

## Химический состав аэрозоля в приземном слое прибрежной зоны Восточной Антарктиды

© 2016 г. Л.П. Голобокова<sup>1\*</sup>, В.В. Полькин<sup>2</sup>, Н.А. Онищук<sup>1</sup>, О.И. Хуриганова<sup>1</sup>,  
А.Б. Тихомиров<sup>2</sup>, С.А. Терпугова<sup>2</sup>, В.В. Полькин<sup>2</sup>, Ю.С. Турчинович<sup>2</sup>, В.Ф. Радионов<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Лимнологический институт СО РАН, Иркутск; <sup>2</sup>Институт оптики атмосферы имени В.Е. Зуева СО РАН, Томск;

<sup>3</sup>Арктический и Антарктический научно-исследовательский институт, Санкт-Петербург

<sup>1\*</sup>lg@lin.irk.ru

## Chemical composition of aerosol in the atmospheric surface layer of the East Antarctica coastal zone

L.P. Golobokova<sup>1\*</sup>, V.V. Polkin<sup>2</sup>, N.A. Onischuk<sup>1</sup>, O.I. Khuriganova<sup>1</sup>, A.B. Tikhomirov<sup>2</sup>, S.A. Terpugova<sup>2</sup>,  
V.V. Polkin<sup>2</sup>, U.S. Turchinovich<sup>2</sup>, V.F. Radionov<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Limnology Institute, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Irkutsk, Russia; <sup>2</sup>V.E. Zuev Institute of Atmospheric Optics,  
Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Tomsk, Russia; <sup>3</sup>Arctic and Antarctic Research Institute, St. Petersburg, Russia

<sup>1\*</sup>lg@lin.irk.ru

*Article accepted for publication on March 4, 2016*

**Keywords:** *aerosol, coast of East Antarctica, crustal enrichment factor, ground layer, elements, ions.*

### Summary

Chemical composition of aerosol in the ground layer of the coastal zone in East Antarctica is analyzed in the article. The aerosol samples were taken in 2006–2015 during seasonal works of the Russian Antarctic Expeditions (RAE), namely, these were 52<sup>nd</sup>–53<sup>rd</sup>, 55<sup>th</sup>, and 58<sup>th</sup>–60<sup>th</sup> expeditions. Samples were taken in the 200-km band of the sea-shore zone along routes of the research vessels (REV) «Akademik Fedorov» and «Akademik Treshnikov» as well as on territories of the Russian stations Molodezhnaya and Mirny. Although the results obtained did show the wide range of the aerosol concentrations and a certain variability of their chemical composition, some common features of the variability were revealed. Thus, during the period from 2006 to 2014 a decrease of average values of the sums were noted. Spatially, a tendency of decreasing of the ion concentrations was found in the direction from the station Novolazarevskaya to the Molodezhnaya one, but the concentrations increased from the Molodezhnaya to the station Mirny. The sum of ions of the aerosol in the above mentioned coastal zone was, on the average, equal to 2.44 µg/m<sup>3</sup>, and it was larger than that on the territory of the Antarctic stations Molodezhnaya (0.29 µg/m<sup>3</sup>) and Mirny (0.50 µg/m<sup>3</sup>). The main part to the sum of the aerosol ions on the Antarctic stations was contributed by Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

The main ions in aerosol composition in the coastal zone are ions Na<sup>+</sup> and Cl<sup>-</sup>. The dominant contribution of the sea salt and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> can be traced in not only the composition of atmospheric aerosols, but also in the chemical composition of the fresh snow in the coastal areas of East Antarctica: at the Indian station Maitri, on the Larsemann Hills, and in a boring located in 55.3 km from the station Progress ( $K = 1.4 \div 6.1$ ). It was noted that values of the coefficient of enrichment  $K$  of these ions decreases as someone moves from a shore to inland. Estimation of contributions of the continental and maritime factors to formation of the aerosol chemical composition revealed higher enrichment ratios for K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ( $K = 3.6 \div 13.0$ ). This reflects not only influence of the natural sources, but the intensity of human activities on the Antarctic continent as well.

The elemental composition of solid aerosols was also analyzed. The largest concentrations were determined for Zn, Al and Fe. The ratio of concentration of the elements in both the soluble and insoluble phases of the aerosol showed that 84.1% of the total amount of the elements was contained in a water-insoluble state. Fractional relation between the element concentrations changed in different phases from 16 to 98%. High enrichment of the aerosol particles by Zn, Cu, Cr, Ba, Pb, Ni, Se, As, Cd (the enrichment factors = 27÷26 445) had been revealed. The content of dominant chemical components (Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, Zn, Fe), factors and coefficients of the element enrichment in the aerosols as well as in fresh snow of the coastal zone of East Antarctica are indicative of the identity of sources where their composition is formed.

*Статья принята к печати 4 марта 2016 г.*

**Ключевые слова:** *аэрозоль, ионы, побережье Восточной Антарктиды, приземный слой, фактор обогащения, элементы.*

Рассмотрена временная и пространственная изменчивость химического состава атмосферного аэрозоля, отобранного в период сезонных работ 52, 53, 55, 58–60-й РАЭ по маршруту следования НЭС «Академик Федоров» и «Академик Трешников» от станции Новолазаревская до станции Мирный. Заметное снижение суммы ионов в аэрозоле в 2007–2008 гг. хорошо согласуется с исследованиями в районе Восточной Атлантики и связано с гидрологическими процессами в Атлантическом океане. Установлено высокое обогащение аэрозольных частиц Zn, Cu, Cr, Ba, Pb, Se, As, Ni, Cd. Содержание преобладающих химических компонентов (Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, Zn, Fe), факторы и коэффициенты обогащения элементов (ФО = 27÷26 445) и ионов ( $K = 3,6 \div 13,0$ ) в аэрозоле в поверхностном и свежевывапаншем снеге ( $K = 1,4 \div 6,1$ ) прибрежной части Восточной Антарктиды свидетельствуют об идентичности источников формирования их состава.

## Введение

Снежный и ледовый покровы Антарктиды представляют собой естественный планшет для сбора атмосферных выпадений в течение длительного периода. Одно из звеньев глобального переноса веществ — атмосферный аэрозоль, относящийся к наиболее динамичному компоненту воздушной среды. На дальний перенос аэрозоля в системе атмосферной циркуляции указывает наличие минеральной пыли и продуктов вулканических извержений в снежных и ледяных кернах [14, 18, 22, 27]. На поверхность Антарктиды пыль попадает главным образом из пустынных районов Патагонии (Южная Америка) и Южной Австралии [18]. Продукты вулканических извержений могут переноситься в стратосфере на расстояния от нескольких до десятков тысяч километров [10, 28]. Важную роль в процессах обмена веществами в системе «континент—атмосфера—океан» играет Южный океан. Аэрозольные частицы взаимодействуют с водяным паром и служат ядрами конденсации в процессах облакообразования, они обогащают атмосферу водорастворимыми компонентами [3]. Значительно влияет на химический состав антарктического аэрозоля и морской ледяной покров [18].

Усиливающийся интерес к исследованию пространственно-временной изменчивости характеристик атмосферных частиц над океаном обусловлен большой ролью аэрозоля в радиационных процессах, протекающих в атмосфере. Наименее изучены свойства аэрозоля в переходных зонах «материк—океан», где состав частиц формируется за счёт разных по своей природе источников. Для определения химического состава атмосферного аэрозоля выполнено его исследование по маршруту следования научно-экспедиционных судов (НЭС) «Академик Федоров» и «Академик Трешников» в приантарктических водах в период сезонных работ 52, 53, 55, 58–60-й Российских антарктических экспедиций (РАЭ) и на территории российских антарктических станций Молодёжная и Мирный в сезон 58-й РАЭ.

