

СНЕЖНЫЙ ПОКРОВ И СНЕЖНЫЕ ЛАВИНЫ

УДК 551.321.7+551.322

doi: 10.15356/2076-6734-2018-1-41-55

Микроэлементный и изотопный состав снежного покрова Катунского природного биосферного заповедника (Республика Алтай)

© 2018 г. Т.С. Папина^{1*}, А.Н. Эйрих¹, Н.С. Мальгина¹, С.С. Эйрих¹, О.В. Останин², Т.В. Яшина³

¹Институт водных и экологических проблем СО РАН, Барнаул, Россия; ²Алтайский государственный университет, Барнаул, Россия; ³Государственный природный биосферный заповедник «Катунский», Усть-Кокса, Россия
*tanya.papina@mail.ru

Microelement and stable isotopic composition of snowpack in the Katunsky Biosphere Reserve (Altai Republic)

T.S. Papina^{1*}, A.N. Eirikh¹, N.S. Malygina¹, S.S. Eyrikh¹, O.V. Ostanin², T.V. Yashina³

¹Institute for Water and Environmental Problems SB RAS, Barnaul, Russia; ²Altai State University, Barnaul, Russia;
³State Nature Biosphere Reserve «Katun», Ust-Koksa, Russia
*tanya.papina@mail.ru

Received February 1, 2017

Accepted September 7, 2017

Keywords: *Katunsky Biosphere Reserve, microelements composition, snowpack, stable isotopic of oxygen and hydrogen.*

Summary

The present-day regional level of various trace elements contents together with characteristics of isotopic composition was for the first time estimated in seasonal snow cover of Altai. As a background territory, the State Nature Biosphere reserve «Katunsky» had been chosen. This reserve is included into the World network of biosphere reserves under the UNESCO Program «Man and biosphere». The route snow survey had been carried out at the end of February 2014 since this is a period of maximum snow accumulation. The snow survey involved evaluation of snow storages, stratigraphic analysis of the snow cover, and layer-by-layer snow sampling for analysis of its trace element and isotopic compositions. Isotopic and stratigraphic analysis of visually selected layers of the snow cover revealed substantial variation in the values of $\delta^{18}\text{O}$ and δD (the maximum difference between layers was 120.1 and 15.3 ‰, respectively), while d_{exc} changed within the range from 5.6 to 16.6 ‰. The weighted-mean values of the snowpack isotopic composition are the following: $\delta^{18}\text{O} = -24.9$ and $\delta\text{D} = -188.9$ ‰, and the isotopic ratio of oxygen and deuterium is described by the equation $\delta\text{D} = 8,3\delta^{18}\text{O} + 18.9$. The analysis of microelement composition of the snow samples made with the use of the crustal enrichment factor (EFC) and correlation matrix allowed determination of elements (Ba, Be, V, Co, Li, Mn, Ni, Sr, Tl, Th, U и Cs) released into the atmosphere above the territory under investigation mainly with particles of fly ash, in which the ratio of elements corresponds to the regional natural sources – soils and underlying rocks. It was shown that the main part of elements Ag, As, Bi, Cu, Mo, Sb, Zn come preferably from anthropogenic sources which are non-ferrous metallurgy enterprises of East Kazakhstan and pits of operating and abandoned mines of Rudny Altai.

Citation: Papina T.S., Eirikh A.N., Malygina N.S., Eyrikh S.S., Ostanin O.V., Yashina T.V. Microelement and stable isotopic composition of snowpack in the Katunsky Biosphere Reserve (Altai Republic). *Led i Sneg. Ice and Snow*. 2018. 58 (1): 41–55. [In Russian]. doi: 10.15356/2076-6734-2018-1-41-55

Поступила 1 февраля 2017 г.

Принята к печати 7 сентября 2017 г.

Ключевые слова: *Катунский природный биосферный заповедник, микроэлементный состав, снежный покров, стабильные изотопы кислорода и водорода.*

По наблюдениям зимой 2013/14 г. оценён современный фоновый уровень содержания широкого спектра микроэлементов в сезонном снежном покрове Алтая и изучены особенности изменения его изотопного состава. С помощью расчётных коэффициентов «обогащения» определены элементы (Ba, Be, V, Co, Li, Mn, Ni, Sr, Tl, Th, U и Cs), поступающие в основном в составе золы уноса при сжигании углей и имеющие схожие с природными источниками соотношения данных металлов, тогда как основные источники поступления Ag, As, Bi, Cu, Mo, Sb и Zn – это предприятия цветной металлургии и шламоотвалы горнодобывающих карьеров Рудного Алтая.

Введение

Анализ микроэлементного и изотопного состава снежного покрова активно используют как для расчёта вклада трансграничного атмосферного переноса веществ и влаги в изучаемый район, так и для экологической оценки территории исследования [1–5]. Согласно данным многих исследователей, поступившие в атмосферу химические вещества могут переноситься на значительные расстояния в составе аэрозолей, которые, представляя собой центры конденсации атмосферной влаги, в умеренном климате в 80% случаев выпадают на поверхность земли в составе атмосферных осадков [6–10]. В отличие от атмосферных осадков устойчивый снежный покров умеренных и полярных широт может характеризовать интегральное сезонное (за зимний период) поступление загрязняющих веществ как с атмосферными осадками, так и при их сухом осаждении. При этом изотопный состав кислорода ($\delta^{18}\text{O}$) и водорода ($\delta^2\text{H}$) снежного покрова может содержать важную информацию не только о климатических изменениях условий окружающей среды, но и об источниках исходной влаги, выпадающей на изучаемую территорию в виде осадков [11–14].

В Пятом докладе I Рабочей группы МГЭИК [15] значительное внимание уделено оценке региональных изменений окружающей среды, так как именно совокупность региональных оценок и прогнозов этих изменений даёт наиболее точный общий глобальный прогноз. При оценке региональных изменений особое значение имеет выбор фоновых площадок, изучение которых позволяет получать усреднённые достоверные экологические и климатические характеристики региона в целом. К таким фоновым площадкам, в первую очередь, можно отнести территории природных заповедников, а также малонаселённые районы, не испытывающие высокой антропогенной нагрузки. Изучение снежного покрова территорий, не подверженных прямой антропогенной нагрузке, весьма актуально при оценке региональных климатических и экологических условий, так как позволяет наиболее точно оценивать и прогнозировать развитие гидрологических и экологических процессов в регионе.

Цель наших исследований – изучение изотопного и микроэлементного состава снежного покрова Государственного природного био-

сферного заповедника «Катунский» (Республика Алтай), не испытывающего локальной антропогенной нагрузки, для оценки значений регионального фона и идентификации возможных источников эмиссии загрязняющих веществ, поступающих в атмосферу Республики Алтай и прилегающих к ней территорий.

Район исследований

Государственный природный биосферный заповедник «Катунский», расположенный на склонах Катунского хребта (Центральный Алтай) в высотном интервале 1000–3100 м и включённый во Всемирную сеть биосферных резерватов Программы ЮНЕСКО «Человек и биосфера», – перспективный район для изучения региональных экологических условий Алтая и прилегающих к нему равнин. Климат Центрального Алтая имеет хорошо выраженный сезонный характер, на формирование которого влияют его географическое положение и сложный рельеф. В результате взаимодействия термических, динамических и орографических факторов, а также преобладания зимой азиатского антициклона, а летом барической депрессии климат Центрального Алтая характеризуется как умеренно-континентальный, с холодной зимой и тёплым летом. В зимний период господствуют преимущественно континентальные арктические воздушные массы, которые приносят холодный воздух с низкой температурой, а северо-западные и западные воздушные массы низкого давления служат источниками обильных снегопадов.

На территории заповедника в рамках реализации Федерального закона «Об особо охраняемых природных территориях» от 14 марта 1995 г. № 33-ФЗ и приказа Федеральной службы по надзору в сфере природопользования от 18.06.2007 г. № 169 в 2007 г. были организованы наблюдения за снежным покровом согласно «Методическим рекомендациям по организации научно-исследовательской и научно-технической деятельности государственных природных заповедников и национальных парков». С 2010 г. на территории заповедника реализуется полная система наблюдений за снежным покровом в соответствии с методикой, разработанной для особо охраняемых природных территорий Алтае-Саянского экорегиона [16]. В рамках мониторинга на территории заповедника

