

УДК 504.3.+ 504.47.: 551.510.411.3

## АНАЛИЗ ЛЕТУЧИХ 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 НАН Украины, 01054 Киев, ул. О. Гончара 55Б; [vbog@carrier.kiev.ua](mailto:vbog@carrier.kiev.ua)<sup>2</sup>Max Planck Institute for Aeronomy, Postfach 20, D-37189 Katlenburg-Lindau, Germany

**Реферат.** Разработана процедура экстракции, криогенного концентрирования и ГХ МС анализа летучих атмосферных примесей в составе деградирующего прибрежного антарктического ледника (остров Галиндез, станция Вернадский). Обсуждены результаты относительно состава и изменения концентрации высоколетучих соединений в составе современных и древних слоев этого ледника. Эти данные подтверждают антропогенное происхождение хлорфторуглеродов, их заместителей и метилхлороформа в атмосфере Земли, тогда как наблюдаемые  $CF_4$ ,  $N_2O$ ,  $CO_2$ ,  $C_3H_6$ ,  $CH_3Cl$ ,  $C_2H_5Cl$ ,  $CH_2=CHCl$ ,  $CH_3Br$ ,  $CH_2Br_2$ ,  $CHBr_3$ ,  $CH_3I$ ,  $CH_2=CHI$ ,  $C_2H_5I$ ,  $COS$ ,  $CS_2$ ,  $CH_3SCH_3$  та  $CH_3SSCH_3$  имеют естественное происхождение.

**Аналіз атмосферних летких домішок у складі льодовика острова Галіндез, Академік Вернадський.** В.І.Богіло, Р.Борхерс, М.С.Базилевська

**Реферат.** Розроблена процедура екстракції, криогенного концентрування та ГХ МС аналізу летких атмосферних домішок у складі деградуючого прибережного антарктичного льодовика (острів Галіндез, станція Вернадський). Обговорені результати щодо складу та змін у концентрації високолетких сполук у складі сучасних та давніх шарів цього льодовика. Ці дані підтверджують антропогенне походження хлорфторвуглеводнів, їх заміщувачів та метилхлороформу в атмосфері Землі, тоді, як спостережувані  $CF_4$ ,  $N_2O$ ,  $CO_2$ ,  $C_3H_6$ ,  $CH_3Cl$ ,  $C_2H_5Cl$ ,  $CH_2=CHCl$ ,  $CH_3Br$ ,  $CH_2Br_2$ ,  $CHBr_3$ ,  $CH_3I$ ,  $CH_2=CHI$ ,  $C_2H_5I$ ,  $COS$ ,  $CS_2$ ,  $CH_3SCH_3$  та  $CH_3SSCH_3$  мають природне походження.

**Analysis of atmospheric volatile impurities in the Antarctic glacier content, Galindez Island, Vernadsky by V.I. Bogillo, R. Borchers, M.S. Bazylevska**

**Abstract.** The procedure of extraction, cryogenic concentration and GC MS analysis of atmospheric volatile impurities in content of the retreated coastal Antarctic glacier (Galindez Island, station "Vernadsky") has been developed. The results on content and changing the concentrations of highly volatile compounds involved in modern and ancient layers of the glacier have been discussed. These data confirm anthropogenic origin of chlorofluorocarbons, their replacements and methylchloroform in Earth's atmosphere, whereas the observed  $CF_4$ ,  $N_2O$ ,  $CO_2$ ,  $C_3H_6$ ,  $CH_3Cl$ ,  $C_2H_5Cl$ ,  $CH_2=CHCl$ ,  $CH_3Br$ ,  $CH_2Br_2$ ,  $CHBr_3$ ,  $CH_3I$ ,  $CH_2=CHI$ ,  $C_2H_5I$ ,  $COS$ ,  $CS_2$ ,  $CH_3SCH_3$  and  $CH_3SSCH_3$  have the natural sources.