## Материалы и методы исследования

Пробы аэрозоля отбирались в 200-километровой переходной зоне системы «континент—атмосфера—океан» вблизи Антарктиды в пери-

оды сезонных работ по маршруту следования судов «Академик Федоров» (2006–2015 гг., 52, 53, 55, 58–60-я РАЭ) и «Академик Трешников» (2013–2014 гг., 59-я РАЭ) (рис. 1).

Для детального исследования химического состава аэрозоля выбран район от станции Новолазаревская до станции Мирный как наиболее полно обеспеченный экспериментальными данными. В сезон 58-й РАЭ со 2 декабря 2012 г. по март 2013 г. были отобраны пробы аэрозоля на станции Молодёжная (67°39' ю.ш., 45°5' в.д.), а с 30 декабря по 18 января 2013 г. — на территории обсерватории Мирный (66°56' ю.ш., 93°00' в.д.). Пробы аэрозоля отбирались универсальным методом, принятым в Международных сетях мониторинга EANET (Acid Deposition Monitoring Network in East Asia) и EMEP (European Monitoring and Evaluation Programme) [17]. Атмосферный воздух прокачивался через блок фильтров, где на первом фильтре PTFE (тефлоновый фильтр, Япония) с диаметром пор 0,8 мкм шло прямое накопление аэрозоля. На последующие фильтры — полиамидный ULTIPOR и импрегнированные фильтры «Whatman» с щелочной и кислой основой — сорбировали газообразные примеси. Фильтр с пробой аэрозоля экстрагировали деионизированной водой (0,15–0,18 мкСм). Экстракт фильтровали через ацетат-целлюлозный фильтр с диаметром пор 0,2 мкм. В фильтрате определяли ионы  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $NH_4^+$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $Br^-$ ,  $SO_4^{2-}$  [2]. Определение ионов проводили методами атомно-абсорбционной спектроскопии на атомно-абсорбционном спектрометре фирмы Carl Zeiss Jena (Германия), высокоэффективной жидкостной хроматографии — на хроматографе «Милихром А-02» (Россия) и ионной хроматографии — на ионной системе ICS-3000 (Dionex, США) [20]. В качестве стандартов использованы растворы фирмы Kanto Chemical Co (Япония) и Dionex (США). Методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на приборе «Agilent 7500 се» (США) определялось содержание таких микроэлементов, как Al, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Cd, Sb, Pb, Ba, Be, B, Li, Mn, Sr. Для определения микроэлементного состава, следуя процедурам Л. Сю (Lili Xia) и Ю. Гао (Yuan Gao) [34], часть фильтра растворяли в концентрированной азотной кислоте и доводили пробу деионизированной водой (0,15–0,18 мкСм) до объёма 15 мл. Параллельно определяли водорастворимый состав микроэлементов



**Рис. 1.** Маршруты следования судов «Академик Федоров» (2006–2014 гг.) и «Академик Трешников» (2012–2014 гг.) в периоды сезонных работ 52–60-й РАЭ:

1 – 52-я РАЭ; 2 – 53-я РАЭ; 3 – 55-я РАЭ; 4 – 58-я РАЭ; 5 – 59-я РАЭ (НЭС «Академик Федоров»); 6 – 59-я РАЭ (НЭС «Академик Трешников»); 7 – 60-я РАЭ

**Fig. 1.** Routes of «Akademik Fedorov» (2006–2014) and «Akademik Treshnikov» vessels (2012–2014) during seasonal operations 52–60 RAE:

1 – 52 RAE; 2 – 53 RAE; 3 – 55 RAE; 4 – 58 RAE; 5 – 59 RAE («Akademik Fedorov»); 6 – 59 RAE («Akademik Treshnikov»); 7 – 60 RAE

в фильтрате проб. Достоверность и соответствие результатов химического анализа, полученных с помощью указанных методов и приборов, неоднократно подтверждались участием в контроле качества данных (QA/QC) по международным программам [7–9]. Отклонения получаемых значений от истинных в основном не превышали 1–15%.

### Результаты исследования и их обсуждение

**Ионный состав.** Концентрации суммы ионов изменялись в широком диапазоне: по маршруту Новолазаревская–Мирный – от 0,1 до 16,6 мкг/м<sup>3</sup>; на станции Молодёжная – от 0,1 до 0,8 мкг/м<sup>3</sup>; на станции Мирный – от 0,2 до 1,0 мкг/м<sup>3</sup>. Пробы, где отмечено высокое содержание суммы ионов (более 10 мкг/м<sup>3</sup>), отбирались преимущественно при неблагоприятных погодных условиях, сопровождающихся волнением морской поверхности и усилением скорости ветра более 15 м/с, когда высока вероятность попадания на фильтр морской воды.

При дальнейшей интерпретации данных такие пробы (5% общего числа) не рассматривались. Наибольшая изменчивость концентраций и более высокое содержание ионов в составе аэрозоля наблюдались в переходной зоне – до 200 км от береговой линии (табл. 1). При среднем суммарном содержании ионов 2,44 мкг/м<sup>3</sup> в 79% случаев данные концентрации изменялись в диапазоне 1,0–3,5 мкг/м<sup>3</sup>. На станции Молодёжная среднее значение суммы ионов составило 0,29 мкг/м<sup>3</sup>, на станции Мирный – 0,50 мкг/м<sup>3</sup>. На обеих станциях наблюдалась повторяемость суммы ионов в диапазоне 0,3–0,4 мкг/м<sup>3</sup>: в 44% случаев на станции Молодёжная и в 25% на станции Мирный. В переходной зоне в составе аэрозоля преобладали ионы NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, на станциях – Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

Вызывает интерес анализ межгодовой и пространственной изменчивости концентраций ионов в аэрозоле переходной зоны. С этой целью был рассмотрен ионный состав аэрозоля в районе работ около станций Новолазаревская, Молодёжная, Прогресс, Мирный и на переходах

Таблица 1. Средние  $\bar{x}$ , минимальные (min) и максимальные (max) концентрации ионов, а также среднеквадратичные отклонения концентраций ( $\sigma$ ) в аэрозоле станций Молодёжная (58-я РАЭ), Мирный (58-я РАЭ) и в переходной зоне Новолазаревская–Мирный (52–60-я РАЭ), мкг/м<sup>3</sup> (эти же обозначения использованы в табл. 5)

Ионы	Станция Молодёжная			Станция Мирный			Новолазаревская–Мирный		
	$\bar{x} \pm \sigma$	min	max	$\bar{x} \pm \sigma$	min	max	$\bar{x} \pm \sigma$	min	max
Na <sup>+</sup>	0,06±0,04	0,02	0,19	0,07±0,04	0,01	0,15	0,57±0,56	0,01	3,10
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,01±0,01	0,00	0,03	0,02±0,01	0,01	0,04	0,57±0,56	0,00	0,94
K <sup>+</sup>	0,01±0,01	0,00	0,05	0,02±0,02	0,00	0,05	0,09±0,08	0,00	0,47
Mg <sup>2+</sup>	0,00±0,00	0,00	0,02	0,01±0,00	0,00	0,01	0,05±0,06	0,00	0,27
Ca <sup>2+</sup>	0,02±0,01	0,00	0,07	0,04±0,05	0,00	0,16	0,11±0,11	0,00	0,37
Cl <sup>-</sup>	0,12±0,06	0,03	0,25	0,23±0,11	0,05	0,37	1,02±1,07	0,00	5,62
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,02±0,03	0,00	0,10	0,01±0,00	0,00	0,02	0,07±0,14	0,00	0,59
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,05±0,02	0,00	0,09	0,10±0,08	0,03	0,29	0,36±0,24	0,01	1,21
Σ <sub>ионов</sub>	0,29±0,14	0,16	1,12	0,50±0,25	0,20	0,98	2,44±1,98	0,11	9,93

