

DOI: <https://doi.org/10.30836/igs.2522-9753.2024.323346>

УДК 542.8

E-mail:  
tkachenko.katya@gmail.com  
<https://orcid.org/0000-0002-5476-2284>  
dima.orr@gmail.com  
eos6m@tuta.io

**Ключові слова:** сніг, крига, вільні радикали, бромовання, толуол.

**Keywords:** snow, ice, free-radicals, reaction, bromination, toluene.

© Видавець Інститут геологічних наук НАН України, 2024. Стаття опублікована за умовами відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

© Publisher Institute of Geological Sciences of the National Academy of Sciences of Ukraine, 2024. This is an Open Access article under the CC BY-NC-ND license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

## ВИВЧЕННЯ МОЖЛИВОСТІ ТА УМОВ ІНІЦІЮВАННЯ ВІЛЬНОРАДИКАЛЬНОЇ РЕАКЦІЇ НА ПОВЕРХНІ КРИЖАНИХ КРИСТАЛІВ НА ПРИКЛАДІ РЕАКЦІЇ БРОМУВАННЯ ТОЛУОЛУ

### STUDY OF THE POSSIBILITY AND CONDITIONS FOR FREE RADICAL REACTION INITIATION AT THE ICE CRYSTAL INTERFACE USING TOLUENE BROMINATION REACTION AS AN EXAMPLE

**К. Ю. Ткаченко<sup>1</sup>, Д. О. Оранський<sup>2</sup>, С. Г. Щеголев<sup>3</sup>**  
**Kateryna Yu. Tkachenko<sup>1</sup>, Dmitry O. Oranskii<sup>2</sup>, Svitlan G. Schegolev<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Institute of Geological Sciences, NAS of Ukraine, 55-b, O. Honchara Str., Kyiv, Ukraine, 01601

<sup>2</sup> ENAMINE LTD, Winston Churchill Str, 67, Kyiv, Ukraine, 02094

<sup>3</sup> CRAFT CHEMICALS LTD, Stalskogo Str. 30, Kyiv, Ukraine, 02139

Полярний приповерхневий сніг активно впливає на перебіг хімічних реакцій, змінюючи склад домішок як у снігу, так і у прилеглий атмосфері. Проте механізми та рушійні сили цих реакцій все ще не є повністю з'ясованими, оскільки за існуючими моделями не можна пояснити всіх наявних польових даних. Проведено вивчення трибохімічних процесів на поверхні льодових часточок в умовах лабораторії з використанням низькотемпературного реактора за інтенсивного перемішування. Уперше показано, що, контролюючи вплив чинників, які стимулюють електризацію льоду, можна впливати на ініціювання та напрямок перебігу хімічної реакції на його поверхні. Встановлено, що за наявності льоду реакція бромовання толуолу проходить вільнорадикальним шляхом з утворенням бензилброміду, а за відсутності льоду реакція йде «традиційно» з бромованням у бензойне ядро.

Polar near-surface snow actively influences chemical reactions, changing the composition of snow impurities as well as composition of atmosphere above it. However, the mechanisms and driving forces of these reactions are still unclear, and existing models cannot explain all available field data. The article presents study of tribochemical processes on the surface of ice particles in the laboratory using a low-temperature reactor with intensive stirring. It has been firstly shown that control of factors that stimulate the electrification of ice gives the possibility to influence the initiation and the direction of the chemical reaction on the ice surface. It has been shown that in the presence of ice the reaction of toluene bromination follows a free radical path with the formation of benzyl bromide. In the absence of ice, the reaction goes by "traditional" way with bromination of the benzoic ring.

**Цитування:** Ткаченко К. Ю., Оранський Д. О., Щеголев С. Г. 2024. Вивчення можливості та умов ініціювання вільнорадикальної реакції на поверхні крижаних кристалів на прикладі реакції бромовання толуолу. Збірник наукових праць Інституту геологічних наук НАН України. 2024. Том 17, вип. 2. С. 117–126. <https://doi.org/10.30836/igs.2522-9753.2024.323346>.

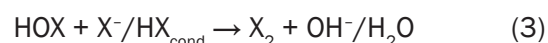
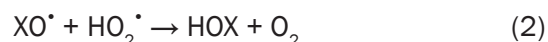
**Citation:** Tkachenko K. Yu., Oranskii D. O., Schegolev S. G., 2024. Study of the possibility and conditions for free radical reaction initiation at the ice crystal interface using toluene bromination reaction as an example. Collection of scientific works of the Institute of Geological Sciences NAS of Ukraine. Vol. 17. Iss. 2. Pp. 117–126. <https://doi.org/10.30836/igs.2522-9753.2024.323346>.

## ВСТУП

До піонерних робіт (Honrath et al., 1999) вважали, що сніговий покрив полярних регіонів доволі інертний, що розподіл концентрацій речовин між атмосферою і снігом/льодом можна описати, користуючись наявними уявленнями про газофазні і гідрохімічні рівноваги. Mauldin та співавт. (2001) першими показали, що розраховані значення концентрацій багатьох речовин над сніговим покривом істотно менші за виміряні. Отож, стало зрозумілим, що сніг — це реакційно-активна субстанція, а реакції проходять у поверхневому шарі снігу й впливають як на концентрації багатьох речовин усередині снігового покриву, так і на склад атмосфери над ним (Abbatt et al., 2012 з посиланнями; Bartels-Rausch et al., 2014 з посиланнями; Simpson et al., 2015, Vouyoudis et al., 2020). Йдуть не тільки ті процеси, які традиційно враховуються в гідрохімічному аналізі у помірних широтах (випадіння осаду за зсуву хімічної рівноваги внаслідок впливу тих чи інших чинників, обмінні взаємодії, вилуговування, транспорт іонів тощо (Appelo and Postma, 2005)). У полярних умовах істотно зростає роль вільнорадикальних процесів, зокрема стимульованих високоенергетичними ультрафіолетовими (УФ) квантами. Фотостимульовані реакції на поверхні снігу опинились у центрі уваги хіміків, і починаючи з 2000 р. спостерігалось вибухове збільшення кількості публікацій, присвячених фотохімії снігу (Grannas et al., 2007 з посиланнями). Однак у багатьох випадках за розрахунками, в яких враховувався тільки фотохімічний чинник, рівні очікуваних продуктів були нижчими за зафіксовані (Bartels-Rausch et al., 2014 з посиланнями). Стало зрозумілим, що існують інші не усвідомлені досі чинники вільнорадикальних реакцій, які відіграють важливу роль у хімічних перетвореннях у сніговому покриві полярних регіонів.

