпентадиен, транс-2-гексадиен, 4-метилциклопентадиен, 1,2,4-триметилциклопентадиен, 4-метилгептен, 1-октен, α -пинен, α -терпинен, d-лимонен и ряд алкинов (метил-, диметил-, изопропил-, и дихлорацетилены). Более подробно количественно изучены вариации содержания пропилена в слоях ледника.

В атмосфере прибрежной Антарктики источником пропилена, обнаруженного в высокой концентрации в пробах льда из верхней и нижней частей ледника, может быть биота океана, поскольку этот район значительно удален от континентальных почвенных и промышленных источников этого соединения. Предполагается (McKay et al., 1996), что этан, этилен, пропан и пропилен образуются в процессе автолиза фитопланктона, обусловленного окислением полиненасыщенных жирных кислот при их эмиссии. В соответствии с результатами из (Ratte et al., 1998), алкены в океане не образуются непосредственно из морской биоты, а являются продуктами фотохимического разложения растворенного органического углерода, получающегося из водорослей в процессе их роста или гибели. Таким образом, эмиссия алкенов из океана имеет не прямое отношение к биологическим процессам, и ее величина достигает 5 Тг/год (Kesselmeier, Staudt, 1999). Образование пропилена может быть описано типичной схемой фотореакции Норриша II-го типа (α -разрыв карбонил в водном растворе):

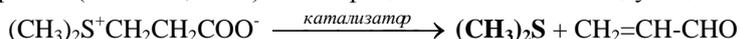


Можно предположить, что пленка органического вещества, переносимого с поверхности океана при его сильном волнении и ветре в сторону материка на поверхность прибрежного ледника, будет вести себя аналогично этой пленке на поверхности океана. Поэтому, пропилен может образовываться и непосредственно при фотолизе органического вещества океана, осажженного на поверхности верхней части ледника. Кроме того, это же соединение может получаться при фотолизе органического вещества, образующегося в процессе роста и гибели ледовых микроводорослей (*Sphaerella nevalis*), интенсивно цветущих в период австралийского лета на поверхности ледника прибрежной Антарктиды (Говоруха, 1997; Sturges et al., 1993). Действительно, кремнистые створки диатомей в значительном количестве всегда визуально наблюдались нами после переливания образцов плавленого льда из стального сосуда для экстракции в стеклянный цилиндр. Дополнительным подтверждением предложенного механизма образования пропилена при фотолизе органического вещества, осажженного либо образующегося из ледовых микроводорослей на поверхности снега ледника, является недавнее сообщение о значительном (в 2 – 10 раз) возрастании концентраций CH_3Br , CH_3I , $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ и C_3H_6 в слоях снега и фирна на глубине 60 см в Центральной Гренландии (Summit), по сравнению с

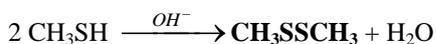
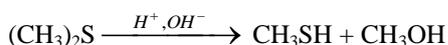
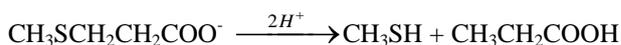
атмосферными значениями для этих соединений на высоте 2 – 10 м над поверхностью (Swanson et al., 2002). Максимальная концентрация пропилена на этой глубине достигала 82 трлн^{-1} , тогда как на высоте 2 – 10 м над поверхностью снежного покрова она обычно была ниже 10 трлн^{-1} . Фотохимический механизм образования этих соединений в фирне из осажденного органического вещества подтвержден авторами на основании наблюдений корреляции их концентраций с актинометрическим потоком и измерения скорости их образования в камере, наполненной снегом, в условиях этого постоянного потока, составляющей для пропилена порядка $10^6 \text{ молекул см}^{-3} \text{ с}^{-1}$. Более высокие концентрации этих соединений в прибрежном антарктическом молодом льду, обнаруженные в настоящей работе, могут быть обусловлены более высоким содержанием органического вещества в прибрежном антарктическом снегу (9741 мкгС л^{-1}) (DeFelice, 1999), на 2 порядка превышающим концентрацию этого вещества в снегу Центральной Гренландии (100 мкгС л^{-1}) (Swanson et al., 2002), и более высокой температурой и индексом плавления снега в прибрежной Антарктиде по сравнению с Центральной Гренландией. Можно полагать, что высокая концентрация пропилена в пробе льда из верхней части ледника о. Галиндез, на три порядка превышающая найденную в Центральной Гренландии, связана со значительным вкладом фотолиза органического вещества, образующегося из ледовых микроводорослей в этом регионе, и с последующей инфильтрацией этого соединения с растаявшим снегом в поры более глубоких слоев снега и фирна верхней части ледника в период теплого австралийского лета и его накоплением в этих слоях.