Таблица 2. Межгодовые изменения среднего суммарного содержания ионов в составе аэрозоля в период сезонных работ РАЭ в районе антарктических станций Новолазаревская, Молодёжная, Прогресс, Мирный и в переходной зоне между этими станциями, мкг/м<sup>3</sup>

Номер РАЭ и год	Место отбора проб	
	районы антарктических станций	переходная зона между станциями
52, 2006–2007 гг.	2,74	4,99
53, 2007–2008 гг.	2,02	2,39
55, 2009–2010 гг.	2,69	5,23
58, 2012–2013 гг.	1,02	2,25
59, 2013–2014 гг.	0,94	1,71
60, 2014–2015 гг.	1,37	3,31

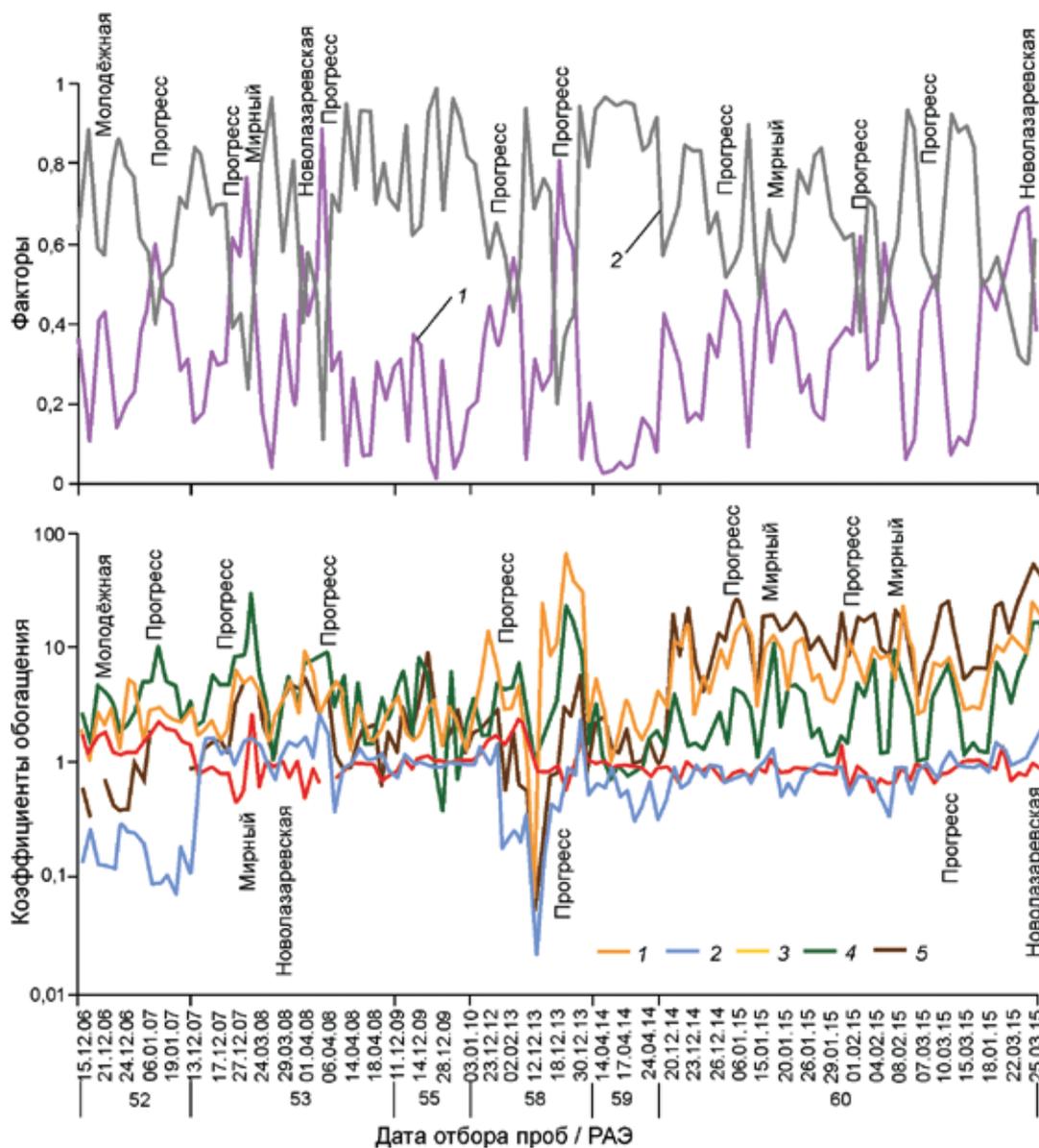
между станциями Новолазаревская–Молодёжная, Молодёжная–Прогресс, Прогресс–Мирный. Для каждого участка рассчитаны средние суммы ионов по каждому году наблюдений, которые в дальнейшем усреднили отдельно для районов вблизи расположения антарктических станций и на переходах между ними (табл. 2).

Отметим наблюдавшуюся в 2006–2014 гг. тенденцию снижения суммы ионов в аэрозоле как в районе работ вблизи станций, так и на переходах между ними. Исключение составили исследования 2007–2008 гг. Суммарное содержание ионов в обоих районах было ниже, чем в предыдущий и последующий периоды отбора проб. Заметное уменьшение массовой концентрации аэрозоля в 2007–2008 гг. отмечено и в приводном слое Восточной Атлантики, что обусловлено гидрометеорологическими аномалиями данного периода [5]. Возможно, явление Ла-Нинья и наблюдавшаяся в результате его интенсивность образования штормов

над Атлантическим океаном повлияли и на состояние воздушной среды антарктических районов [5]. В 2014–2015 гг. средние суммы ионов в аэрозоле, отобранном на переходах между станциями, возросли почти в 2 раза, а в районе станций – в 1,5 раза по сравнению с 2013–2014 гг.

В аэрозоле на переходах между станциями наблюдались более высокие суммы ионов, чем в аэрозоле вблизи антарктических станций (см. табл. 2). Существенное увеличение суммы ионов происходило в основном за счёт Na<sup>+</sup> и Cl<sup>-</sup>, средние концентрации которых были выше соответственно в 3,8 и 2,2 раза, чем в аэрозоле, отобранном вблизи станций. Большее влияние морского фактора на химический состав аэрозоля между станциями связано со следованием судна от станции к станции при удалении от береговой линии на расстояние до 200 км. Пробы вблизи станций отбирали в непосредственной близости от континента (см. рис. 1). Несмотря на значимый вклад ионов морского происхождения, средние концентрации K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> в аэрозоле между станциями также были выше примерно в 1,1–1,4 раза, чем в составе аэрозоля вблизи континента.

В результате выполненного анализа установлена ещё одна особенность: суммы ионов в аэрозоле на участке Молодёжная–Прогресс были ниже, чем на участках Новолазаревская–Молодёжная и Прогресс–Мирный, а в районе станции Молодёжная – ниже, чем в районах других станций. Возможно, этому способствовали отсутствие сезонных работ на станции Молодёжная и её более удалённое от континентов расположение по сравнению со станциями Новолазаревская (сектор Южной Америки), Прогресс и Мирный (сектор Австралии).