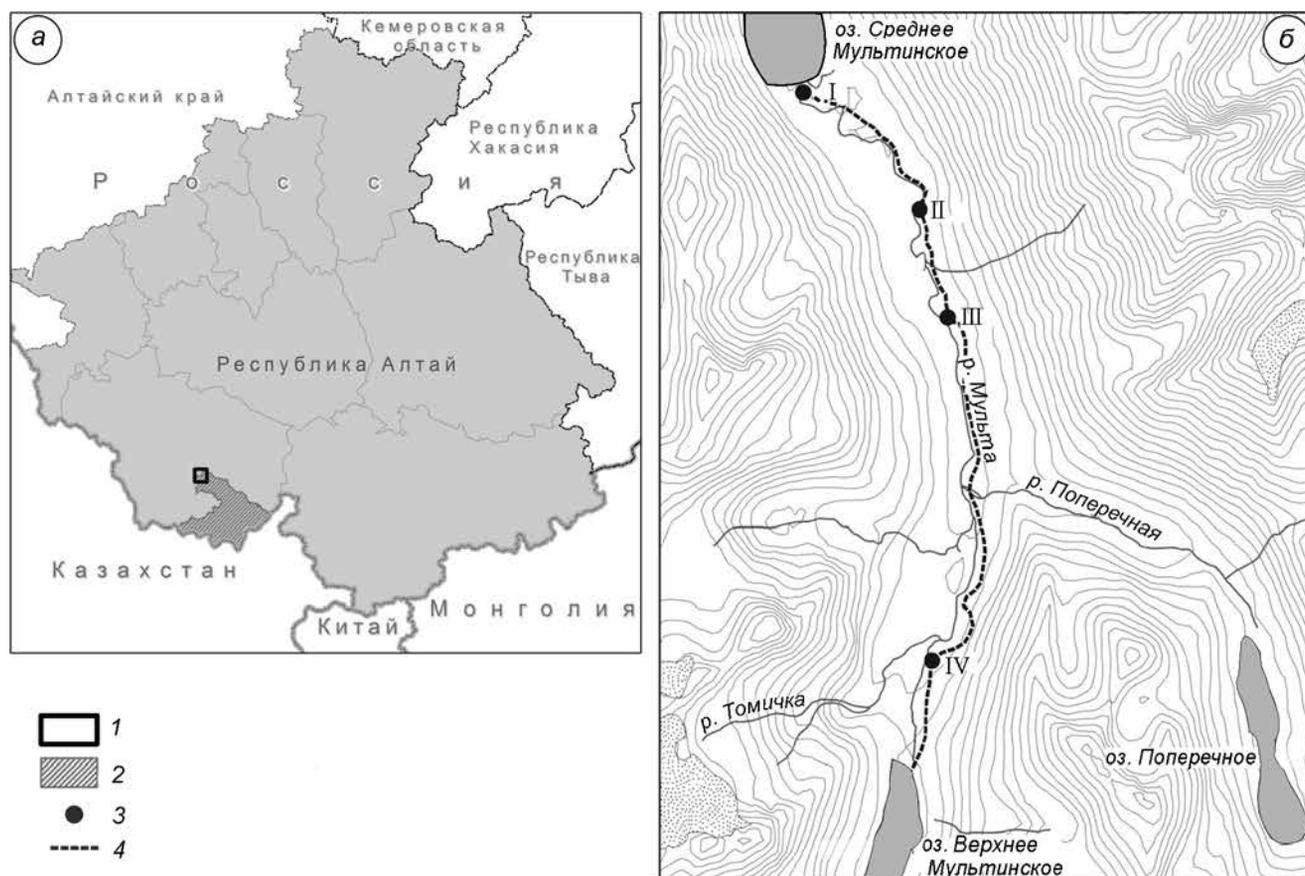


Рис. 1. Территория Государственного природного биосферного заповедника «Катунский» (а) и маршрут снегомерной съёмки (б – цифрами обозначены точки отбора) в долине р. Мульты (Катунский хребет)

1 – район исследования; 2 – территория Государственного природного биосферного заповедника «Катунский»; 3 – снегопункты; 4 – снегомерный маршрут

Fig. 1. The territory of the State Nature Biosphere Reserve «Katunsky» (a) and snow survey route with sampling points (b) in the valley of Multa River (Katunsky Ridge)

1 – study area; 2 – territory of the State Natural Biosphere Reserve "Katunsky"; 3 – sampling points; 4 – sampling route

заложено три линейных маршрута со снегопунктами в долинах рек Мульты (рис. 1), Кураган и Казиниха, а также три индивидуальных снегопункта.

Методы исследования

Отбор проб. 18–19 февраля 2014 г. в бассейне р. Мульты проведена маршрутная снегомерная съёмка, которая сопровождалась отбором проб снега для исследования его изотопного и микроэлементного состава. Маршрут проходил от кордона Среднего Мультинского озера вверх по р. Мульты до участка между развилкой к Поперечному и Верхнему Мультинскому озёрам (см. рис. 1). По ходу маршрута заложено четыре снегопункта. На каждом из них были разбиты по две снегомерные

площадки, находящиеся одна напротив другой. Общая протяжённость маршрута составила 7 км.

Для изучения изотопного и микроэлементного состава сезонного снега в пределах каждой из восьми снегомерных площадок были пройдены шурфы и выполнен отбор интегральных проб снега (отбирались по две пробы на каждой площадке) на всю глубину залегания снежного покрова. Вместе с интегральными пробами в каждом снегопункте на одной из снегомерных площадок дополнительно пробирками отбирали образцы снега из средней части визуально выделенных горизонтов шурфа (для каждого горизонта формировалась составная проба из 3–5 проб), при этом для нижнего горизонта составляющие объединённой (составной) пробы на изотопный анализ были взяты как из центральной, так и

самых нижних частей горизонта. Пробы снега упаковывали в чистые полиэтиленовые мешки и до начала анализа хранили в замороженном виде. Для исключения возможного загрязнения пробы снега отбирали в пластиковых чистых перчатках, а в шурфах использовали пластиковые лопаты и керамические ножи, предварительно отмытые сначала в растворе 0,1 N азотной кислоты, а затем в бидистиллированной воде.

Анализ изотопного и микроэлементного состава. Пробы снега анализировали в Химико-аналитическом центре Института водных и экологических проблем СО РАН. Непосредственно перед инструментальным анализом образцы снега переносили в закрытые специально подготовленные пластиковые контейнеры [17] и плавил при комнатной температуре. Для определения изотопного (δD и $\delta^{18}O$) состава 10 мл талой снеговой воды фильтровали через мембранный фильтр (с использованием стерильных шприцов и шприцевых насадок Minisart NML Plus) с диаметром пор 0,45 мкм, из фильтрата отбирали пять параллельных проб и анализировали методом лазерной абсорбционной ИК-спектрометрии на приборе Picarro L2130-i (WS-CRDS). Точность измерения δD и $\delta^{18}O$ (1σ , $n = 5$) составила $\pm 0,4$ и $\pm 0,1$ ‰ соответственно. В качестве внутренних стандартов использовали пробы природной воды (поверхностная и подземная воды бассейна Верхней Оби), откалиброванные относительно международных стандартов V-SMOW и V-GISP.

При определении микроэлементов для исключения дополнительного загрязнения пробы не фильтровали, а сразу после плавления подкисляли свежеперегнанной в аппарате Sub-boiling Distillation System DST-1000 азотной кислотой марки о.с.ч. до $pH \leq 2$ [18]. Влияние лабораторного фона (химическая посуда, квалификация реактивов и др.) контролировали с помощью «холостого» определения [19], значение которого учитывали при расчётах. Концентрацию микроэлементов (Al, Ag, As, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, Sr, Th, Te, Tl, Rb, U, V, Zn) в пробах снега определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS, прибор ICAP-Qc). По мнению многих авторов [1–4, 20, 21], данный многоэлементный и высокочувствительный метод анализа эффективен при изучении объектов окружающей среды, в первую очередь при

определении ультранизких концентраций микроэлементов в снеге и кернах льда.

Расчёт коэффициента обогащения. Для оценки вклада природных и антропогенных источников эмиссии загрязняющих веществ (микроэлементов) на практике широко используют приём нормирования и последующего расчёта коэффициента обогащения K_o [22]. Коэффициент K_o обычно определяется как отношение нормированного по Fe (Al, Sc, Ca и др.) содержания определяемого металла в окружающей среде изучаемой территории к нормированному значению его средней концентрации в земной коре (а при наличии надёжных данных регионального фона – к нормированной региональной фоновой концентрации), основываясь на предположении, что источником так называемых «почвенных элементов» служит только материал земной коры [23]:

$$K_o = [C_M/C_{норм}]_{\text{снег}} / [C_M/C_{норм}]_{\text{земная кора (почва)},$$

где C_M – концентрация металла; $C_{норм}$ – концентрация нормирующего элемента.

Приём нормирования позволяет оценить вклад природной и антропогенной составляющих на поступление металлов в окружающую среду изучаемого региона и определить наиболее загрязнённые его участки. Так, при значениях коэффициентов обогащения в интервале 0,1–10 основные источники поступления веществ – почва или подстилающие породы; элементы с коэффициентами обогащения от 10 до 100 считаются умеренно обогащёнными, при этом источниками поступления этих элементов могут быть как почва или подстилающие породы, так и антропогенные источники. Элементы со значениями коэффициентов обогащения выше 100 относят к высоко обогащённым с высоким вкладом в их поступление антропогенной составляющей [3, 21, 24, 25].

В настоящей работе при расчёте коэффициентов обогащения элементов K_o использованы значения их глобального фона [20], поскольку для территории Алтая региональный фон подавляющего большинства изучаемых элементов не определён. Кроме того, в зимний период из-за устойчивого снежного покрова вклад наземных природных региональных источников (в первую очередь почво-грунтов) в поступление веществ в атмосферу изучаемого региона незначителен.

Результаты исследований и их обсуждение

Изотопный состав. Территория Катунского заповедника относится к Алтае-Саянской гляциологической области, входящей в Атлантико-Евразийскую провинцию, испытывающую влияние Атлантического океана [26, 27], который для данной территории – основной источник влаги. Результаты анализа изотопного состава 16 интегральных проб снежного покрова Катунского заповедника показали, что значения $\delta^{18}\text{O}$ варьировали в пределах 7 ‰ (от $-21,4$ до $-28,3$ ‰), а δD – в пределах 57 ‰ (от $-159,6$ до $-216,8$ ‰) (рис. 2). Полученные результаты хорошо согласуются с ранее опубликованными для снежного покрова и фирна массива горы Белуха [28, 29], также расположенного на склонах Катунского хребта.

