

УДК 504.3.+ 504.47.: 551.510.411.3

БОГАЩЕНИЕ АТМОСФЕРНЫХ ПРИМЕСЕЙ ВО ЛЬДУ АНТАРКТИДЫ И ИЗМЕНЕНИЕ БИОГЕОХИМИЧЕСКИХ ЦИКЛОВ ГАЛОГЕНОВ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ПРИРОДНЫХ И АНТРОПОГЕННЫХ ФАКТОРОВ

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

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

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

Реферат. В работе предложен подход к оценке атмосферных соотношений смеси примесей в пробах льда с учетом их растворимости в инфильтрационной воде или в водных пленках проб льда и рассчитаны диапазоны этих значений для примесей, идентифицированных в блоках льда. Подтверждено природное образование CH_3Cl , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{CH}_2=\text{CHCl}$, CH_3Br , CHBr_3 , CH_3I , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$, COS и CS_2 в дотехногенной атмосфере. Названные галогенуглероды могут быть ответственными за 40% современного разрушения озонового слоя над Антарктикой на протяжении австралийской весны. Оценена мощность потоков эмиссии названных серо- и галогенсодержащих примесей из деградирующих ледников прибрежной Антарктиды и влияния температуры и метаморфизму снежного покрова на распределение и перенос в нем этих примесей, а также сделаны прогнозы влияния природных и антропогенных факторов на биогеохимические циклы галогенов.

Збагачення атмосферних домішок у льоду Антарктиди та зміна біогеохімічних циклів галогенів під дією природних і антропогенних факторів. В.І Богіло, Р. Борхерс, М.С. Базилевська

Резюме: В роботі запропоновано підхід до оцінки атмосферних відношень суміші домішок у пробах льоду з врахуванням їх розчинності в інфільтраційній воді, або у водних плівках проб льоду. Розраховані діапазони цих значень для домішок, ідентифікованих у блоках льоду. Підтверджено природне утворення CH_3Cl , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{CH}_2=\text{CHCl}$, CH_3Br , CHBr_3 , CH_3I , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$, COS и CS_2 в дотехногенній атмосфері. Наведені галогенуглеводи можуть бути відповідальними за 40% сучасного руйнування озонового шару над Антарктикою протягом австралійської весни. Оцінена потужність потоків емисії вказаних сірко- та галогенвміщуючих домішок з деградуючих льодовиків прибережної Антарктиди та вплив температури і метаморфізму снігового покриву на розподіл та перенесення в ньому цих домішок, а також зроблені прогнози впливу природних та антропогенних факторів на біогеохімічні цикли галогенів.

Atmospheric impurities enriching in Antarctic ice and changing of halogen biogeochemical cycles under the action of natural and anthropogenic factors by V.I. Bogillo, R. Borchers, M.S. Bazylevska

Abstract. An approach has been developed to estimate the atmospheric mixing ratio of atmospheric volatile impurities in ice samples taking into account their solubility in infiltrated water or in liquid-like surface layers on the snow grains. The ranges for the ratio were calculated for all volatile species identified in 12 ice blocks sampled along profile of retreated Antarctic coastal glacier (Galindez Island, Argentinean Archipelago, West Antarctica). The age of these blocks is varied from 12 to 4000 years. The natural origin of CH_3Cl , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{CH}_2=\text{CHCl}$, CH_3Br , CHBr_3 , CH_3I , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$, COS and CS_2 in the pre-industrial atmosphere were confirmed whereas chlorofluorocarbons, hydrochlorofluorocarbons and chlorinated solvents (CCl_4 , CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CH_3CCl_3 and $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$) have not essential natural sources in Antarctic environment. The identified natural Cl- and Br-consisting halocarbons have been responsible for 40% stratospheric ozone depletion over Antarctica during austral spring. The calculations were performed using mass-balance multimedia model to estimate effect of temperature and metamorphism of the snow cover on ratio between adsorbed and dissolved amounts, the fluxes in air and aqueous compartments of the cover and fate of the volatile impurities in all compartments of the snow pack. All these parameters possess the high sensitivity towards seasonal and daily temperature variations, snow metamorphism and to partitioning parameters of the impurities. The role of retreated coastal Antarctic glaciers as source of secondary emission of S- and halogen-containing atmospheric impurities into air and Southern Ocean during current global warming was discussed. It was estimated that up to 840 t COS , 54 t CS_2 , 50 t CH_3Cl , 25 t CHBr_3 , 20 t $\text{CH}_2=\text{CHCl}$, 14 t CF_2Cl_2 , 10 t CFCl_3 , 16 t CH_3I , 3 t $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$ and 2.5 t CH_3Br per year are to be released into the Antarctic environment during the calving of the icebergs and melting of the glaciers. The anthropogenic emission of chlorofluorocarbons, hydrochlorofluorocarbons and chlorinated solvents affects considerably on the biogeochemical cycles of the halogens. The stratospheric and tropospheric degradation of the halocarbons and their fate in the oceanic water and soils gives up to additional 5×10^6 t HCl per year. Also, lesser amount of HF is formed during stratospheric degradation of the chlorofluorocarbons and hydrochlorofluorocarbons. This creates the acidification of background wet depositions and leads to redistribution and accumulation of nssCl^- and nssF^- in polar regions.

