

УДК 504.054:(66.08+542.87):542.2|(1-923)

ПЕРСПЕКТИВЫ ИЗУЧЕНИЯ ТРИБО- И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ В СНЕГОВОМ ПОКРОВЕ АНТАРКТИДЫ

Ткаченко Е.Ю., Ольштынський С.П.

*Институт геологических наук НАН Украины, ул. Гончара 55-Б, г. Киев
e-mail: ktkachenko@igs-nas.org.ua*

Реферат. Для подтверждения предложенной авторами гипотезы и изучения физических и химических аспектов влияния явлений трибоэлектризации снега под действием ветра создается лабораторное оборудование, которое может стать прообразом промышленной установки для экологически безопасной деструкции особо опасных органических веществ.

Перспективи вивчення трибо- та електрохімічних ефектів у сніговому покриві Антарктиди. Ткаченко К.Ю., Ольштинський С.П.

Реферат. Для підтвердження запропонованої авторами гіпотези й вивчення фізичних та хімічних аспектів впливу явищ трибоелектризації снігу під впливом вітру створюється лабораторне устаткування, яке може стати прообразом промислової установки для екологічно безпечної деструкції особливо небезпечних органічних речовин.

Prospects of studying tribo- and electrochemical effects in snow cover of Antarctica. Tkachenko E. Yu., Olshtynsky S. P.

Abstract. We create laboratory equipment with aim to confirm the proposed hypothesis and to study the chemical and physical impacts of snow triboelectrification under the wind. Such equipment may become a prototype of industrial units for environmentally safe destruction of dangerous organic substances.

Key words: snow chemistry, wind, corona discharge, Antarctic, electrification, pollutants

*Когда ветер усиливался, снег нёс с собой частицы
статического электричества, и все предметы на
станции настолько наэлектризовывались, что
стоило поднести к ним неоновую лампочку, как
та светилась, а между изоляторами
проскакивали искры.*

(Из воспоминаний Г. М. Силина, станция Пионерская, 1950-е годы)

1. Вступление

Маулдин и сотр. (2000) впервые обратили внимание на то, что концентрации некоторых соединений и радикалов на Южном полюсе на 1-2 порядка выше значений, предсказанных по газо-фазной модели. Стало ясно, что источником этих веществ являются снежный покров и химические реакции, протекающие в нем (Domine and Shepson, 2003). Хотя с тех пор собран обширный фактический материал, вопросы о том, какие это реакции, каковы их механизмы и движущие силы, продолжают находиться в стадии обсуждения.

Для объяснения указанных несоответствий до сих пор привлекались в основном представления о фотохимической природе протекающих реакций (Grannas et al., 2007). Однако

очевидно, что фотохимический механизм только частично объясняет многие наблюдаемые явления, а концентрации многих веществ и радикалов оказываются выше предсказанных с учетом только этого механизма, не объясняются так называемые темновые реакции (Domine and Shepson, 2003), и особенно усложняется общая химическая картина, когда вступает в действие фактор ветра (Helmig et al., 2007; Sjostedt et al., 2007). Авторы высказали предположение, что явления электризации, возникающие под действием ветра, могут быть причиной протекания некоторых химических реакций. В статье приводятся аргументы в пользу данной гипотезы, обсуждается возможность экспериментального исследования трибоэлектрических процессов на специально созданной модельной установке, имитирующей в лабораторных условиях процессы, протекающие на снегу под воздействием различных факторов.

2. Данные об изменении концентрации некоторых веществ под действием ветра

1) *Увеличение концентрации гидроксильного радикала над поверхностью снежного покрова под действием ветра.* Гидроксильный радикал – короткоживущая химически активная частица, присутствие которой в атмосфере обеспечивает её окислительную способность. Полученные значения концентрации этого радикала на обсерватории Саммит, Гренландия (72°34'с.ш., 38°29' з.д.), без ветра сравнимы, хотя в 2-3 раза ниже значений, рассчитанных на основании фотохимической модели. При наличии ветра более 6 м/с отличие между рассчитанными и наблюдаемыми значениями стремительно возрастает и составляет в среднем порядок величины (Sjostedt et al., 2007). Какова причина этого явления? До сих пор внятной физической интерпретации оно не получило.