Найбільш яскравим прикладом такого типу процесів є так званий «вибух бром» («bromine explosion») (Abbatt et al., 2012 з посиланнями). Ця подія відбувається весною в полярній морській зоні в результаті незрозумілої на даний час гетерогенної реакції, стимульованої, за припущеннями деяких авторів, «мікрофізичними процесами», а не УФ квантами (Bartels-Rausch et al., 2014; Simpson et al., 2015). Відомо, що в деяких випадках бром з морської солі емітує з конденсованої фази в газу навіть вночі (Simpson et al., 2018). У формі якої хімічної сполуки відбувається емісія, досі не з'ясовано й є предметом наукової

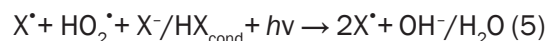
дискусії (Simpson et al., 2015), оскільки завдяки супутниковим даним ці процеси фіксуються не на стадії ініціації процесу, а вже на наступній стадії, коли з появою сонячних променів починаються УФ стимульовані радикальні реакції в атмосфері. Радикал бром є ефективним каталізатором руйнації тропосферного озону. Цей цикл може бути описаний такими реакціями



Тоді фотохімічне розкладання в газовій фазі молекули галогену, що утворилася, запускає цикл по новому колу.



Якщо скласти реакції (1)-(4), то сумарне рівняння матиме вигляд



У результаті цього циклу реакцій один радикал галогену перетворюється на два радикали, тому весь процес й отримав назву «вибух бром». Як і будь-який вільнорадикальний процес, він сам себе підтримує. Таке збільшення концентрації бром супроводжується різким падінням концентрації озону («ozone depletion events» — ODE) (Simpson et al., 2015). Просторові масштаби, збагачені на бром та збіднені на тропосферний озон, сягають сотень, а інколи й тисяч квадратних кілометрів (Seo et al., 2020), причому з глобальним потеплінням масштаби цих явищ зростають (Vouyoudis et al., 2020). Подія ODE закінчується тільки тоді, коли концентрація озону зменшується від рівня фону (30–35 нг/м<sup>3</sup>) до межі виявлення (0,2 нг/м<sup>3</sup>).

Як зазначено вище, нез'ясованим питанням залишається на даний час механізм емісії перших бромовмісних сполук із солоного снігу в атмосферу. Першим кроком в аналізі цих процесів стали лабораторні дослідження реакцій окиснення озоном бромід іона у квазі-рідкому шарі солоного льоду (Oum et al., 1998), гідроксильними радикалами (Finlayson-Pitts, 2003), оксидами азоту (Abbatt et al., 2012 з посиланнями) тощо. Проте не зрозуміло, як у природних умовах можуть

запускатися ці процеси радикального окиснення за відсутності УФ випромінювання.

Для розуміння механізму ініціювання процесу «вибуху броду» польові дослідження були спрямовані на те, щоб зафіксувати умови, за яких це відбувається. Однак отримані результати були доволі суперечливими. Як субстрат для перебігу цієї реакції міг бути і солоний сніг у процесах метаморфізму (Edebeli et al., 2020; Swanson et al., 2020), і крижані квіти (Kaleschke et al., 2004), і просто свіжеутворений тонкий лід (Simpson et al., 2007), і аерозолі (Frieß et al., 2004). Проте найбільш сприятливою обставиною для ініціювання ODE виявилася хуртовина (Jones et al., 2009; Yang et al., 2010; Frieß et al., 2011; Blechschmidt et al., 2015; Lieb-Larpen, Obbard, 2015)). За моделлю (Jones et al., 2009) процес ODE «вмикається», якщо середня швидкість вітру перевищує порогове значення 8 м/с.

Запропоновано гіпотезу (Tkachenko, 2017), згідно з якою можна несуперечливо пояснити різноманітність умов виникнення ODE. Передусім багато розрізнених і незрозумілих польових даних може бути пояснено, якщо припустити, що таким ключовим чинником, що визначає можливість ініціювання вільнорадикальних процесів на поверхні снігу/льоду, є короткоплинна здатність подолання порогу електризації. Якщо такий поріг подолано, то в цій мікроділянці на частки секунди виникає мікрокоронний розряд, у полі якого можуть утворюватися вільні радикали і відбуватися окиснювальні реакції. Порогове значення електризації може досягатися різними шляхами, чим можна пояснити різноманіття польових даних і погану відтворюваність умов виникнення ODE.

Для підтвердження гіпотези (Tkachenko, 2017; Tkachenko and Jacobi, 2024) було проведено модельне оцінювання на підставі наявних літературних даних та проаналізовано ті чинники, які можуть впливати на атмосферні хімічні процеси не лише в умовах хмар, а й на рівні земної поверхні, наприклад під час завірюхи. Такими чинниками (Tkachenko and Jacobi, 2024) назвали тертя, розламування, а також сублімацію та конденсаційне зростання. Вивчення хімічних процесів, які відбуваються внаслідок тертя та розламування, є окремим напрямком хімічної науки — трибохімії. Як не дивно, досі ці процеси не брали до уваги при аналізі хімічних процесів у поверхневому шарі снігу.

Особливості електризації, що виникає в кристалі льоду внаслідок його зростання/сублімації,

пов'язані з унікальними особливостями цієї речовини (Petrenko, 1996; Petrenko and Whitworth, 2003). У процесі зростання фронт крижаного кристала заряджається позитивно, а в разі сублімації — негативно (Dong and Hallett, 1992, Nelson and Baker, 2003, Mukherjee et al., 2021) у зв'язку з перерозподілом всередині кристалічної ґратки основних носіїв заряду — протонів, гідроксилів і дефектів Б'єрума (Bjerrum, 1952). Якщо зростання/сублімація зупиняються, заряд крижаного кристала зникає (Nelson and Baker, 2003).

Зарядження під час тертя і розламування також зумовлює електризацію, проте вона дисипує за частки секунди. За оцінками (Petrenko, 1996), у точці формування розламу кристала льоду з деіонізованої води електростатичне поле становить  $10^4$ – $10^5$  В/м, але зникає воно надзвичайно швидко, за  $10^{-6}$  с, при цьому область з високим поверхневим зарядом відстає від точки виникнення розламу на відстань 0,1 мм.

Найбільша ймовірність подолання порога коронування виникає, коли кілька чинників діють одночасно. Наприклад, у лабораторному експерименті з вивчення атмосферних електричних процесів (Avila and Caranti, 1994) коронування спостерігалось при зіткненні рухомої часточки з мішенню, що обростала інеєм, тобто в даному експерименті електризація відбувалась і в результаті зростання крижаного кристала, і в результаті удару.

Метою нашої роботи було перевірити в умовах лабораторії можливість впливу електричних явищ на перебіг хімічних реакцій для пояснення хімічних процесів, що проходять у сніговому покриві полярних регіонів, й підтвердити/спростувати гіпотезу про можливість ініціювання вільнорадикальних процесів на крижаних кристалах унаслідок їх електризації.

