

УДК 504.3.+ 504.47.: 551.510.411.3

## ИСТОЧНИКИ Cl-, Br- и I-СОДЕРЖАЩИХ АТМОСФЕРНЫХ ПРИМЕСЕЙ В СОСТАВЕ ЛЕДНИКА О. ГАЛИНДЕЗ, АКАДЕМИК ВЕРНАДСКИЙ

В. И. Богилло<sup>1</sup>, Р. Борхерс<sup>2</sup>, М. С. Базилевская<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Max Planck Institute for Aeronomy, Postfach 20, D-37189 Katlenburg-Lindau, Germany

**Реферат.** В работе рассмотрены возможные источники летучих Cl, Br- и I-содержащих галогенуглеводородов и предложены механизмы их образования из этих источников, обнаруженных в больших концентрациях в слоях молодого и древнего льда деградирующего ледника о. Галиндез, архипелаг Аргентинские острова, Западная прибрежная Антарктида. Их атмосферные соотношения смеси в этих образцах сравнимы с результатами анализа воздуха в глубоких ядрах фирна из Центральной Антарктиды, Центральной Гренландии и Канадской Арктики и с содержанием этих галогенуглеводородов в атмосфере над Южным океаном. Показано, что  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  и  $\text{CHBr}_3$  могут образовываться из ледяных микроводорослей на поверхности снега ледника и из прибрежных макроводорослей, занесенных ветром на эту поверхность по механизмам галоформной реакции и/или галогенсульфонового перегруппирования. Для найденных с высокой концентрацией в образцах льда моногалогенуглеводородов ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{Br}$ ,  $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{CH}_2=\text{CHI}$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ ) возможны аналогичные источники. Кроме того, они могут образовываться в результате таких абиотических реакций, как фотолиз органического вещества, которое образовалось при гибели водорослей на поверхности снега, в присутствии ионов галогена по механизму реакции Норриша I-типа (фотодиссоциация  $\alpha$ -карбонила) окислительно-восстановительной реакции этого вещества с ионами  $\text{Fe}^{3+}$  и ионами галогена в более глубоких слоях снега и фирна ледника. Приведены возможные концентрации указанных ионов и соединений в антарктическом снегу и проведено сравнение скоростей этих абиотических процессов.

**Джерела Cl-, Br- и I-містких атмосферних домішок у складі льодовика о. Галіндез, Академік Вернадський.** В.І. Богілло, Р. Борхерс, М.С.Базилевська

**Реферат.** В даній роботі розглянуті можливі джерела та запропоновані механізми утворення летких Cl, Br- та I-містких галогенуглеводнів з цих джерел, знайдених у високих концентраціях у шарах молодого та давнього льоду деградуючого льодовика о. Галіндез, архіпелаг Аргентинські острови, Західна прибережна Антарктида. Їх атмосферні співвідношення суміші в цих зразках льоду близькі до результатів аналізу повітря в глибоких ядрах фірну з Центральної Антарктиди, Центральної Гренландії та Канадської Арктики і до вмісту цих галогенуглеводнів в атмосфері над Південним океаном. Показано, що  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  та  $\text{CHBr}_3$  можуть утворюватися з льодових микроводоростей на поверхні снігу льодовика і з прибережних макроводоростей, занесених вітром на цю поверхню за механізмами галоформної реакції та/чи галогенсульфонового перегрупування. Для знайдених у високих концентраціях у зразках льоду моногалогенуглеводнів ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{Br}$ ,  $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{CH}_2=\text{CHI}$  та  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ ) можливі аналогічні джерела. Крім того, вони можуть утворюватися в результаті таких абиотичних реакцій, як фотоліз органічної речовини, яка створилася при загибелі водоростей на поверхні снігу, в присутності іонів галогену за механізмом реакції Норріша I-го типу (фотодисоціація  $\alpha$ -карбонілу) та окисно-відновної реакції цієї речовини з іонами  $\text{Fe}^{3+}$  та іонами галогену в більш глибоких шарах снігу та фірну льодовика. Наведені можливі концентрації вказаних іонів та сполук в антарктичному снігу та проведено порівняння швидкостей цих абиотичних процесів.

**Origin of Atmospheric Cl-, Br- and I-Containing Impurities in the glacier of Galindez Island, Vernadsky** by V. Bogillo, R. Borhers, M. Bazylevska

**Abstract.** The volatile halocarbons play a key role in depletion of stratospheric ozone layer, in change of oxidative potential of troposphere and in atmospheric radiation balance. However, the relative contributions of their fluxes from anthropogenic and such natural sources, as lithosphere, soils, terrestrial plants, oceanic biota, biomass burning, abiotic photo- and redox-reactions of natural organic matter in presence of halide ions are not known enough. The possible sources have been discussed for volatile Cl, Br- and I-containing halocarbons identified in high concentrations in young and aged layers of retreated glacier on Galindez Island, Argentinean Islands Archipelago, Western coastal Antarctica and the formation mechanisms have been proposed here. Their atmospheric mixing ratio in the ice samples has been compared with the results for air analysis in deep cores of firm from Central Antarctica, Central Greenland and Canadian Arctic, and with their content in air over Southern Ocean and in the water. It was shown that  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  and  $\text{CHBr}_3$  can be formed from ice microalgae deposited on the snow surface and from coastal macroalgae wind-blown on the surface through the mechanism of haloform reaction and/or sulfo- haloform rearrangement. Similar sources are possible for mono-halocarbons ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{Br}$ ,  $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{CH}_2=\text{CHI}$  and  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ ), which found in high concentrations in the ice samples. The alkylation of the halide ions by sulphur-containing

bioorganic compounds or reaction of chloroperoxidase with organic compounds containing CH group activated by carbonyl group in presence of hydrogen peroxide and halide ions can be main mechanisms for biogenic formation of the halocarbons. Furthermore, they may be formed in consequence of such abiotic reactions as photolysis of organic matter generated from the deceased algae on the snow surface in presence of halide ions in accordance with mechanism of Norrish II type reaction (photodissociation of  $\alpha$ -carbonyls) and/or oxidation-reduction reaction of the matter with  $Fe^{3+}$  ions and halide ions in more deep layers of snow and firn of the glacier. The possible concentrations of the ions and the compounds in Antarctic snow were obtained and the rates of these processes were compared. It was found that photolysis of the organic matter is more effective in comparison with the redox-reaction of the matter. The temporal variations of  $CH_3Cl$ ,  $C_2H_5Cl$ ,  $CH_3Br$ ,  $CH_3I$  and  $C_2H_5I$  along the glacier profile were analyzed and compared with those obtained for  $CO_2$  and  $COS$ . It was found that hydrolysis processes of  $CH_3Br$  and  $CH_3I$  in quasi-liquid water films on the snow and firn surface as well as in the infiltrated water have a great impact on the temporal variations for these compounds whereas the effect of nucleophilic substitution reactions of  $Cl^-$  ion in these species can be neglected.