**Рис. 2.** Вариации долей континентального и морского факторов (*a*) и коэффициентов обогащения (*b*) аэрозольных частиц по маршруту Новолазаревская–Мирный в период сезонных работ 52–60-й РАЭ:

*a* – 1 – континентальный фактор; 2 – морской фактор; *b* – 1 –  $\text{Cl}^-/\text{Na}^+$ ; 2 –  $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ ; 3 –  $\text{K}^+/\text{Na}^+$ ; 4 –  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ ; 5 –  $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$

**Fig. 2.** Variations of continental and sea factor shares (*a*) and enrichment ratios (*b*) of aerosol particles en-route Novolazarevskaya–Mirny during seasonal operations 52–60 RAE:

*a* – 1 – continental factor; 2 – sea factor; *b* – 1 –  $\text{Cl}^-/\text{Na}^+$ ; 2 –  $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ ; 3 –  $\text{K}^+/\text{Na}^+$ ; 4 –  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ ; 5 –  $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$

Для определения вклада разных источников в формирование химического состава аэрозоля использовались так называемые долевые факторы континентального ( $\text{FM}_{\text{cont}}$ ) и морского ( $\text{FM}_{\text{ocean}}$ ) происхождения, использовавшиеся ранее авторами в своей работе [2]. Под континентальным долевым фактором понимается доля массовой концентрации ионов континентального происхождения в составе аэрозоля, а под морским –

доля массовой концентрации ионов морского происхождения в составе аэрозоля. Доля континентального фактора возрастала вблизи антарктических станций при разгрузочно-погрузочных работах (рис. 2, *a*). В этих случаях в химическом составе аэрозолей снижался вклад морских ионов, возрастала роль ионов  $\text{NH}_4^+$  и сульфата неморского происхождения ( $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ), рассчитанного по известным формулам [17]. Для оценки

вклада факторов использовались коэффициенты обогащения аэрозольных частиц различными веществами относительно морской воды:

$$K_i = (C_i/\text{Na}^+)_{\text{аэр}} / (C_i/\text{Na}^+)_{\text{мв}},$$

где  $C_i/\text{Na}^+$  – концентрация  $i$ -го элемента относительно  $\text{Na}^+$  в аэрозоле (аэр) и морской воде (мв);  $K$  – коэффициент обогащения [32].

Увеличение доли континентального фактора сопровождалось повышением коэффициентов обогащения частиц ионами  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и сульфатами (см. рис. 2, б), свидетельствующим о влиянии дополнительного локального фактора на формирование химического состава частиц. Естественно, что деятельность человека на антарктическом континенте сопровождается эксплуатацией морского и воздушного транспорта, необходимостью использования топлива, строительных материалов и утилизации отходов [31]. Так, интенсивные строительные работы на станции Прогресс в 2012–2013 гг. вызвали значительный рост значений  $K$  для ионов  $\text{K}^+$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  (см. рис. 2, б).

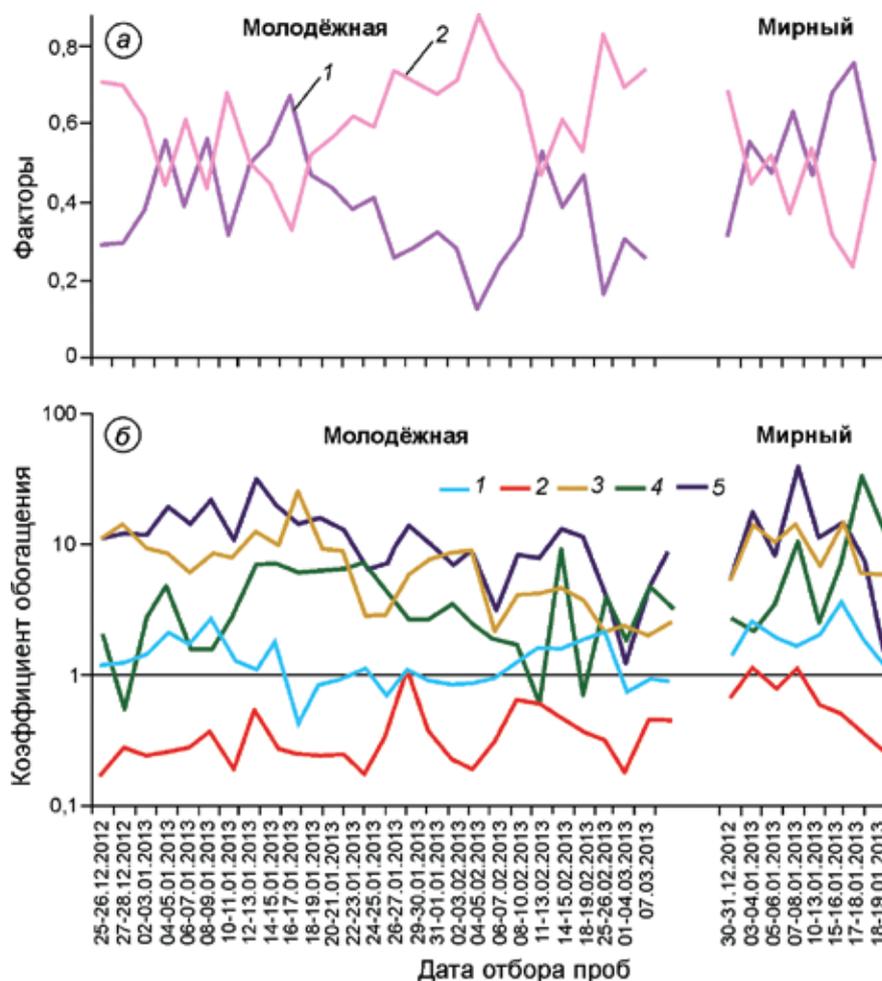
Отсутствие в районах исследований источников выбросов в атмосферу показывает, что  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , и  $\text{SO}_4^{2-}$  могли оказаться в месте измерений в результате атмосферного переноса из других районов. Естественными источниками этих ионов могут быть находящиеся рядом со станциями деградированные, не покрытые снегом и льдом поверхности (оазисы Молодёжный, Холмы Ласерманна, архипелаги Рауэр и Белинген, выходы скальных пород в районе станции Мирный), а также действующий вулкан Эребус [4]. Возможен также дальний перенос от антропогенных источников Южного полушария [12]. Сульфаты могут также быть связаны с морской биотой [23]. Кроме того, поступление  $\text{SO}_4^{2-}$  вероятно со стоком стратосферного аэрозоля, на перенос которого существенно влияют циркуляционные потоки холодного воздуха, которые служат как источником, так и стоком аэрозольных частиц в стратосфере [13, 26]. Низкие значения  $K$ , определённые для  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , указывают на преимущественно морское происхождение этих ионов в составе исследуемого нами аэрозоля.

Рис. 3, а иллюстрирует значительное влияние континентальных источников на начальном (2–19 января 2013 г.) и конечном (11–19 февраля 2013 г.) этапах измерений на станции Молодёжная. На влияние континентальных источников, как и в переходной зоне, указывает рост значений

коэффициента обогащения  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{K}^+$ , (см. рис. 3, б). Анализ 10-суточных траекторий движения воздушных масс показал, что в указанные периоды они формировались и смешались (на уровне 3 км) в район измерений из высоких южных широт. Согласно классификации Е.И. Толстикова [6], в эти периоды на станцию поступал континентальный антарктический воздух. Длительное поступление воздушных масс из глубины антарктического континента способствовало снижению в составе аэрозоля концентраций  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ . При этом концентрации других ионов изменялись незначительно. С 19 января до 4 февраля 2013 г. влияние континентального фактора постепенно снижалось (см. рис. 3, а) и в аэрозоле повысились концентрации ионов морского происхождения –  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ . Характер переноса воздушных масс изменился, и на станцию уже поступал морской антарктический воздух, формирующийся в районе дрейфующих льдов и холодных антарктических вод.

Как показал траекторный анализ, при отборе проб на станции Мирный антарктический воздух перемещался в основном из глубины континента. Преобладание континентального фактора отмечалось практически весь период наблюдений. И на станции Молодёжная, и в переходной зоне это выразилось в повышении значений коэффициента обогащения для  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{K}^+$  (см. рис. 3, а, б). Усреднённые значения коэффициентов обогащения ионов представлены в табл. 3.