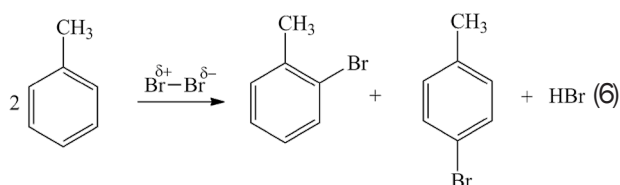
При плануванні процесу ми враховували такі положення: по-перше, умови експерименту передбачали одночасний вплив одразу кількох факторів, що сприяють електризації: інтенсивне перетирання, розламування, конденсаційне зростання/сублімаційні процеси (метаморфізм); по-друге, для фіксації продуктів реакцій треба було підібрати відповідну вільнорадикальну реакцію. Енергія, що достатня для утворення вільного радикала, виникає за малі частки секунди на вістрі зростаючої паморозі або в точці удару, тому потрібно, щоб ці перші радикали ініціювали радикальну реакцію, яка мультиплікувала б кількість

отриманого продукту, щоб можна було побачити його хроматографічним методом.

#### МОДЕЛЬНА РЕАКЦІЯ БРОМУВАННЯ ТОЛУОЛУ

Реакція взаємодії толуолу з бромом може проходити як електрофільне заміщення в кільце (1-й варіант), чи як вільнорадикальне заміщення атома водорода в боковий ланцюг (групу  $\text{CH}_3$ ) (2-й варіант).

Перший варіант перебігу реакції: молекула броду частково поляризується, і бродування відбувається в ядро, причому атом водню в бензольному ядрі заміщується саме позитивним атомом броду (Киприанов, 1975) в орто- або пара-положення кільця (реакція 6).



Другий варіант перебігу реакції: вільнорадикальна реакція. Стадія ініціювання має такий загальний вигляд:



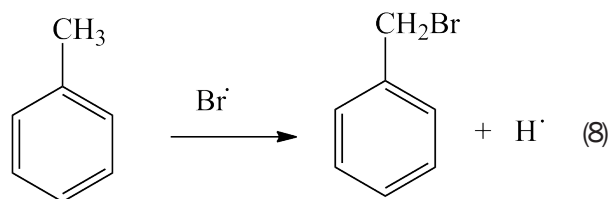
де  $\text{Br}_2^*$  — збуджений стан молекули броду.

Стадія ініціювання є лімітувальною. В ній відбувається гомолітичний розрив зв'язку у молекулі броду з утворенням двох вільних радикалів. Для розриву хімічного зв'язку необхідна енергія, яка може бути отримана внаслідок впливу УФ-опромінення, наявності пероксиду та ін. Ми припустили, що таке ініціювання може мати місце внаслідок впливу електричних явищ при перемішуванні, сублімації та розламуванні снігу/крижаних кристалів у реакційній посудині.

Розрив зв'язку  $\text{Br}-\text{Br}$  переважає розрив зв'язку  $\text{O}-\text{H}$  води, оскільки енергія розриву хімічного зв'язку  $\text{Br}-\text{Br}$  є нижчою (192 кДж/моль за стандартних умов при 298 °C) за відповідне значення для зв'язку  $\text{O}-\text{H}$  (497 кДж/моль).

Реакції (8) і (9) є продовженням ланцюгової реакції, реакції (10) і (11) — її обрив.

Бродування толуолу в метильну групу з утворенням бензилбродиду (реакція (8)) є проявом проходження вільнорадикального процесу.



Отримання бензилбродиду в умовах відсутності можливості перебігу фотохімічної реакції взаємодії толуолу з бромом має бути прямим доказом утворення в умовах досліду радикалів броду і подальшого розвитку радикального бродування толуолу. Саме наявність продуктів перебігу радикальної реакції бродування мала підтвердити можливість ініціювання процесу брод-радикалами, утвореними внаслідок електричних явищ у снігу.

#### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

З огляду на згадані вище міркування було вирішено використовувати низькотемпературний реактор з інтенсивним перемішуванням. Під час перемішування крижані гранули багаторазово стикаються одна з одною і розламуються, а градієнти температур, що виникають при терті, мають сприяти конденсаційним/сублімаційним процесам. Тому можна очікувати, що виникнення радикалів на поверхні льодових кристалів буде не одноразовим актом, як у разі статичного експерименту з вирощування «крижаної квітки», а повторюватиметься багаторазово.

Було проведено спробу стимулювати процеси сублімації/зростання. Сублімацію стимулювали пониженням тиску з використанням вакуумного насоса та насиченням повітря вологою, яка надходила із сусідньої колби через з'єднувальну трубку. Кристалізація на стінках реактора відбувалась успішно. Недоліком цієї системи була відкритість, тобто продукти сублімації відлітали разом із реагуючими компонентами у вигляді азеотропу. Контроль за перебігом реакції був можливим тільки за умови проведення експерименту у закритій посудині. Саме закритість системи приводить до пересичення повітря всередині колби вологою. При перемішуванні та одночасному охолодженні створюються градієнти температури й вологості,

що сприяє процесам конденсаційного зростання льоду на стінках і крижаних кристалах.

Для проведення експерименту використовували дрібно потовчений лід, виготовлений у морозильнику з дистильованої води, толуол і хлорид метилену марки Sigma-Aldrich, бром марки «чда». Температуру  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  підтримували за допомогою криостата Taufun-220 (UBC group) із зовнішнім охолодженням. Вимірювання продуктів виконували на газовому хроматографі Hewlett Packard HP 4890D.

Для кожного досліду готували набір реакційних посудин для паралельного проведення реакції бромовання толуолу в різних умовах. Досліди різнилися між собою тривалістю експерименту. Всі реакційні посудини містили однакову кількість броду (0,1 г, 0,625 ммоль) і толуолу (1 г, 10,8 ммоль), але відрізнялися таким:

- перша реакція — на матриці льоду з перемішуванням;

- друга реакція — на матриці льоду без перемішування;

- третя реакція містила лише сліди води для участі в реакції, але лід як носій був відсутній;

- четверту реакцію проводили так само, як і першу, але без повітря під шаром аргону.

Бром брали в нестачі, щоб запобігти наступній за бромованням реакції окиснення з утворенням трибромбензилу, а за цим і бензойної кислоти.

Кожну реакційну посудину до початку заповнення реагентами обертали фольгою для запобігання фотохімічному впливу.

Як зазначено вище, реакційні посудини витримували при  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  протягом різних проміжків часу, після чого реакційні маси обробляли за однаковою процедурою.