**Key words:** Antarctic glacier, atmospheric volatile halocarbons, past Antarctic atmosphere, ozone hole

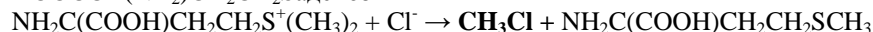
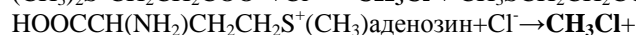
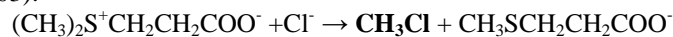
## Введение

Легколетучие галогенуглеводороды играют ключевую роль в разрушении озонового слоя стратосферы, в изменении окислительного потенциала тропосферы и существенно влияют на радиационный баланс атмосферы. Однако, соотношение их потоков из антропогенных и таких природных источников, как литосфера, почва, наземная растительность, биота океанов, сгорание биомассы, абиотические фото- и редокс-реакции природного органического вещества в присутствии ионов галогенов остается малоизученным (Гожик и др., 2003). Как показано в (Богилло и др., 2004; 2005), лед Антарктиды является ценным хранилищем информации о составе и изменении древней атмосферы нашей планеты. В продолжение указанных публикаций, в настоящей работе рассмотрены возможные источники и предложены механизмы образования Cl, Br и I-содержащих примесей, идентифицированных в составе молодых и древних слоев (от 12 до 4000 лет) деградирующего ледника о.Галиндез, Академик Вернадский, архипелаг Аргентинские острова, Западная прибрежная Антарктида.

## Результаты и их обсуждение

**$CH_3Cl$ ,  $C_2H_5Cl$  и  $CH_2=CHCl$ .** Из этих соединений только  $CH_3Cl$  был ранее проанализирован в воздухе кернов фирна из Антарктиды и Гренландии (Butler et al., 1999). Показано, что его атмосферная концентрация в начале XX-го века составляла 455 трлн<sup>-1</sup> и затем медленно возрастала на 40 трлн<sup>-1</sup> в течение последнего столетия, что может быть обусловлено увеличением его эмиссии из антропогенных источников. Снижение его концентрации на 15 – 20 трлн<sup>-1</sup> в верхних 10 – 12 м керна фирна объяснено сезонными вариациями  $CH_3Cl$  в атмосфере Южного полушария с минимальным его уровнем, наблюдаемым летом. Сведения об анализе  $C_2H_5Cl$  и  $CH_2=CHCl$  в пробах снега, фирна и льда в литературе отсутствуют. Основными источниками этих соединений в атмосфере прибрежной Антарктиды является их синтез океанскими макроводорослями и, возможно, ледовыми микроводорослями. Хотя данных по образованию винилхлорида в литературе нет, упоминается о значительной эмиссии близкого по структуре к нему трихлорэтилена из макроводорослей тропических и субтропических регионов (Baker et al., 2001).

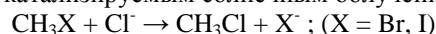
Механизм образования  $CH_3Cl$ , как полагают, состоит в метилировании ионов хлора такими сероорганическими соединениями биогенного происхождения, как ДМСП, S-аденозил-L-метионин, либо метионин метилсульфония (Hu, Moore, 1996; Urhahn, Ballschmiter, 1998; Ballschmiter, 2003):



Предполагается, однако (Hu, Moore, 1996), что первая реакция, вследствие кинетических и термодинамических ограничений, не может быть существенным источником  $CH_3Cl$  в океане.

Так как концентрация ионов Cl<sup>-</sup> в свежевывавшем снегу прибрежной Западной Антарктиды достигает 4,5 мкг мл<sup>-1</sup> (DeFelice, 1999), то многие ионные и радикальные реакции этого иона с органическим веществом биогенного происхождения в океане и на поверхности снега ледника могут приводить к образованию наблюдаемых в пробах льда хлоруглеводородов.

Образование CH<sub>3</sub>Cl возможно в результате замещения атома галогена в CH<sub>3</sub>Br или/и CH<sub>3</sub>I ионом Cl<sup>-</sup>, катализируемым солнечным облучением (Class, Ballschmiter, 1987):



Однако, как следует из данных (Богилло и др., 2004), концентрации CH<sub>3</sub>Cl и CH<sub>2</sub>=CHCl в пробах льда более чем на порядок превышают уровень CH<sub>3</sub>Br и CH<sub>3</sub>I в этих пробах, что служит аргументом против предложенной выше схемы. Кроме того, оценка изменения концентрации CH<sub>3</sub>Br и CH<sub>3</sub>I в их реакции с Cl<sup>-</sup> при 0 °С с использованием активационных параметров этих реакций из (Elliott, Rowland, 1993) и концентрации Cl<sup>-</sup> в снегу (DeFelice, 1999) показывает, что за последние 4000 лет из-за гибели CH<sub>3</sub>Br и CH<sub>3</sub>I в реакции с Cl<sup>-</sup>, их концентрация изменилась бы не более чем на 0,1% и 0,003%, соответственно.

В отличие от CH<sub>3</sub>Cl, образование C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl и CH<sub>2</sub>=CHCl нельзя объяснить приведенными выше схемами процессов алкилирования иона Cl<sup>-</sup> сульфониевыми катионами, т. к. упоминаний в литературе природных сульфониевых соединений, содержащих соответствующие заместители (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>- и CH<sub>2</sub>=CH-) у атома серы не обнаружено. С другой стороны, как следует из рис. 1а, б., возрастание концентрации CH<sub>3</sub>Cl в пробах льда приводит к соответствующему увеличению концентраций C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl и CH<sub>2</sub>=CHCl, что может указывать на общий источник образования этих соединений.