2) *Влияние ветра на концентрацию озона в воздухе межпорового пространства снежного покрова.* В 2001 году было обнаружено, что озон присутствует в воздухе межпорового пространства снежного покрова полярных регионов в количествах, сравнимых с его концентрацией над поверхностью снега. Например, в Саммите соответствующая концентрация озона на глубине 1 м составляет 90% его концентрации над поверхностью (Helmig et al., 2007). Ближе к побережью падение концентрации с глубиной происходит быстрее, а в средних широтах явление не наблюдается. При этом на концентрацию озона в воздухе межпорового пространства влияет уровень УФ излучения. При увеличении фотохимического воздействия увеличивается разложение озона в воздухе межпорового пространства, однако при наличии сильного ветра этого не происходит и равновесная концентрация сохраняется практически без изменений (Helmig et al., 2007) (табл.1).

3) *Метеозависимость уменьшения концентрации стойких органических загрязнителей (СОЗ) в свежеснежавшем снегу.* СОЗ мигрируют в глобальном масштабе и обнаруживаются и в снежном покрове полярных регионов. Наше внимание привлекли экспериментальные данные (Herbert, 2005), свидетельствующие о достаточно быстром уменьшении концентрации этих веществ в процессе метаморфизма свежего снега. Это явление также зависит от наличия ветра. Уменьшение концентрации γ -гексахлорциклогексана в свежеснежавшем снегу в течение 24 ч после снегопада без ветра составляло 5%, а при ветре более 10 м/с – около 75% (Halsall, 2004). Безусловно, частично эффект можно объяснить тем, что при наличии ветра ускоряются сухая возгонка снега и испарение СОЗ. Однако до сих пор не анализировался вопрос: может ли ветер инициировать реакции деструкции этих соединений? (См. табл.1).

Список вопросов, не получивших до сих пор исчерпывающего объяснения, может быть продолжен. Очевидно, что интерпретация накопленных экспериментальных данных требует новых концептуальных подходов. Мы обратили внимание, что при описании химических взаимодействий в снежном покрове до сих пор не учитывались трибоэлектрические явления.

Таблица 1. Влияние ветра на концентрации некоторых химических соединений в снегу и над его поверхностью

	Без ветра	При наличии ветра	Лит-ра
Уменьшение концентрации γ -НСН в снегу в течение 24 ч после снегопада (Tromsø, Storsteinen Mountain (69.65°N, 16.96°E)).	5%	$\approx 75\%$ (скор. ветра 10 м с ⁻¹)	Halsall, 2004
Концентрация гидроксильных радикалов над поверхностью снега (Summit, Greenland, 2003 (72°34' N, 38°29' W))	6.4×10^6 молекул см ⁻³	$2 \cdot 10^7$ молекул см ⁻³ (скор. ветра 12 м/с)	Sjostedt et al., 2007
Градиент концентрации озона (разность между концентрацией озона на высоте 30 см и концентрацией озона в воздухе межпорового пространства на глубине -30 см – увеличение градиента свидетельствует об уменьшении концентрации озона в воздухе межпорового пространства, и наоборот) Солнечное излучение 600 W м ⁻¹ 100 W м ⁻¹ (Summit, Greenland, 2003, 2004, 2005)	20–25 ppbv 7–12 ppbv	~ 10 ppbv 0–5 ppbv (скор. ветра ~10 м с ⁻¹)	Helmig et al., 2007

3. Электрзация снега под действием ветра

Снег – типичное сыпучее вещество. Под действием ветра происходит трибоэлектризация как самих снежных частиц, так и поверхности снежного покрова. В глубине материка в зоне действия стоковых ветров воздействие этого фактора может быть особо значительно. Трибоэлектризация тем выше, чем ниже влажность, сильнее ветер, ниже температура. Как известно, «Антарктида – самый сухой, самый ветреный, самый холодный континент на Земле» (табл. 2). Явления трибоэлектризации хорошо изучены специалистами по физике льда и метеорологами, однако до сих пор не рассматривались с точки зрения возможного влияния на химические процессы в поверхностном слое снежного покрова.