Во многих работах отмечается доминирующий вклад морской соли и сульфатов, который прослеживается не только в составе атмосферного аэрозоля, но и в химическом составе поверхностного и свежевывающего снега [11, 12, 25, 29]. Так, повышенные значения  $K$  для ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  отмечены в прибрежных районах Антарктиды: в образцах снега на индийской станции Майтри (Maitri, 70°45'59" ю.ш., 11°43'50" в.д.), расположенной вблизи станции Новолазаревская (70°46'37" ю.ш., 11°49'26" в.д.), и в снеге Холмов Ларсеманн (69°24'–69°25' ю.ш., 76°10'–76°3' в.д.), находящихся на удалении около 10 км от станции Прогресс (69°22'51" ю.ш., 76°23'25" в.д.) (см. табл. 2) [12]. О преобладающем влиянии континентального фактора в формировании химического состава поверхностного снега свидетельствуют также повышенные значения  $K$  для ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  в приповерхностном снеге (0–10 см) шурфа, вскрытого на расстоянии 55,3 км от станции Прогресс в феврале



**Рис. 3.** Вариации долей континентального и морского факторов (а) и коэффициентов обогащения (б) аэрозольных частиц на российских антарктических станциях Молодёжная и Мирный в период сезонных работ 58-й РАЭ; а – 1 – континентальный фактор; 2 – морской фактор; б – 1 –  $\text{Cl}^-/\text{Na}^+$ ; 2 –  $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ ; 3 –  $\text{K}^+/\text{Na}^+$ ; 4 –  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ ; 5 –  $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$

**Fig. 3.** Variations of continental and sea factor shares (a) and enrichment ratios of aerosol particles (b) at Russian Antarctic stations Molodezhnaya and Mirnyy during seasonal operations 58 RAE;

a – 1 – continental factor; 2 – sea factor; б – 1 –  $\text{Cl}^-/\text{Na}^+$ ; 2 –  $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ ; 3 –  $\text{K}^+/\text{Na}^+$ ; 4 –  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ ; 5 –  $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$

**Таблица 3.** Коэффициенты обогащения ионов в различных объектах исследования в прибрежном районе Восточной Антарктиды

Место отбора проб (объект исследования)	$\text{K}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$
Новолазаревская–Мирный (аэрозоль)	6,70	7,57	1,00	4,25	4,25
Станция Молодёжная (аэрозоль)	7,21	11,44	0,35	1,24	3,64
Станция Мирный (аэрозоль)	9,59	13,05	0,62	1,98	9,15
Снежный керн из шурфа (0–10 см) в 55,3 км от станции Прогресс*	0,27	1,49	0,41	–	3,80
Холмы Ларсеманн (свежевыпавший снег) [12]	1,36	5,21	1,31	0,94	3,53
Холмы Ларсеманн (поверхностный снег) [12]	2,13	6,08	1,57	0,89	1,55
Станция Майтри (поверхностный снег) [12]	1,47	4,13	1,10	0,99	1,16

\*Данные авторов. Проверка – нет сведений.

2008 г. ( $69^{\circ}52'17''$  ю.ш.,  $76^{\circ}35'28''$  в.д.) в период прохождения 53-й РАЭ по маршруту следования первого санно-гусеничного похода от станции Прогресс до станции Восток (см. табл. 3) [21]. Однако коэффициенты обогащения ионов в снеге шурфа, удалённого от станции Прогресс, ниже, чем в прибрежной части Восточной Антарктиды (см. табл. 3).

**Элементный состав (растворимая в воде фаза).**

Элементный состав растворимой в воде фрак-

ции аэрозоля анализировали в образцах, взятых в переходной 200-километровой зоне от станции Новолазаревская до станции Мирный в сезоны 58–60-й РАЭ и в 58-й РАЭ на станции Молодёжная. Изменения в содержании элементов в составе поверхностного и свежевыпавшего снега на антарктическом континенте, как и ионов, непосредственно связаны с изменениями состава атмосферного аэрозоля. Суммы концентраций эле-

Таблица 4. Распределение по концентрациям элементов в составе водорастворимой фракции атмосферного аэрозоля по маршруту Новолазаревская–Мирный, на станции Молодёжная и в снежном керне из шурфа (0–10 см) в 55,3 км от станции Прогресс

Пределы концентраций $\text{нг}\cdot\text{м}^{-3}$	Новолазаревская–Мирный,	Станция Молодёжная,	Снежный керн из шурфа в 55,3 км от станции Прогресс
> 1,0	Fe, Zn, Al	Fe, Zn	Zn, Ba, Cu
0,1–1,0	Sr, Cu, Ni, Ba, Mn	Sr, Cu, Ni, Ba, Mn, Pb, Cd, Al, Cr	Sr, Mn, Mo, Cr
0,01–0,1	Pb, Cd, Cr, V, Se, Co, As,	Li, Se, Mo, Ti, V	As, Pb, Cd, Sb, Ni, V, Se, Al
0,001–0,01	Mo, Ti, Be, U	Co, U, As	Co
< 0,001	Li, Sb	Be	Fe, Ti, Be, Li

ментов в аэрозоле изменялись от 0,9 до 78,7  $\text{нг}\cdot\text{м}^{-3}$  в переходной зоне (среднее  $16,3\pm 13,4 \text{нг}\cdot\text{м}^{-3}$ ) и от 2,8 до 56,6  $\text{нг}\cdot\text{м}^{-3}$  на станции Молодёжная (среднее  $15,4\pm 15,0 \text{нг}\cdot\text{м}^{-3}$ ). По значениям средних концентраций элементов в составе аэрозоля ( $\text{нг}\cdot\text{м}^{-3}$ ) выделены следующие пять групп: 1) с концентрациями более 1,0; 2) 0,1–1,0; 3) 0,01–0,1; 4) 0,001–0,01; 5) менее 0,001. В среднем, около 70% присутствующих в составе атмосферного аэрозоля химических элементов приходится на группу с концентрацией более 1,0  $\text{нг}\cdot\text{м}^{-3}$  (табл. 4).

Сравнение среднего элементного состава аэрозоля и приповерхностного снега (0–10 см), отобранного в 55,3 км от станции Прогресс, показывает, что и в снеге, и в аэрозоле в первой группе (более 1,0  $\text{нг}\cdot\text{м}^{-3}$ ) среди элементов с наиболее высокими концентрациями содержится Zn. В составе аэрозоля по маршруту Новолазаревская–Мирный, кроме Zn, доминируют Al и Fe, на станции Молодёжная – Fe, а в снеге – Ba и Cu (см. табл. 4). Среди элементов первой группы Ba, Al и Zn относятся к литофильным элементам, входящим в состав минералов земной коры преимущественно в виде силикатов; Fe представляет сидерофильные элементы, объединяющие группу элементов по геохимическим особенностям, близкую железу; Cu – халькофильные элементы, находящиеся в земной коре и метеоритах главным образом в форме сульфидов [1]. Все эти металлы необходимы для жизнедеятельности растений и животных. На высокие концентрации Fe и Zn в составе антарктического аэрозоля в своих работах указывают и другие авторы [10, 15, 35]. Поступление этих элементов связывают с естественными источниками, наиболее вероятный из которых – поверхностный слой океанической воды [15].

Состав элементов второй группы (0,1–1,0  $\text{нг}\cdot\text{м}^{-3}$ ) в аэрозоле переходной зоны и на станции Молодёжная несколько различался (см.

табл. 4). Тем не менее, долевого вклад элементов этих групп в состав аэрозоля в обоих районах исследования близок: 22,5% – по маршруту Новолазаревская–Мирный, 24% – на станции Молодёжная. Cr, Mn, Sr, Ba, Th и U, входящие во вторую группу (см. табл. 4), относятся к литофильным элементам [1]. Однако Cr, Pb, Cd, Ni и Cu в составе этой группы чаще имеют антропогенное происхождение [16]. Содержание элементов, относящихся ко второй группе (см. табл. 4), составляет в морской воде около 97% массы солевого состава океанической воды. Это даёт основание предположить, что морская вода, как и земная поверхность, значительно влияет на происхождение элементов в составе аэрозоля. В приповерхностном снеге шурфа (0–10 см), в отличие от аэрозоля, вклад элементов второй группы составляет всего 1,3% общей суммы элементов.