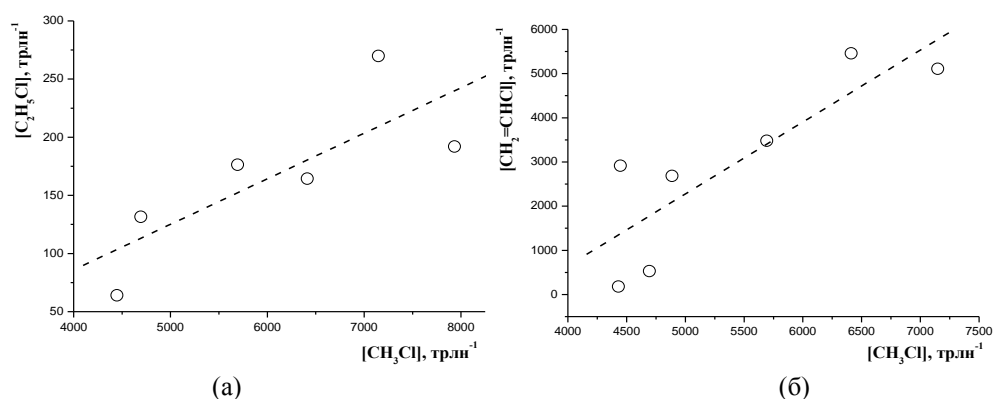
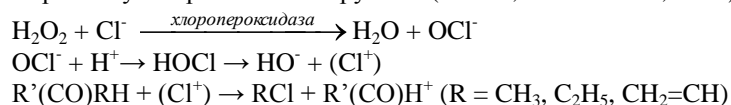


Рис. 1. Зависимости концентраций C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl (а) и CH<sub>2</sub>=CHCl (б) от концентрации CH<sub>3</sub>Cl в пробах льда различного возраста.

Общим источником биогенного образования этих C<sub>1</sub>/C<sub>2</sub>-хлоруглеводородов может быть реакция хлоропероксидазы, распространенной в океанских макроводорослях и в фитопланктоне, в присутствии H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и ионов Cl<sup>-</sup> с органическими соединениями, содержащими группу С-Н, активированную карбонильной группой (Walter, Ballschmiter, 1992):



Концентрация H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в поверхностном слое снега Восточной Антарктиды варьируется от 300 до 1200 млрд<sup>-1</sup>, тогда как во льду она изменяется от 2,1 млрд<sup>-1</sup> (1000 лет назад) до 1,0 млрд<sup>-1</sup> (2400 лет назад) (van Ommen, Morgan, 1996). Поэтому приведенная выше реакция может быть наиболее вероятным общим ионным путем образования CH<sub>3</sub>Cl, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl и CH<sub>2</sub>=CHCl в поверхностном слое прибрежного ледника.

Как следует из приведенного выше материала, для большинства летучих примесей, обнаруженных в пробах льда можно предположить общий источник их образования путем фотохимического разложения растворенного органического вещества биогенного

происхождения на поверхности снега и последующих свободно-радикальных превращений интермедиатов. Поэтому необходимо рассмотреть возможность такого источника и для синтеза хлоруглеводородов.

Предполагается, что источником атомов Cl в пограничном морском слое служит взаимодействие окислов азота  $\text{NO}_x$  с солью NaCl, присутствующей в виде аэрозолей в этом слое (Platt, Honninger, 2003):  $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{NaCl} \rightarrow \text{NaNO}_3 + \text{ClNO}_2$ ,  $\text{ClNO}_2 + \text{NaCl} \rightarrow \text{NaNO}_2 + \text{Cl}_2$ , и последующий фотолиз образующихся газообразных продуктов:  $\text{ClNO}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{Cl} + \text{NO}_2$  и  $\text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} 2\text{Cl}$ , либо реакция радикала  $\text{NO}_3$  с этой солью:  $\text{NO}_3 + \text{NaCl} \rightarrow \text{NaNO}_3 + \text{Cl}$ .

Как показывают оценки, полученные в результате численного моделирования (Watts, 2000), основной вклад в образование атомов Cl в этом слое в присутствии морских солей вносят такие жидкофазные процессы, как:  $\text{ClOH} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_4^- + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl} + \text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{NO}_3 + \text{Cl}^- \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{Cl}$ , а также следующие газофазные реакции:  $\text{HCl} + \text{OH} \rightarrow \text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HOCl} \xrightarrow{h\nu} \text{Cl} + \text{OH}$  и  $\text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} 2\text{Cl}$ ,  $\text{BrCl} \xrightarrow{h\nu} \text{Cl} + \text{Br}$ .

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  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  и  $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ . Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о природном происхождении  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  и  $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ , причем концентрация последнего в пробах древнего льда близка по порядку величины к уровню  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , являющемуся основным озоноразрушающим хлоруглеводородом природного происхождения в стратосфере (до 30%). Анализ зависимости концентрации  $\text{CH}_3\text{Cl}$  в пробах льда от возраста приводит к среднему значению его атмосферного отношения смешения  $5528 \pm 1029$  трлн<sup>-1</sup> для 8 проб различного возраста и к почти нулевому коэффициенту зависимости концентрации от возраста ( $0,1 \pm 0,4$ ). Это согласуется с выводами (Butler et al., 1999) о слабом временном изменении концентрации  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , образующегося в основном из природных источников. Доводом в пользу нашего предположения о преимущественном образовании  $\text{CH}_3\text{Cl}$  в результате радикальных реакций, инициируемых фотолизом органического вещества биогенного происхождения в поверхностном слое снега, может быть наблюдаемая для 11 проб льда хорошая линейная зависимость его концентрации в пробах льда от концентрации карбонилсульфида, образующегося по указанному механизму, в этих пробах:  $[\text{CH}_3\text{Cl}] = 1846 \pm 859 + (0,080 \pm 0,006) \times [\text{COS}]$ ; ( $r=0,973$ ).