Таблица 2. Наличие факторов, усиливающих трибоэлектризацию в Антарктике

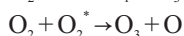
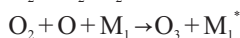
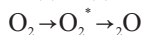
Большая площадь покрыта снегом	Снег покрывает 99.7% поверхности континента
Низкие температуры	В Восточной Антарктике средние температуры августа колеблются от -40° до -70°С, а февраля от -15° до -45°С. В прибрежной полосе средняя температура в теплые месяцы – 1°, 2°С, а в июле от -8° на Антарктическом полуострове до -35°С около шельфа Росса. Самая низкая температура (-89.6°С) была зарегистрирована на станции Восток в 1983. Полос холода находится в Антарктике.
Высокие скорости ветра	Полярное плато является постоянным источником стоковых ветров (средняя скорость в районе побережья 12м/с ⁻¹). Смешиваясь с циклоническими потоками, они вызывают ураганные ветра (50–60 м/с ⁻¹ иногда 90 м/с ⁻¹). В самом ветреном месте Земли, Cape Dennison в Commonwealth Bay, средняя годовая скорость ветра 80 км/ч ⁻¹ . На станциях Мирный, Молодежная, Моусон среднее количество штормовых дней в году 207 214 и 331, соответственно. Шторма начинаются внезапно и длятся до 8 дней, как правило, сопровождаясь метелями.
Низкая влажность	Уровень осадков – 2 дюйма в год, как в пустыне. Максимум влажности наблюдается летом, минимум – зимой. На станции Восток летом среднее давление водяного пара 0,29 гПа, среднегодовое значение 0,07 гПа.
Рыхлость снега	Направление фирнофикации снежного покрова, как правило, сверху вниз, что способствует разрыхлению верхних слоев снега.

В литературе приводятся данные об измерении заряда снежных частиц, накапливаемого под действием ветра во время метелей. Особого внимания заслуживают прямые измерения значений заряд/масса снежных частиц, проводившиеся на станции Берд (80° ю.ш., 119°30' з.д.) в декабре 1968 года при скорости ветра 8–15 м/с (Whishart, 1968). Среднее полученное значение отношения заряд/масса составляло –50 мкК/кг. Автор замечает, что в течение эксперимента «условий сильного ветра и интенсивных электрических явлений не наблюдалось. Поэтому полученные результаты неприменимы к условиям зимних и весенних метелей». В то же время в (Whishart, 1968) отмечалось, что некоторые снежные частицы имели заряд порядка -10^{-14} К, что, как было указано автором, «близко к ожидаемому пробоем коронного разряда». В 90-е годы аналогичные измерения проводились на экспериментальной площадке в Вайоминге (41°3'N, 106°05'W, высота над ур. моря 2360 м) (Schmidt et al., 1998) с целью расчета влияния электрического поля на траектории снежных частиц при сальтации. Применяв другой метод детектирования, Шмидт и соавт. сделали вывод, что все полученные их предшественниками значения являлись заниженными. Даже в условиях Вайоминга при относительно невысоких скоростях ветра (11–14 м/с) определенные значения отношения заряд/масса (от +72 мкК/кг до –208 мкК/кг) существенно превосходили наблюдаемые ранее максимальные значения этого параметра (Schmidt et al., 1998). Определённая этими авторами величина напряженности поля флуктуировала, достигая значений +30 кВ/м на высоте 4 см над поверхностью снега, будучи противоположной по знаку и превышая на несколько порядков соответствующие значения при хорошей погоде. До сих пор в литературе считалось, что максимально достижимая напряженность поля при метели – 10 кВ/м (Дюнин, 1983). По достижении этого значения диссипация электрической энергии происходит в результате образования коронных разрядов – в облаках снежной пыли возникают синие и фиолетовые вспышки и сияния, появляются радиопомехи.

4. Какие реакции могут протекать в поле коронного разряда?

Согласно нашим предположениям, под воздействием коронного разряда молекулы переходят в возбужденные состояния, деградация которых приводит к образованию активных частиц. Реакции протекают в газовой фазе и на границе раздела снег – воздух.

Под воздействием короны из кислорода образуются атомарный кислород и озон



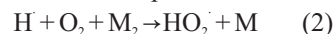
Молекулы воды возбуждаются под действием короны, распадаясь на радикалы OH и H



В окислительных условиях H · радикал окисляется согласно реакции (1)



или с помощью третьей частицы M (2)



Столкновения свободных радикалов друг с другом, третьими частицами и поверхностью ведут к их гибели.



Мы ожидаем, что если органические соединения, присутствующие в газовой фазе или на границе раздела снег – воздух, попадают под воздействие коронного разряда, они могут ионизироваться и распадаться на фрагменты или подвергнуться химическому превращению

под воздействием активных частиц. Известно, что коронный разряд используется как стандартный способ производства озона и для удаления нежелательных летучих органических соединений из воды и воздуха, таких как пестициды, растворители, следы ракетного топлива.