Минимальные концентрации элементов по маршруту Новолазаревская–Мирный содержались в аэрозоле, отобранном с 12 по 25 апреля 2014 г. Воздух в этот период поступал к месту забора проб из районов дрейфующих льдов и холодных антарктических вод. Наиболее высокие концентрации определены в пробах аэрозоля, взятого с 19 декабря 2014 г. по 6 января 2015 г. В этот период наблюдался туман, выпадали осадки в виде снега и отмечалось преобладающее поступление континентального антарктического воздуха. На станции Молодёжная высокие концентрации элементов отмечались в составе аэрозоля 10–11 января и 26–27 января 2013 г. Воздушные массы в обоих случаях приходили с прибрежных территорий.

**Элементный состав (твёрдые частицы).** В аэрозоле, отобранном в сезон 60-й РАЭ в переходной зоне, определён элементный состав твёрдых частиц, содержащих как растворимые, так и нерастворимые фазы аэрозоля. Анализ показал, что концентрации элементов в твёрдых части-

Таблица 5. Средние, минимальные и максимальные концентрации элементов, среднеквадратичные отклонения концентраций и факторы обогащения твёрдых частиц в аэрозоле по маршруту Новолазаревская–Мирный (60-я РАЭ)

Элементы	Концентрации элементов, нг·м <sup>-3</sup>			Фактор обогащения
	средние $\bar{x} \pm \sigma$	min	max	
Fe	99,4±109,6	11,0	509	5
Al	32,2±32,6	2,6	136	1
Zn	25,5±34,1	3,2	176	932
Cr	16,7±17,6	1,7	88	426
Cu	9,3±10,8	0,53	42	434
Ba	5,5±15,0	0,0	93	33
Pb	2,8±4,3	0,44	23	578
Sr	2,0±2,3	0,25	13	13
Na	1,2±2,2	0,026	14	0,14
Ni	1,6±2,2	0,0791	9,32	54
Ca	0,698±0,73	0,0955	3,27	0,04
Se	0,517±0,90	0,000	3,40	26 445
Mg	0,199±0,33	0,000	1,66	0,02
K	0,181±0,22	0,0072	0,91	0,02
Mn	0,210±0,77	0,0080	4,10	0,56
V	0,180±0,16	0,000	0,62	3
Co	0,0964±0,13	0,035	0,56	10
Li	0,0227±0,073	0,0000	0,44	3
Cd	0,0128±0,062	0,0000	0,34	164
Be	0,0050±0,0078	0,0000	0,032	5
U	0,0043±0,0068	0,0000	0,026	4
As	0,0187±0,0142	0,0000	0,0931	27

цах существенно выше, чем в растворимой фазе (табл. 5). Следовательно, большая часть элементов поступает на поверхность Антарктиды с нерастворимыми в воде соединениями. Суммарная доля элементов в составе растворимой фазы аэрозоля изменялась от 1,2 до 71,8% и равнялась в среднем 15,9% (см. табл. 5, рис. 4). Доля элементов в нерастворимой фазе аэрозоля составила 84,1% (см. рис. 4, а). В нерастворимой в воде фазе аэрозоля полностью отсутствует As, содержание Ni, Mn, Cd, Sr, V, Be и U составляет 14–68%, а Al, Zn, Fe, Cu, Ba, Pb – 85–98% (см. рис. 4, б). Твёрдые частицы, содержащие Li и Cr, практически нерастворимы в воде (см. рис. 4, б). Основным источником лития может быть пыль, доставляемая из пустынных районов Австралии [18].

Показательным критерием для оценки влияния различных факторов на формирование химического состава аэрозольных частиц часто используют фактор обогащения элементов (ФО) по отношению к кларку земной коры. Идея исполь-

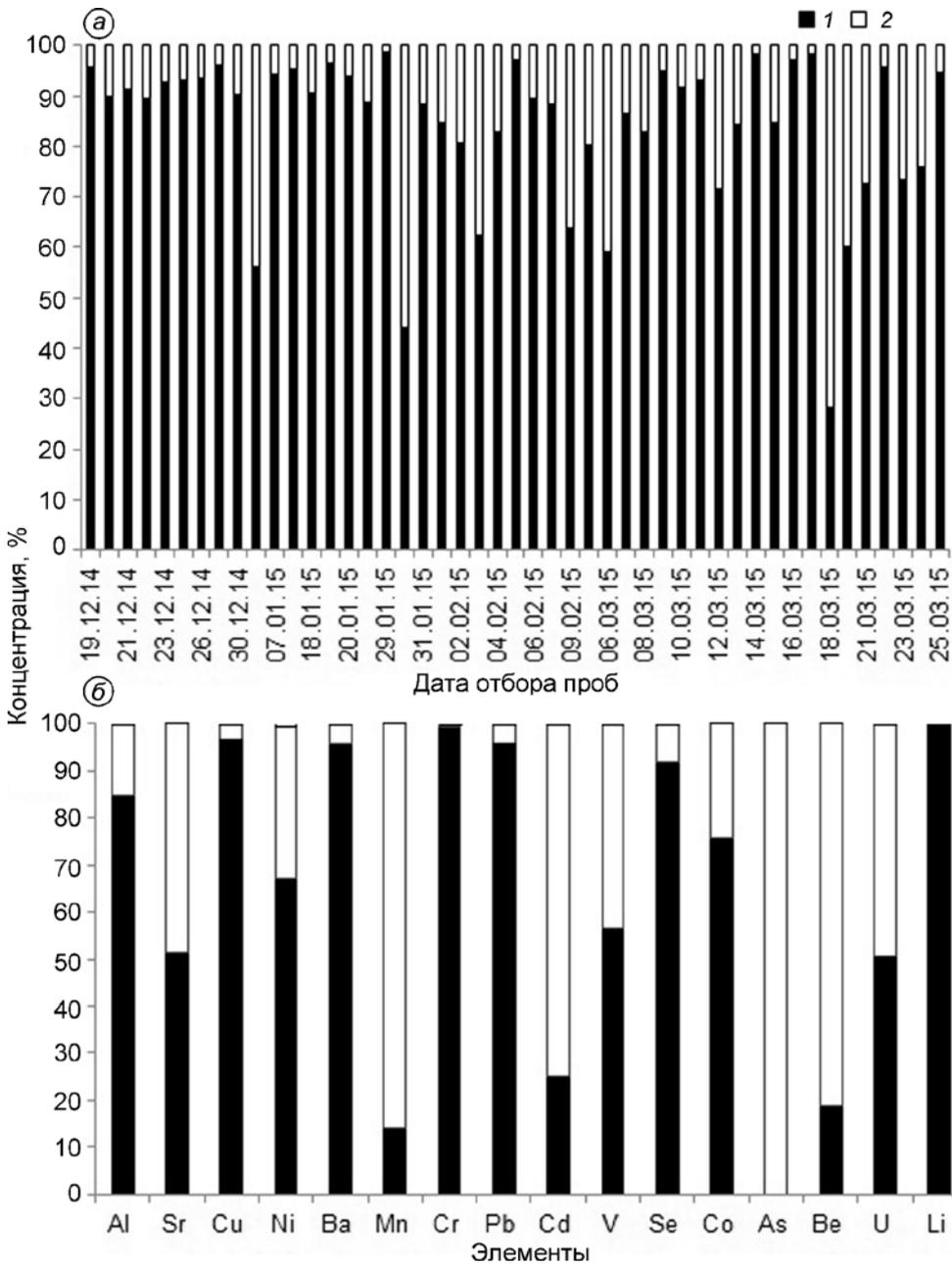
зования фактора заключается в том, что соотношение элементов в атмосферных примесях, имеющих земное происхождение, должно соответствовать соотношению этих элементов в земной коре [15, 30, 35]. Расчёт фактора обогащения, подобно коэффициентам обогащения аэрозольных частиц растворимыми компонентами [32], проводится относительно одного из наиболее распространённых элементов. В земной коре это обычно Al [15]:

$$\text{ФО} = (C_i/\text{Al})_{\text{аэр}} / (C_i/\text{Al})_{\text{зк}},$$

где  $C_i/\text{Al}$  – концентрация  $i$ -го элемента относительно Al в аэрозоле (аэр) и земной коре (зк) [15].