Key words: Antarctic ice, volatile impurities, halogen biogeochemical cycles

Введение

Как следует из данных, приведенных в (Bogillo et al., 2003; Богилло и др., 2004а-в), причинами наблюдаемых высоких концентраций летучих примесей в пробах льда из ледника прибрежной Антарктиды может быть: биосинтез этих соединений микроводорослями, содержащимися в поверхностном слое ледника; абиотическое разложение органического вещества, образованного из этих водорослей на поверхности (фотолиз) и объеме ледника (редокс-реакция с Fe^{3+}); концентрирование этих примесей из атмосферы при растворении в талой воде, проникающей в более глубокие слои снега и фирна ледника. Еще одним фактором, приводящим к наблюдаемым высоким концентрациям примесей, может быть растворение примесей из современной атмосферы лаборатории в квазижидких пленках стенок проб льда на стадии их подготовки к анализу. Поэтому, в настоящей работе предложен подход для оценки атмосферных отношений смешения примесей в пробах льда с учетом их растворимости в инфильтрационной воде, либо в водных пленках проб льда и рассчитаны диапазоны этих значений для примесей, идентифицированных в блоках льда. Обсуждены возможные вклады эмиссии найденных галогенуглеводородов из природных и антропогенных источников в разрушение озонового слоя стратосферы.

Наблюдающееся в настоящее время интенсивное повышение температуры окружающей среды в прибрежной Антарктиде приводит к возрастанию степени деградации вывальных и шельфовых ледников в прибрежной зоне Антарктиды за счет их таяния и увеличения объема откалывающихся от них айсбергов. Поскольку эти ледники содержат многие атмосферные примеси, образующиеся в био- и/или абиотических реакциях на их поверхности, либо осажденные из атмосферы в концентрациях в десятки - десятки тысяч раз превышающие их содержание в воздухе, то они могут являться источниками вторичной эмиссии серо- и галогенсодержащих примесей. Роль этого локального источника должна возрасти в условиях нынешнего глобального потепления. Поэтому одной из задач настоящей работы являлась оценка мощности потоков серо- и галогенсодержащих примесей из деградирующих ледников Антарктиды, влияния температуры и метаморфизма снежного покрова на распределение и перенос в нем этих примесей, а также прогнозирование влияния природных и антропогенных факторов на биогеохимические циклы серы и галогенов.

Результаты и их обсуждение

Отличить причины обогащения этих примесей, связанные с их образованием в снегу и фирне леднике, от вызванных процессами растворения можно, используя следующую модель. Предположим, что обогащение углекислого газа в пробах молодого и древнего льда связано главным образом с его высокой растворимостью в инфильтрационной воде ледника. Наблюдаемые концентрации примеси (X) и CO_2 , регистрируемые после их экстракции из расплава пробы льда инертным газом, соответствуют суммам их концентраций в газовой фазе (g) и в водном растворе (w), т. е. $([X]_g + [X]_w)$ и $([CO_2]_g + [CO_2]_w)$. Обозначим отношение концентрации наблюдаемой в пробе льда примеси X к концентрации CO_2 в этой пробе, как χ_X . Тогда можно записать следующее выражение для этого отношения:

$$\chi_X = \frac{[X]_w + [X]_g}{[CO_2]_w + [CO_2]_g} = \frac{[X]_g \times [K_X^H + 1]}{[CO_2]_g \times [K_{CO_2}^H + 1]},$$

где K_X^H и $K_{CO_2}^H$ – коэффициенты Генри в воде, экстраполированные к $0^\circ C$ для примеси X и CO_2 , соответственно. Оценка этих коэффициентов возможна при использовании данных в (Staudinger, Roberts, 2001).

Величина $[CO_2]_g$ в этом уравнении определяется на основании известных ее глобальных трендов за последние 5 тыс. лет (Богилло, Гожик, 2000), полученных на основании ее содержания в кернах льда из Центральной Антарктиды. Атмосферное соотношение смешения примеси X в пробе льда, скорректированное на растворимость примеси в воде, $[X]_g$, можно рассчитать из известных значений K_X^H , $K_{CO_2}^H$, $[CO_2]_g$ и наблюдаемого отношения χ_X :

$$[X]_e = \frac{\chi_X \times [CO_2]_e \times [K_{CO_2}^H + 1]}{[K_X^H + 1]}$$

В табл. 1 приведены известные отношения смешения примесей в современной атмосфере, диапазон наблюдаемых факторов их обогащения в пробах льда и рассчитанные диапазоны изменения атмосферных отношений смешения примесей, скорректированные на их растворимость в воде. Как следует из этих данных, для CH_3Cl , CH_3CH_2Cl , $CH_2=CHCl$, CH_3Br , $CHBr_3$, CH_3I , CH_3CH_2I , COS и CS_2 наблюдаются значительно более высокие значения $[X]_e$ по сравнению с установленными для современной атмосферы. Эти результаты подтверждают сделанные ранее в (Богилло и др., 2004 б-в) выводы о путях их биохимического и абиотического происхождения из ледовых микроводорослей и органического вещества ледника. Напротив, в случае фреонов, их заменителей и хлорсодержащих растворителей, рассчитанные с учетом их растворимости в воде значения $[X]_e$ значительно ниже, по сравнению с установленными для современной атмосферы. Это может указывать на загрязнение указанными соединениями проб льда на стадии их подготовки к анализу и на их пренебрежимо малое содержание в преиндустриальной атмосфере прибрежной Антарктиды.