Локальная линия метеорных вод (ЛЛМВ), построенная по данным изотопного состава интегральных проб снега, имела следующий вид: $\delta\text{D} = 8,3\delta^{18}\text{O} + 18,9$ ($R^2 = 0,99$) (см. рис. 2), что несколько отличается от глобальной линии метеорных вод (ГЛМВ), описываемой уравнением $\delta^2\text{D} = 8\delta^{18}\text{O} + 10$ [30]. Отклонение полученных нами результатов от ГЛМВ и вариации значения d_{exc} (от 7,7 до 12,1 ‰) позволяют предположить наличие фракционирования изотопного состава снежного покрова в течение зимнего периода. Отметим, что значения $\delta^{18}\text{O}$ и δD в пробах I, II и IV снегопунктов были смещены относительно ГЛМВ влево, а III – вправо. Аналогичное отличие наблюдалось и для d_{exc} : для снегомерных площадок I, II и

IV снегопунктов расчётные величины были равны или превышали значения для ГЛМВ (10 ‰), а для третьего они были немного ниже (8,3 и 9,6 ‰). Такие (хоть и незначительные) отличия изотопных значений для снегомерных площадок снегопункта III, на наш взгляд, могут быть связаны с их отличительными локальными природно-климатическими условиями, например, с близким расположением к кромке леса с подветренной стороны.

Послойный анализ показал существенное варьирование значений стабильных изотопов в снежном покрове: от $-17,5$ до $-32,8$ ‰ для $\delta^{18}\text{O}$ и от $-135,3$ до $-255,4$ ‰ для δD ; d_{exc} изменялся от 5,6 до 16,6 ‰. При этом изотопно наиболее лёгкими были верхние слои, а изотопно тяжёлыми – глубинные, что, в первую очередь, может быть связано с относительно высокими температурами приземного воздуха во время выпадения снега в начале зимнего периода, так как зимой 2013/14 г. среднемесячная температура октября, по данным метеостанции Кара-Тюрек, расположенной на расстоянии не более 50 км от места отбора проб, была на $5\text{--}15$ °С выше, чем в ноябре–феврале [31]. То, что в Алтайском регионе в отличие от тёплого периода года изотопный состав зимних атмосферных осадков имеет статистически значимую зависимость от температуры приземного воздуха, показано нами ранее. Согласно [32], основной источник атмосферной влаги на Алтае в этот период – поверхностные воды Атлантики, а зависимость изотопного состава осадков от температуры аппроксимируется линейным уравнением $\delta^{18}\text{O} = 0,58T_{\text{sfс}} - 16,9$ ‰

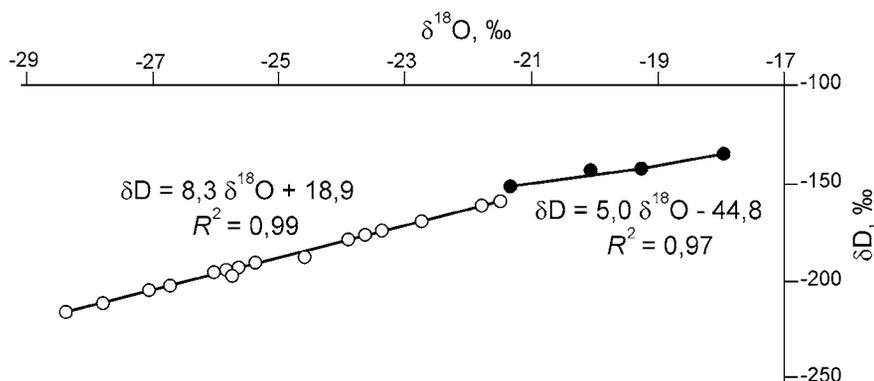


Рис. 2. Значения изотопного состава $\delta^{18}\text{O}$ и δD в пробах снежного покрова территории бассейна р. Мульта. Локальные линии метеорных вод: по данным интегральных проб (белые кружки); по нижним слоям глубинной изморози (чёрные кружки)

Fig. 2. The values of the isotopic composition of $\delta^{18}\text{O}$ and δD in samples of snow cover in the Multa River basin. Local lines of meteoric waters: integrative samples (white circles); low lays of rime (black circles)

Таблица 1. Средние значения и варьирование соотношений изотопного состава $\delta^{18}\text{O}$ и δD в слоях снежного покрова на территории Катунского заповедника

Характеристика снежной толщи и её мощность	$\delta^{18}\text{O}$, ‰	δD , ‰	d_{exc} , ‰
Свежевыпавший снег, 2–3 см	$-29,3 \pm 5,3$	$-226,3 \pm 45,8$	$8,1 \pm 3,3$
Уплотнённый метелевый, 8–22 см	$-29,1 \pm 4,1$	$-223,2 \pm 31,0$	$9,6 \pm 0,2$
Среднезернистый, 17–25 см	$-25,9 \pm 3,8$	$-196,4 \pm 30,5$	$10,8 \pm 0,1$
Крупнозернистый, 16–47 см	$-25,0 \pm 3,3$	$-189,5 \pm 26,6$	$10,5 \pm 0,5$
Глубинная изморозь, 15–25 см	$-19,9 \pm 2,0$	$-146,6 \pm 18,5$	$12,6 \pm 2,4$

($R^2 = 0,75$), где $T_{\text{сfc}}$ – средняя за время выпадения осадков температура приземного воздуха, °С.

В табл. 1 приведены средние значения и варьирование $\delta^{18}\text{O}$ и δD в идентичных визуально выделенных горизонтах снежного покрова четырёх снегопунктов. Данные табл. 1 показывают, что только изотопный состав нижнего слоя глубинной изморози статистически значимо отличается от изотопного состава расположенных выше слоёв снежной толщи. Формирование изморози в самых нижних изотопно утяжелённых слоях (5–10 см от поверхности земли), по нашему мнению, может быть связано с поступлением в них почвенной влаги. На это указывают значения дейтериевого эксцесса ($d_{\text{exc}} = 12,6$ ‰, см. табл. 1) и угла наклона изотопных соотношений (см. рис. 2), рассчитанных для нижних слоёв снежного покрова, что соответствует диффузному переносу влаги из почвы [13, 33]. Учитывая среднюю глубину залегания снежного покрова, можно предположить, что максимальный вклад диффузного переноса влаги из почвы в снежный покров изучаемого региона за зимний период не превышал 5–10% количества выпавших осадков.

Микроэлементный состав атмосферных осадков (в нашем случае снежного покрова) широко используют для оценки уровня загрязнённости атмосферы, так как концентрация химических веществ в атмосферных осадках напрямую связана с их концентрацией в атмосферном воздухе [34]. При этом как состав микроэлементов, так и их повышенные концентрации служат селективными индикаторами эмиссии веществ, поступающих в атмосферу в результате антропогенной активности [35]. Например, поступление Se в атмосферу происходит главным образом при сжигании угля, а таких металлов, как Cu, Zn и Cd, – при сжигании нефти и угля. Вместе с тем Al, Fe и Mn не имеют доминантных антропогенных источников, и их поступление в атмосфе-

ру связано преимущественно с природными источниками – частицами почвы и подстилающих пород, в которых эти металлы преобладают [36]. Поэтому, изучая соотношения металлов в атмосферных осадках (или снежном покрове) и их связь с так называемыми «элементами земной коры» (Al, Fe), можно идентифицировать источники загрязнения и оценить их вклад в общее содержание определяемых металлов в осадках за время их выпадения (или в снежном покрове за период снегонакопления).

Анализ микроэлементного состава снежного покрова Катунского заповедника показал, что концентрации большинства металлов в интегральных пробах I, II и IV снегопунктов имеют довольно близкие значения, в то время как в интегральных пробах III снегопункта для всех определяемых элементов, кроме Cd, Mo, Sb и Zn, фиксируются их максимальные значения (табл. 2). Причину такого различия объяснить трудно, возможно это связано с аэродинамическими особенностями III снегопункта, а именно: с задержкой аэрозольных частиц у кромки леса и их более интенсивным, относительно открытой местности, оседанием в снежный покров.

Средние содержания микроэлементов в снежном покрове Катунского заповедника (см. табл. 2) можно рассматривать как оценочные значения фоновых уровней их содержания в сезонном снеге Алтайского региона, которые могут уточняться по мере накопления натуральных данных на изучаемой территории в последующие годы. Полученные нами значения (табл. 3) хорошо согласуются с результатами исследований содержания тяжёлых металлов в сезонном снеге (Al, Cd, Fe, Pb и Zn) [5] и фирновом и ледниковом керне Миаэргу (Ba, Bi, Cd, Cu, Mo, As, Pb, Sb, Tl, Cr) [25] в восточном Тянь-Шане, в то время как содержания металлов в фирновых и ледниковых ядрах Урумчи и Иньльчек, расположенных в центральной и западной ча-

Таблица 2. Среднее содержание и варьирование концентраций элементов в интегральных пробах снежного покрова бассейна р. Мульга (Катунский заповедник) в зимний сезон 2013/14 г.^{1*}