Після закінчення досліду надлишки броду в усіх реакційних посудинах руйнували розчином натрій піросульфату ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ) (4 мл 0,5 М розчину). Залишок екстрагували хлоридом метилену (6 мл) й екстракт висушували  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Наявність продуктів реакції (*орто*- і *пара*-бромтолуолу та бензилброміду) та їх кількість оцінювали методом газової хроматографії.

В отриманих спектрах поряд із сигналами розчинника метиленхлориду та вихідного толуолу спостерігали групу піків продуктів — *орто*- та *пара*-ізомерів бромтолуолу, та пік бензилброміду.

Хроматограми першої серії дослідів витримувалися 40 год (рис. 2). На хроматограмі пік референтного бензилброміду має рожевий колір. Пік помаранчевого кольору відповідає бензилброміду,



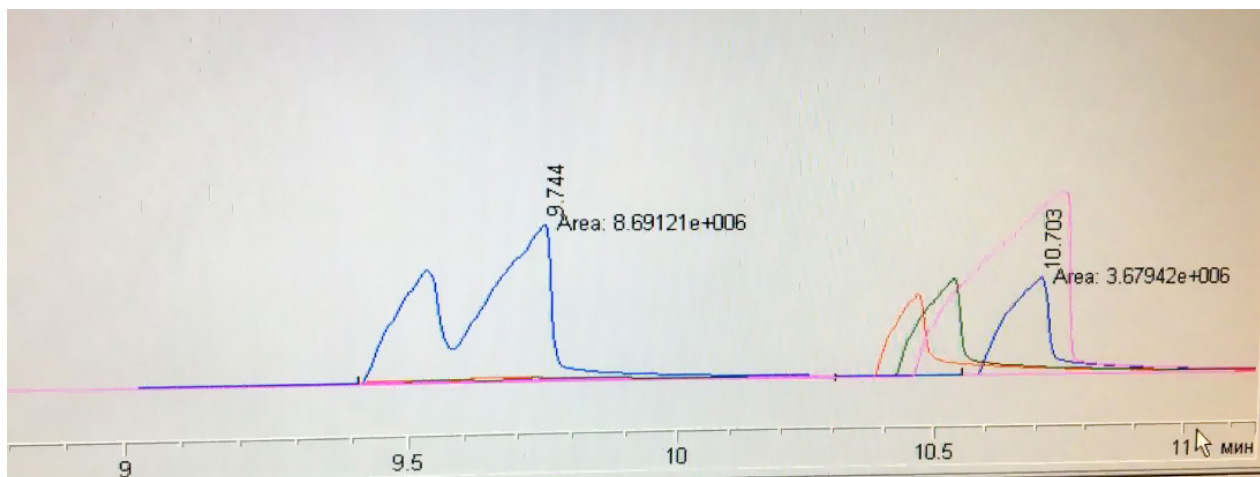
**Рис. 1.** Термостатовані при  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  реакційні посудини з використанням криостата із зовнішнім охолодженням.

**Fig. 1.** Reaction vessels maintained at  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  using a cryostat with external cooling.

що утворився у реакції при перемішуванні на льоді (вихід 2,15% за масою). Зелений пік бензилброміду відповідає реакції, яка відбувалась без перемішування на льоді (вихід 1,7% за масою). Наявність малої кількості льоду (синій колір) зумовила утворення і бензилброміду (вихід 0,72%), і *орто*- та *пара*-ізомерів.

У хроматограмі серії, яку витримували 90 год на льодовій матриці, також наявні піки бензилброміду (вихід 2%), а також *орто*- та *пара*-ізомери бромтолуолу (вихід 5,22%). Інші два зразки, продукти реакцій, що відбувались за відсутності льоду, демонструють тільки наявність *орто*- та *пара*-ізомерів — продуктів електрофільного заміщення толуолу бромом. При відкриванні ці зразки парували  $\text{HBr}$ , що утворилась унаслідок реакції. Утворившись,  $\text{HBr}$  починає активно каталізувати саме реакцію електрофільного заміщення й збільшує виходи *орто*- та *пара*-похідних толуолу.

Наші сподівання напрацювати більші виходи збільшенням часу реакції зазнали поразки.



**Рис. 2.** Скрін хроматограми, що містить продукти першої серії дослідів (час витримки 40 год): — референтний зразок бензилброміду, — бензилбромід, що утворився у реакції під час перемішування на льоді, — бензилбромід, що утворився у реакції без перемішування на льоді, — бензилбромід, *орто*- та *пара*-бромтолуол, які утворились у реакції з малою кількістю льоду.

**Fig. 2.** Screen of chromatogram with the products the products of the first series of experiments (reaction duration 40 h): — a reference sample of benzyl bromide; — benzyl bromide produced in the reaction during mixing on ice; — benzyl bromide produced in the reaction without mixing on ice; — benzyl bromide, *ortho*- and *para*-toluene produced in the reaction with a small amount of ice.

Стало зрозумілим, що збільшення часу негативно впливає на виходи. Можуть спрацювати різні фактори. По-перше, активний вплив льодової поверхні, що стимулює перебіг реакції, зменшується з плином часу, лід метаморфізується, аж поки весь не стане сфероподібним. Цей процес не залежить від того, яким цей лід був на початку реакції — чи дрібно, чи крупно подрібненим.

По-друге, бензилбромід, який утворюється на перших стадіях, із збільшенням часу реакції псується, ймовірно внаслідок гідролізу та утворення смолоподібних продуктів.

По-третє, як зазначалось, накопичення HBr у реакційному просторі з плином часу зсуває реакцію в бік утворення *орто*- і *пара*-заміщених бромтолуолів. На подальших етапах досліджень планується вилучати HBr з реакційної маси протягом перебігу реакції.

Логічним є припущення, що найбільш активний перебіг реакції з утворенням вільних радикалів, які ми хочемо «спіймати» та проявити утворенням бензилброміду, відбувається в перші години перемішування. Цей факт збігається зі спостереженнями спеціалістів, які досліджують хімію снігу у польових умовах (Bartels Rausch T. et al., 2014; Pinzer and Schneebeil, 2009).

## ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Автори ставили за мету перевірити в умовах лабораторії можливість впливу електричних явищ на перебіг хімічних реакцій для пояснення хімічних процесів, що відбуваються у сніговому покриві полярних регіонів. Головна складність цього завдання полягала у тому, що навіть якщо підібрані умови реакції стимулюватимуть утворення активних частинок в реакційному середовищі, їх концентрації будуть дуже малі і важко діагностуватимуться. Тому першою проблемою, що постала перед нами, виявився вибір реакції, в якій перші радикали стають затравками, що ініціюють розвиток вільнорадикальних процесів, як у разі емісії броміду під час ініціювання ODE (див. ВСТУП).

Підібрана вільнорадикальна реакція бромовання толуолу виявилась доволі вдалою. Це дало можливість «спіймати» ефект та мультиплікувати продукт (бензилбромід), щоб побачити його хроматографічним методом.