**$\text{CH}_3\text{Br}$ ,  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  и  $\text{CHBr}_3$ .** Атмосферная история  $\text{CH}_3\text{Br}$  впервые недавно изучена на основании анализа воздуха в кернах фирна из Антарктиды (Южный полюс и Siple Dome) и из Гренландии (Tunu) в (Butler et al., 1999). Установлено, что концентрация  $\text{CH}_3\text{Br}$  в верхней части кернов фирна из Антарктиды близка к  $7,5$  трлн<sup>-1</sup>, что на 20 – 25 % выше, чем в нижней части этих кернов. Это указывает на значительный его природный источник в начале XX-го века и возрастание уровня этого газа в течение века. Однако, в отличие от  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , для  $\text{CH}_3\text{Br}$  наблюдаемую разность в 5-10 % между образцами в поверхностном слое и ниже 10 м керна нельзя объяснить сезонной вариацией его концентрации в Южном полушарии, поскольку для  $\text{CH}_3\text{Br}$  она отсутствует (Wingenter et al., 1998). Скорость роста его концентрации в атмосфере, судя по этим данным, возросла от  $0,01$  трлн<sup>-1</sup> год<sup>-1</sup> в начале 1900 г. до  $0,05 - 0,06$  трлн<sup>-1</sup> год<sup>-1</sup> между 1970 и 1980 гг., что связано с его использованием в качестве фумиганта в сельском хозяйстве с начала 1960-х гг.

В отличие от кернов фирна в Антарктиде, в случае керна фирна из Гренландии наблюдается непрерывное возрастание концентрации  $\text{CH}_3\text{Br}$  от  $12$  трлн<sup>-1</sup> вблизи поверхности до  $48$  трлн<sup>-1</sup> на глубине 67 м (граница перехода фирн - лед). Отмечено, что концентрации таких газов биогенного происхождения, как  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  и  $\text{CH}_3\text{I}$  также возрастают при увеличении глубины керна, хотя и в меньшей степени. Полученные данные для концентраций  $\text{CH}_3\text{Br}$  в кернах фирна из Гренландии объяснены его синтезом *in situ* в органическом материале биогенного происхождения, который медленно образуется в фирне при разложении ферментов и растительных клеток. Факторами, способствующими этому процессу, является близость Tunu

к морю, в отличие от Центральной Антарктиды, и влияние Арктической дымки, при которой наблюдается значительное обогащение тропосферы бромом.

При измерении уровня  $\text{CH}_3\text{Br}$  в воздухе кернов фирна из Dronning Maud Land и Dome C (Антарктида) и о. Девон (Канадская Арктика) (Sturges et al., 2001) также отмечено практически экспоненциальное возрастание концентрации  $\text{CH}_3\text{Br}$  в воздухе кернов фирна из Арктики с их глубиной (от 10-12 трлн<sup>-1</sup> вблизи поверхности до 270-310 трлн<sup>-1</sup> на глубине 60 м). Коэффициент его обогащения вблизи границы перехода фирн-лед достигал 25.

Аналогичное поведение с глубиной керна наблюдалось в этом месте отбора проб и для  $\text{CH}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{CHBrCl}_2$ ,  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CHBr}_3$  и  $\text{CH}_3\text{I}$ . Возрастание уровня  $\text{CH}_3\text{Br}$  от атмосферного в поверхностном слое фирна до 103 трлн<sup>-1</sup> на глубине 43 м у границы перехода фирн-лед найдено также в воздухе керна фирна из Альп (Col du Dome, Mont Blanc, Франция) (Sturges, McIntyre, Penkett et al, 2001). Установлено, что содержание  $\text{CH}_3\text{Br}$  в кернах фирна из Арктики сильно коррелирует с уровнем упомянутых выше галогеналканов, а также с концентрациями  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{ONO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{H}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$ . Предполагается, что наблюдаемые соединения в глубоких слоях фирна могут быть продуктами абиотического разложения в этих слоях органического вещества, перенесенного на поверхность гренландского снега из континентальных биогенных источников.

В отличие от кернов фирна из Арктики, концентрация  $\text{CH}_3\text{Br}$  в воздухе кернов фирна из Центральной Антарктиды слабо снижается от 8 трлн<sup>-1</sup> в поверхностном слое до 6 – 7 трлн<sup>-1</sup> в наиболее глубокой их части. Эти данные близки к полученным ранее в (Butler et al., 1999) результатам для  $\text{CH}_3\text{Br}$  в фирне Южного полюса и Siple Dome. Разница в результатах анализа  $\text{CH}_3\text{Br}$  в воздухе кернов фирна из Арктики и Антарктиды объяснена близостью о. Девон к континентальным источникам биомассы (Sturges et al., 2001).

Как следует из данных, полученных в (Богилло и др., 2004), концентрация  $\text{CH}_3\text{Br}$  в пробах льда из ледника прибрежной Западной Антарктиды, как и в воздухе кернов фирна из Арктики (Butler et al., 1999; Sturges et al., 2001), значительно превышает его концентрацию в современной атмосфере. Коэффициент его обогащения в этих пробах изменяется от 10 до 45. Хотя для этих проб наблюдается тенденция возрастания концентрации  $\text{CH}_3\text{Br}$  с увеличением возраста воздуха во льду ( $[\text{CH}_3\text{Br}] = 112 \pm 37 + (0,015 \pm 0,012) \times [\text{Возраст}]$ ; ( $r=0,428$ ), т. е. с глубиной отбора проб, но, как следует из полученного соотношения, уже в поверхностном слое ледника происходит его значительное обогащение. Необходимо отметить, что в отличие от этого линейного соотношения, для  $\text{CH}_3\text{Br}$  в воздухе кернов фирна из Арктики характерно экспоненциальное возрастание его концентрации с увеличением глубины отбора проб (Sturges et al., 2001).

Из сравнения изменения концентрации  $\text{CH}_3\text{Br}$  и других летучих примесей в пробах льда найдены следующие положительные тенденции:  $[\text{CH}_3\text{Br}] = 121 \pm 33 + (0,005 \pm 0,003) \times [\text{CH}_3\text{Cl}]$ ; ( $r=0,617$ ),  $[\text{CH}_3\text{Br}] = 105 \pm 28 + (0,09 \pm 0,06) \times [\text{CH}_3\text{I}]$ ; ( $r=0,493$ ) и  $[\text{CH}_3\text{Br}] = 122 \pm 25 + (0,0006 \pm 0,0002) \times [\text{COS}]$ ; ( $r=0,745$ ). Полученные зависимости могут свидетельствовать об общем источнике образования этих соединений в пробах льда. Аналогичные зависимости между концентрациями  $\text{CH}_3\text{Br}$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$  и  $\text{CH}_3\text{I}$  установлены ранее и в пробах воздуха арктического фирна (Sturges et al., 2001), и они объяснены образованием этих соединений при абиотическом разложении органического вещества биогенного происхождения в глубоких слоях фирна. Можно предполагать аналогичный источник образования этих соединений и в снегу и фирне ледника прибрежной Антарктиды.