Элементы	Снегопункты				Среднее по всем снегопунктам ^{4*} $\pm S_r$ (n = 16)	Предел обнаружения
	I (n = 4) ^{3*}	II (n = 4)	III (n = 4)	IV (n = 4)		
Al	$\frac{89}{68-110}$	$\frac{81}{54-97}$	$\frac{138}{73-175}$	$\frac{104}{65-142}$	103±37	0,09
Ba	$\frac{3,0}{1,1-4,9}$	$\frac{1,5}{0,8-2,7}$	$\frac{3,4}{2,0-6,6}$	$\frac{1,3}{0,5-2,9}$	2,3±1,0	0,01
Be ^{2*}	$\frac{6}{4-8}$	$\frac{5}{4-6}$	$\frac{10}{5-19}$	$\frac{6}{3-10}$	7±2	1
V	$\frac{0,12}{0,08-0,17}$	$\frac{0,11}{0,11-0,12}$	$\frac{0,31}{0,15-0,64}$	$\frac{0,14}{0,06-0,35}$	0,17±0,09	0,006
Bi ^{2*}	$\frac{11}{8-13}$	$\frac{9}{6-1}$	$\frac{14}{9-28}$	$\frac{8}{6-11}$	10±2	1
Fe	$\frac{85}{55-110}$	$\frac{73}{52-105}$	$\frac{122}{83-147}$	$\frac{96}{72-115}$	94±41	0,5
Cd	$\frac{0,04}{0,025-0,058}$	$\frac{0,039}{0,018-0,082}$	$\frac{0,054}{0,038-0,094}$	$\frac{0,11}{0,021-0,35}$	0,061±0,034	0,001
Co	$\frac{0,058}{0,038-0,084}$	$\frac{0,044}{0,034-0,057}$	$\frac{0,102}{0,062-0,19}$	$\frac{0,053}{0,030-0,11}$	0,064±0,026	0,001
Li	$\frac{0,074}{0,043-0,114}$	$\frac{0,075}{0,057-0,104}$	$\frac{0,197}{0,098-0,397}$	$\frac{0,102}{0,061-0,15}$	0,112±0,058	0,001
Mn	$\frac{2,6}{1,6-4,0}$	$\frac{2,6}{2,1-3,3}$	$\frac{11,5}{7-22}$	$\frac{3,9}{1,5-9,8}$	5,1±4,3	0,003
Cu	$\frac{1,2}{0,9-1,6}$	$\frac{0,7}{0,4-1,3}$	$\frac{1,9}{0,8-4,2}$	$\frac{0,8}{0,5-1,4}$	1,2±0,5	0,006
Mo	$\frac{0,040}{0,029-0,051}$	$\frac{0,020}{0,016-0,040}$	$\frac{0,020}{0,020-0,030}$	$\frac{0,020}{0,014-0,024}$	0,026±0,009	0,001
As	$\frac{0,19}{0,14-0,24}$	$\frac{0,19}{0,18-0,19}$	$\frac{0,24}{0,18-0,37}$	$\frac{0,18}{0,11-0,33}$	0,199±0,026	0,001
Ni	$\frac{0,26}{0,16-0,36}$	$\frac{0,27}{0,18-0,39}$	$\frac{0,59}{0,35-1,1}$	$\frac{0,31}{0,13-0,69}$	0,36±0,16	0,006
Rb	$\frac{0,2}{0,13-0,28}$	$\frac{0,18}{0,12-0,3}$	$\frac{0,75}{0,33-1,6}$	$\frac{0,26}{0,1-0,62}$	0,35±0,27	0,001
Pb	$\frac{1,9}{1,6-2,3}$	$\frac{1,4}{1,1-1,7}$	$\frac{3,6}{1,9-7,9}$	$\frac{4,1}{0,95-12,6}$	2,7±1,3	0,003
Ag	$\frac{0,010}{0,005-0,014}$	$\frac{0,022}{0,009-0,042}$	$\frac{0,015}{0,008-0,020}$	$\frac{0,009}{0,004-0,013}$	0,014±0,006	0,001
Sr	$\frac{0,7}{0,43-0,94}$	$\frac{0,7}{0,6-0,8}$	$\frac{1,3}{0,9-2,4}$	$\frac{1,6}{0,35-5,1}$	1,1±0,5	0,01
Sb	$\frac{0,077}{0,053-0,106}$	$\frac{0,049}{0,038-0,072}$	$\frac{0,035}{0,028-0,043}$	$\frac{0,037}{0,029-0,051}$	0,049±0,019	0,001
Tl ^{2*}	$\frac{6}{5-8}$	$\frac{6}{5-7}$	$\frac{9}{6-15}$	$\frac{7}{4-9}$	7±1	1
Th ^{2*}	$\frac{3}{2-5}$	$\frac{4}{3-6}$	$\frac{10}{5-21}$	$\frac{2}{1-3}$	5±3	2
U ^{2*}	$\frac{4}{3-6}$	$\frac{5}{4-6}$	$\frac{14}{7-28}$	$\frac{7}{3-15}$	7±4	0,2
Cr	$\frac{1,9}{1,8-2,0}$	$\frac{1,8}{1,7-1,9}$	$\frac{1,9}{1,8-2,2}$	$\frac{1,8}{1,7-1,9}$	1,8±0,1	0,09
Cs	$\frac{0,016}{0,011-0,021}$	$\frac{0,017}{0,015-0,019}$	$\frac{0,059}{0,028-0,130}$	$\frac{0,022}{0,012-0,044}$	0,028±0,020	0,001
Zn	$\frac{17}{10-24}$	$\frac{6}{3-15}$	$\frac{8,6}{4,2-18}$	$\frac{7,1}{2,7-11}$	9,8±4,8	0,02

^{1*}В числителе – средние значения, в знаменателе – минимальные и максимальные концентрации, мкг/кг; ^{2*}концентрации даны в нг/кг; ^{3*}n – число усредняемых определений; ^{4*}S_r – стандартное отклонение при P = 0,95.

Таблица 3. Средние содержания микроэлементов (Me, мкг/кг) и их коэффициенты обогащения по Al (K_{o1}) и Fe (K_{o2}) в снеге, фирне и льдах Алтае-Саянской (I) и Тянь-Шанской (II) гляциологических областей Атлантико-Евразийской провинции*

Элементы	Снег						Фирновые и ледниковые керны								
	I Катунский хребет** (2013–2014 гг.)			II Урумчи (2002–2003 гг.) [5]			II Урумчи (2002–2003 гг.) [5]								
	Me	K_{o1}	K_{o2}	Me	K_{o1}	K_{o2}	Me	K_{o1}	K_{o2}						
Al	103	1,0	0,3	100	1,0	0,4	612	1,0	0,4						
Ba	2,3	3,6	2,0	–											
Be	0,007	2,1	1,2												
V	0,17	0,8	0,5												
Bi	0,010	162	91												
Fe	94	1,8	1,0	130	2,5	1,0	779	2,5	1,0						
Cd	0,061	432	242	0,1	365	143	0,3	357	143						
Co	0,064	2,5	1,4	–											
Li	0,112	3,4	1,9												
Mn	5,1	4,2	2,3												
Cu	1,2	19	10												
Mo	0,026	13	7,6												
As	0,20	103	58												
Ni	0,36	3,5	2,0												
Rb	0,35	30	17												
Pb	2,7	150	84							2,4	137	54	19	181	72
Ag	0,014	156	87							–					
Cr	1,1	2,3	1,3												
Sb	0,049	191	107												
Tl	0,007	9,1	5,1												
Th	0,005	0,3	0,2												
U	0,007	2,3	1,3												
Cr	1,8	14	7,9												
Cs	0,028	7,3	4,1												
Zn	9,8	102	57	10	107	42	24	43	17						

*Жирный шрифт – элементы с высокими коэффициентами обогащения (свыше 100 по K_{o1} и свыше 20 по K_{o2}); прочерк – отсутствие данных; **Результаты данной работы.

стях Тянь-Шаня, были гораздо выше [5, 37]. Превышение концентраций V, Co, Mn, As, Ni, Rb, Th и U в ледниковых пробах Иньльчек и Миаэргу над их значениями для изучаемой территории, по нашему мнению, связано с интенсивным поступлением пылевых частиц из расположенных неподалёку пустынных районов, а также с тем, что основу питания центрально-азиатских ледников составляют осадки летнего периода. Поэтому в первую очередь данные ледники отражают загрязнённость атмосферы в летний период года, а изучаемый нами сезонный снежный покров характеризует загрязнённость атмосферы только в зимний период.

Для оценки влияния подстилающих почвогрунтов на снежный покров территории Катунского заповедника изучено вертикальное распределение концентраций микроэлементов в слоях снежной толщи. Известно, что содержание микроэлементов в земной коре на несколько порядков выше их концентраций в природных водах, поэтому основные источники поступления микроэлементов в атмосферу – продукты сжигания топлива и пылевидные частицы промышленного, природного и антропогенного происхождения, а не водяной пар, который служит источником атмосферных осадков. Поэтому мы не изучали кор-

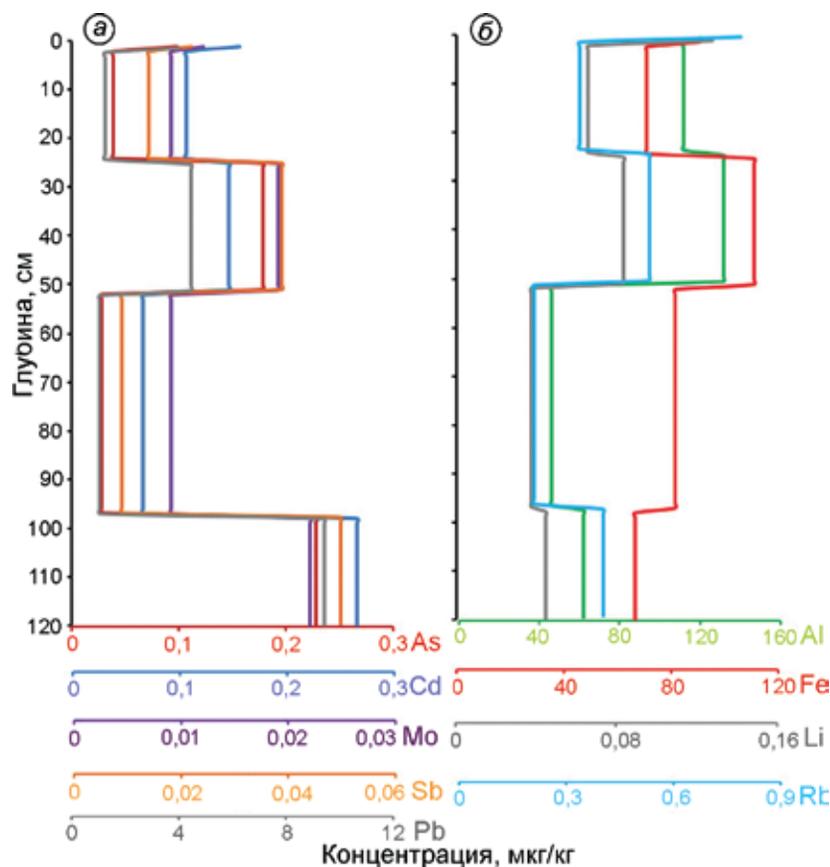


Рис. 3. Вертикальное распределение микроэлементов в слоях снега снегопункта IV (ошибка определения концентраций микроэлементов в слоях 40–60%)