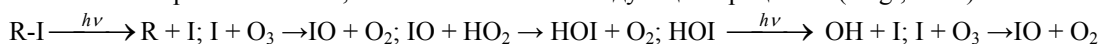
До сих пор, как наиболее значимый хлоралкан природного происхождения, в литературе рассматривался метилхлорид, вносящий до 13% от суммарного количества органического хлора в стратосфере (Khalil, 1999). Поскольку атмосферная концентрация найденных нами C_2H_5Cl и $CH_2=CHCl$, также образующихся из природных источников, на порядок ниже, чем CH_3Cl , то эти соединения ответственны за более, чем 1% органического хлора в стратосфере. Кроме указанных хлоралканов, в образцах льда обнаружены еще и ряд бромалканов природного происхождения (CH_3Br , CH_2Br_2 , $CHBr_3$).

Таблица 1. Отношения смешения примесей в современной атмосфере (АОС), диапазон наблюдаемых факторов их обогащения в пробах льда (ФО) и рассчитанные диапазоны изменения атмосферных отношений смешения, скорректированных на их растворимость в воде ($[X]_e$)

Примесь	АОС	ФО	$[X]_e$
N_2O	314 млрд ⁻¹	3,1 – 3,2	35 млрд ⁻¹
CF_4	35 – 70 трлн ⁻¹	0,5 – 1,0	35 – 70 трлн ⁻¹
CH_3Cl	549 трлн ⁻¹	8,0 – 62	98 – 730 трлн ⁻¹
CH_2Cl_2	85 трлн ⁻¹	0,3 – 1,0	0 – 2,1 трлн ⁻¹
$CHCl_3$	114 трлн ⁻¹	0,4 – 2,2	0 – 12,4 трлн ⁻¹
CCl_4	116 трлн ⁻¹	0,4 – 1,5	0 – 38 трлн ⁻¹
CH_3CH_2Cl	2 трлн ⁻¹	32 – 151	2,9 – 35,1 трлн ⁻¹
CH_3CCl_3	93 трлн ⁻¹	0,1 – 2,0	0 – 14,7 трлн ⁻¹
$CH_2=CHCl$	48 трлн ⁻¹	11,0 – 114	168 – 986 трлн ⁻¹
$CHClF_2$	156 трлн ⁻¹	0,04 – 1,05	0,6 – 27,3 трлн ⁻¹
CF_2Cl_2	535 трлн ⁻¹	0,07 – 1,8	9,0 – 535 трлн ⁻¹
$CFCl_3$	283 трлн ⁻¹	0,24 – 4,01	12,4 – 166 трлн ⁻¹
CCl_2FCClF_2	90 трлн ⁻¹	0,24 – 1,34	4,2 – 117 трлн ⁻¹
$CClF_2CClF_2$	16,9 трлн ⁻¹	0 – 0,83	0 – 2,2 трлн ⁻¹
CH_3Br	12,7 трлн ⁻¹	6,7 – 29,0	1,2 – 20,3 трлн ⁻¹
CH_2Br_2	0,9 трлн ⁻¹	23,9	0,07 трлн ⁻¹
$CHBr_3$	1,4 трлн ⁻¹	357	2,1 трлн ⁻¹
CH_3I	0,4 трлн ⁻¹	259 – 1520	0,8 – 81 трлн ⁻¹
CH_3CH_2I	0,15 трлн ⁻¹	235 - 4424	3,7 – 68,6 трлн ⁻¹
COS	300 – 500 трлн ⁻¹	15,4 – 117,5	3500 – 50582 трлн ⁻¹
CS_2	2 – 18 трлн ⁻¹	8,8 – 29,0	141 – 1929 трлн ⁻¹
$Cl_2C=CCl_2$	21,8 трлн ⁻¹	0 – 11,9	0 – 6,8 трлн ⁻¹

Атомы брома являются в 50-60 раз более эффективными катализаторами разложения озона до кислорода по сравнению с атомами хлора. От 20 до 25% обеднения озонового слоя над Антарктикой в период австралийской весны, около трети зимнего обеднения озонового слоя в северных средних и высоких широтах и, практически, 100% деструкции поверхностного озона в Арктике с наступлением полярного дня объясняются протеканием соответствующих реакций с участием атомов брома (Singh, Fabian, 1999). Наиболее значимыми источниками органического брома в стратосфере и в тропосфере являются обнаруженные нами CH_3Br (50%), CH_2Br_2 (15%) и CHBr_3 (15%). Эти оценки выполнены на основании средних глобальных их содержаний в атмосфере и, поскольку в атмосфере над океанами и прибрежной зоной концентрации указанных бромалканов намного превышают эти средние значения, то их роль в разрушении поверхностного озона и его слоя в нижней стратосфере над океанами и полярными регионами должна еще более усиливаться. Из приведенных оценок следует, что обнаруженные нами Cl- и Br-углеводороды из природных источников могут быть ответственны за 40% разрушения озонового слоя над Антарктидой в период австралийской весны и временные вариации их атмосферного содержания необходимо учитывать при интерпретации временных трендов стратосферного озона.