Ми зафіксували, що за наявності льоду ініціюється вільнорадикальна реакція, за його відсутності реакція відбувається тільки шляхом електрофільного заміщення в ядро бензолу з утворенням *орто*- та *пара*-похідних толуолу.

Зазвичай реакцію можна ініціювати фотохімічно, але ми обгортали наші реактори, щоб запобігти потраплянню УФ квантів. Крім того, були проведені контрольні досліди, де замість атмосфери реактор наповнювали аргоном, й це не заважало перебігу реакції.

Зі збільшенням часу реакції виходить бензилбромід зменшуються, і він псується, ми вважаємо, що через гідроліз чи утворення побічних продуктів. Ці поки не зрозумілі моменти потребують подальшого детального вивчення.

Наша гіпотеза, що ініціювання процесу – це наслідок електризації, яка виникає при руйнуванні льодових часточок, терті й сублімаційно/конденсаційних процесах, дає можливість пояснити цей факт. У польових умовах найбільш реакційноактивним є сніг, який тільки впав й починає швидко метаморфізуватися. Вже за 12 год цей сніг на 60% зазнає перекристалізації (Pinzer and Schneebeli, 2009), а реакції йдуть все повільніше.

Льодові часточки (наморожені з дистильованої води) у різних дослідах різної дисперсності найбільш активно руйнуються та перекристалізуються в перші години після початку процесу. Якої б дисперсності лід не був на початку досліду, після витримання при перемішуванні в кріостаті кілька десятків годин, він складався з однакових рівних сфер.

Перебіг ключової стадії збудження молекули бромю, що приводить в подальшому до здійснення радикального бромювання толуолу в умовах перемішування частинок льоду, є можливим тільки в разі виникнення активних мікроосередків з високою енергією, в яких молекули можуть збуджуватися, що веде до подальших хімічних перетворень. Подібним прикладом може слугувати кавітація бульбашок у рідині під впливом ультразвуку. За висловом Саслика (Suslick, 1988) створюються мікроскопічні й швидкоплинні «осередки полум'я» в холодній рідині, в яких утворюються активні частинки, але швидкість охолодження газу всередині бульбашки, що схлопується, становить  $10^9$  °C/c (Suslick, 1988), хоча основна маса рідини, як і раніше, має температуру навколишнього середовища. В нинішній час це явище широко використовують для стимулювання різноманітних хімічних реакцій.

Ми вважаємо, що в нашому випадку на невеликій площі крижаних фрагментів унаслідок сумарного впливу різних чинників (тертя, сублімація та ін.) відбувається локалізація некомпенсованого заряду, напруженість якого сягає значень, достатніх для створення гарячої та реакційноактивної мікроділянки. Незважаючи на те, що температура на цій ділянці дуже висока, сама ділянка настільки мала, що енергія швидко розсіюється, частково витрачаючись на активацію молекул у сфері свого впливу та дисипуючи у вигляді тепла.

Логічно припустити, що плазмохімічні процеси на снігових часточках, як і стимульовані ультразвуком процеси, відбуваються малі частки секунди. Це точково локалізовані осередки високих енергій, які стрімко дисипують, генеруючи активні частинки. Кожна така точка на льоді є мікроскопічним плазмохімічним реактором, а процеси трансформації в цих умовах наявних там органічних речовин можна назвати «холодним спалюванням», що відкриває перспективи використовувати такий процес для утилізації різних речовин, руйнування яких є проблемою (Ткаченко та спів., 2015).

#### ВИСНОВКИ

Роль бромю та вільнорадикальних реакцій за його участі в атмосфері полярних регіонів важко переоцінити. Тим не менш механізми ініціювання цих процесів досі викликають жваві дискусії. Реакція бромювання толуолу, доволі добре вивчена в стандартних лабораторних умовах, у даній роботі була використана авторами, щоб дослідити, як на ініціювання та напрямок перебігу хімічної реакції впливають різні чинники, серед яких найважливішим є наявність льоду. Показано, що за його наявності реакція бромювання толуолу відбувається вільнорадикальним шляхом з утворенням бензилброміду. За відсутності льоду реакція проходить «традиційно» з бромюванням у бензойне ядро.

*Наведені дослідження виконано за підтримки Державної цільової науково-технічної програми проведення досліджень в Антарктиці.*