Fig. 3. Vertical distribution of trace elements in the snow layers of the snow point IV (error of the trace elements determination in layers 40–60%)

реляционные зависимости между изотопным составом слоёв снежного покрова и содержанием в них микроэлементов, но при оценке влияния почвенного покрова на содержание микроэлементов в нижних слоях снега учитывали данные изотопного анализа, позволяющие оценить влияние диффузного переноса почвенной влаги.

Начальные условия формирования снежного покрова определяют степень влияния подстилающей поверхности на загрязнение нижних слоёв снега частицами почвы. Если сезонный снежный покров ложится на сухую поверхность почвы, то его нижние слои даже на большом удалении от границы раздела могут быть значительно загрязнены почвенными частицами. Если же снежный покров ложится на замёрзшую влажную почву, то её влияние даже на самые нижние слои снега может быть незначительным. Полученные результаты показали, что почвенный покров влияет на содержание Cd, Mo, As, Pb, Sb, Te в нижних слоях снега (рис. 3, а), в то время как для Ag, Al, Ba, Be, Bi, Co, Cu, Cr, Cs, Fe, Mn, Ni, Rb, Sr, Tl, Th, V, U и Zn такого влияния не прослеживалось (см. рис. 3, б). Несколько повышенные концент-

рации Cd, Mo, As, Pb, Sb, Te в нижнем слое снежного покрова можно объяснить как их поступлением в составе твёрдых частиц почвы, так и при конденсации почвенной влаги из-за того, что эти элементы относительно летучи или могут образовывать летучие соединения.

Если повышенные содержания микроэлементов в нижних слоях снега можно объяснить влиянием почвенного покрова, то несколько повышенное (хотя для подавляющего большинства повышенное содержание статистически незначимо) содержание элементов в третьем слое (см. рис. 3, глубина 25–50 см) в первую очередь может быть связано с интенсивностью выпадения осадков. Известно, что первые порции атмосферных осадков всегда больше загрязнены относительно последующих [38–40], поэтому в слоях снежного покрова, сформированных обильными снегопадами, при прочих равных условиях (за счёт разбавления последующими чистыми порциями снега), концентрации загрязняющих веществ в целом будут ниже, чем в слоях, сформированных хоть и частыми, но слабыми по интенсивности осадками. Дополнительно отметим, если при сформиро-

вавшемся снежном покрове долгое время не выпадает снег, то твёрдые аэрозольные выпадения могут концентрироваться в узком поверхностном слое и при послойном анализе этот слой может иногда заметно увеличить среднюю концентрацию определяемых веществ относительно других горизонтов. В нашем случае третий слой снега мог сформироваться в декабре, который, по данным метеостанций Усть-Кокса и Кара-Тюрек, характеризовался слабыми атмосферными осадками [41].

В отличие от послойного анализа интегральные пробы снежного покрова дают целостную картину поступления загрязняющих веществ на подстилающую поверхность в течение зимнего периода, поэтому для идентификации возможных источников эмиссии загрязняющих веществ в атмосферу Алтая в этот период года использовались данные результатов анализа интегральных проб.

В Алтайском регионе в зимний период при установившемся снежном покрове возможные основные источники поступления микроэлементов в атмосферу — зола уноса и золошлакоотвалы ТЭС и ТЭЦ, дымовые отходы и шлаки действующих предприятий чёрной и цветной металлургии Восточного Казахстана и Кузбасса (не исключено также влияние почво-грунтов удалённых и не покрытых снегом территорий), а снежный покров Катунского заповедника может характеризовать региональный фон их содержания в атмосферном воздухе в холодное время года. Отметим, что в отличие от чёрной и цветной металлургии современные ТЭС выпускают дымовые выбросы через небольшое число очень высоких (более 180 м) труб, поэтому выбрасываемые ими загрязняющие вещества могут рассеиваться в пространстве тропосферы на большие расстояния [42]. Сжигаемые на ТЭС и ТЭЦ угли, представляя собой природные сорбенты, содержат примеси многих элементов, включая редкие земли и драгметаллы [43], концентрации которых сопоставимы с их концентрациями в породах и почвах близ расположенных к угольному бассейну территорий. Поскольку при сжигании углей соотношение основных элементов (Si, Al, Fe, Ca, Mg) в золе уноса сохраняется, а концентрирование примесных элементов происходит, в среднем, 5–6 раз [44], то по значению коэффициентов обогащения, нормированных по Al или Fe концентраций определяемых примесных элементов, можно идентифицировать возможный источник их поступления в снежный покров региона.

Расчёт коэффициентов обогащения K_0 , нормированных по Al и Fe концентраций определяемых металлов, в интегральных пробах снежного покрова Катунского заповедника показал, что для таких металлов, как Ba, Be, V, Co, Li, Mn, Ni, Sr, Tl, Th, U и Cs, значения коэффициентов варьирует от 1 до 10 (см. табл. 3), что говорит о преимущественном поступлении данных металлов в составе золы уноса. Коэффициенты обогащения, немногим превышающие 10, определены для Cu, Mo, Rb и Cr, что указывает на незначительный дополнительный вклад других антропогенных источников в поступление данных металлов. Хотя основная масса золы улавливается различными фильтрами, в атмосферу изучаемого региона в виде выбросов ТЭС ежегодно поступает около 250 млн т мелкодисперсных аэрозолей [42].

Максимальные коэффициенты обогащения получены для Bi, Cd, As, Pb, Ag, Sb и Zn — свыше 100 по K_01 и свыше 50 по K_02 , что указывает на их преимущественное поступление от антропогенных источников, не связанных с золой уноса (см. табл. 3). В последнем случае в качестве антропогенных источников могут быть выбросы предприятий цветной металлургии Восточного Казахстана, на территории которого производится около 45% свинца, почти половина цинка и 90% редких металлов Республики Казахстан, влияют и шламоотвалы горнодобывающих карьеров Рудного Алтая.

Для оценки возможности сопряжённого поступления металлов, имеющих повышенные и максимальные коэффициенты обогащения, построена матрица корреляционных зависимостей их концентраций (табл. 4), которая показала, что по коэффициентам парной корреляции эти металлы можно сгруппировать в несколько отдельных групп. Первая группа (Ag, Mo, Sb, Zn) — металлы, прежде всего связанные с серебро-сурьмяным орудением Алтая и Тянь-Шаня и создающие комплексные геохимические ореолы этих металлов [45]. Вторая группа — Cu, Bi и As, коррелирующие между собой и с металлами, поступающими на данную территорию преимущественно в составе золы уноса. К третьей группе относятся Pb и Cd, которые также хорошо коррелируют между собой и дополнительно имеют значимую корреляцию с Fe, As и Ni, что может указывать на их совместное поступление на изучаемую территорию преимущественно за счёт выбросов свинцового производства в Восточном Казахстане.

Таблица 4. Корреляционная матрица концентраций микроэлементов в пробах снежного покрова Катунского заповедника*

	Al	Ba	Be	Bi	Fe	Cd	Mn	Cu	Mo	As	Ni	Pb	Ag	Sb	Tl	U	Zn
Al	1,00																
Ba	0,81	1,00															
Be	0,76	0,54	1,00														
Bi	0,92	0,81	0,75	1,00													
Fe	0,90	0,78	0,70	0,81	1,00												
Cd	0,38	0,41	0,31	0,28	0,52	1,00											
Mn	0,96	0,75	0,75	0,83	0,92	0,44	1,00										
Cu	0,85	0,84	0,71	0,81	0,85	0,32	0,83	1,00									
Mo	0,31	0,75	0,07	0,43	0,29	0,26	0,20	0,42	1,00								
As	0,79	0,83	0,48	0,76	0,82	0,64	0,77	0,64	0,56	1,00							
Ni	0,90	0,82	0,68	0,79	0,92	0,58	0,93	0,90	0,36	0,81	1,00						
Pb	0,65	0,57	0,55	0,54	0,74	0,93	0,70	0,55	0,23	0,77	0,77	1,00					
Ag	0,32	0,48	0,08	0,33	0,32	0,29	0,28	0,34	0,54	0,46	0,45	0,22	1,00				
Sb	0,15	0,61	-0,12	0,31	0,12	0,08	-0,01	0,24	0,93	0,44	0,14	0,01	0,46	1,00			
Tl	0,40	0,59	0,04	0,37	0,30	0,34	0,29	0,23	0,67	0,66	0,34	0,33	0,40	0,69	1,00		
U	0,94	0,77	0,70	0,84	0,95	0,51	0,96	0,85	0,24	0,81	0,95	0,76	0,31	0,04	0,31	1,00	
Zn	0,42	0,81	0,18	0,53	0,42	0,31	0,32	0,59	0,92	0,57	0,49	0,33	0,44	0,85	0,58	0,37	1,00

*Цветом выделена высокая степень корреляции микроэлементов ($k > 0,70$).