Таким образом, в месте воздействия коронного разряда можно ожидать повышения концентрации ОН радикалов, атомного кислорода, озона, перекиси водорода. Азот, присутствующий в окружающем воздухе, под воздействием короны образует атомарный азот, ионы NO_3^- и NH_4^+ . Влияние коронного разряда может быть возможным объяснением упомянутого выше увеличения уровня ОН радикалов под действием ветра и увеличения концентрации озона в воздухе межпорового пространства снежного покрова.

Коронный разряд – один из возможных путей превращения электрической энергии в химическую. Для полярных регионов характерны большая глубина снежного покрова, что препятствует заземлению электрического заряда, и высокая чистота снега, что замедляет диссипацию электрической энергии. Мы предполагаем, что при метаморфизме снега, в частности при слипании разноименно заряженных частиц, возможно возникновение локальных токов и протекание электрохимических реакций. Эффективность этих реакций может возрастать в результате концентрирования реагирующих компонентов в квази-жидком слое снежных частиц.

5. Создание модельной установки, имитирующей в лабораторных условиях процессы, протекающие на снегу

До сих пор все эксперименты по изучению распределения и особенностей разложения CO_2 в полярных регионах делались в открытых условиях, когда невозможно разделить исследовать процессы миграции, деградации и массопереноса. Это становится возможным, если проводить эксперимент в условиях, максимально приближенных к естественным, но в замкнутых установках с параллельным пробоотбором. Высокие цены на существующее экологическое оборудование промышленного изготовления, с одной стороны, и неэффективность использования устаревших лабораторных образцов, с другой, приводят к выводу о необходимости создания с этой целью специального инновационного оборудования.

Предполагается создание установки (рис. 1, 2, 3), генерирующей снег в замкнутом контуре при контролируемых условиях (скорости генерируемых снежных частиц, температуре, влажности), что даст возможность изучать как физические аспекты этих процессов (влияние электризации на форму снежных частиц, соотношение положительных и отрицательных зарядов и др.), так и возможные химические последствия, а именно:

- возможность процессов окисления органических веществ на поверхности снега,
- образования озона в результате трибоэлектризации снежных частиц,
- генерирования гидроксильных радикалов,
- образования перекиси водорода,
- возможность миграции нитрата в условиях электризации снега.

Созданная лабораторная установка может стать прообразом промышленных установок для:

- экологически безопасной деструкции (холодного сжигания) особо опасных органических веществ (токсичных промышленных отходов, пестицидов, CO_2 , военных ОВ, взрывчатых веществ, гептила и т.д.) под воздействием трибохимического фактора, коронного разряда и УФ излучения;
- улавливания с помощью снега и последующей дезактивации вредных примесей в отходящих газах (выбросах) различных производственных процессов.

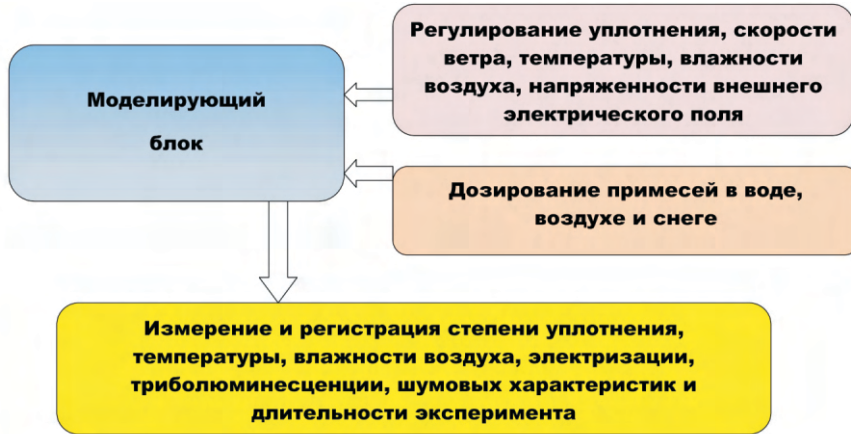


Рис. 1. Блок-схема моделирующей установки «МИНИАНТА».



Рис. 2. Схема моделирующего блока «ЦИКЛОН».