## REFERENCES

- Kiprianov A. I., 1975. Introduction to the electron theory of organic compounds, Kyiv: Naukova dumka. 190 p.
- Tkachenko. E.Y., Varzatskii O. A., Lozovoy M. A., 2015. "Cold combustion" as a new method of toxic waste destruction *Science Rise*. Vol. 5. No. 10. Pp. 106–110. (In Russian). <http://dx.doi.org/10.15587/2313-8416.2015.42289>.
- Abbatt, J. P. D., Thomas, J. L., Abrahamsson, K., Boxe, C., Granfors, A., Jones, A. E., King, M. D., Saiz-Lopez, A., Shepson, P. B., Sodeau, J., Toohey, D. W., Toubin, C., von Glasow, R., Wren, S. N., Yang, X., 2012. Halogen activation via interactions with environmental ice and snow in the polar lower troposphere and other regions. *Atmos. Chem. Phys.* Vol. 12. Pp. 6237–6271. <https://doi.org/10.5194/acp-12-6237-2012>.
- Apello C. A. J and Postma D., 2005. *Geochemistry, Groundwater and Pollution*, CRS Press, London, 683p.
- Avila E. E., Caranti G. M., 1994. A laboratory study of static charging by fracture in ice growing by riming. *J. Geophys. Res.* Vol. 90, (D5). Pp. 10611–10620. <https://doi.org/10.1029/93JD02926>.
- Bartels-Rausch T., Jacobi H.-W., Kahan T. F., Thomas J. L., Thomson E. S., Abbatt J. P. D., Ammann M., Blackford J. R., Bluhm H., Boxe C., Domine F., Frey M. M., Gladich I., Guzmán M. I., Heger D., Huthwelker Th., Klán P., Kuhs W. F., Kuo M. H., Maus S., Moussa S. G., McNeill V. F., Newberg J. T., Pettersson J. B. C., Roeselová M., Sodeau J. R., 2014. A review of air–ice chemical and physical interactions (AICI): liquids, quasi-liquids, and solids in snow, *Atmos. Chem. Phys.* Vol. 14. Pp. 1587–1633. <https://doi.org/10.5194/acp-14-1587-2014>.
- Bjerrum N., 1952. Structure and Properties of Ice. *Science*. Vol. 115, № 2989. Pp. 385. <https://doi.org/10.1126/science.115.2989.385>.
- Blechschmidt A.-M., Richter A., Burrows J. P., Kaleschke L., Strong K., Theys N., Weber M., Zhao X., Zien A., 2015. An exemplary case of a bromine explosion event linked to cyclone development in the Arctic. *Atmos. Chem. Phys.* Vol. 15 (17), Pp. 24955–24993. <https://doi.org/10.5194/acp-16-1773-2016>.
- Edebeli J., Trachsel J., Avak S. E., Ammann M., Schneebeli M., Eichler A. Bartels-Rausch T., 2020. Snow heterogeneous reactivity of bromide with ozone lost during snow metamorphism. *Atmos. Chem. and Phys.*, Vol. 20(21). Pp. 13443–13454. <https://doi.org/10.5194/acp-20-13443-2020>.
- Bougoudis I., Blechschmidt A.-M., Richter A., Seo S., Burrows J. Ph., Theys N., Rinke A., 2020. Long-term time series of Arctic tropospheric BrO derived from UV–VIS satellite remote sensing and its relation to first-year sea ice. *Atmos. Chem. Phys.* Vol. 20. Pp. 11869–11892. <https://doi.org/10.5194/acp-20-11869-2020>.
- Dong Y., Hallett J., 1992. Charge separation by ice and water drops during growth and evaporations. *J. Geophys. Res.* Vol. 97. No. D18. Pp. 20361–20371. <https://doi.org/10.1029/92JD02075>.
- Киприанов А. И. Введение в электронную теорию органических соединений, Киев: Наукова думка, 1975. 190 с.
- Ткаченко Е. Ю., Варзацкий О. А., Лозовой М. А. «Холодное сжигание» — новый метод деструкции токсических отходов. *ScienceRise*. 2015. Т. 5/2(10). С. 106–110. <http://dx.doi.org/10.15587/2313-8416.2015.42289>.
- Abbatt, J. P. D., Thomas, J. L., Abrahamsson, K., Boxe, C., Granfors, A., Jones, A. E., King, M. D., Saiz-Lopez, A., Shepson, P. B., Sodeau, J., Toohey, D. W., Toubin, C., von Glasow, R., Wren, S. N., Yang, X., Halogen activation via interactions with environmental ice and snow in the polar lower troposphere and other regions. *Atmos. Chem. Phys.* 2012. Vol. 12. P. 6237–6271. <https://doi.org/10.5194/acp-12-6237-2012>.
- Apello C. A. J, Postma D. *Geochemistry, Groundwater and Pollution*, 2005, CRS Press, London, 683p.
- Avila E. E., Caranti G. M. A laboratory study of static charging by fracture in ice growing by rimin. *J. Geophys. Res.* 1994. Vol. 90, (D5). P. 10611–10620. <https://doi.org/10.1029/93JD02926>.
- Bartels-Rausch T., Jacobi H.-W., Kahan T. F., Thomas J. L., Thomson E. S., Abbatt J. P. D., Ammann M., Blackford J. R., Bluhm H., Boxe C., Domine F., Frey M. M., Gladich I., Guzmán M. I., Heger D., Huthwelker Th., Klán P., Kuhs W. F., Kuo M. H., Maus S., Moussa S. G., McNeill V. F., Newberg J. T., Pettersson J. B. C., Roeselová M., Sodeau J. R. A review of air–ice chemical and physical interactions (AICI): liquids, quasi-liquids, and solids in snow, *Atmos. Chem. Phys.*, 2014, Vol. 14. P. 1587–1633. <https://doi.org/10.5194/acp-14-1587-2014>.
- Bjerrum N.* Structure and Properties of Ice. *Science*. 1952. Vol. 115, № 2989. P. 385. <https://doi.org/10.1126/science.115.2989.385>.
- Blechschmidt A.-M., Richter A., Burrows J. P., Kaleschke L., Strong K., Theys N., Weber M., Zhao X., Zien A., An exemplary case of a bromine explosion event linked to cyclone development in the Arctic. *Atmos. Chem. Phys.* 2015. Vol. 15 (17), P. 24955–24993. <https://doi.org/10.5194/acp-16-1773-2016>.
- Edebeli J., Trachsel J., Avak S. E., Ammann M., Schneebeli M., Eichler A. Bartels-Rausch T. Snow heterogeneous reactivity of bromide with ozone lost during snow metamorphism. *Atmos. Chem. and Phys.*, 2020. Vol. 20(21), P. 13443–13454. <https://doi.org/10.5194/acp-20-13443-2020>.
- Bougoudis I., Blechschmidt A.-M., Richter A., Seo S., Burrows J. Ph., Theys N., Rinke A. Long-term time series of Arctic tropospheric BrO derived from UV–VIS satellite remote sensing and its relation to first-year sea ice. *Atmos. Chem. Phys.* 2020. Vol. 20. P. 11869–11892. <https://doi.org/10.5194/acp-20-11869-2020>.
- Dong Y., Hallett J. Charge separation by ice and water drops during growth and evaporations. *J. Geophys. Res.* 1992. Vol. 97. No. D18. P. 20361–20371. <https://doi.org/10.1029/92JD02075>.

Finlayson-Pitts B. J., 2003. The tropospheric chemistry of sea salt: a molecular-level view of the chemistry of NaCl and NaBr. *Chem. Rev.* Vol. 103. Pp. 4801–4822. <https://doi.org/10.1021/cr020653t>.

Grannas A. M., Jones A. E., Dibb J., Ammann M., Anastasio C., Beine H. J., Bergin M., Bottenheim J., Boxe C. S., Carver G., 2007. An overview of snow photochemistry: evidence, mechanisms and impacts. *Atmos. Chem. Phys.* Vol. 7. Pp. 4329–4373. <https://doi.org/10.5194/acp-7-4329-2007>.

Frieß U. J., Hollwedel J., König-Langlo G., Wagner T., Platt U., 2004. Dynamics and chemistry of tropospheric bromine explosion events in the Antarctic coastal region. *J. Geophys. Res.* Vol. 109, D06305. <https://doi.org/10.1029/2003JD004133>.

Frieß U., Sihler H., Sander R., Pöhler D., Yilmaz S., Platt U., 2011. The vertical distribution of BrO and aerosols in the Arctic: measurements by active and passive differential optical absorption spectroscopy. *J. Geophys. Res.* Vol. 116. D00R04. <https://doi.org/10.1029/2011JD015938>.

Honrath R. E., Peterson M. C., Guo S., Dibb J. E., Shepson P. B., Campbell B., 1999. Evidence of NO<sub>x</sub> production within or upon ice particles in the Greenland snowpack. *Geophys. Res. Lett.* Vol. 26. Pp. 695–698. <https://doi.org/10.1029/1999GL900077>.