**Key words:** Antarctic glacier, atmospheric volatile impurities, past Antarctic atmosphere

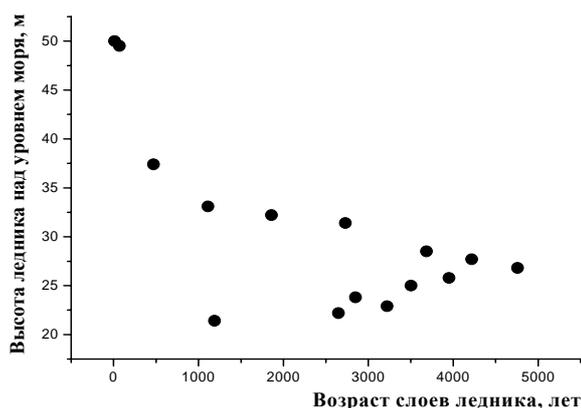
## 1. Введение

Лед Антарктиды является источником уникальной информации об истории климата и химии атмосферы Земли, и, в особенности, об их изменениях, вызванных деятельностью человека за последние тысячелетия и XX столетие. Если исследования профилей концентраций тяжелых изотопов кислорода, водорода, тяжелых металлов, основных парниковых газов, перекиси водорода, формальдегида, углеродсодержащих аэрозолей и неорганических ионов в кернах антарктического фирна и льда интенсивно развивались в течение последних 20 лет, то данные по анализу других летучих органических и неорганических соединений были получены только в последние 4 года (Богилло, Гожик, 2000). В первую очередь это относится к анализу озоноразрушающих фреонов, галонов, их заместителей, летучих хлорсодержащих растворителей и других галогенуглеводородов в воздухе фирна из Центральной Антарктиды и Арктики (Гожик, Богилло, Базилевская, 2003).

Исследования летучих галоген- и серосодержащих соединений, а также углеводов в образцах полярного льда и фирна представляют большой интерес, поскольку фотохимические и термические реакции этих веществ оказывают значительное влияние на химию полярной тропосферы и стратосферы, а продукты распада I- и S-содержащих соединений являются ядрами конденсации облаков над океаном, т. е. влияют на климат Земли. Однако, исследования состава воздуха в кернах фирна ограничены довольно непродолжительным сроком перехода фирна в лед (10 – 100 лет, в зависимости от температуры в месте отбора проб), тогда как анализ газов с отношением смешения на уровне триллионных долей по объему (трлн<sup>-1</sup>) в окклюдированном воздухе обычных кернов льда ограничен слишком малым объемом этого льда, остающимся после очистки его стенок от промывочной жидкости (10-50 мл).

Альтернативу, либо дополнение к указанным методам, представляет анализ воздуха в блоках льда, отобранных из горизонтальных шурфов вдоль профиля крутого склона ледников покровного типа. Такие работы были начаты в ходе 2-й Украинской морской Антарктической экспедиции в 1998 г. украинскими и немецкими учеными (Белявский и др., 2001; Bogillo, 2002). Вдоль профиля крутого склона главного ледника о. Галиндез (архипелаг Аргентинские острова, Западная Антарктида) из 12 горизонтальных шурфов были отобраны блоки льда (15 – 20 л), объем которых достаточен для тщательной очистки образцов и для анализа содержащихся в них атмосферных примесей на уровне трлн<sup>-1</sup>.

Датировка льда из верхней части ледника была выполнена с помощью анализа изотопа <sup>210</sup>Pb, тогда как возраст воздуха в более глубоких слоях ледника был установлен на основании анализа изотопа <sup>14</sup>C в углекислом газе (Белявский и др., 2001). Показано, что возраст блока из верхней части ледника изменяется от 12 (верхний слой) до 70 лет (нижний слой), а возраст воздуха в нижних слоях ледника возрастает от 1100 до 4200 лет. На рис. 1 приведен профиль главного ледника о. Галиндез с датированными, описанными выше методами, слоями.



В настоящей работе описаны разработанные нами методики экстракции и хромато-массспектрометрического анализа летучих атмосферных примесей из проб, отобранных из этого ледника, и приведены результаты такого анализа.