CH₃SCH₃ и CH₃SSCH₃. Сведения об обнаружении этих соединений в пробах снега, фирна и льда полярных регионов Земли в литературе отсутствуют, хотя они являются главным источником биогенной серы и, соответственно, кислотных осадков в атмосфере над океанами. Гляциохимики в кернах льда Антарктиды анализируют только конечные продукты окисления этих соединений радикалами ОН и синглетным кислородом – сульфат ионы не морских солей (HMSO_4^{2-}) и метансульфонат-ионы (CH_3SO_3^-) (Богилло, Гожик, 2000).

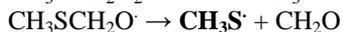
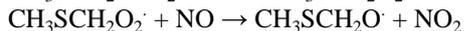
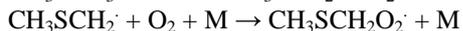
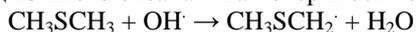
Диметилсульфид (ДМС) является продуктом катализируемого основаниями гидролиза диметилсульфонийпропионата ($(\text{CH}_3)_2\text{S}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$) (ДМСП), который синтезируется различными видами морского фитопланктона, и в частности, ледовыми микроводорослями (van Rijssel, Gieskes, 2002). Концентрация внутриклеточного ДМСП в этих видах может достигать 10^{-3} моль, а константа скорости его гидролиза в ДМС и акролеин при 25°C близка к $1,0 \times 10^{-5} \text{ мин}^{-1}$. Поток ДМС из океанов в атмосферу по различным оценкам равен 12 – 54 Тг/год ($1 \text{ Тг} = 10^{12} \text{ г}$), что составляет от 10 до 40% эмиссии всей газообразной серы в атмосферу. Скорость образования ДМС значительно возрастает при ферментативном гидролизе ДМСП морскими бактериями (Saltzman, 1995). Этот процесс описывается следующей схемой:



Образование диметилсульфида возможно в результате следующих превращений:



Не исключено также образование CH_3SSCH_3 и при рекомбинации радикалов $\text{CH}_3\text{S}^\cdot$ ($2 \text{CH}_3\text{S}^\cdot \rightarrow \text{CH}_3\text{SSCH}_3$), получающихся в реакциях ДМС с радикалами ОН, генерируемыми при фотолизе нитратов и растворенного органического вещества в поверхностном слое прибрежных вод Южного океана и на поверхности снега ледника (Qian, Mopper, Kieber, 2001):



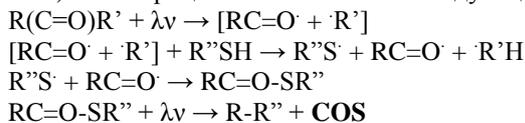
Концентрация CH_3SH составляет в воздухе над проливом Герлаха (Антарктика) до 10% от содержания ДМС (Berresheim, 1987). Концентрация ДМС в воздухе возле станции Пальмер (Западная прибрежная Антарктида) варьировалась в январе-феврале 1994 г. от 6 до 595 трлн⁻¹ со средним значением 119 трлн⁻¹, тогда как его концентрация в прибрежной воде возле станции изменялась от 0,7 до 3,7 наномоль л⁻¹, со средним значением – 1,86 наномоль л⁻¹ (Berresheim et al, 1998). Отмечается, что наиболее высокие значения этих концентраций соответствуют периодам максимального цветения фитопланктона в этих водах, в частности морских микроводорослей, и периодам штормов.

Как следует из полученных аналитических данных (Богилло, 2004), концентрация ДМС в пробе льда из верхней части ледника (12 млрд⁻¹) значительно превышает его концентрацию в атмосфере прибрежной Антарктиды, и соответствующий средний коэффициент его обогащения в этой пробе близок к 100 и, в зависимости от исходного атмосферного уровня, может варьироваться от 20 до 2000. Такое высокое обогащение ДМС может свидетельствовать о его синтезе ледовыми микроводорослями непосредственно на поверхности ледника в процессе их цветения. Более низкая его концентрация по сравнению с найденной в поверхностной воде прибрежной Антарктиды (2 – 3 млн⁻¹ при пересчете на содержание в воздухе пробы льда) связана, вероятно, с его эмиссией в атмосферу с поверхности снега и с дальнейшими его химическими превращениями, в частности, в диметилдисульфид, сульфат- и метансульфонат-ионы, поскольку среднее время жизни ДМС в атмосфере прибрежной Антарктиды составляет 9,1 дней, и основной его реакцией в воздухе является окисление радикалом OH (Berresheim et al, 1998).