Найденные нами в высоких концентрациях в образцах льда CH_3I , $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ и $\text{CH}_2=\text{CHI}$ также могут вносить значительный вклад в разрушение поверхностного озона, в особенности в океанском пограничном слое, в основном за счет следующих процессов (Vogt, 1999):



Хотя вклад этих процессов в разрушение озонового слоя в нижней стратосфере четко не определен, но, как показано недавно в (O'Dowd et al, 2002), образующийся в этих реакциях радикал IO является предшественником эффективных ядер конденсации облаков над океанами. Его уровень в пограничном океанском слое в значительной мере определяет содержание облаков над океанами и, таким образом, температуру этого слоя.

Так как одной из причин обогащения воздуха теплой антарктической ледника атмосферными примесями является их растворение в тающей воде верхнего снежного покрова, перенос с инфильтрационной водой и концентрирование в более глубоких слоях снега и фирна, то такие содержащиеся в снегу фазы, как воздух, вода, поверхность льда и поверхность органического вещества, могут оказывать значительное влияние на распределение, перенос и сток летучих атмосферных примесей в снежном покрове ледника. Для оценки вкладов этих процессов мы использовали масс-балансовую многофазную модель, предложенную в (Wania, 1997).

В табл. 2 приведены рассчитанные отношения концентраций примесей, найденных нами в образцах льда адсорбированными на поверхности льда, к растворенным в воде в снежном покрове (C_{SI}/C_{SW}) в свежем, холодном ($T < -5^\circ\text{C}$) и старом плавленном ($T \geq 0^\circ\text{C}$) снегу. Это отношение оценивалось по следующему уравнению:

$$\frac{C_{SI}}{C_{SW}} = \frac{A_s \times K_{IA}}{v_{SW} \times K_{WA}},$$

где v_{SW} – объем воды в снегу на единицу объема плавленого снега (Bales et al., 1987), K_{IA} – коэффициент распределения примеси между поверхностью льда и воздухом, K_{AW} – коэффициент распределения примеси в системе вода/воздух и A_s – площадь снега ($\text{m}^2 \text{m}^{-3}$ плавленого снега) (Bales et al., 1987). Коэффициенты распределения K_{IA} рассчитаны для атмосферных примесей при использовании подхода, предложенного в (Bazylevska, Bogillo, 2003).

Из табл. 2 видно, что температура окружающей среды оказывает значительное влияние на это распределение, и если в период австралийской зимы ($T < -5^\circ\text{C}$) основной вклад в это распределение вносит адсорбция примеси из атмосферы на поверхности кристаллов льда, то при возрастании температуры ($T \geq 0^\circ\text{C}$) в течение австралийского лета и после метаморфических превращений этого снега значительное количество этих примесей оказывается в растворенном состоянии.

Таблица 2. Отношения концентраций адсорбированной примеси к растворенной в снегу (C_{sl}/C_{sw}) в свежем холодном (СХ) и старом плавленом (СП) снегу, относительный вклады воздуха (А), воды (В), органического вещества (ОУ) и поверхности льда (Л/А) в сток примесей в свежем холодном снегу и коэффициенты диффузионного массопереноса примесей (в $\text{м}^2 \text{ч}^{-1}$) в воздушной (А) и водной (В) фазах свежего холодного и старого плавленого снега.