Рис. 1. Возраст воздуха в слоях ледника вдоль его профиля, определенный изотопными методами.

## 2. Экспериментальная часть

### 2.1. Процедура экстракции и концентрирования летучих примесей, окклюдированных и растворённых в образцах льда

Процедура экстракции и криогенного концентрирования летучих соединений, окклюдированных и растворённых в образцах льда и их анализ методом хромато-массспектрометрии выполнялись в лаборатории Института Аэрономии общества Макса Планка, Катленбург-Линдау, Германия.

Пробы льда сохранялись в герметичных контейнерах (полиэтилен высокого давления) в морозильнике "Liebherr" при  $-25^{\circ}\text{C}$ . 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.

Анализируемая часть пробы помещалась в цилиндрический стеклянный сосуд ёмкостью более 3 л., снабженный стальной крышкой, имеющей патрубки и краны для входа инертного газа и выхода паров воды, летучих примесей из льда и этого газа и создания пониженного давления, а также выводами для измерения температуры и давления газа. Герметизация крышки обеспечивалась стальными зажимами и промежуточной O-образной прокладкой из силиконовой резины. Этот сосуд размещался в закрытом криостате (12 л) с электронным контролем температуры. Свободный объем криостата заполняли смесью приготовленного в лаборатории льда с этиловым спиртом. Давление газа в сосуде с образцом измерялось в петле прецизионным кварцевым измерителем давления "Paroscientific". Процедура влажной экстракции (повторяющееся плавление от  $-20^{\circ}\text{C}$  до  $-5^{\circ}\text{C}$  образцов льда и последующее их замораживание под вакуумом) применялась в начальных экспериментах для образца льда из верхнего слоя ледника. Эта процедура продолжалась на протяжении почти 10 часов. Летучие соединения, высвобождающиеся со стенок пробы на протяжении циклов повышения температуры, удалялись из сосуда с помощью вакуумного насоса. Контроль летучих примесей, адсорбированных на внешних стенках образца льда, выполнялся методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектором (Varian 3300/Saturn 4D).

Из-за эмиссии некоторых газов ( $\text{CO}_2$ , углеводородов, кремнийорганических соединений и др.) из используемого для герметизации кольца под крышкой стеклянного сосуда, в дальнейших опытах этот сосуд был заменен стальным. Соединение сосуда с верхней стальной крышкой осуществлялось без использования силиконовой резины. Это улучшило качество дальнейшего ГХМС анализа.

Описанная выше процедура повторяющихся плавления и замерзания проб льда также была заменена на непрерывное таяние проб от температуры  $-25^{\circ}\text{C}$  до  $0^{\circ}\text{C}$  на протяжении 6 и более часов. На протяжении процесса плавления периодически выполнялся анализ десорбирующихся газов. Такая замена процедуры была обусловлена высокой адсорбцией и растворением летучих примесей в тонких водных плёнках из воздуха, попадающего на внешние стенки образцов льда на протяжении их подготовки и операций в лаборатории. Уровень галогеналканов, производимых мировой промышленностью после 1931 г. ( $\text{CFC-11}$ ,  $\text{CFC-12}$  и  $\text{HCFC-22}$ ) в воздухе, выделяющемся в процессе плавления проб, использовался как индикатор их загрязнения из современного воздуха. Полный анализ выполнялся только после установления постоянного минимального сигнала этих соединений в масс-спектрах. Среднее количество воздуха, экстрагированного из образцов льда, составляло в пределах от 10 до  $30 \text{ см}^3$  на килограмм твердого образца.