В отличие от приведенных выше положительных зависимостей между уровнями  $\text{CH}_3\text{Br}$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3\text{I}$  и COS в пробах льда, концентрация  $\text{CH}_3\text{Br}$  экспоненциально снижается с ростом концентрации  $\text{CO}_2$  в этих пробах. Такая зависимость представлена на рис. 2а. Как уже отмечалось ранее, обогащение  $\text{CO}_2$  в пробах льда отражает количество и интенсивность циклов плавление-замерзание в слоях снега, предшествующее образованию непроницаемой ледяной корки над этими слоями. Следствием интенсивных циклов плавления снега является высокое содержание воды в снегу. Из найденных нами летучих примесей в слоях древнего льда  $\text{CH}_3\text{Br}$  обладает наименьшей гидролитической устойчивостью, и он подвергается гидролизу в воде по схеме:  $\text{CH}_3\text{Br} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Br}^- + \text{H}^+$ . Температурная зависимость константы скорости

этого процесса ( $k_1$  - в сек<sup>-1</sup>; T - в К) описывается следующим уравнением (Elliott, Rowland, 1995):

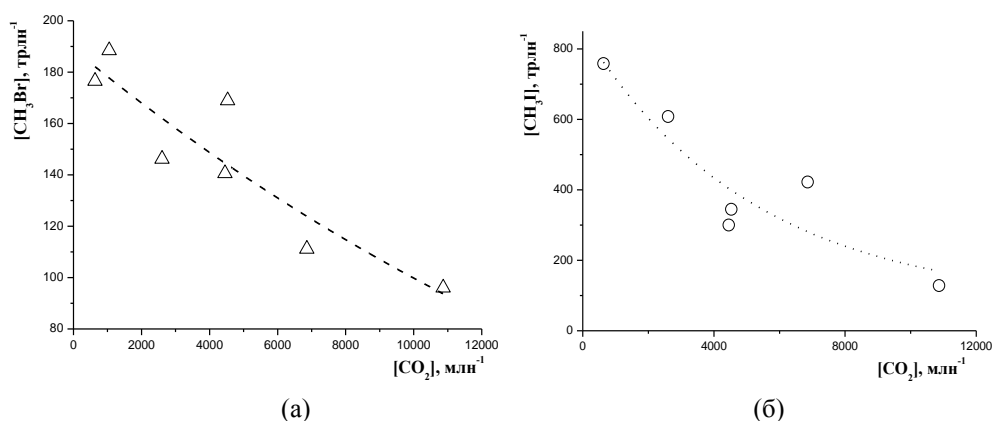
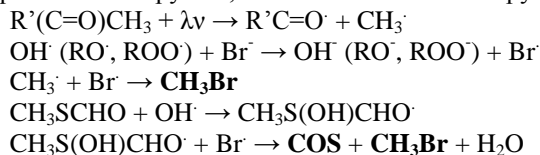


Рис. 2. Зависимость концентрации CH<sub>3</sub>Br (а) и CH<sub>3</sub>I (б) в пробах льда от концентрации CO<sub>2</sub>.

$k_1 = 3.6 \times 10^{11} \exp(-12300/T)$ . Расчет по этому уравнению приводит к значению времени полураспада CH<sub>3</sub>Br в воде ледника при 0°C, равному 2,3 года. Такой интенсивный гидролиз CH<sub>3</sub>Br в слоях ледника, богатых водой, и может объяснять полученную антибатную зависимость между концентрациями CH<sub>3</sub>Br и CO<sub>2</sub> в пробах льда.

Что касается более детального механизма образования CH<sub>3</sub>Br в поверхностном слое снега ледника, то, как следует из данных анализа CH<sub>3</sub>Br в поверхностном слое снега Центральной Гренландии, его концентрация, аналогично пропилену, возрастает вдвое на глубине 60 см по сравнению с уровнем на высоте 1 м над поверхностью снега. Авторы (Swanson et al., 2002) объясняют повышенную концентрацию CH<sub>3</sub>Br в гренландском снегу его образованием в результате фотолиза органического вещества биогенного происхождения, аналогично синтезу пропилена в этом снегу. Можно предположить следующий свободно-радикальный путь образования CH<sub>3</sub>Br, инициируемый солнечным облучением органического вещества, содержащего карбонильные группы, или/и метилтиольные группы:



Таким образом, роль солнечного облучения сводится к фотохимической диссоциации α-карбониллов (реакция Норриша I-го типа) и к фотохимическому образованию атомов Br и радикалов OH. Еще одним путем образования CH<sub>3</sub>Br в снегу и фирне из органического вещества биогенного происхождения, позволяющим объяснить установленное в (Butler et al., 1999; Sturges et al., 2001) накопление CH<sub>3</sub>Br в глубоких слоях фирна, т. е. его синтезом в отсутствие солнечного облучения, является окисление органического вещества ионами Fe<sup>3+</sup>, подобно реакции, протекающей в почве (Keppler et al., 2000; Laturmus et al., 2000). Как следует из (Edwards, Sedwick, 2001), концентрация входящего в состав аэрозолей иона Fe<sup>3+</sup>, осаждаемого из атмосферы на поверхность снега Восточной Антарктиды варьируется от 0,36 наномоль л<sup>-1</sup> на поверхности морского льда до 53 наномоль л<sup>-1</sup> на поверхности высокого Антарктического плато. В среднем 32% от этого количества представляет собой растворимую форму. Известно также, что концентрация железа в поверхностном слое прибрежных вод Антарктического полуострова достигает 133 наномоль л<sup>-1</sup>, тогда как в более глубоких слоях воды она составляет около 18 наномоль л<sup>-1</sup> (Grotti et al., 2001). При волнении моря железо вместе с органическим веществом этого слоя переносится ветром в виде мельчайших аэрозолей на поверхность снега Антарктиды, где и происходит образование галогеналканов, найденных в

пробах льда. Механизм получения метилбромиды при взаимодействии органического вещества с ионами  $Fe^{3+}$  состоит в одноэлектронном окислении ионами железа метоксифенильной группы, содержащейся в этом веществе и в последующей атаке иона брома на образующийся катион-радикал:  $PhOCH_3 + Fe^{3+} \rightarrow PhOCH_3^+ + Fe^{2+}$ ;  $PhOCH_3^+ + Br^- \rightarrow CH_3Br + Ph=O$ .