Примесь	СХ	СП	А	В	Л/А	ОУ	СХ		СП	
	C_{sl}/C_{sw}						А	В	А	В
							$\times 10^4$	$\times 10^{17}$	$\times 10^4$	$\times 10^{11}$
Хе	895	2,2	0,996	0,001	0,003	$2,8 \times 10^{-8}$	7	3,1	3	1,5
N ₂ O	220	0,6	0,986	0,009	0,005	$2,8 \times 10^{-8}$	10	3,5	5	1,6
C ₃ H ₆	2720	7	0,984	0,002	0,014	$1,0 \times 10^{-7}$	6	2,4	3	1,1
CO ₂	157	0,4	0,985	0,011	0,004	$3,2 \times 10^{-8}$	7	2,7	4	1,3
CF ₄	684	1,7	0,997	0,001	0,002	$2,4 \times 10^{-8}$	70	2,8	3	1,3
CH ₃ Cl	68	0,2	0,952	0,041	0,007	$3,5 \times 10^{-7}$	7	2,7	3	1,3
CH ₂ Cl ₂	60	0,2	0,812	0,164	0,024	$4,4 \times 10^{-6}$	4	2,5	2	1,2
CHCl ₃	230	0,6	0,821	0,114	0,065	$1,5 \times 10^{-5}$	3	2,2	2	1,0
CCl ₄	574	1,4	0,937	0,026	0,037	$1,5 \times 10^{-5}$	2	1,9	1	0,9
C ₂ H ₅ Cl	222	0,6	0,947	0,034	0,019	$8,9 \times 10^{-7}$	5	2,3	2	1,1
CH ₃ CCl ₃	1120	3,0	0,883	0,031	0,086	$8,7 \times 10^{-6}$	2	2,0	1	0,9
CH ₂ =CH Cl	2833	7	0,877	0,015	0,108	$7,8 \times 10^{-7}$	7	2,5	3	1,2
HCFC-22	428	1,0	0,973	0,013	0,014	$1,7 \times 10^{-7}$	5	2,4	2	1,1
CFC-12	2334	6	0,990	0,001	0,008	$1,3 \times 10^{-7}$	4	2,4	2	1,1
CFC-11	2704	7	0,969	0,004	0,027	$6,4 \times 10^{-7}$	3	2,0	1	0,9
CFC-113	6450	16	0,976	0,001	0,023	$1,2 \times 10^{-6}$	2	1,7	0,8	0,8
CFC-114	3453 1	86	0,977	0,000	0,023	$6,4 \times 10^{-8}$	2	1,8	1	0,8
CH ₃ Br	90	0,2	0,926	0,060	0,014	$8,4 \times 10^{-7}$	5	2,7	3	1,3
CH ₂ Br ₂	90	0,2	0,581	0,343	0,077	$1,9 \times 10^{-5}$	3	2,4	2	1,1
CHBr ₃	211	0,5	0,332	0,437	0,231	$1,7 \times 10^{-4}$	2	2,1	1	1,0
CH ₃ I	277	0,7	0,893	0,063	0,044	$2,1 \times 10^{-5}$	4	2,5	2	1,2
C ₂ H ₅ I	284	0,7	0,895	0,062	0,044	$2,0 \times 10^{-6}$	3	2,2	1	1,0
COS	1216 7	30	0,018	0,000	0,982	$6,0 \times 10^{-13}$	7	3,0	3	1,4
CS ₂	7756	19	0,702	0,014	0,283	$2,5 \times 10^{-7}$	5	2,6	2	1,2
C ₂ Cl ₄	690	2,0	0,893	0,039	0,068	$6,0 \times 10^{-5}$	2	1,9	0,9	0,9

Температура окружающей среды и метаморфизм снега могут оказывать значительное влияние на скорость переноса примеси в различных фазах снега, в частности на коэффициенты диффузионного массопереноса примеси в воздушной и водной фазах снега и на максимальную скорость потоков в/из снежного покрова. Коэффициенты массопереноса примеси в воздушной фазе (D_A) и в водной фазе (D_W) рассчитаны на основании молекулярных коэффициентов диффузии и физических характеристик снежного покрова:

$$D_A = \frac{B_a \times v_{sa}^{10/3}}{(v_{sa} + v_{sl})^2 \times h_s \times \ln(2)}; D_W = \frac{B_w \times v_{sl}^{10/3}}{(v_{sa} + v_{sl})^2 \times h_s \times \ln(2)}$$

где B_w - молекулярный коэффициент диффузии примеси в воде, и B_a - молекулярный коэффициент диффузии примеси в воздухе, исправленный на пористость снега (в $\text{м}^2 \text{ч}^{-1}$), v_{sl} и v_{sa} - объемные доли жидкой воды и воздуха в снежном покрове, в $\text{м}^3 \text{м}^{-3}$, h_s - глубина снежного покрова, принятая в расчетах равной 3 м.

Коэффициенты диффузионного массопереноса в воздушной и водной фазах свежего холодного и старого плавленого снега, рассчитанные для атмосферных примесей, обнаруженных в пробах льда, представлены в табл. 2. Видно, что скорость диффузии примесей в воздушной фазе снега намного выше, чем в водной фазе. Повышение температуры и метаморфические изменения снежного покрова приводят к значительному ускорению диффузии в водной фазе и замедлению процесса в воздушной фазе покрова.

В табл. 2 также приведены рассчитанные относительные вклады таких фаз, как воздух, вода, органическое вещество и поверхность льда в сток примесей в свежем холодном снежном покрове ($T < -5^\circ\text{C}$). Оценка этих вкладов основана на соответствующих коэффициентах распределения между фазами и физических характеристиках снежного покрова (Bales et al., 1987; Bazylevska, Bogillo, 2003).

Как следует из этих данных, основная доля летучих примесей сосредоточена в воздухе пор снежного покрова. Вклад водной фазы и адсорбции на поверхности льда существенен для серосодержащих газов (CS_2 , COS) и некоторых галогеналканов. Доля примесей, находящихся в органическом веществе снежного покрова, крайне мала, и поэтому возможными биохимическими реакциями разложения примесей с участием этого вещества можно пренебречь. Таким образом, основным путем стока примесей из снежного покрова могут быть их испарение в атмосферу и такие их реакции разложения в воздухе пор снега, как окисление радикалами OH и озоном.

Поскольку вклад водной фазы в сток примесей в снегу мал, то влияние процессов гидролиза галогеналканов и нуклеофильного замещения ионом Cl^- атомов Br и I в этих соединениях на их сток может быть незначительным, что совпадает с найденным нами в (Богилло и др., 2004в) умеренным снижением концентрации CH_3Br и CH_3I в пробах льда по мере возрастания числа циклов плавление-заморозание (увеличения концентрации CO_2 в этих пробах).