До анализа газ-носитель (ультрачистый гелий) проходил через сосуд с пробой и через короткую ловушку, заполненную поглотителем водяного пара (сухой перхлорат магния) при постоянной скорости потока. После этой ловушки газ, содержащий экстрагируемые летучие примеси из льда попадал в стальную концентрационную петлю (0,7 мл), заполненную стеклянными шариками и погруженную в сосуд Дьюара, заполненный жидким азотом при  $-196^{\circ}\text{C}$ . После того, как летучие газы (гелий и др.) были откачаны, эта петля нагревалась до  $80^{\circ}\text{C}$  в десорбере, заполненном кипящей водой, и её содержимое переносилось газом - носителем в следующую малую пустую фокусирующую петлю, помещенную в сосуде Дьюара при  $-196^{\circ}\text{C}$ . Затем образец инжестировался в газовый хроматограф быстрым нагреванием этой петли в следующем десорбере и анализировался на хроматографе.

## 2.2. Хромато-массспектрометрический анализ примесей

Хроматографическое разделение выполнялось на капиллярной колонке, заполненной силиконовой неподвижной фазой OV-101 ( $60\text{м} \times 0,32\text{мм}$ , толщина плёнки 1 мкм) с использованием следующей температурной программы: начальная температура  $-60^{\circ}\text{C}$ , скорость её возрастания  $10^{\circ}\text{C} \text{ мин}^{-1}$  до  $150^{\circ}\text{C}$ . Масс-спектрометрический анализ отдельных пиков на хроматограмме выполнялся в диапазоне сканирования 48–200 а.е.м.; их идентификация проводилась по самому характерному для соединений иона фрагмента и на основании соотношения между количеством циклов сканирования (прямо пропорциональным

времени удерживания примеси,  $\tau_R$ ) и температурой кипения примеси при данной температурной программе.

Калибровка для  $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{SSCH}_3$  и  $\text{COS}$  выполнялась трёхкратным разбавлением стандартных соединений (Aldrich) в искусственном воздухе, приготовленном в лаборатории. Для количественного анализа других соединений сравнивали интенсивности их характерных пиков в масс-спектрах с известными для этих соединений из откалиброванного стандарта воздуха (Институт химии о-ва Макса Планка, Майнц, Германия, 1997) в этих же хроматографических условиях.

В последующих расчётах атмосферных отношений смешения примесей по отношению к воздуху в качестве стандартного газа использовался ксенон (изотоп  $^{136}\text{Xe}$  в масс-спектрах). Предполагалось, что нынешнее атмосферное отношение смешения для этого газа (7.1 млрд $^{-1}$ ) не изменялось на протяжении последних 4000 лет в атмосфере прибрежной Антарктики. Таким образом, количество этого газа при данном давлении и атмосферные отношения смешения в калибровочных смесях использовались для расчёта фактора обогащения других примесей в пробах льда.

Анализ  $\text{Xe}$ ,  $\text{CO}_2$ , и  $\text{CF}_4$  в воздухе из образцов льда выполнялся на газовом хроматографе с капиллярной колонкой GC ParaPlot и масс-спектрометрическим квадрупольным детектором Baltzers. Использовалась следующая температурная программа: начальная температура  $-20^\circ\text{C}$ , скорость нагрева  $-15^\circ\text{C мин}^{-1}$  и конечная температура  $-155^\circ\text{C}$ .

Анализ  $\text{N}_2\text{O}$  выполнялся в методом газовой хроматографии на приборе с разрядным гелиевым детектором в изотермических условиях при  $30^\circ\text{C}$  на колонке GC ParaPlot Q.