Jones A. E., Anderson P. S., Begoin M., Brough N., Hutterli M. A., Marshall G. J., Richter A., Roscoe H. K., 2009. BrO, blizzards, and drivers of polar tropospheric ozone depletion events. *Atmos. Chem. Phys.* Vol. 9. Pp. 4639–4652. <http://dx.doi.org/10.5194/acpd-9-8903-2009>.

Kaleschke L., Richter A., Burrows J. P., Afe O., Heygster G., Notholt, Rankin A. M., Roscoe H. K., Hollwedel J., Wagner T., Jacobi H.-W., 2004. Frost flowers on sea ice as a source of sea salt and their influence on tropospheric halogen chemistry. *Geophys. Res. Lett.* Vol. 31. Pp. L16114, <https://doi.org/10.1029/2004GL020655>.

Lieb-Lappen R. M., Obbard R. W., 2015. The role of blowing snow in the activation of bromine over first-year Antarctic sea ice. *Atmos. Chem. Phys.*, Vol. 15. Pp. 7537–7545, <https://doi.org/10.5194/acp-15-7537-2015>.

Mauldin III R. L., Eisele F. L., Tanner D. J., Kosciuch E., Shetter R., Lefer B., Hall S. R., Nowak J. B., Buhr M., Chen G., Wang P., David D., 2001. Measurements of OH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and MSA at the South Pole during ISCAT. *Geophys. Res. Lett.* Vol. 28. Pp. 3629. <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/journal/19448007>.

Mukherjee R., Ahmadi S. F., Zhang H., Qiao R., Boreyko J. B., 2021. Electrostatic jumping of frost. *ACS Nano.* Vol. 15(3). P. 4669–4677. <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c09153>

Nelson J., Baker M., 2003. Charging of ice-vapor interfaces: applications to thunderstorms. *Atmos. Chem. Phys.* Vol. 3. Pp. 1237–1252. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-3-1237-2003>.

Oum K. W., Lakin M. J., Finlayson-Pitt B. J., 1998. Bromine activation in the troposphere by the dark reaction of O<sub>3</sub> with seawater ice. *Geophys. Res. Lett.* Vol. 25. No. 21. Pp. 3923–3926. <https://doi.org/10.1029/1998GL900078>.

Petrenko V. F., 1996. Electromechanical Phenomena in Ice. Special Report 96–2. Cold Regions Research & Engineering Laboratory. US Army Corps of Engineers.

Finlayson-Pitts B. J., The tropospheric chemistry of sea salt: a molecular-level view of the chemistry of NaCl and NaBr. *Chem. Rev.* 2003. Vol. 103, P. 4801–4822. <https://doi.org/10.1021/cr020653t>.

Grannas A. M., Jones A. E., Dibb J., Ammann M., Anastasio C., Beine H. J., Bergin M., Bottenheim J., Boxe C. S., Carver G. An overview of snow photochemistry: evidence, mechanisms and impacts. *Atmos. Chem. Phys.* 2007. Vol. 7. P. 4329–4373. <https://doi.org/10.5194/acp-7-4329-2007>.

Frieß U. J., Hollwedel J., König-Langlo G., Wagner T., Platt U. Dynamics and chemistry of tropospheric bromine explosion events in the Antarctic coastal region. *J. Geophys. Res.* 2004. Vol. 109, D06305. <https://doi.org/10.1029/2003JD004133>.

Frieß U., Sihler H., Sander R., Pöhler D., Yilmaz S., Platt U. The vertical distribution of BrO and aerosols in the Arctic: measurements by active and passive differential optical absorption spectroscopy. *J. Geophys. Res.* 2011. Vol. 116, D00R04. <https://doi.org/10.1029/2011JD015938>.

Honrath R. E., Peterson M. C., Guo S., Dibb J. E., Shepson P. B., Campbell B., Evidence of NO<sub>x</sub> production within or upon ice particles in the Greenland snowpack, *Geophys. Res. Lett.* 1999. Vol. 26. P. 695–698. <https://doi.org/10.1029/1999GL900077>.

Jones A. E., Anderson P. S., Begoin M., Brough N., Hutterli M. A., Marshall G. J., Richter A., Roscoe H. K. BrO, blizzards, and drivers of polar tropospheric ozone depletion events. *Atmos. Chem. Phys.* 2009. Vol. 9. P. 4639–4652. <http://dx.doi.org/10.5194/acpd-9-8903-2009>.

Kaleschke L., Richter A., Burrows J. P., Afe O., Heygster G., Notholt, Rankin A. M., Roscoe H. K., Hollwedel J., Wagner T., Jacobi H.-W. Frost flowers on sea ice as a source of sea salt and their influence on tropospheric halogen chemistry. *Geophys. Res. Lett.* 2004. Vol. 31. L16114, <https://doi.org/10.1029/2004GL020655>.

Lieb-Lappen, R. M. and Obbard, R. W. The role of blowing snow in the activation of bromine over first-year Antarctic sea ice. *Atmos. Chem. Phys.*, 2015. Vol. 15. P. 7537–7545, <https://doi.org/10.5194/acp-15-7537-2015>.

Mauldin III R. L., Eisele F. L., Tanner D. J., Kosciuch E., Shetter R., Lefer B., Hall S. R., Nowak J. B., Buhr M., Chen G., Wang P., David D. Measurements of OH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and MSA at the South Pole during ISCAT. *Geophys. Res. Lett.* 2001. Vol. 28. P. 3629. <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/journal/19448007>.

Mukherjee R., Ahmadi S. F., Zhang H., Qiao R., Boreyko J. B. Electrostatic jumping of frost. *ACS Nano.* 2021. Vol. 15(3). P. 4669–4677. <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c09153>

Nelson J. and Baker M. Charging of ice-vapor interfaces: applications to thunderstorms. *Atmos. Chem. Phys.*, 2003. Vol. 3. P. 1237–1252. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-3-1237-2003>.

Oum K. W., Lakin M. J., Finlayson-Pitt B. J. Bromine activation in the troposphere by the dark reaction of O<sub>3</sub> with seawater ice. *Geophys. Res. Lett.* 1998. Vol. 25. No. 21. P. 3923–3926. <https://doi.org/10.1029/1998GL900078>.

Petrenko V. F. Electromechanical Phenomena in Ice. Special Report 96–2. Cold Regions Research & Engineering Laboratory. 1996. US Army Corps of Engineers.