Следовательно, такие металлы, как Ba, Be, V, Co, Li, Mn, Ni, Sr, Tl, Th, U и Cs, на территорию Катунского заповедника поступают сопряжённо и преимущественно в составе мелких частиц золы уноса, образующейся при сжигании углей на ТЭС (получение энергии главным образом для металлургической промышленности) и ТЭЦ (производство энергии для коммунальных нужд зимнего отопительного сезона). Возможно их поступление и с частицами почво-грунтов. Основные источники поступления таких металлов, как Ag, As, Bi, Cd, Cu, Mo, Pb, Sb и Zn, – предприятия цветной металлургии и шламоотвалы горнодобывающих карьеров Рудного Алтая. Причём сопряжённое поступление Ag, Mo, Sb и Zn в атмосферу Алтая, в первую очередь, может быть связано с добычей и переработкой серебро-сурьмяных руд и сопутствующих им рудопроявлений.

Выводы

1. В интегральных пробах снежного покрова в Катунском заповеднике в период максимального снегозапаса значения $\delta^{18}\text{O}$ варьировали от $-21,4$ до $-28,3$ ‰, δD – от $-159,6$ до $-216,8$ ‰, а построенная ЛЛМВ ($\delta\text{D} = 8,3\delta^{18}\text{O} + 18,9$ ($R^2 = 0,99$)), как и вариации значения d_{exc} (от $+7,7$ до $+12,1$ ‰),

несущественно отличалась от значений ГЛМВ, что подтверждает значительное влияние Атлантики на формирование зимних осадков в регионе.

2. Послойный анализ снежного покрова показал, что изотопно более утяжелённые – глубинные слои, сформированные осадками, выпавшими в начале зимы при относительно высоких температурах приземного воздуха. Самая нижняя часть глубинных слоёв представлена изморозью, формирование которой может быть связано с поступлением почвенной влаги. На это указывает рассчитанное для данного слоя значение угла наклона изотопных соотношений (равно пяти), что соответствует диффузному переносу влаги из почвы.

3. В пространственном отношении микроэлементный состав снежного покрова Катунского биосферного заповедника изменяется незначительно, а полученные средние значения концентраций в интегральных пробах можно принять в качестве оценочных региональных фоновых уровней в сезонном снеге Алтайского региона.

4. Расчёт коэффициентов обогащения K_0 , нормированных по Al и Fe концентраций определяемых металлов в интегральных пробах снежного покрова, показал, что для таких металлов, как Ba, Be, V, Co, Li, Mn, Ni, Sr, Tl, Th, U и Cs, значения коэффициентов варьирует от 1 до 10,

что указывает на преимущественное поступление данных металлов на изучаемую территорию в составе золы уноса и частиц почво-грунтов.

5. Основные источники поступления таких металлов, как Ag, As, Bi, Cd, Cu, Mo, Pb, Sb и Zn, — предприятия цветной металлургии и шламоотвалы горнодобывающих карьеров Рудного Алтая, причём поступление Ag, Mo, Sb и Zn в атмосферу Алтая в первую очередь, вероятно, связано с добычей и переработкой серебро-сурьмяных руд.

Благодарности. Работа выполнена в рамках Госбюджетного проекта «Климатические и экологические изменения и региональные особенности

их проявления на территории Сибири по данным палеоархивов и атмосферных осадков» (№ 0383-2016-0005) при частичной финансовой поддержке РФФИ и Администрации Алтайского края в рамках научного проекта № 17-41-220314.

Acknowledgments. The work was carried out within the framework of the scientific budget project «Climatic and ecological changes and regional peculiarities of their manifestation on the territory of Siberia according to the data of paleoarchives and atmospheric precipitation» (No. 0383-2016-0005) with partial financial support of the RFBR and the Administration of the Altai Territory within the framework of the scientific project No. 17-41-220314.

Литература

1. Aizen V., Mayewski P.A., Aizen E.M., Joswiak D.R., Surazakov A.B., Kaspari S., Grigholm B., Krachler M., Handley M., Finaev A. Stable-isotope and trace element time series from Fedchenko glacier (Pamirs) snow/firn cores // Journ. of Glaciology. 2009. V. 55. № 190. P. 275–291.
2. Barbante C., Cozzi G., Capodaglio G., Van de Velde K., Ferrari C., Boutron C.F., Cescon P. Trace element determination in alpine snow and ice by double focusing inductively coupled plasma mass spectrometry with microconcentric nebulization // Journ. of Anal. Atom. Spectrom. 1999. V. 14. № 9. P. 1433–1438.
3. Gabrieli J., Carturan L., Gabrielli P., Kehrwald N., Turetta C., Cozzi G., Spolaor A., Dinale R., Staffler H., Seppi R., dalla Fontana G., Thompson L., Barbante C. Impact of Po Valley emissions on the highest glacier of the Eastern European Alps // Atmospheric Chemical Physics. 2011. V. 11. P. 8087–8102.
4. Eichler A., Tobler L., Eyrikh S., Malygina N., Papina T., Schwikowski M. Ice-core based assessment of historical anthropogenic heavy metal (Cd, Cu, Sb, Zn) emissions in the Soviet Union // Environmental Science & Technology. 2014. V. 48. P. 2635–2642.
5. Li Zh., Li Ch., Li Y., Wang F., Li H. Preliminary results from measurements of selected trace metals in the snow–firn pack on Urumqi glacier No. 1, eastern Tien Shan, China // Journ. of Glaciology. 2007. V. 53. № 182. P. 368–373.
6. Chou C., Stetze O., Weingartner E., Jurányi Z., Kanji Z.A., Lohmann U. Ice nuclei properties within a Saharan dust event at the Jungfrauoch in the Swiss Alps // Atmospheric Chemical Physics. 2011. V. 11. P. 4725–4738.
7. Cong Z., Kang S., Zhang Y., Li X. Atmospheric wet deposition of trace elements to central Tibetan Plateau // Applied Geochemistry. 2010. V. 25. № 9. P. 1415–1421.
8. Croft B., Lohmann U., Martin R.V., Stie P., Wurzler S., Feichter J., Hoose C., Heikkilä U., Donkelaar A., Fer-

References

1. Aizen V., Mayewski P.A., Aizen E.M., Joswiak D.R., Surazakov A.B., Kaspari S., Grigholm B., Krachler M., Handley M., Finaev A. Stable-isotope and trace element time series from Fedchenko glacier (Pamirs) snow/firn cores. Journ. of Glaciology. 2009, 55 (190): 275–291.
2. Barbante C., Cozzi G., Capodaglio G., Van de Velde K., Ferrari C., Boutron C.F., Cescon P. Trace element determination in alpine snow and ice by double focusing inductively coupled plasma mass spectrometry with microconcentric nebulization. Journ. of Anal. Atom. Spectrom. 1999, 14 (9): 1433–1438.
3. Gabrieli J., Carturan L., Gabrielli P., Kehrwald N., Turetta C., Cozzi G., Spolaor A., Dinale R., Staffler H., Seppi R., dalla Fontana G., Thompson L., Barbante C. Impact of Po Valley emissions on the highest glacier of the Eastern European Alps. Atmos. Chem. Phys. 2011, 11: 8087–8102.
4. Eichler A., Tobler L., Eyrikh S., Malygina N., Papina T., Schwikowski M. Ice-core based assessment of historical anthropogenic heavy metal (Cd, Cu, Sb, Zn) emissions in the Soviet Union. Environmental Science & Technology. 2014, 48: 2635–2642.
5. Li Zh., Li Ch., Li Y., Wang F., Li H. Preliminary results from measurements of selected trace metals in the snow–firn pack on Urumqi glacier No. 1, eastern Tien Shan, China. Journ. of Glaciology. 2007, 53 (182): 368–373.
6. Chou C., Stetze O., Weingartner E., Jurányi Z., Kanji Z.A., Lohmann U. Ice nuclei properties within a Saharan dust event at the Jungfrauoch in the Swiss Alps. Atmos. Chem. Phys. 2011, 11: 4725–4738.
7. Cong Z., Kang S., Zhang Y., Li X. Atmospheric wet deposition of trace elements to central Tibetan Plateau. Applied Geochemistry. 2010, 25 (9): 1415–1421.
8. Croft B., Lohmann U., Martin R.V., Stie P., Wurzler S., Feichter J., Hoose C., Heikkilä U., Donkelaar A., Fer-