Рассмотрим влияние наблюдающегося в настоящее время потепления климата в прибрежной Антарктиде на эмиссию в окружающую среду обнаруженных нами летучих примесей из деградирующих ледников. Можно предположить, что увеличение температуры и уровня УФ-Б облучения (возникающего за счет обеднения озонового слоя стратосферы, отмеченного в последние годы) в этом регионе ведет к следующим изменениям в составляющих геосистемы:

1. Рост скорости фотохимических, термических и биохимических процессов образования примесей в снегу и фирне.
2. Увеличение скорости испарения примесей с поверхности снега.
3. Рост содержания воды в антарктическом снегу и соответствующее увеличение в нем содержания водорастворимых атмосферных примесей.
4. Возрастание скорости абляции ледников и снежных куполов теплых районов Антарктического полуострова и островов, ведущее к вымыванию примесей с талой водой в океан и в атмосферу.
5. Увеличение количества айсбергов, откалывающихся от прибрежных шельфовых и выводных ледников, при таянии которых происходит эмиссия примесей в атмосферу и в океан.

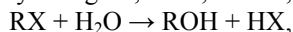
Оценим влияние двух последних факторов на интенсивность возможной эмиссии летучих примесей из ледников. Как следует из (Dierssen et al., 2002), основной причиной снижения солености морской воды и соответствующего увеличения биомассы фитопланктона в прибрежной зоне (до 100 км) западной части Антарктического полуострова является таяние снега и прибрежных ледников. За период с 1992 по 1999 г. максимальные снижения солености и возрастания концентрации хлорофилла в воде наблюдались в сезоны австралийского лета 1995–1996 гг. Вклад тающих ледников в полярных и горных районах Земли в повышение уровня моря возрос с $0,15 \text{ мм г}^{-1}$ в 1961–1976 гг (10% от общего роста этого уровня) до $0,41 \text{ мм}$

г⁻¹ в 1988 г (Dyurgerov, 2003). Более 20000 км² площади ледников Антарктического полуострова характеризуется средней ежегодной температурой около -11°C и подвергается таянию в период австралийского лета (Morris, 1999). С увеличением средней ежегодной температуры в этом регионе скорость абляции поверхности этих ледников также возрастает: от 0,3 м водного эквивалента год⁻¹ К⁻¹ (о. Галиндез, 1960 – 1966 гг (Sadler, 1986)) до 1,3 м водного эквивалента год⁻¹ К⁻¹ (ледник Moraine Corrie, ст. Розера, 1986 – 1995 гг (Morris, 1999)).

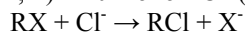
Общая площадь шельфовых ледников Антарктиды составляет $(1,35 - 1,57) \times 10^6$ км², тогда как площадь прибрежных ледников в Западной Антарктиде равна 144000 км², а в Восточной - 156000 км² (Котляков, 1984). С 1984 по 1989 г. объем айсбергов, отколовшихся от этих ледников, достигал 18360 км³. Если предположить, что содержание воздуха во льду достигает 10% по объему (Богилло, Гожик, 2000), то объем воздуха, образующегося при таянии этих айсбергов, составляет 2000 - 5000 км³. Как следует из приведенных в (Богилло, и др., 2004а-в) данных, этот воздух может быть в значительной мере обогащен галогеналканами и другими летучими примесями. Допустим, что 5000 км³ воздуха образовалось при таянии айсбергов, и отношения смешения летучих примесей в этом воздухе соответствуют максимальным значениям, полученным нами в пробах льда. Тогда на основании этих величин может быть оценен поток примесей в окружающую среду из этого источника. Проведенные оценки показывают, что при таянии айсбергов Антарктиды может происходить эмиссия до 2800 т COS, 180 т CS₂, 165 т CH₃Cl, 82 т CHBr₃, 71 т CH₂=CHCl, 48 т CF₂Cl₂, 34 т CFCl₃, 19 т CH₃I, 9 т Cl₂C=CCl₂ и 8 т CH₃Br. Если принять, что средняя скорость абляции ледников прибрежной Антарктиды в настоящее время достигает 1 м водного эквивалента год⁻¹ К⁻¹, то при таянии этих ледников на порядок меньшее количество этих примесей в год может попадать в окружающую среду Антарктиды, т. е. за рассматриваемый промежуток времени (5 лет) вклад в эмиссию примесей из этого источника вдвое меньше по сравнению с таянием антарктических айсбергов.

Современное потепление атмосферы Антарктиды и учащение явления Эль Ниньо приводят к перераспределению химических примесей в снегу и льду между их растворимой и адсорбированной формами в сторону растворов (табл. 2). Вследствие большого объема айсбергов, образующихся из деградирующих ледников побережья Антарктиды и таяния этих ледников за последние годы, прибрежные воды будут обогащены галогеналканами и серосодержащими газами природного и антропогенного происхождения. Хотя потоки этих примесей в среду из рассмотренных источников (ледники + айсберги) не превышают 1% от их глобальных потоков, тем не менее, они могут оказывать значительное локальное влияние на химический состав тропосферы, стратосферы и, образуя I- и S-содержащие тропосферные и стратосферные аэрозоли, на радиационный баланс атмосферы над Южным океаном.