Расчёт ФО выполнен для средних концентраций элементов (см. табл. 5, графа 2). Значение фактора обогащения от 1 до 10 может указывать на поверхностный источник поступления элементов в атмосферу. Высокое обогащение частиц установлено для девяти элементов – Zn, Cu, Cr, Ba, Pb, Ni, Se, As, Cd, максимальное из них – для Se (см. табл. 5). Основным источником Se в атмосфере, с одной стороны, может быть морская поверхность. Как отмечал Р. Веллер [33], наблюдается корреляция между концентрациями Se, метансульфоновой кислотой и неморским сульфатом. С другой стороны, при отсутствии такой корреляции предполагается, что Se выбрасывается в атмосферу в результате вулканической деятельности. О длительном естественном поступлении Se в атмосферу Антарктиды свидетельствует его присутствие в ледниковом покрове Антарктиды. Например, в составе ледяного ядра, отобранного в 50 км от края ледника до глубины 420 м в районе Купола Лоу (Law Dome, 66°44' ю.ш., 112°50' в.д.), среднее содержание Se составило 0,02 ppbv [24].

Большие значения фактора обогащения других элементов отмечаются во многих исследованиях [15, 19, 29, 35]. Однозначного ответа на вопрос о путях поступления веществ в атмосферу не существует. Высокие значения фактора обогащения для Zn, Cu, Cr, Ba, Pb, Cd предполагают перенос веществ от смешанных источников как из глубин антарктического континента, так и в результате трансграничной транспортировки по атмосферному каналу. На содержание биологически активных элементов (Cd, Zn, Se), влияют биогеохимические циклы океана. Морская соль способствует накоплению As и Sr. Накопление в снежном покрове Pb, Cd, Ni, Cr, Cu связано с деятельностью человека [31].



**Рис. 4.** Долевое соотношение концентраций элементов в составе водорастворимой (1) и нерастворимой (2) фазах аэрозоля по маршруту Новолазаревская–Мирный: *a* – для суммарной концентрации элементов в каждой пробе; *b* – для отдельного элемента

**Fig. 4.** Concentrations shared distribution of elements being a part of water-soluble (1) and insoluble (2) aerosol fraction en-route Novolazarevskaya–Mirny: *a* – for the total concentration of each elements in sample; *b* – for standalone element

**Заключение**

Рассмотрена изменчивость химического состава атмосферного аэрозоля, отобранного в 2006–2015 гг. в рамках сезонных работ 52, 53, 55, 58–60-й Российских антарктических экспедиций в 200-километровой переходной зоне системы «континент–атмосфера–океан» по маршруту следования НЭС «Академик Федоров» и «Академик Трешников» и на российских станциях Молодёжная и Мирный. Полученные результаты показали, что, несмотря на боль-

шой диапазон концентраций химических ингредиентов в составе аэрозоля, прослеживаются общие характерные черты их изменчивости. Отмечено снижение средних значений сумм в период с 2006 до 2014 г. В пространственном отношении выявлена тенденция уменьшения концентраций ионов в составе аэрозоля в направлении от станции Новолазаревская до ст. Молодёжная и увеличения концентрация от ст. Молодёжная до станции Мирный. Сумма ионов в аэрозоле переходной зоны, равная в среднем 2,44 мкг/м<sup>3</sup>, больше чем на территории антарк-

тических станций Молодёжная — 0,29 мкг/м<sup>3</sup> и Мирный — 0,50 мкг/м<sup>3</sup>.

Основной вклад в сумму ионов аэрозоля антарктических станций вносят Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, а в составе аэрозоля переходной зоны основные ионы — Na<sup>+</sup> и Cl<sup>-</sup>. Доминирующий вклад морской соли и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> прослеживается не только в составе атмосферного аэрозоля, но и в химическом составе поверхностного и свежевыпавшего снега прибрежных районов Восточной Антарктиды: на индийской станции Майтри, в районе Холмов Ларсеманн, в снеге шурфа на расстоянии 55,3 км от станции Прогресс ( $K = 1,4 \div 6,1$ ). Отмечается снижение значений коэффициентов обогащения этих ионов по мере удаления в глубь континента.

При оценке вкладов континентального и морского факторов в формирование химического состава аэрозоля установлены повышенные коэффициенты обогащения для K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ( $K = 3,6 \div 13,0$ ), что вызвано не только влиянием естественных источников, но и активной деятельностью человека на антарктическом континенте. Проанализирован также элементный состав твёрдой фракции аэрозоля. Наиболее высокие концентрации характерны для Zn, Al и Fe. Соотношение концентраций элементов в растворимой и нерастворимой в воде фазах аэрозоля показало, что 84,1% общей суммы элементов содержится в нерастворимой фазе аэрозоля. Долевое соотношение концентраций элементов в разных фазах изменялось от 16 до 98%. Установлено высокое обогащение аэрозольных частиц следующими элементами: Zn, Cu, Cr, Ba, Pb, Ni, Se, As, Cd ( $\Phi O = 27 \div 26\ 445$ ).

Содержание преобладающих химических компонентов (Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, Zn, Fe), факторы и коэффициенты обогащения элементов и ионов в аэрозоле, а также в поверхностном и свежевыпавшем снеге прибрежной части Восточной Антарктиды свидетельствуют об идентичности источников формирования их состава.

**Благодарности.** Выражаем благодарность экипажам НЭС «Академик Федоров» и «Академик Трешников» за помощь и поддержку при выполнении наблюдений.

Наблюдения выполнялись по Подпрограмме «Организация и обеспечение работ и научных исследований в Антарктике» ГП РФ «Охрана окружающей

среды» на 2012–2020 гг., а также при поддержке Проекта РФФИ НЦНИ\_а № 15-55-16001, Президиума РАН № 18, ЦКП «Ультрамикроанализ».