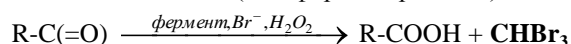
По аналогичному пути происходит и образование других галогенуглеводородов, для которых в (Butler et al., 1999; Sturges et al., 2001) найдено обогащение в глубоких слоях фирна. Очевидно, что скорость реакций их образования определяется температурой, концентрацией ионов галогенов, железа, органического вещества, pH среды и зависит от природы иона галогена. Найдено, что скорость образования ГУ в этой реакции снижается в ряду:  $I^- > Br^- > Cl^-$  (Kerpler et al., 2000). Так как для взаимодействия структурно-однотипных реагентов энергия активации снижается при увеличении скорости превращения, то образование ГУ по указанному механизму позволяет объяснить наблюдаемое в (Sturges et al., 2001) обогащение  $CH_3Cl$ ,  $CH_3Br$ ,  $CH_3I$  и другими галогенуглеводородами воздуха в глубоких слоях более теплого фирна ( $T_{cp} = -23^\circ C$ ) о. Девон в Арктике, тогда как в воздухе глубоких слоев фирна из более холодного района Dome C Антарктиды ( $T_{cp} = -53^\circ C$ ) найдено обогащение только для  $CH_3I$ .

Приведенный выше механизм объясняет образование галогенметанов в глубоких слоях кернов фирна в Арктике и Антарктике (Butler et al., 1999; Sturges et al., 2001), однако с его помощью нельзя объяснить образование этилена и пропилена наряду с галогеналканами в верхних слоях снежного покрова Центральной Гренландии (Swanson et al., 2002) и наблюдаемое нами значительное обогащение проб молодого и древнего льда прибрежной Антарктики одновременно пропиленом, серосодержащими летучими соединениями и галогеналканами (Богилло и др., 2004; 2005). Поэтому, можно полагать, что источником этих соединений является главным образом фотолиз органического вещества биогенного происхождения в верхнем слое снежного покрова ледника, хотя вклад рассмотренной выше редокс-реакции с участием железа и органического вещества нужно учитывать при интерпретации наблюдаемых высоких концентраций ГУ в пробах льда. Сравнение скоростей образования  $CH_3I$  при фотолизе органического вещества в снеговой камере ( $0,1$  пикомоль  $ч^{-1}$ ) (Swanson et al., 2002) со скоростью его образования при окислении органического вещества  $Fe^{3+}$  (Kerpler et al., 2003) ( $6 - 600$  пикомоль  $г^{-1} ч^{-1}$ , или с учетом содержания органического вещества в гренландском снегу,  $6 \times 10^{-6} - 6 \times 10^{-4}$  пикомоль  $ч^{-1}$ ), показывает, что фотохимический путь образования галогеналканов намного более эффективен по сравнению с редокс-реакцией.

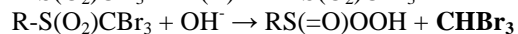
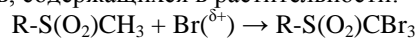
Как следует из данных в (Богилло и др., 2004), для других бромалканов, таких, как  $CH_2Br_2$  и  $CHBr_3$  в пробе льда (возраст льда больше 70 лет) также наблюдается значительное их обогащение по сравнению с содержанием в стандарте воздуха (в 24 и в 357 раз, соответственно). Еще большее обогащение этих газов следует из сравнения их содержания в этой пробе ( $38$  трлн $^{-1}$   $CH_2Br_2$  и  $1464$  трлн $^{-1}$   $CHBr_3$ ) с их средним среднегодовым содержанием в воздухе над Центральной Антарктидой ( $0,9$  трлн $^{-1}$   $CH_2Br_2$  и  $1,35$  трлн $^{-1}$   $CHBr_3$ ) (Sturges et al., 2001) и составляет 42 и 1084 для этих соединений.

Маловероятно, чтобы рассмотренные выше фотолиз органического вещества и его редокс-реакция с ионами  $Fe^{3+}$  являлись источниками высокой концентрации  $CH_2Br_2$  и  $CHBr_3$  в пробах льда, так как в результате этих процессов образуются только моногалогенированные бром- и йодалканы (Kerpler et al., 2000; Kerpler et al., 2003). Как отмечено в (Богилло и др., 2005), в этих пробах наблюдается значительное количество ледовых микроводорослей. Цветение этих водорослей на поверхности снега в период австралийского лета типично для островов Аргентинского архипелага. Результаты инкубационных экспериментов с ледовыми микроводорослями из Антарктики и Арктики показывают (Sturges et al., 1993; Cota, Sturges, 1997), что эти водоросли являются источниками  $CH_3Br$ ,  $CH_2Br_2$ ,  $CHBr_2Cl$ ,  $CHBrCl_2$  и  $CHBr_3$ , и скорость их эмиссии возрастает на свету. Соотношение концентраций  $CH_2Br_2$  к  $CHBr_3$  зависит от вида водорослей, но в большинстве случаев оно ниже 1. Скорость эмиссии  $CHBr_3$  из ледовых микроводорослей варьируется от  $0,03$  до  $5434$  нг  $г^{-1}$  (сухого веса)  $ч^{-1}$ . Хотя механизм образования полигалогеналканов микроводорослями еще плохо изучен, предполагается, что они получаются в результате образования электрофильных соединений галогенов, таких, как гипогалогеновые кислоты ( $XOH$ ,  $X = Cl, Br, I$ ) или галогенамины, катализируемого