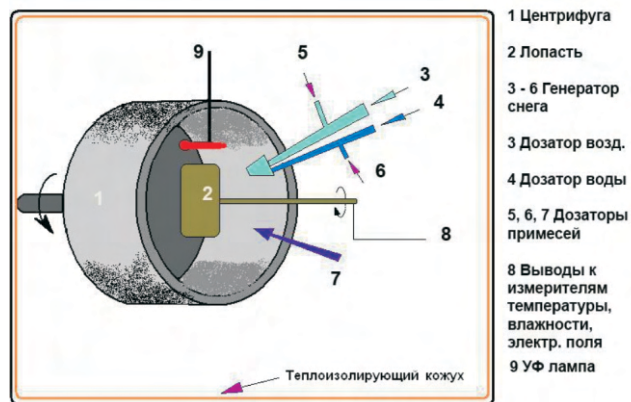


Рис. 3. Схема моделирующего блока «МИНИАНТ».

6. Выводы

Многие полученные в настоящий момент экспериментальные данные (изменения концентрации свободных радикалов, озона и стойких органических загрязнителей под воздействием ветра) не получили внятной интерпретации на уровне существующего понимания вопросов химических взаимодействий на поверхности снежного покрова. Согласно мнению авторов, некоторые из этих данных могут получить объяснение при учете влияния электрических явлений на поверхности снега. Сочетание таких факторов, как низкая температура и влажность и высокая скорость ветра, делает влияние трибоэлектрических явлений существенным в полярных районах, а чистота и глубина снежного покрова препятствуют быстрому рассеиванию заряда. Мы предполагаем, что при достижении электрическим полем значений, достаточных для возникновения коронного разряда, могут инициироваться различные свободнорадикальные реакции, что может в том числе приводить к разрушению CO₂. Кроме того, мы считаем, что часть электрической энергии может рассеиваться, инициируя окислительно-восстановительные реакции в квази-жидком слое на поверхности снежных частиц. Для изучения физических и химических аспектов влияния явлений трибоэлектризации снега под действием ветра создаётся лабораторное оборудование с целью подтвердить предложенную авторами гипотезу, а также как прообраз промышленных установок для экологически безопасной деструкции особо опасных органических веществ.

Литература

- Dominé F. and Shepson P.B.** Air-Snow Interactions and Atmospheric Chemistry// Science. – 2002. – V. 297. – P. 1506–1510.
- Grannas A. M., Jones A.E., Dibb J., et al.** An overview of snow photochemistry: evidence, mechanisms and impacts// Atmos. Chem. Phys.-2007. – V. 7. – P. 4329–4373.
- Halsall C. J.** Investigation and occurrence of persistent organic pollutants (POPs) in the Arctic: their atmospheric behaviour and interaction with the seasonal snow pack// Env. Poll. – 2004. – V.128. – P. 163–175.
- Helmig D., Bocquet F., Cohen L., et al.** Ozone uptake to the polar snowpack at Summit, Greenland// Atm. Env. – 2007. – V.41. – Issue 24. – P. 5061–5076.
- Herbert, B. M. J., Halsall, C. J., Villa, S., et al.** Rapid changes in PCB and OC pesticide concentrations in Arctic snow// Env. Sci & Techn. – 2005. – V. 39. – N. 9. – P. 2998–3005.
- Mauldin III R. L., Eisele F. L., Tanner D. J., et al.** Measurements of OH, H₂SO₄ MSA at the South Pole during ISCAT// Geophys. Res. Lett. – 2001. – V. 28. – P. 3629–3632.
- Schmidt D. S., Schmidt R.A., Dent J.D.** Electrostatic force in blowing snow// Boundary-Layer Meteor. – 1999. – V. 93. – P. 29–45.
- Sjostedt S. J., Huey L. G., Tanner D. J., et al.** Observations of hydroxyl and the sum of peroxy radicals at Summit, Greenland during summer 2003// Atm. Env. – 2007. – V. 41. – Issue 24. – P. 5122–5137.
- Wishart E. R.** Electrification of Antarctic Drifting Snow// Proc. Int. Symp. Antarctic Glaciol. Exploration, Hanover, NH, U.S.A. IASH Sept. 3–7, 1968. – Publ. No. 86, 1970. – P. 316–324.
- Дюнин А.К.** В царстве снега. – Новосибирск: Наука, 1983. – 160 с.