## Литература

1. *Войткевич В.Г.* Происхождение и химическая эволюция Земли. М.: Наука, 1973. 168 с.
2. *Голобокова Л.П., Филиппова У.Г., Чипанина Е.В., Польшкин В.В., Терпугова С.А., Тихомиров А.Б.* Химический состав приводного аэрозоля в районе Антарктиды // Лёд и Снег. 2011. № 4 (116). С. 105–111.
3. *Ивлев Л.С., Довгалюк Ю.А.* Физика атмосферных аэрозольных систем. СПб.: изд. СПбГУ, 1999. 256 с.
4. *Немировская И.А., Кравчишина М.Д., Реджепова З.Ю.* Органические соединения и взвесь в снежно-ледяном покрове и почвах в районах антарктических станций России // Лёд и Снег. 2015. Т. 55. № 4. С. 114–126. doi: 10.15356/2076-6734-2015-4-114-126.
5. *Польшкин В.В., Польшкин Вас. В., Голобокова Л.П., Панченко М.В., Терпугова С.А., Тихомиров А.Б.* О межгодовой изменчивости широтного распределения микрофизических и химических характеристик приводного аэрозоля в Восточной Атлантике в 2006–2010 гг. // Оптика атмосферы и океана. 2013. Т. 26. № 6. С. 519–524.
6. *Толстиков Е.И.* Воздушные массы над центральными районами Восточной Антарктиды // Информ. бюл. Советской Антарктической экспедиции. 1960. № 19. С. 21–25.
7. Электронный ресурс: <http://www.acap.asia>
8. Электронный ресурс: <http://www.nilu.no/>
9. Электронный ресурс: <http://www.qasac-americas.org>
10. *Artaxo P., Rabello M.L.C., Maenhaut W., Griekken R.V.* Trace elements and individual particle analysis of atmospheric aerosols from the Antarctic Peninsula // Tellus B. 1992. V. 44. № 4. P. 318–334. doi: 10.1034/j.1600-0889.1992.00010.x.
11. *Bertle N., Mayewski P.A., Aristarain A., Barrett P., Becagli S., Bernardo R., Bo S., Xiao C., Curran M., Qin D., Dixon D., Ferron F., Fischer H., Frey M., Frezzotti M., Fundel F., Genthon C., Gragnani R., Hamilton G., Handley M., Hong S., Isaksson E., Kang J., Ren J., Kamiyama K., Kanamaru S., Kärkäs E., Karlöf L., Kaspari S., Kreutz K., Kurbatov A., Meyerson E., Ming Y., Zhang M., Motoyama H., Mulvaney R., Oerter H., Osterberg E., Proposito M., Pyne A., Ruth U., Simões J., Smith B., Sneed S., Teinilä K., Traufetter F., Udisti R., Virkkula A., Watanabe O., Williamson B., Winther J.G., Li Y., Wolff E., Li Z., Zielinski A.* Snow chemistry across Antarctica // Annals of Glaciology. 2005. V. 41. № 1. P. 167–179.
12. *Budhavant K.B., Rao P.S.P., Safai P.D.* Chemical composition of snow-water and scavenging ratios over Cos-

- tal Antarctica // *Aerosol and Air Quality Research*. 2014. V. 14. P. 666–676.
13. *Butchart N.* The Brewer–Dobson circulation // *Reviews of Geophysics*. 2014. V. 52. № 2. P. 157–184.
  14. *Cincinelli A., Desideri P.G., Lepri L., Checchini L., Bubba M.D., Udisti R.* Marine contribution to the chemical composition of coastal and inland Antarctic snow // *Intern. Journ. of Environmental Analytical Chemistry*. 2001. V. 79. № 4. P. 283–299.
  15. *Dick A.L., Peel D.A.* Trace elements in Antarctic air and snowfall // *Annals of Glaciology*. 1985. V. 7. P. 12–19.
  16. *Dorđević D., Stortini A.M., Relić D., Mihajlidi-Zelić F., Huremović J., Barbante C., Gambaro A.* Trace elements in size-segregated urban aerosol in relation to the anthropogenic emission sources and the resuspension // *Environmental Science and Pollution Research*. 2014. V. 21. № 18. P. 10949–10959. doi: 10.1007/s11356-014-2998-1.
  17. EMEP: Manual for sampling and chemical analysis, Norwegian Institute for Air Research. EMEP/CCC-Report 1/95. O-7726. 1996. 176 p.
  18. *Fischer H., Siggaard-Andersen M.-L., Ruth U., Röthlisberger R., Wolff E.* Glacial/interglacial changes in mineral dust and sea-salt records in polar ice cores: Sources, transport, and deposition // *Reviews of Geophysics*. 2007. V. 45. RG1002. doi: 10.1029/2005RG000192.
  19. *Gabrielli P., Barbante C., Boutron C., Cozzi G., Gaspari V., Planchon F., Ferrari C., Turetta C., Hong S., Cescon P.* Variations in atmospheric trace elements in Dome C (East Antarctica) ice over the last two climatic cycles // *Atmospheric Environment*. 2005. V. 39. № 34. P. 6420–6429.
  20. ICS-3000 Ion Chromatography System Operator's Manual // Document No. 065031. 2008. 392 p.
  21. *Khodzher T.V., Golobokova L.P., Osipov E.Y., Shibaev Yu.A., Lipenkov V.Y., Osipova O.P., Petit J.R.* Spatial–temporal dynamics of chemical composition of surface snow in East Antarctica along the Progress station–Vostok station transect // *The Cryosphere*. 2014. V. 8. № 1. P. 931–939. www.the-cryosphere.net/8/931/2014.
  22. *Koffman B.G., Kreutz K.J., Kurbatov A.V., Dunbar N.W.* Impact of known local and tropical volcanic eruptions of the past millennium on the WAIS Divide microparticle record // *Geophys. Research Letters*. 2013. V. 40. № 17. P. 4712–4716. doi: 10.1002/grl.50822.
  23. *Legrand M., Pasteur E.C.* Methane Sulfonic Acid to Non-sea-salt Sulphate Ratio in Coastal Antarctic Aerosol and Surface Snow // *Journ. of Geophys. Research*. 1998. V. 103. P. 10991–11006.
  24. *Liu Y., Zhang Y., Li G., Xiao L.* Analysis of trace elements in the BHQ ice core // *Journ. of Glaciology*. 1988. V. 34. № 118. P. 297–300.
  25. *Maupetit F., Delmas R.J.* Chemical composition of falling snow at Dumont d'Urville, Antarctica // *Journ. of Atmospheric Chemistry*. 1992. V. 14. № 1. P. 31–42.
  26. *McCusker K.E., Battisti D.S., Bits C.M.* Inability of stratospheric sulfate aerosol injections to preserve the West Antarctic Ice Sheet // *Geophys. Research Letters*. 2015. V. 42. № 12. P. 4989–4997. doi: 10.1002/2015GL064314.
  27. *Osipov E.Y., Khodzher T.V., Golobokova L.P., Onischuk N.A., Lipenkov V.Y., Ekaykin A.A., Shibaev Y.A., Osipova O.P.* High-resolution 900 year volcanic and climatic record from the Vostok area, East Antarctica // *The Cryosphere*. 2014. V. 8. № 1. P. 843–851.
  28. *Petit J.R., Jouzel J., Raynaud D., Barkov N.I., Barnola J.-M., Basile I., Bender M., Chappellaz J., Davis M., Delaygue G., Delmotte M., Kotlyakov V.M., Legrand M., Lipenkov V.Y., Lorius C., Pepin L., Ritz C., Saltzman E., Stievenard M.* Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core. Antarctica // *Nature*. 1999. V. 399. № 6735. P. 429–436.
  29. *Prodi F., Belosi F., Santachiara G., Contini D., Di Matteo L., Grasso F.* Chemical composition and shape of snow crystals in Antarctica // *Il Nuovo Cimento C*. 2008. V. 31. № 2. P. 157–173.
  30. *Taylor S.R.* Abundance of chemical elements in the continental crust; a new table // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1964. V. 28. № 8. P. 1273–1285. doi: 10.1016/0016-7037(64)90129-2.
  31. *Tin T., Fleming Z.L., Hughes K.A., Ainley D.G., Convey P., Moreno C.A., Pfeiffer S., Scott J., Snape I.* Review Impacts of local human activities on the Antarctic environment // *Antarctic Science Ltd*. 2008. doi: 10.1017/S0954102009001722.
  32. *Tsunogai S., Saito O., Yamada K., Nakay S.* Chemical composition of oceanic aerosol // *Journ. of Geophys. Research*. 1972. V. 77. P. 5283–5292.
  33. *Weller R., Wöltjen J., Piel C., Resenberg R., Wagenbach D., König-Langlo G., Kriews M.* Seasonal variability of crustal and marine trace elements in the aerosol at Neumayer Station, Antarctica // *Tellus B*. 2008. V. 60. № 5. P. 742–752.
  34. *Xia L.L., Gao Y.* Chemical composition and size distributions of coastal aerosols observed on the US East Coast // *Marine Chemistry*. 2010. V. 119. P. 77–90.
  35. *Xu G., Gao Y.* Atmospheric trace elements in aerosols observed over the Southern Ocean and coastal East Antarctica // *Polar Research*. 2014. V. 33. 23973. doi: org/10.3402/polarv.33.23973.