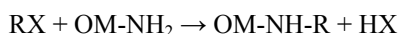
Как следует из полученных данных, наиболее вероятными причинами появления и высоких концентраций хлор-, бром- и йодзамещенных углеводородов в слоях деградирующего ледника могут быть биохимические реакции ледовых микроводорослей, а также фотолиз и окислительно-восстановительные реакции органических веществ, образующихся из этих водорослей. Все эти природные процессы синтеза галогеналканов требуют участия в них ионов Cl⁻, Br⁻ и I⁻. Затем происходит эмиссия этих летучих примесей в атмосферу, их перенос, распределение между компонентами окружающей среды и сток этих галогеналканов и продуктов их атмосферных и жидкофазных реакций в эти компоненты. Так как наиболее термодинамически стабильной формой галогенов являются такие их неорганические соединения, как галогенводороды и галогениды металлов, то гибель галогеналканов в геологической среде приводит к образованию тех же ионов Cl⁻, Br⁻ и I⁻. Например, преобладающими путями превращения галогеналканов (RX) в морской воде и во влажных почвах являются их гидролиз (Melwyn-Hughes, 1938; Jeffers, Wolfe, 1997):



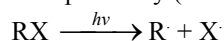
нуклеофильное замещение X⁻ (X⁻ = Br⁻, I⁻) в ГУ ионом Cl⁻ (Elliott, Rowland, 1993)



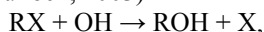
и замещение X⁻ (X⁻ = Br⁻, I⁻) в галогеналканах нуклеофильными группами органического вещества почв (-NH₂, =NH, -SH, OH) (Gan et al, 1994; Gan, Yates, 1996)



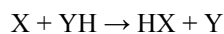
В атмосфере галогеналканы подвергаются фотолизу (Kawasaki, 1997)



и реагируют с радикалами OH (McCulloch, 2003)



а затем атомы $X\cdot$ взаимодействуют с такими донорами водорода (YH), как CH_4 , RH, H_2O , H_2 , HCHO и $HO_2\cdot$ (McCulloch, 2003)



Получающиеся в этих процессах галогенводороды вымываются из атмосферы влажными осадками, осаждаются на поверхность снега, океана и взаимодействуют с органической и неорганической составляющими почв, донных отложений и горных пород, например, с карбонатами. Можно полагать, что изменение климата за счет глобального потепления должно приводить к увеличению скорости реакций синтеза и разложения галогеналканов в окружающей среде и к ускорению указанных биогеохимических циклов галогенов.

Еще одним важным фактором, влияющим на эти биогеохимические циклы, является эмиссия галогеналканов, главным образом фреонов и хлорсодержащих растворителей из антропогенных источников. Например, выпуск важнейших фреонов (CFC-11, CFC-12) начался в 1930 г. и в 1985 г. составил $1200000 \text{ т год}^{-1}$ (McCulloch, 2003). Так как реакции этих фреонов в стратосфере приводят в конечном итоге к образованию HF и HCl в значительных концентрациях, то кислотность влажных осадков и почв должна возрастать, по сравнению с ее значением в преиндустриальную эпоху. Действительно, как показывают оценки, выполненные в (Sanhueza, 2000), в атмосферных реакциях CH_3Cl , CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, CH_3CCl_3 , $ClCH_2CH_2Cl$, $ClCH=CCl_2$, $Cl_2C=CCl_2$ и CHF_2Cl образуется $4,2 \times 10^6 \text{ т год}^{-1}$ HCl, вымываемой затем влажными осадками на поверхность планеты. Выполненные нами оценки показывают, что при разрушении фреонов CFC-11 и CFC-12 в стратосфере должно образовываться порядка $0,8 \times 10^6 \text{ т год}^{-1}$ HCl. Следствием эмиссии галогеналканов из антропогенных источников может быть увеличение концентрации HF и HCl в кернах льда полярных районов по сравнению с уровнем их содержания во льду в преиндустриальную эпоху и соответствующее возрастание кислотности и электропроводности снега, фирна и льда. Действительно, как следует из данных, приведенных в (De Angelis, Legrand, 1994; Mayewski et al, 1993), уровень ионов Cl^- в кернах гренландского фирна и льда возрос от 4 нг г^{-1} в преиндустриальный период до 9 нг г^{-1} в период 1950–1989 гг., тогда как уровень иона F^- в этих кернах увеличился от $0,06 \text{ нг г}^{-1}$ (преиндустриальный период) до $0,19 \text{ нг г}^{-1}$ в период 1971–1989 гг. Таким образом, под воздействием антропогенного фактора происходит перераспределение и рассеивание ионов галогенов от мест их горных разработок (галит, сильвин, флюорит, апатит) до максимально удаленных от них полярных регионов Земли.

Литература

Богилло В. И., Борхерс Р., Базилевская М. С. Анализ летучих примесей в составе ледника о. Галиндез, ст. Вернадский // УАЖ. - 2004а. - (настоящий номер).

Богилло В. И., Борхерс Р., Базилевская М. С. Источники пропилена и серосодержащих летучих примесей в составе ледника о. Галиндез, ст. Вернадский // УАЖ. - 2004б - (настоящий номер).