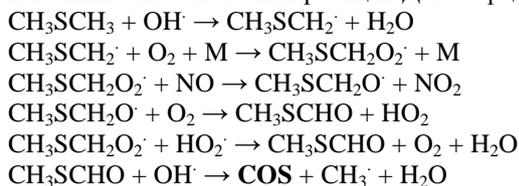
Данные по атмосферным концентрациям диметилдисульфида (ДМДС) в литературе отсутствуют. Более высокая его концентрация в пробе льда из верхней части ледника (44 млрд⁻¹) по сравнению с содержанием ДМС противоречит отношению концентраций ДМС и метилтиола, являющегося предшественником ДМДС в атмосфере морской Антарктики (Berresheim, 1987), но может объясняться более высокой его устойчивостью в молодом льду и большей его растворимостью в воде по сравнению с ДМС.

COS и CS₂. Карбонилсульфид является преобладающим серосодержащим газом в атмосфере Земли, оказывающим значительное влияние на химию тропосферы и стратосферы и на радиационный баланс. Имеется только одно недавнее сообщение об анализе карбонилсульфида в воздухе кернов фирна из одного места бурения скважины в Канадской Арктике и двух мест в Центральной Антарктиде (Sturges et al, 2001). Из этих данных следует, что концентрация COS в атмосфере Южного полушария составляет 482 ± 13 трлн⁻¹ и оставалась практически постоянной начиная с 20-х годов прошлого века до настоящего времени. Хотя в наиболее глубокой части керна отмечено его слабое возрастание. Из проведенных (Watts, 2000) оценок следует, что наиболее мощным источником COS в современной атмосфере служит окисление сероуглерода (CS₂) (32 %), причем 52 % CS₂ имеет антропогенные источники.

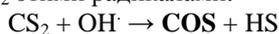
Предполагается, что основным природным источником COS в атмосфере над океанами является фотолиз растворенного органического вещества в поверхностном слое морской воды (Flock, Andreae, 1996). Этот процесс можно описать следующей схемой:



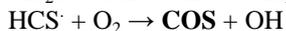
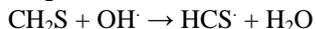
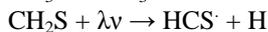
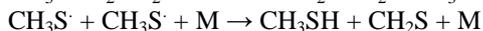
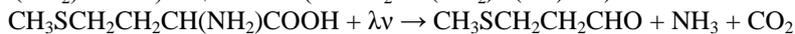
Другими его источниками может быть реакция ДМС с радикалами OH



и окисление CS₂ этими радикалами:

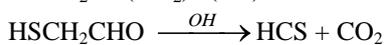
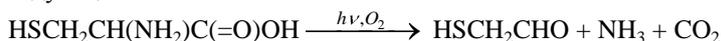


Кроме того, он может образовываться в результате фотолиза метилтионина (CH₃SCH₂CH₂CH(NH₂)COOH) и цистеина (HSCH₂CH(NH₂)C(=O)OH):



Хотя механизм фотообразования COS из растворенного органического вещества еще плохо изучен, очевидно, что тиольные группы (~SH) в биогенных серосодержащих соединениях играют ключевую роль в этом процессе наряду с гуминами, являющимися фотосенсибилизаторами этого процесса. Так как скорость фотообразования COS в поверхностном слое океанов определяется главным образом содержанием органического вещества в этом слое и интенсивностью его УФ облучения, то вариации этих параметров объясняют временные и пространственные изменения концентрации COS в поверхностных водах океанов.