### 3. Обсуждение результатов

В образце льда из верхней части ледника (возраст 12 – 70 лет) было идентифицировано более 200 летучих соединений. Среди них найдены 13 фреонов и их заменителей, выпускаемых промышленностью после 1931 г., 46 органогалогенидов из возможных природных источников (17 органогалогенидов из них ранее обнаружены в Южном океане и в воздухе над ним и их источниками служат фитопланктон, макроводоросли и ледовые микроводоросли), 13 летучих серу- и селеносодержащих соединений, 27 ациклических и циклических алканов, 35 ациклических и циклических алкенов, 6 алкинов, 19 ароматических углеводородов, 5 карбоксильных кислот, 28 карбонильных соединений, 13 спиртов, фенолов, простых и сложных эфиров и 25 гетероциклических соединений. Большинство этих соединений также имеют известные океанские и континентальные природные источники. Так, например, обнаруженные в пробе углеводороды, как изопрен ( $\tau_R = 13,7$  мин),  $\alpha$ -пинен (27,5 мин),  $\alpha$ -терпинен (29,3 мин) и  $\alpha$ -лимонен (29,7 мин) являются типичными продуктами биогенной эмиссии растительности суши (Atkinson, Arey, 2003). Найденные в этом образце муравьиная (8,8 мин), уксусная (19,7 мин), пропионовая (21,2 мин), валериановая (25,4 мин) и капроновая (27,7 мин) кислоты, замещенные фураны, альдегиды, кетоны и непредельные углеводороды могут быть продуктами реакций указанных углеводородов природного происхождения и  $\text{CH}_4$  с радикалами  $\text{OH}$ ,  $\text{NO}_3$  и с озоном в тропосфере над Южным океаном (Atkinson, Arey, 2003), тогда как идентифицированные в пробе хлорпроизводные алифатических, ароматических и гетероциклических соединений получают в реакциях этих соединений с атомами  $\text{Cl}$  и радикалами  $\text{ClO}$  в пограничном морском слое (Platt, Honinger, 2003). Эти результаты демонстрируют высокий потенциал ледника прибрежной Антарктиды, как хранилища информации о прошлом и настоящем атмосферы над этим регионом.

В последующем анализе проб льда, отобранных из разных уровней деградирующего ледника (рис. 1), количественно определялись следующие соединения: парниковые газы ( $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2\text{O}$ ), серосодержащие газы ( $\text{COS}$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{SSCH}_3$ ), пропилен и органогалогениды природного происхождения ( $\text{CF}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{Br}$ ,  $\text{CH}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{CHBr}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{CH}_2=\text{CHI}$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ ), органогалогениды промышленного, и, возможного природного происхождения, такие, как  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$  и  $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$ , хлорофторуглеводороды и их заменители ( $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  (CFC-12),  $\text{CFCl}_3$  (CFC-11),  $\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$  (CFC-113),  $\text{CClF}_2\text{CClF}_2$  (CFC-

114),  $\text{CHClF}_2$  (HCFC-22)). Все эти соединения были определены в верхнем образце льда, и они, за исключением  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$  и  $\text{CClF}_2\text{CClF}_2$ , демонстрируют высокие атмосферные отношения смешения по сравнению с их содержанием в современном воздухе.

В таблице 1 приведены атмосферные отношения смешения этих соединений в пробе льда из верхней части ледника (возраст 12 – 70 лет), нижней части ледника (возраст – около 3700 лет), в используемом нами стандарте воздуха и литературные данные по их содержанию в воздухе полярного фирна и в атмосфере высоких широт над Южным океаном.

**Таблица 1. Атмосферные отношения смешения легколетучих соединений в пробе льда из верхней части ледника (возраст 12 – 70 лет), нижней части ледника (возраст – около 3700 лет), в используемом в работе стандарте воздуха и литературные данные по их содержанию в воздухе полярного фирна и в атмосфере высоких широт над Южным океаном.**

Соединение	Проба из верхней части ледника (трлн <sup>-1</sup> )	Проба из нижней части ледника (трлн <sup>-1</sup> )	Стандарт воздуха (Майнц, 1997) (трлн <sup>-1</sup> )	Воздух в фирне (трлн <sup>-1</sup> )	Воздух над океаном (трлн <sup>-1</sup> )
$\text{CO}_2$ (млн <sup>-1</sup> )	10869	2602	375		360
$\text{CF}_4$		35	75		75
$\text{C}_3\text{H}_6$	553000				0 – 1740
$\text{CH}_3\text{Cl}$	4431	7933	549	460- 520	500-830
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	451	192	2		
$\text{CH}_3\text{CCl}_3$	1014	0	93	0 – 120	57 – 67
$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	179	2352	48		
HCFC-22	167	6,2	156		122 - 171
CFC-12	1034	37	535	0 – 559	523 - 559
CFC-11	380	68	283	0 – 340	252 - 340
CFC-113	125	36	90	0 – 85	78 – 85
CFC-114	13	0	16,9		13 – 15
$\text{CH}_3\text{Br}$	96	146	12,7	5 – 18	7 – 12
$\text{CH}_3\text{I}$	128	608	0,4	0,7	0 – 1,4
$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$	1024	481	0,15		0,1
$\text{COS}$	5779	74770	1756	550	500
$\text{CS}_2$	16808	6733	372		2 – 18
$\text{CH}_3\text{SCH}_3$	12000				6 – 595
$\text{CH}_3\text{SSCH}_3$	44000				