ферментами галопероксидазы (Urhahn, Ballschmiter, 1998). Последующее галогенирование метильной группы, активированной соседней карбонильной группой, ведет к образованию тригалоген- либо дигалогенметанов (галоформная реакция):



Аналогичная реакция (галогенсульфовая перегруппировка) возможна с участием метилсульфонов, содержащихся в растительности:



Эффективность этих биохимических процессов возрастает при переходе от хлора к бромю и к йоду. Таким образом, приведенные выше биохимические процессы, протекающие с участием ледовых микроводорослей, служат, вероятно, основной причиной обнаруженных высоких концентраций  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  и  $\text{CHBr}_3$  в пробе льда. Причинами намного более высокого обогащения  $\text{CHBr}_3$  по сравнению с  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  в этой пробе могут быть, помимо типа микроводорослей, содержащихся в этой пробе, более высокая растворимость  $\text{CHBr}_3$  в воде (коэффициент распределения вода/воздух равен 188 для  $\text{CHBr}_3$  и 84 для  $\text{CH}_2\text{Br}_2$ ) и более сильная сорбция бромформа на поверхности снега (коэффициент распределения поверхность раздела фаз воздух/вода – воздух составляет  $4,0 \times 10^{-5}$  м для  $\text{CHBr}_3$  и  $7,5 \times 10^{-6}$  м для  $\text{CH}_2\text{Br}_2$ ).

**$\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$  и  $\text{CH}_2=\text{CHI}$ .** Все эти соединения йода имеют исключительно природное происхождение. Как следует из результатов анализа воздуха в кернах фирна Антарктиды и Арктики, концентрация  $\text{CH}_3\text{I}$  при увеличении глубины керна возрастает от 0,02 трлн<sup>-1</sup> у поверхности до 0,08 трлн<sup>-1</sup> на границе перехода фирн-лед в холодном районе Dome C (DC), тогда как в фирне из более теплого района Dronning Maud Land (DML) его концентрация изменяется от 0,63 трлн<sup>-1</sup> у поверхности до 1,5 трлн<sup>-1</sup> на границе этого перехода (Sturges et al., 2001). Найденное сильное различие концентраций  $\text{CH}_3\text{I}$  между этими двумя районами Антарктиды объяснено высокой сезонной амплитудой концентрации  $\text{CH}_3\text{I}$ , связанной с его малым временем жизни в атмосфере (период полураспада при его фотолизе равен 55 ч). В воздухе кернов фирна о. Девон содержание  $\text{CH}_3\text{I}$  экспоненциально возрастает от 0 – 1 трлн<sup>-1</sup> у поверхности до более чем 40 трлн<sup>-1</sup> на границе перехода фирн-лед. Обнаруженное возрастание концентрации  $\text{CH}_3\text{I}$  с глубиной керна фирна, характерное для Антарктиды и Арктики объяснено абиотическим синтезом этого соединения органическим веществом биогенного происхождения в глубоких слоях фирна. Данные по анализу других йодорганических соединений в пробах фирна и льда полярных районов отсутствуют.

Как следует из данных, приведенных в (Богилло и др., 2004), концентрация  $\text{CH}_3\text{I}$  в воздухе проб льда из ледника прибрежной Антарктиды 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>) и, еще более значительно – глобальную концентрацию  $\text{CH}_3\text{I}$  в атмосфере Земли (1,2 трлн<sup>-1</sup>) (Vogt, 1999). Эти значения оказались также намного выше максимального уровня  $\text{CH}_3\text{I}$  в воздухе над областями высокой биопродуктивности в прибрежных районах океанов (до 43 трлн<sup>-1</sup>) (Vogt, 1999) и его содержания в фирне с о. Девон (около 40 трлн<sup>-1</sup>) (Sturges et al., 2001).

Также нами установлено значительное содержание таких йодуглеводородов, как  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$  (от 35 до 1024 трлн<sup>-1</sup>) и  $\text{CH}_2=\text{CHI}$  (332 трлн<sup>-1</sup>). Известно только одно определение содержания  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$  в атмосфере над Восточно-Китайским и Южно-Китайским морями (0,1 трлн<sup>-1</sup>) (Vogt, 1999), а данные об идентификации и атмосферном содержании  $\text{CH}_2=\text{CHI}$  в литературе отсутствуют. Упомянется, что среднее содержание летучих органических соединений йода в атмосфере варьируется от 0,1 трлн<sup>-1</sup> над Центральной Антарктидой до 5,6 над Бермудами (Vogt, 1999). Таким образом, обогащение  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$  и  $\text{CH}_2=\text{CHI}$  в воздухе проб льда может достигать порядка тысяч над их глобальным содержанием в атмосфере. Полученные высокие обогащения  $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$  и  $\text{CH}_2=\text{CHI}$  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  $Fe^{3+}$ ). На общий источник  $CH_3I$  и  $C_2H_5I$  в пробах льда из различных слоев ледника указывает полученная тенденция возрастания концентрации  $C_2H_5I$  при увеличении содержания в них  $CH_3I$ :  $[C_2H_5I] = 34 \pm 214 + (0,8 \pm 0,6) \times [CH_3I]$ ; ( $r = 0,600$ ).

Наблюдаемые более высокие обогащения йодуглеводородов по сравнению с производными брома в этих пробах можно объяснить, как и значительным обогащением атмосферы прибрежной Антарктики неорганическими соединениями йода в растворимой форме и связанными с твердыми частицами (Vogt, 1999), более высокой реакционной способностью ионов и радикалов, содержащих I, по сравнению с аналогичными частицами, включающими Br в процессах фотолиза (Swanson et al., 2002) и в редокс-реакциях с участием органического вещества (Kerpler et al., 2003), так и более высокими коэффициентами распределения вода/воздух и между поверхностью раздела фаз вода/воздух и воздухом для  $CH_3I$  ( $K_{WA} = 10,1$ ;  $K_{IA} = 2,8 \times 10^{-6}$  м), чем для  $CH_3Br$  ( $K_{WA} = 9,3$ ;  $K_{IA} = 8,4 \times 10^{-7}$  м). Последние факторы способствуют более высокому концентрированию образующегося  $CH_3I$  в инфильтрационной воде ледника и на поверхности снега, по сравнению с  $CH_3Br$ .