В отличие от COS, сведения об анализе сероуглерода (CS₂) в пробах снега, фирна и льда полярных регионов в литературе полностью отсутствуют. Одним из важных источников атмосферного CS₂ является океан, и его эмиссия из этого источника составляет около 34 % общей эмиссии CS₂ (0,57 Тг/год). Так как для CS₂ установлены суточные вариации (высокие концентрации днем и их снижение ночью), и скорость его эмиссии из океана коррелирует с интенсивностью солнечного света, то наиболее вероятным путем его образования является фотолиз растворенного органического вещества в поверхностном слое океана (Xie, 1998). Лабораторные исследования подтверждают, что такие компоненты биогенного вещества в поверхностном слое морской воды, как цистеин и цистин могут служить предшественниками CS₂, а радикалы OH являются важными интермедиатами этого процесса. Эти превращения можно описать следующей схемой:



Таким образом, образование CS₂, как COS и пропилена в океане происходит по аналогичному пути фотолиза растворенного органического вещества биогенного происхождения в поверхностном слое воды. По аналогии с найденным в (Swanson et al., 2002) образованием пропилена при фотолизе органического вещества биогенного происхождения на поверхности снега, можно предположить такой же источник и для синтеза CS₂ и COS на поверхности ледника Западной прибрежной Антарктиды.

Если зависимость концентрации пропилена (в трлн⁻¹) в пробах льда от возраста слоев льда по форме аналогична полученной для CO₂ (Богилло, 2004), т. е. описывается уравнением параболы:

$$[\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2] = 32140 \pm 18160 - (29 \pm 17) \times [\text{Возраст}] + (0,006 \pm 0,003) \times [\text{Возраст}]^2; (r=0,495),$$

то для CS₂ обнаруживается отчетливое снижение его концентрации (в трлн⁻¹) с возрастом слоев льда:

$$[\text{CS}_2] = 13074 \pm 2106 - (2,3 \pm 0,8) \times [\text{Возраст}]; (r=0,774),$$

а для COS, напротив, наблюдается тенденция роста его концентрации (в трлн⁻¹) с возрастом слоев льда:

$$[\text{COS}] = 24393 \pm 16739 + (8,4 \pm 6,1) \times [\text{Возраст}]; (r=0,490).$$

Совершенно различный характер зависимостей концентраций от возраста слоев льда в леднике, полученных для пропилена, карбонилсульфида и сероуглерода можно объяснить следующим образом. Если зависимость для пропилена связана с числом и интенсивностью циклов плавление – замерзание снега, т. е. с климатической историей в данном регионе

(Богилло, 2004), то снижение концентрации CS_2 и повышение уровня COS с возрастом слоев льда может быть связано, помимо этого фактора, и с вкладом постепенного окисления CS_2 радикалами OH, RO, ROO и озоном в порах снега с образованием COS в процессе перехода снег – лед в результирующий временной тренд этих соединений. Очевидно, что сочетание процессов гибели CS_2 и образования из него более стабильного COS с климатической историей региона может приводить к наблюдаемым антибатным зависимостям концентраций этих соединений во льду от его возраста. Более высокий угловой коэффициент этой зависимости для COS, по сравнению с найденным для CS_2 , может быть связан с дополнительными, помимо CS_2 , источниками образования COS в снегу. Такими источниками могут быть термические и фотохимические реакции ДМС, метионина, цистеина и глутатиона, в которых предполагается образование COS при взаимодействии серосодержащих интермедиатов с радикалами OH (Flock, Andreae, 1996).

Помимо рассмотренных серосодержащих примесей, в верхнем слое молодого льда идентифицированы и такие органические производные серы, как тиофен, 2- и 3-метил-, хлор-, 2-этил-, 2,5- и 3,4-диметил-, 2-пропил- и 2-этил-5-метил-тиофены. Конечным продуктом их окисления радикалом OH в тропосфере является двуокись серы, служащая ядрами конденсации облаков над океанами, определяющих радиационный баланс и температуру пограничного слоя атмосферы. Таким образом, образование указанных серосодержащих соединений при биохимических реакциях ледовых водорослей, прибрежных макроводорослей и при фотолизе органического вещества, получающегося из этих водорослей, в конечном итоге ведет к изменению климата в этом регионе планеты.

Для оценки скоростей образования указанных летучих примесей в снегу и фирне ледника прибрежной Антарктиды в результате биохимических реакций ледовых микроводорослей, либо абиотических реакций растворенного органического вещества, образующегося из этих водорослей необходимо знать соотношение массы микроводорослей и получающегося из них вещества. Как следует из результатов, полученных в (Smith et al., 1997), на 60 мгС л^{-1} частиц органического углерода, образующегося при весеннем цветении ледовых микроводорослей в Канадской Арктике, дополнительно получается от 27 до 35 мгС л^{-1} растворенного органического вещества. Таким образом, ледовые микроводоросли являются значительным источником растворимого органического вещества, которое затем может подвергаться фотолизу с образованием алкенов и серосодержащих соединений с их последующим проникновением в более глубокие поры снега и фирна по механизму диффузии, либо вместе с инфильтрационной водой.