Следует подчеркнуть, что это исследование – первая попытка проанализировать следовые газы на уровне трлн<sup>-1</sup>. из такого большого объема образцов льда (2,5 литра). Обычно для анализа парниковых газов ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  и  $\text{N}_2\text{O}$ ) на уровне млн<sup>-1</sup> и млрд<sup>-1</sup>, соответственно, используют только несколько миллилитров керна льда (максимум до 50 мл.). Таким образом, возможно, некоторое загрязнение используемых в настоящей работе больших блоков льда следовыми газами из воздуха в лаборатории. Действительно, во всех образцах льда наблюдались следы фреонов и их заменителей. Только в случае длительной, тщательно выполненной предварительной процедуры очистки внешних стенок образца льда из древнего слоя ледника на протяжении его медленного плавления под вакуумом не было обнаружено заметного количества этих соединений, как и большинства хлорированных растворителей. Полученные данные для этого образца приведены в таблице 1.

Следует подчеркнуть, что это первое наблюдение пропилена,  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{SSCH}_3$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ ,  $\text{CH}_2=\text{CHCl}$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  в древнем льду. Другие соединения из таблицы 1 были ранее обнаружены в воздухе фирна из Арктики и Антарктики (Butler, Battle, Bender et al., 1999; Sturges, McIntyre, Penkett et al., 2001). Однако возраст воздуха фирна изменяется от нынешнего до 100 лет и менее, в зависимости от места бурения керна. Таким образом, первое наблюдение природного происхождения и атмосферного обогащения  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{SSCH}_3$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{CS}_2$ , пропилена,  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{Br}$ ,  $\text{CH}_3\text{I}$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$  на протяжении голоцена получено в данной работе.

Как видно из данных таблицы, концентрации фреонов и их заменителей ( $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  (CFC-12),  $\text{CFCl}_3$  (CFC-11),  $\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$  (CFC-113),  $\text{CClF}_2\text{CClF}_2$  (CFC-114),  $\text{CHClF}_2$  (HCFC-22)) 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 работы (Butler et al., 1999) об антропогенном происхождении фреонов, их заменителей и метилхлороформа в атмосфере Земли.

Такой долгоживущий парниковый газ, как  $\text{CF}_4$ , имеет смешанное антропогенное (побочный продукт электролитического производства алюминия) и природное (эмиссия из гранитов и флюоритов) происхождение (Гожик и др., 2003). Найденное в пробе древнего антарктического льда его атмосферное отношение смешения, которое на 50% ниже его современного значения в атмосфере, близко к полученному в воздухе проб альпийского льда, датированных серединой XVIII и XIX веков (Гожик и др., 2003), что подтверждает природное происхождение  $\text{CF}_4$  в древней атмосфере Антарктиды.