На рис. 2б приведена зависимость концентрации  $CH_3I$  в пробах льда из различных слоев ледника от содержания в этих слоях углекислого газа. Как и в случае  $CH_3Br$ , для  $CH_3I$  наблюдается снижение его концентрации в пробах при увеличении в них количества  $CO_2$ .

Объяснение полученной для  $CH_3I$  зависимости аналогично объяснению, предложенному для такого же поведения  $CH_3Br$ , т. е. его концентрация снижается по мере возрастания содержания плавленной воды в пробах льда, пропорционального числу циклов плавление – замерзание в слоях льда и соответствующего уровня  $CO_2$ . Основным путем гибели  $CH_3I$  в воде является его гидролиз и соответствующий период его полураспада в этом процессе при  $0^\circ C$ , как следует из оценки на основании активационных параметров гидролиза, приведенных в (Elliott, Rowland, 1995), составляет 18,6 лет. Интенсивный гидролиз  $CH_3I$  в слоях ледника, богатых водой, и может приводить к антибатной зависимости между содержанием  $CH_3I$  и  $CO_2$  в пробах льда.

## Литература

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

**Богилло В. И.**, Борхерс Р., Базилевская М. С. Источники пропилена и серосодержащих летучих примесей в составе ледника о. Галиндез, станция Вернадский // Укр. антаркт. журн. - 2005. - №3. - С. .

**Гожик П. Ф.**, Богилло В. И., Базилевская М. С. Природные источники атмосферных галогенуглеводородов // Екологія довкілля та безпека життєдіяльності. - 2003. - №1. - С. 44-53.

**Baker J. M.**, Sturges W. T., Sugier J., Sunnenberg G., Lovett A. A., Reeves C. E., Nightingale P. D., Penkett S. A. Emissions of  $CH_3Br$ , organochlorines, and organoiodines from temperate macroalgae // Chemosphere – Global Change Sci. - 2001. - V. 3. - P. 93-106.

**Ballschmiter K.** Pattern and sources of naturally produced organohalogens in the marine environment: biogenic formation of organohalogens // Chemosphere.- 2003. - V. 52. - P. 313-324.

**Butler J. H.**, Battle M., Bender M. L., Montzka S. A., Clarke A. D., Saltzman E. S., Sucher C. M., Severinghaus J. P., Elkins J. W. A record of atmospheric halocarbons during the twentieth century from polar firn air // Nature. - 1999. - V. 399. - P. 749-755.

**Class T.**, Ballschmiter K. Evidence of natural marine sources for chloroform in regions of high primary production // Fresenius J. Analyt. Chem. - 1987. - V. 327. - P. 40-41.

**Cota G. F.**, Sturges W. T. Biogenic bromine production in the Arctic // Marine Chem. - 1997 - V. 56. - P. 181-192.

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

**Edwards R.**, Sedwick P. Iron in East Antarctic snow: Implications for atmospheric iron deposition and algal production in Antarctic waters // *Geophys. Res. Lett.* - 2001. - V. 28. - P. 3907-3910.

**Elliott S.**, Rowland S. Nucleophilic substitution rates and solubilities for methyl halides in seawater // *Geophys. Res. Lett.* - 1993. - V. 20, No. 11. - P. 1043-1046.

**Elliott S.**, Rowland F. S. Methyl halide hydrolysis rates in natural waters // *J. Atmos. Chem.* - 1995. - V. 20. - P. 229-236.

**Grotti M.**, Soggia F., Abemoschi M. L., Rivaro P., Magi E., Frache R. Temporal distribution of trace metals in Antarctic coastal waters // *Marine Chem.* - 2001. - V. 76. - P. 189-209.

**Hu Z.**, Moore R. M. Kinetics of methyl halide production by reaction of DMSP with halide ion // *Marine Chem.* - 1996. - V. 52. - P. 147-155.

**Keppler F.**, Eiden R., Nirdan V., Pracht J., Scholer H. J. Halocarbons produced by natural oxidation processes during degradation of organic matter // *Nature.* - 2000. - V. 403. - P.298-301.

**Keppler F.**, Borchers R., Elsner P., Fahimi I., Pracht J., Schuler H.F. Formation of volatile iodinated alkanes in soil: results from laboratory studies // *Chemosphere.* - 2003. - V. 52. - P. 477-483.

**Laternus F.**, Lauritzen f. R., Gron Ch. Chloroform in a persistine aquifer system: Toward an evidence of biogenic origin // *Water Resources Res.* - 2000. - V. 36. - P. 2999-3009.

**Platt U.**, Honninger G. The role of halogen species in the troposphere // *Chemosphere.* - 2003. - V. 52. - P. 325-338.

**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.**, McIntyre H. P., Penkett S. A., Chappellaz J., Barnola J.-M., Mulvaney R., Atlas E., Stroud V. Methyl bromide, other brominated methanes, and methyl iodide in polar firn air // *J. Geophys. Res.* - 2001. - V. 106. - P. 1595-1606.

**Swanson A. L.**, Blake N. J., Dibb J. E., Albert M. R., Blake D. R., Rowland F. S. Photochemically induced production of CH<sub>3</sub>Br, CH<sub>3</sub>I, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I, ethene, and propene within surface snow at Summit, Greenland // *Atmos. Environ.* - 2002. - V. 36. - P. 2671-2682.

**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.

**van Ommen T. D.**, Morgan V. Peroxide concentrations in the Dome Summit South ice core, Law Dome, Antarctica // *J. Geophys. Res.* - 1996. - V. 101, No D10. - P. 15147-15152.

**Vogt R.** Iodine compounds in the atmosphere // In: Reactive halogen compounds in the atmosphere. / Ed.: P. Fabian, O. N. Singh. – Berlin: Springer-Verlag, 1999. - P. 113-128.

**Walter B.**, Ballschmiter K. Formation of C<sub>1</sub>/C<sub>2</sub>-bromo-/chloro-hydrocarbons by haloperoxidase reactions // *Fresenius J. Analyt. Chem.* - 1992. - V. 342. - P. 827-833.

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

**Wingenter O. W.**, Wang C. J. L., Blake D. R., Rowland F. S. Seasonal variation of tropospheric methyl bromide concentrations: Constrains on anthropogenic input // *Geophys. Res. Lett.* - 1998. - V. 25. - P. 2797-2801.