Литература

Богилло В. И., Гожик П. Ф. Современное состояние и перспективы гляциохимических исследований в Антарктике // Бюл. Укр. антарк. центр. - 2000. - Вип. 3. - С. 13-40.

Богилло В. И., Борхерс Р., Базилевская М. С. Анализ летучих атмосферных примесей в составе ледника о. Галиндез, Академик Вернадский// Укр. антарк. журн. - 2004. - №2. - С.82-89.

Говоруха Л. С. Краткая географическая и гляциологическая характеристика архипелага Аргентинские острова // Бюл. Укр. антарк. центр. - 1997. - Вип. 1. - С. 17-19.

Berresheim H. Biogenic sulfur emission from Antarctic waters // J. Geophys. Res. - 1987. - V. 92. - P. 13245-13362.

Berresheim H., Huey J. W., Thom R. P., Eisele F. L., Tanner D. J., Jefferson A. Measurements of dimethyl sulfide, dimethyl sulfoxide, dimethyl sulfone, and aerosol ions at Palmer station, Antarctica // J. Geophys. Res. - 1998. - V. 103. - No. D1. - P. 1629-1637.

DeFelice P. Chemical composition of fresh snowfalls at Palmer station, Antarctica // Atmos. Environ. - 1999. - V. 33. - P. 155-161.

Flock O., Andreae M. O. Photochemical and non-photochemical formation and destruction of carbonyl sulfide and methyl mercaptan in ocean waters // Marine Chem. - 1996. - V. 54. - P. 11-26.

Kesselmeier J., Staudt M. Biogenic volatile organic compounds (VOC): An overview on emission, physiology and ecology // J. Atmos. Chem. - 1999. - V. 33. - P. 23-88.

McKay W. A., Turner M. F., Jones B. M. R., Halliwell C. M. Emission of hydrocarbons from marine phytoplankton – some results from controlled laboratory experiments // Atmos. Environ. - 1996. - V. 30. - P. 2583-2593.

Qian J., Mopper K., Kieber D. J. Photochemical production of the hydroxyl radical in Antarctic waters // Deep-Sea Res. I. - 2001. - V. 48. - P. 741-759.

Ratte M., Bujok O., Spitz A., Rudolph J. Photochemical alkene formation in seawater from dissolved organic carbon: Results from laboratory experiments // J. Geophys. Res. - 1998. - V. 103. - P. 5707-5717.

Saltzman E. S. Ocean/atmosphere cycling of dimethylsulfide. In: "Ice-core studies of global biogeochemical cycles". NATO ASI Series. Ed.: R. J. Delmas. - Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1995. - V. 130. - P. 65-89.

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.

Smith R. E. H., Gosselin M., Kudoh S., Robineau B., Taguchi S. DOC and its relationship to algae in bottom ice communities // J. Marine Sys. - 1997. - V. II. - P. 71-80.

Sturges W.T., Sullivan C.W., Schnell R.C., Heidt L.E., Pollock W.H. Bromoalkane production by Antarctic ice algae // Tellus. - 1993. - V. 45B. - P. 120-126.

Sturges W. T., Penkett S. A., Barnola J.-M., Chappellaz J., Atlas E., Stroud V. A long-term record of carbonyl sulfide (COS) in two Hemispheres from firn air measurements // Geophys. Res. Lett. - 2001. - V. 28. - P. 4095-4098.

Swanson A. L., Blake N. J., Dibb J. E., Albert M. R., Blake D. R., Rowland F. S. Photochemically induced production of CH₃Br, CH₃I, C₂H₅I, ethene, and propene within surface snow at Summit, Greenland // Atmos. Environ. - 2002. - V. 36. - P. 2671-2682.

van Rijssel M., Gieskes W. W. C. Temperature, light, and the dimethylsulfoniopropionate (DMSP) content of *Emiliania huxleyi* (Prymnesiophyceae) // J. Sea Res. - 2002. - V. 48. - P. 17-27.

Watts S. F. The mass budgets of carbonyl sulfide, dimethyl sulfide, carbon disulfide and hydrogen sulfide // Atmos. Environ. - 2000. - V. 34. - P. 761-779.

Xie H., Moore R. M., Miller W. L. Photochemical production of carbon disulphide in seawater // J. Geophys. Res. - 1998. - V.103. - P. 5635-5644.