- rachat S.* Influences of in-cloud aerosol scavenging parameterizations on aerosol concentrations and wet deposition in ECHAM5-HAM // *Atmospheric Chemical Physics*. 2010. V. 10. P. 1511–1543.
9. *Croft B., Pierce J.R., Martin R.V., Hoose C., Lohmann U.* Strong sensitivity of aerosol concentrations to convective wet scavenging parameterizations in a global model // *Atmospheric Chemical Physics Discussion*. 2012. V. 12. P. 1687–1732. doi: 10.5194/acpd-12-1687-2012.
 10. *Fujita S., Takahashi A., Weng J.-H., Huang L.-F., Kim H.-K., Li C.-K., Huang F., Jeng F.-T.* Precipitation chemistry in East Asia // *Atmospheric Environment*. 2000. V. 34. № 4. P. 525–537.
 11. *Васильчук Ю.К.* Новые данные о тенденции и причинах изменения величины дейтериевого эксцесса в едином снегопаде // *ДАН*. 2014. Т. 459. № 1. С. 109–111.
 12. *Папина Т.С., Малыгина Н.С., Бляхарчук Т.А., Ненашева Г.И., Рябчинская Н.А., Эйрих А.Н.* Изотопный состав и палиноспектры атмосферных осадков и краевых частей ледника Корумду (Северо-Чуйский хребет, Горный Алтай) // *Лёд и Снег*. 2015. № 1 (129). С. 40–48. doi: 10.15356/IS.2015.01.04.
 13. *Чижова Ю.Н., Васильчук Дж.Ю., Йошикава К., Буданцева Н.А., Голованов Д.Л., Сорокина О.И., Станиловская Ю.В., Васильчук Ю.К.* Изотопный состав снежного покрова Байкальского региона // *Лёд и Снег*. 2015. Т. 55. № 3. С. 55–66. doi: 10.15356/2076-6734-2015-3-55-66.
 14. *Papina T., Blyakharchuk T., Eichler A., Malygina N., Mitrofanova E., Schwikowski M.* Biological proxies recorded in a Belukha ice core, Russian Altai // *Climate of the Past*. 2013. V. 9. P. 2399–2411. doi: 10.5194/cp-9-2399-2013.
 15. *Hartmann D.L., Klein Tank A.M.G., Rusticucci M., Alexander L.V., Brönnimann S., Charabi Y., Dentener F.J., Dlugokencky E.J., Easterling D.R., Kaplan A., Soden B.J., Thorne P.W., Wild M., Zhai P.M.* Observations: Atmosphere and Surface // *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Working Group / Contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, 2013. V. 9781107057999. P. 159–254. doi: 10.1017/CBO9781107415324.008.
 16. *Быков Н.И., Попов Е.С.* Наблюдения за динамикой снежного покрова в ООПТ Алтае-Саянского эко-региона (методическое руководство). Красноярск, 2011. 64 с.
 17. *Boutron C.F.* A clean laboratory for ultralow concentration heavy metal analysis // *Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie*. 1990. Bd. 337. P. 482–491.
 18. ПНД Ф 14.1:2.4.140–98. Методика измерений массовых концентраций бериллия, ванадия, висмута, кадмия, кобальта, меди, молибдена, мышьяка, никеля, олова, свинца, селена, серебра, сурьмы и parameterizations on aerosol concentrations and wet deposition in ECHAM5-HAM. *Atmos. Chem. Phys.*, 2010, 10: 1511–1543.
 9. *Croft B., Pierce J.R., Martin R.V., Hoose C., Lohmann U.* Strong sensitivity of aerosol concentrations to convective wet scavenging parameterizations in a global model. *Atmos. Chem. Phys. Discussion*. 2012, 12: 1687–1732. doi: 10.5194/acpd-12-1687-2012.
 10. *Fujita S., Takahashi A., Weng J.-H., Huang L.-F., Kim H.-K., Li C.-K., Huang F., Jeng F.-T.* Precipitation chemistry in East Asia. *Atmospheric Environment*. 2000, 34 (4): 525–537.
 11. *Vasilchuk Yu.K.* New data on the trends and reasons for changes in the value of the deuterium excess in a single snowfall. *Doklady Akademii Nauk. Proc. of the Academy of Science*. 2014, 459 (1): 109–111. [In Russian].
 12. *Papina T.S., Malygina N.S., Blyaharchuk T.A., Nenasheva G.I., Ryabchinskaya N.A., Eyrikh A.N.* The isotopic composition of precipitation and palynospectra and edge portions Korumdu Glacier (North-Chuya ridge, Altai Mountains). *Led i Sneg. Ice and Snow*. 2015, 1 (129): 40–48. doi: 10.15356/IS.2015.01.04. [In Russian].
 13. *Chizhova Yu.N., Vasilchuk Dzh.Yu., Joshikava K., Budantseva N.A., Golovanov D.L., Sorokina O.I., Stanilovskaya Yu.V., Vasilchuk Yu.K.* Isotopic composition of snow-cover of the Baikal region. *Led i Sneg. Ice and Snow*. 2015, 55 (3): 55–66. doi: 10.15356/2076-6734-2015-3-55-66. [In Russian].
 14. *Papina T., Blyakharchuk T., Eichler A., Malygina N., Mitrofanova E., Schwikowski M.* Biological proxies recorded in a Belukha ice core, Russian Altai. *Climate of the Past*. 2013, 9: 2399–2411. doi: 10.5194/cp-9-2399-2013.
 15. *Hartmann D.L., Klein Tank A.M.G., Rusticucci M., Alexander L.V., Brönnimann S., Charabi Y., Dentener F.J., Dlugokencky E.J., Easterling D.R., Kaplan A., Soden B.J., Thorne P.W., Wild M., Zhai P.M.* Observations: Atmosphere and Surface. *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA. Cambridge University Press, 2013. V. 9781107057999: 159–254. doi: 10.1017/CBO9781107415324.008.
 16. *Bykov N.I., Popov E.S.* *Nablyudeniya za dinamikoj snezhnogo pokrova v OOPT Altae-Sayanskogo ekoregiona*. Observations of the dynamics of snow cover in the protected areas of the Altai-Sayan Ecoregion. *Krasnoyarsk*, 2011: 64 p. [In Russian].
 17. *Boutron C.F.* A clean laboratory for ultralow concentration heavy metal analysis. *Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie*. 1990, 337: 482–491.
 18. ПНД F 14.1: 2:4.140–98. *Metodika izmereniy massovykh kontsentratsiy berilliya, vanadiya, vismuta, kadmiya, kobalta, medi, molibdena, myshyaka, nikelya, olova, swintsa, selena, serebra, surmy i khroma v probakh pit'evykh*

- хрома в пробах питьевых, природных и сточных вод методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией / Государственный комитет Российской Федерации по охране окружающей среды. М., 2013. 28 с.
19. Brock T.D. Membrane Filtration: A User's Guide and Reference Manual. New York: Heidelberg, 1983. 381 p.
 20. Uglietti C., Gabrielli P., Olesik J.W., Lutton A., Thompson L.G. Large variability of trace element mass fractions determined by ICP-SFMS in ice core samples from worldwide high altitude glaciers // Applied Geochemistry. 2014. V. 47. P. 109–121.
 21. Vaysseyre A., Moutard K., Ferrari C., Van de Velde K., Barbante C., Cozzi G., Capodaglio G., Boutron C. Heavy metals in fresh snow collected at different altitudes in the Chamonix and Maurienne valleys, French Alps: initial results // Atmospheric Environment. 2001. V. 35. P. 415–425.
 22. Taylor S.R., McLennan S.M. The Continental Crust: its Composition and Evolution. Carlton: Blackwell Scientific Publication, 1985. 312 p.
 23. Wedepohl K.H. The composition of the continental crust // Geochemical Cosmochemical Acta. 1995. V. 59. № 7. P. 1217–1232.
 24. Dasch J.M., Wolff G. Trace inorganic species in precipitation and their potential use in source apportionment studies // Water, Air, and Soil Pollution. 1989. V. 43. P. 401–412.
 25. Liu Y., Hou S., Hong S., Do Hur S., Lee K., Wang Y. High-resolution trace element records of an ice core from the eastern Tien Shan, central Asia, since 1953 AD // Journ. of Geophys. Research. 2011. V. 116. D12307. P. 1–14.
 26. Атлас снежно-ледовых ресурсов мира / Ред. В.М. Котляков. М.: изд. Российской академии наук, 1997. 392 с.
 27. Михаленко В.Н. Глубинное строение ледников тропических и умеренных широт. М.: ЛКИ, 2008. 320 с.
 28. Aizen V.B., Aizen E.M., Fujita K., Nikitin S., Kreutz K., Takeuchi N. Stable-isotope time series and precipitation origin from firn cores and snow samples, Altai glaciers, Siberia // Journ. of Glaciology. 2005. V. 51. № 175. P. 637–654.
 29. Henderson K.A., Laube A., Gaggeler H.W., Olivier S., Papina T., Schwikowski M. Temporal variations of accumulation and temperature during the past two centuries from Belukha ice core, Siberian Altai // Geophys. Research Letters. 2006. V. 111. D03104. doi: 10.1029/2005JD005819.
 30. Craig H. Isotopic variations in meteoric waters // Science. 1961. V. 133. P. 1702–1703.
 31. <http://meteo.ru/data/156-temperature>.
 32. Papina T., Malygina N., Eirikh A., Uskov T. The annual change in the isotopic composition of wet precipitation on the territory of Altai (South-West Siberia, Russia // 26th IUGG General Assembly (Abstract) 22.06–02.06.2015 Prague, Czech Republic [https://www.czech-in.org/cm/IUGG/CM.NET.WebUI/CM.NET.prirodnikh i stochnykh vod metodom atomno-absorbtsionnoy spektrometrii s elektrottermicheskoy atomizatsiey. Gosudarstvennyi komitet Rossiyskoy Federatsii po okhrane okruzhayushchey sredy. Moscow, 2013: 28 p. [In Russian].
 19. Brock T.D. Membrane Filtration: A User's Guide and Reference Manual. New York: Heidelberg, 1983: 381 p.
 20. Uglietti C., Gabrielli P., Olesik J.W., Lutton A., Thompson L.G. Large variability of trace element mass fractions determined by ICP-SFMS in ice core samples from worldwide high altitude glaciers. Applied Geochemistry. 2014, 47: 109–121.
 21. Vaysseyre A., Moutard K., Ferrari C., Van de Velde K., Barbante C., Cozzi G., Capodaglio G., Boutron C. Heavy metals in fresh snow collected at different altitudes in the Chamonix and Maurienne valleys, French Alps: initial results. Atmospheric Environment. 2001, 35: 415–425.
 22. Taylor S.R., McLennan S.M. The Continental Crust: its Composition and Evolution. Carlton: Blackwell Scientific Publication, 1985: 312 p.
 23. Wedepohl K.H. The composition of the continental crust. Geochem. Cosmochem. Acta. 1995. 59 (7): 1217–1232.
 24. Dasch J.M., Wolff G. Trace inorganic species in precipitation and their potential use in source apportionment studies. Water, Air, and Soil Pollution. 1989, 43: 401–412.
 25. Liu Y., Hou S., Hong S., Do Hur S., Lee K., Wang Y. High-resolution trace element records of an ice core from the eastern Tien Shan, central Asia, since 1953 AD. Journ. of Geophys. Research. 2011, 116 (D12307): 1–14.
 26. Atlas snezhno-ledovykh resursov mira. World Atlas of Snow and Ice Resources. Ed. V.M. Kotlyakov. Moscow: Russian Academy of Science, 1997: 392 p. [In Russian].
 27. Mikhalenko V.N. Glubinnoe stroenie lednikov tropicheskikh i umerennykh shirot. Inner structure of glaciers in non polar regions. Moscow: LKI, 2008: 320 p. [In Russian].
 28. Aizen V.B., Aizen E.M., Fujita K., Nikitin S., Kreutz K., Takeuchi N. Stable-isotope time series and precipitation origin from firn cores and snow samples, Altai glaciers, Siberia. Journ. of Glaciology. 2005, 51 (175): 637–654.
 29. Henderson K.A., Laube A, Gaggeler H.W., Olivier S., Papina T., Schwikowski M. Temporal variations of accumulation and temperature during the past two centuries from Belukha ice core, Siberian Altai. Geophys. Research Letters. 2006, 111 (D03104). doi: 10.1029/2005JD005819.
 30. Craig H. Isotopic variations in meteoric waters. Science. 1961, 133: 1702–1703.
 31. <http://meteo.ru/data/156-temperature>.
 32. Papina T., Malygina N., Eirikh A., Uskov T. The annual change in the isotopic composition of wet precipitation on the territory of Altai (South-West Siberia, Russia // 26th IUGG General Assembly (Abstract) 22.06–02.06.2015 Prague, Czech Republic [https://www.czech-in.org/cm/IUGG/CM.NET.WebUI/CM.NET.