- Petrenko V. F., Whitworth R. W., 2003. Physics of Ice Oxford University Press. 376 p. <https://doi.org/10.1093/acprof:oso/9780198518945.001.0001>.
- Pinzer B., Schneebeli M., 2009. Snow metamorphism under alternating temperature gradients: Morphology and recrystallization in surface snow. *Geophys. Res. Lett.* Vol. 36. L23503. <https://doi.org/10.1029/2009GL039618>.
- Seo S., Richter A., Blechschmidt A.-M., Bougoudis I., Burrows J. P., 2020. Spatial distribution of enhanced BrO and its relation to meteorological parameters in Arctic and Antarctic sea ice regions. *Atm. Chem. Phys.* Vol. 20(20). Pp. 12285–12312. <https://doi.org/10.5194/acp-20-12285-2020>.
- Simpson W. R., Carlson D., Honninger G., Douglas T. A., Sturm M., Perovich D., Platt U., 2007. First-year sea-ice contact predicts bromine monoxide (BrO) levels at Barrow, Alaska better than potential frost flower contact. *Atmos. Chem. Phys.* Vol. 7. Pp. 621–627. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-7-621-2007>.
- Simpson W. R., Brown S. S., Saiz-Lopez A., Thornton J. A., Glasow R. A., 2015. Tropospheric Halogen Chemistry: Sources, Cycling, and Impacts. *Chem. Rev.* Vol. 115, No. 10. Pp. 4035–4062. <https://doi.org/10.1021/cr5006638>.
- Simpson W. R., Frieß U., Thomas J. L., Lampel J., Platt U., 2018. Polar Nighttime Chemistry Produces Intense Reactive Bromine Events. *Geophys. Res. Letters.* Vol. 45 (18). Pp. 9987–9994. <http://dx.doi.org/10.1029/2018GL079444>.
- Suslick K. S., 1988. “Ultrasound: Its Chemical, Physical and Biological Effects,” VCH, New York,
- Swanson W. F., Graham K. A., Halfacre J. W., Holmes C. D., Shepson P. B., Simpson W. R., 2020. Arctic Reactive Bromine Events Occur in Two Distinct Sets of Environmental Conditions: A Statistical Analysis of 6 Years of Observations. *J. Geophys. Res. Atmosphere.* Vol. 125 (10). Pp. e2019JD032139, <https://doi.org/10.1029/2019JD032139>.
- Tkachenko E. Y., 2017. Possible role of electric forces in bromine activation during polar boundary layer ozone depletion and aerosol formation events, *Atm. Res.*, Vol. 196. Pp. 1–7. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosres.2017.05.012>.
- Tkachenko K. Y., Jacobi H. W., 2024. Electrical charging of snow and ice in polar regions and the potential impact on atmospheric chemistry, *Env. Science: Atmosphere*, Vol. 4. Pp. 144–163. <https://doi.org/10.1039/D3EA00084B>.
- Yair Y., 2008. Charge Generation and Separation Processes., *Space Sci. Rev.* Vol. 137. Pp. 119–131. <https://doi.org/10.1007/s11214-008-9348-x>.
- Yang X., Pyle J. A., Cox R. A., Theys N., Van Rooxendaal M., 2010. Snow-sourced bromine and its implication for polar tropospheric ozone. *Atmos. Chem. Phys.* Vol. 10. Pp. 7763–7773. <https://doi.org/10.5194/acp-10-7763-2010>.
- Petrenko V. F. and Whitworth R. W. Physics of Ice Oxford University Press. 2003. 376 p. <https://doi.org/10.1093/acprof:oso/9780198518945.001.0001>.
- Pinzer B. and Schneebeli M. Snow metamorphism under alternating temperature gradients: Morphology and recrystallization in surface snow. *Geophys. Res. Lett.* 2009. Vol. 36. L23503. <https://doi.org/10.1029/2009GL039618>.
- Seo S., Richter A., Blechschmidt A.-M., Bougoudis I., and Burrows J. P. Spatial distribution of enhanced BrO and its relation to meteorological parameters in Arctic and Antarctic sea ice regions. *Atm. Chem. Phys.* 2020. Vol. 20(20). P. 12285–12312. <https://doi.org/10.5194/acp-20-12285-2020>.
- Simpson W. R., Carlson D., Honninger G., Douglas T. A., Sturm M., Perovich D., Platt U., First-year sea-ice contact predicts bromine monoxide (BrO) levels at Barrow, Alaska better than potential frost flower contact. *Atmos. Chem. Phys.* 2007. Vol. 7. P. 621–627. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-7-621-2007>.
- Simpson W. R., Brown S. S., Saiz-Lopez A., Thornton J. A., Glasow R. A. Tropospheric Halogen Chemistry: Sources, Cycling, and Impacts. *Chem. Rev.* 2015. Vol. 115, No. 10. P. 4035–4062. <https://doi.org/10.1021/cr5006638>.
- Simpson W. R., Frieß U., Thomas J. L., Lampel J., Platt U. Polar Nighttime Chemistry Produces Intense Reactive Bromine Events. *Geophys. Res. Letters.* 2018. Vol. 45 (18). P. 9987–9994. <http://dx.doi.org/10.1029/2018GL079444>.
- Suslick K. S., “Ultrasound: Its Chemical, Physical and Biological Effects,” VCH, New York, 1988.
- Swanson W. F., Graham K. A., Halfacre J. W., Holmes C. D., Shepson P. B., Simpson W. R. Arctic Reactive Bromine Events Occur in Two Distinct Sets of Environmental Conditions: A Statistical Analysis of 6 Years of Observations. *J. Geophys. Res. Atmosphere.* 2020. Vol. 125 (10), P. e2019JD032139, <https://doi.org/10.1029/2019JD032139>.
- Tkachenko E. Y., Possible role of electric forces in bromine activation during polar boundary layer ozone depletion and aerosol formation events, *Atm. Res.*, 2017. Vol. 196. P. 1–7. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosres.2017.05.012>.
- Tkachenko K. Y., Jacobi H. W. Electrical charging of snow and ice in polar regions and the potential impact on atmospheric chemistry, *Env. Science: Atmosphere*, 2024. Vol. 4, P. 144–163. <https://doi.org/10.1039/D3EA00084B>.
- Yair Y., Charge Generation and Separation Processes, *Space Sci. Rev.*, 2008, Vol. 137, P. 119–131. <https://doi.org/10.1007/s11214-008-9348-x>.
- Yang X., Pyle J. A., Cox R. A., Theys N., Van Rooxendaal M., Snow-sourced bromine and its implication for polar tropospheric ozone. *Atmos. Chem. Phys.* 2010. Vol. 10, P. 7763–7773. <https://doi.org/10.5194/acp-10-7763-2010>.

Manuscript received August 14, 2024;  
revision accepted November 21, 2024.

<sup>1</sup> Інститут геологічних наук НАН України,  
Київ, Україна

<sup>2</sup> ТОВ «НВП «ЄНАМІН», вул. В. Черчилля 67,  
Київ, Україна

<sup>3</sup> ТОВ «КРАФТ КЕМІКАЛЗ», вул. Стальського 30,  
Київ, Україна