В отличие от этих соединений, для остальных летучих галоген- и серосодержащих 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 318 ( $\text{C}_3\text{H}_6$ ), 30 ( $\text{CO}_2$ ), 62 ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ), 226 ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ), 114 ( $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ ), 21 ( $\text{CH}_3\text{Br}$ ), 1895 ( $\text{CH}_3\text{I}$ ), 6830 ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ ), 214 ( $\text{COS}$ ), 45 ( $\text{CS}_2$ ) и до 12000 ( $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ ). Эти данные указывают на природные источники указанных веществ в окклюдированном воздухе ледника. Кроме того, мы нашли трехкратное обогащение в пробах льда из нижней части ледника и для такого парникового газа, как закись азота ( $\text{N}_2\text{O}$ ), имеющего как природные, так и антропогенные источники. Его отношение смешения в современном воздухе составляет 321 млрд<sup>-1</sup>, тогда как 100 лет назад оно было 276 млрд<sup>-1</sup>. Анализ воздуха из пробы льда, отобранной из верхней части ледника, датированной возрастом 70 – 200 лет, показал наличие в нем других галогенуглеводородов океанского происхождения –  $\text{CH}_2=\text{CHI}$ ,  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  и  $\text{CHBr}_3$  с коэффициентами обогащения 605, 24 и 357, соответственно. Однако, в других пробах льда эти соединения не были обнаружены в заметных концентрациях.

Мы определили факторы обогащения для соединений в воздухе, экстрагированном из образцов льда, отобранных вдоль профиля ледника. Как следует из этих данных, наблюдается значительное рассеивание факторов обогащения для всех соединений, и отчетливые зависимости между ними и возрастом воздуха в пробах льда, или с высотой ледника отсутствуют. Причинами такого явления могут быть превращения этих соединений после их осаждения на поверхность снега на протяжении фирнификации снега, перехода фирна в лёд и их хранения в древнем льду. Высокое обогащение соединений свидетельствует о том, что их содержание в воздухе относительно тёплого древнего Антарктического ледника не отражает изменения состава атмосферы в этом регионе на протяжении Голоцена.

Одной из наиболее изученной и важной летучей примесью в воздухе в гляциохимии кернов фирна и льда из полярных районов Земли является двуокись углерода, возрастающая эмиссия которого из антропогенных источников, как полагают, служит одной из основных причин глобального потепления, наблюдающегося со второй половины XX-го века. На рис. 2

приведена зависимость коэффициента обогащения этого газа в изученных пробах льда от возраста содержащегося в них воздуха.

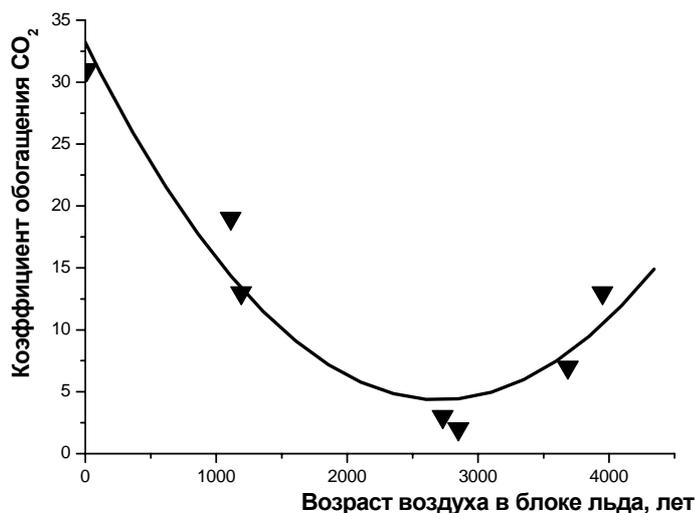


Рис. 2. Зависимость коэффициент обогащения углекислого газа в блоках льда прибрежного ледника о. Галиндез от возраста воздуха во льду.