- czech-in.org/cm/IUGG/CM.NET.WebUI/CM.NET.WebUI.scpr/SCPRfunctiondetail.aspx?confID=05000000-0000-0000-0000-00000000053&sesID=05000000-0000-0000-0000-000000002519&absID=07000000-0000-0000-0000-000000026149].
33. *Friedman I., Benson C., Gleason J.* Isotopic changes during snow metamorphism // *Stable Isotope Geochemistry: A Tribute to Samuel Epstein*. V. 3 / Eds.: H.P. Taylor, J.R. O'Neil and I.R. Kaplan // San Antonio: The Geochemical Society, San Antonio, 1991. P. 211–221.
 34. *Amodio M., Catino S., Dambruoso P.R., Gennaro G., Gilio A.Di, Giungato P., Laiola E., Marzocca A., Mazzzone A., Sardaro A., Tutino M.* Atmospheric Deposition: Sampling Procedures, Analytical Methods, and Main Recent Findings from the Scientific Literature // *Advances in Meteorology*. 2014. V. 2014. Article ID 161730, 27 pages. <http://dx.doi.org/10.1155/2014/161730>.
 35. *Gichuki S.W., Mason R.P.* Mercury and metals in South African precipitation // *Atmospheric Environment*. 2013. V. 79. P. 286–298.
 36. *Vuai S-A.H., Tokuyama A.* Trend of trace metals in precipitation around Okinawa Island, Japan // *Atmospheric Research*. 2011. № 99. P. 80–84.
 37. *Kreutz K.J., Sholkovitz E.R.* Major element, rare earth element, and sulfur isotopic composition of a high-elevation firn core: Sources and transport of mineral dust in central Asia // *Geochem. Geophys. Geosystem*. 2000. V. 1. 2000GC000082. doi: 10.1029/2000GC000082.
 38. *Baron J., Denning A.S.* The influence of mountain meteorology on precipitation chemistry at low and high elevations of the Colorado Front Range, USA // *Atmospheric Environment*. 1993. V. 27. P. 2337–2349.
 39. *Injuk J., Van Grieken R., de Leeuw G.* Deposition of atmospheric trace elements into the North Sea: coastal, ship, platform measurements and model predictions // *Atmospheric Environment*. 1998. V. 32. № 17. P. 3011–3025.
 40. *Huang J., Kang S., Zhang Q., Yan H., Guo J., Jenkins MG., Zhang G., Wang K.* Wet deposition of mercury at a remote site in the Tibetan Plateau: concentrations, speciation, and fluxes // *Atmospheric Environment*. 2012. V. 62. P. 540–550.
 41. <http://meteo.ru/data/158-total-precipitation>.
 42. *Умбетова Ш.М.* Техногенные отходы предприятий энергетики и пути их вторичной переработки // *Вест. КазНТУ*. 2009. № 4. С. 72–75.
 43. *Ценные и токсичные элементы в товарных углях России*. М.: Недра, 1996. 238 с.
 44. Сорбция тяжелых металлов зольными уносами от сжигания угля на ТЭС // *Химия твердого топлива*. 1990. № 5. С. 23–27.
 45. *Борисенко А.С., Павлова Г.Г., Оболенский А.А., Лебедев В.И., Бедарев Н.П., Боровиков А.А., Дышчук М.Ю., Коледа А.Я., Морцев Н.К.* Серебросурьмяная рудная формация. Новосибирск: Наука, 1992. 188 с.
 - WEBUI.scpr/SCPRfunctiondetail.aspx?confID=05000000-0000-0000-0000-00000000053&sesID=05000000-0000-0000-0000-000000002519&absID=07000000-0000-0000-0000-000000026149].
 33. *Friedman I., Benson C., Gleason J.* Isotopic changes during snow metamorphism. In: *Stable Isotope Geochemistry: A Tribute to Samuel Epstein*. V. 3. Eds.: H.P. Taylor, J.R. O'Neil and I.R. Kaplan. The Geochemical Society, San Antonio, 1991, 3: 211–221.
 34. *Amodio M., Catino S., Dambruoso P.R., Gennaro G., Gilio A. Di, Giungato P., Laiola E., Marzocca A., Mazzzone A., Sardaro A., Tutino M.* Atmospheric Deposition: Sampling Procedures, Analytical Methods, and Main Recent Findings from the Scientific Literature. *Advances in Meteorology*. 2014: ID 161730, 27 pages <http://dx.doi.org/10.1155/2014/161730>.
 35. *Gichuki S.W., Mason R.P.* Mercury and metals in South African precipitation. *Atmospheric Environment*. 2013, 79: 286–298.
 36. *Vuai S-A.H., Tokuyama A.* Trend of trace metals in precipitation around Okinawa Island, Japan. *Atmospheric Research*. 2011, 99: 80–84.
 37. *Kreutz K.J., Sholkovitz E.R.* Major element, rare earth element, and sulfur isotopic composition of a high-elevation firn core: Sources and transport of mineral dust in central Asia. *Geochem. Geophys. Geosystem*. 2000, 1: 2000GC000082. doi: 10.1029/2000GC000082.
 38. *Baron J., Denning A.S.* The influence of mountain meteorology on precipitation chemistry at low and high elevations of the Colorado Front Range, USA. *Atmospheric Environment*. 1993, 27: 2337–2349.
 39. *Injuk J., Van Grieken R., De Leeuw G.* Deposition of atmospheric trace elements into the North Sea: coastal, ship, platform measurements and model predictions. *Atmospheric Environment*. 1998, 32 (17): 3011–3025.
 40. *Huang J., Kang S., Zhang Q., Yan H., Guo J., Jenkins MG., Zhang G., Wang K.* Wet deposition of mercury at a remote site in the Tibetan Plateau: concentrations, speciation, and fluxes. *Atmospheric Environment*. 2012, 62: 540–550.
 41. <http://meteo.ru/data/158-total-precipitation>.
 42. *Umbetova Sh.M.* Tekhnogennyye otkhody predpriyatiy energetiki i puti ikh vtorichnoy pererabotki. *Vestnik KazNTU. Herald of the KazNTU*. 2009, 4: 72–75. [In Russian].
 43. *Tsennyye i toksichnyye elementy v tovarnykh uglyakh Rossii*. Securities and toxic elements in the Russian coal trade. Moscow: Nedra, 1996: 238 p. [In Russian].
 44. Sorbtsiya tyazhelykh metallov zol'nymi unosami ot szhiganiya uglya na TES. *Khimiya tverdogo topliva. Solid Fuel Chemistry*. 1990, 5: 23–27. [In Russian].
 45. *Borisenko A.S., Pavlova G.G., Obolenskiy A.A., Lebedev V.I., Bedarev N.P., Borovikov A.A., Dyshchuk M. Yu., Koleda A. Ya., Mortsev N.K.* Serebrosurmyanaya rudnaya formatsiya. Silver antimony ore formation. Novosibirsk: Science, 1992: 188 p. [In Russian].