Богилло В. И., Борхерс Р., Базилевская М. С. Источники Cl-, Br- и I-содержащих летучих примесей в составе ледника о. Галиндез, ст. Вернадский // УАЖ. - 2004в - (настоящий номер).

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

Гляциологический словарь/ Под ред. В. М. Котлякова. - Л.: Гидрометеиздат, 1984. - 528 с.

Bales R. C., Valdez M. P., Dawson G. A. Gaseous deposition to snow. 2. Physical-chemical model for SO_2 deposition // J. Geophys. Res. - 1987. - V. 92, No.D8. - P. 9789-9799

- Bazylevska M. S.**, Bogillo V. I. Description of air/surface partitioning for volatile organic pollutants in Antarctic environment // In "Role of interfaces in environmental protection"/ Ed. S. Barany. (NATO Sci. Ser. IV. Earth Environ. Sci. V. 24). – Dordrecht.: Kluwer Acad. Publ. – 2003. – P. 153 – 160.
- Bogillo V. I.**, Bazylevska M. S., Borchers R. Past and future for ozone-depleting halocarbons in Antarctic environment // In "Role of interfaces in environmental protection"/ Ed. S. Barany. (NATO Sci. Ser. IV. Earth Environ. Sci. V. 24). – Dordrecht: Kluwer Acad. Publ. - 2003. -P. 161-168.
- De Angelis M.**, Legrand M. R. Origins and variations of fluoride in Greenland precipitation // J. Geophys. Res. – 1994. V. 99. - P. 1157-1172.
- DeFelice P.** Chemical composition of fresh snowfalls at Palmer station, Antarctica // Atmos. Environ. – 1999. - V. 33. – P. 155-161.
- Dierssen H. M.**, Smith R. C., Vernet M. Glacial meltwater dynamics in coastal waters west of the Antarctic Peninsula // Proc. National. Acad. Sci. – 2002. - Vol. 99, No. 4. – P. 1790-1795.
- Dyurgerov M.** Mountain and subpolar glaciers show an increase in sensitivity to climate warming and intensification of the water cycle // J. Hydrol. – 2003. – V. 282. - P. 164-176.
- 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.
- Gan J. Y.**, Yates S. R., Anderson M. A. et al. Effect of soil properties on degradation and sorption of methyl bromide in soil // Chemosphere. – 1994. – V. 29. – P. 2685-2700.
- Gan J.**, Yates S. R. Degradation and phase partition of methyl iodide in soil // J. Agricult. Food Chem. – 1996. – V. 44. – P. 4001-4008.
- Jeffers P. M.**, Wolfe N. L. Hydrolysis of methyl bromide, ethyl bromide, 1,4-dichloro-2-butene, and other halogenated hydrocarbons // ACS Symp. Ser. - 1997. – V. 652. – P. 32-41.
- Kawasaki M.** Photochemistry relating to atmospheric reactions in the stratosphere // J. Photochem. Photobiol. A. – 1997. – V. 106. - P. 105-111.
- Khalil M. A. K.** Reactive chlorine compounds in the atmosphere // In: Reactive halogen compounds in the atmosphere. / Ed.: P. Fabian, O.N.Singh. Berlin.: Springer-Verlag, 1999. - P. 45-80.
- 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.
- Mayewski P.**, Meeker L. D., Morrison M. C. et al. Greenland ice core "signal" characteristics: An expanded view of climate change // J. Geophys. Res. – 1993. – V. 98. – P. 12839-12847.
- McCulloch A.** Fluorocarbons in the global environment: a review of the important interactions with atmospheric chemistry and physics // J. Fluorine Chem. – 2003. – V. 123. - P. 21-29.
- Melwyn-Hughes E. A.** The hydrolysis of methyl halides // Proc. R. Soc. - London, Ser. A. - 1938. - V. 164. – P. 295-306.
- Morris E. M.** Surface ablation rates on Moraine Corrie Glacier, Antarctica // Global Planetary Change. – 1999. – V. 22. - P. 221-231.
- O'Dowd, C. D.**, Jimenez, J. L., Bahreini, R. et al. Marine aerosol formation from biogenic iodine emission // Nature. – 2002. - V. 417. - P. 632-636.
- Sadler I.** Observations on the ice caps of Galindez and Skua Islands, Argentine Islands, 1960 – 1966 // British Antarct. Surv. Bull. – 1968. - V. 54. – P. 21 – 49.
- Sanhueza E.** Hydrochloric acid from chlorocarbons: a significant global source of background rain acidity // Tellus – 2000. – V. 53B – P. 122-132.
- Singh O. N.**, Fabian P. Reactive bromine compounds // In: Reactive halogen compounds in the atmosphere. / Ed.: P. Fabian, O. N. Singh. Berlin.: Springer-Verlag, 1999. - P. 1-43.
- Staudinger J.**, Roberts P. V. A critical compilation of Henry's law constant temperature dependence relations for organic compounds in dilute aqueous solutions // Chemosphere. – 2001. – V. 44. – P. 561-576.
- 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.
- Wania F.** Modelling the fate of non-polar organic chemicals in an ageing snow pack // Chemosphere. – 1997. - Vol. 35, No. 10. - P. 2345-2363.