Из рисунка видно, что коэффициент обогащения углекислого газа снижался с 4000 до 3000 лет назад, а затем он начал быстро возрастать. Так как величина этого коэффициента определяется, главным образом, числом и интенсивностью циклов плавления-замерзания снега и фирна в верхней части ледника, то приведенная зависимость должна в первую очередь отражать изменение температуры и количества осадков за последние 4000 лет. Климатический оптимум после последнего оледенения (20000 – 30000 лет назад), когда температура была на 6 – 8°C ниже современной, в Западной Антарктике был достигнут 5000 - 3000 лет назад (Masson et al, 2000). В этот период средняя ежегодная температура колебалась в пределах 1,5 – 2°C, что может объяснить примерно трехкратные изменения коэффициента обогащения CO<sub>2</sub> в правой части приведенной кривой. Наиболее интенсивное повышение температуры за последние 3000 лет наблюдалось в Западной Антарктике с начала XX века, и в особенности, с 40-х – 50-х годов этого века. Так, за период с 1947 г. по 1997 г. на о. Галиндез, где отбирались пробы льда, зафиксировано возрастание средней ежегодной температуры на 2,5°C. Увеличение температуры сопровождалось также усилением интенсивности выпадения осадков (снег + дождь) в этом районе. Возрастание этих факторов может объяснять значительное повышение коэффициента обогащения CO<sub>2</sub> в верхнем слое ледника, датированном от 12 до 70 лет назад и ход левой части полученной кривой.

### Заключение

Очевидно, что знание растворимости следовых газов в холодных водных плёнках на гранулах снега, их адсорбции на границе раздела фаз воздух-вода и на других поверхностях в Антарктике, скорости и направления их превращений после осаждения на поверхность снега и разработка модели обогащения атмосферных примесей в процессе фирнификации снега и дальнейшего перехода фирн/лед необходимы для того, чтобы интерпретировать наблюдаемые атмосферные отношения смешения этих соединений в тёплом леднике прибрежной Антарктики.

Значительное обогащение примесей в древних слоях ледника прибрежной Антарктики, обусловленное их концентрированием в процессах плавления-замерзания выпавшего слоя

снега и дальнейшей перколяции растворенных примесей в нижние пористые слои снега, фирна и молодого льда позволяют идентифицировать примеси в таком леднике на уровне трлн<sup>-1</sup>, что невозможно для обычных кернов льда из холодных областей Центральной Антарктиды. Однако, интерпретация трендов этих примесей с возрастом воздуха в леднике требует знания климатической истории в данном регионе, характеристик массопереноса и распределения примесей в различных составляющих Антарктической экосистемы и скорости их превращений в этих составляющих.

Полученные в работе данные подтверждают антропогенное происхождение фреонов, их заменителей и метилхлороформа в атмосфере Земли, тогда как обнаруженные CF<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, CH<sub>3</sub>Cl, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl, CH<sub>2</sub>=CHCl, CH<sub>3</sub>Br, CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, CHBr<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>I, CH<sub>2</sub>=CHI, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I, COS, CS<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub> и CH<sub>3</sub>SSCH<sub>3</sub> имеют природные источники. Можно предполагать, что основными источниками галоген- и серосодержащих соединений в леднике являются их биосинтез фитопланктоном, ледовыми микроводорослями и океанских макроводорослями, находящимися возле побережья. Дополнительной причиной их появления и обогащения в изученных слоях льда может быть фотолиз в верхних слоях снега и фирна растворенного природного органического вещества, сосредоточенного в виде поверхностно-активной пленки на воде и перенесенного ветром в виде мельчайших частиц аэрозолей из океана во время его волнения на поверхность снега прибрежного ледника.

### Литература

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

**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. // Матер. Гляциол. Иссл. - 2001. - № 91. - С. 116-120

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

**Atkinson R.**, Arey J., Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: a review // Atmos. Environ. - 2003. - V. 37. - S197-S219

**Bogillo V. I.**, Bazylevska M. S., Borchers R. Preliminary results and perspectives of glaciochemical studies in Western coastal Antarctica. // Бюл. Укр. антарк. центр. - 2002. - Вып. 4. - С. 188-191

**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

**Masson V.**, Vimeux F., Jouzel, J. et al. Holocene climate variability in Antarctica based on 11 ice-core isotopic records // Quaternary Res. - 2000. - V. 54. - P. 348-358

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

**Sturges W. T.**, McIntyre H. P., Penkett S. A. et al. Methyl bromide, other brominated methanes, and methyl iodide in polar firn air // J. Geophys. Res. - 2001. - V. 106. - P. 1595-1606