

5. **Кислов Е. В.** Памятники природы (на примере Западного Забайкалья). — Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 1999. — 180 с.
6. **Кислов Е. В.** Памятники природы Северо-Байкальского района. — Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2001. — 104 с.

Поступила в редакцию 10 февраля 2009 г.

УДК 551.510.42

Н. А. ОНИЩУК, Т. В. ХОДЖЕР, Е. П. ЧЕБЫКИН, Е. В. ЧИПАНИНА

Лимнологический институт СО РАН, г. Иркутск

СВИНЕЦ И ЕГО ИЗОТОПНЫЕ ОТНОШЕНИЯ В АТМОСФЕРНЫХ ВЫПАДЕНИЯХ В БАЙКАЛЬСКОМ РЕГИОНЕ И ПРИМОРЬЕ

Представлены результаты исследования изотопного состава свинца в атмосферных осадках Байкальского региона и Приморского края. Установлено, что на трех станциях Байкальского региона, различающихся по физико-географическому положению и степени антропогенного влияния, изотопные отношения схожи с таковыми для свинцовых руд Казахстана — главного поставщика свинца в Россию. На атмосферные осадки Приморского края периодически влияет трансграничный перенос атмосферных примесей из промышленных районов Китая.

Ключевые слова: атмосферные осадки, метод изотопного анализа, обратные траектории.

Presented are the results from investigating the lead isotopic composition in atmospheric precipitation in the Baikal region and Primorski Krai. It is established that at three stations of the Baikal region, differing in their physical-geographical location and in the degree of anthropogenic influence, the isotopic ratios are similar to those for lead ores of Kazakhstan, the main supplier of lead to Russia. Atmospheric precipitation in Primorski Krai is intermittently influenced by the trans-boundary transport of atmospheric impurities from industrial areas of China.

Keywords: atmospheric precipitation, method for isotopic analysis, backward trajectories.

ВВЕДЕНИЕ

Свинец считается кумулятивным ядом, и его органические соединения, подобно соединениям ртути, более токсичны, чем сам металл. Загрязнение атмосферы свинцом происходит главным образом при сжигании нефти и бензина (50 % антропогенной эмиссии), выплавке цветных и черных металлов, добыче полиметаллических руд. Максимум техногенной эмиссии свинца в атмосферу пришелся на конец 1970-х гг., она значительно превысила природную. После ограничения использования свинца при этилировании бензина его выбросы снизились в два-три раза, однако до сих пор автотранспорт остается главным источником эмиссии свинца в странах, где ограничения на использование этилированного бензина не соблюдаются или отсутствуют [1].

В настоящее время наблюдается всеобщий отказ от использования соединений свинца. Германия существенно ограничила их использование с 2000 г., Голландия — с 2002 г., а такие европейские страны, как Дания, Австрия и Швейцария, вообще запретили использование свинца в промышленности, что с 2015 г. станет правилом для всех стран Европейского Союза. США и Россия также активно развивают технологии, которые должны помочь найти альтернативу применению этого металла в промышленности. С 1 июля 2003 г. в России введен запрет на производство и потребление этилированного бензина. Детальная оценка баланса свинца в атмосфере над территорией России с учетом региональных различий показала рост содержания элемента в воздухе за последние годы (для фоновых территорий с 1–3 до 9 нг/м³) [2].

В составе свинца присутствуют четыре его изотопа: ²⁰⁴Pb, ²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb, ²⁰⁸Pb, из которых ²⁰⁴Pb стабилен, а остальные образуются в результате радиоактивного распада урана и тория. В природе наблюдаются существенные вариации соотношений изотопов свинца, обусловленные достаточно большой геохимической подвижностью U и Pb (главным образом U), а также образованием ряда промежуточных продуктов при распаде материнских элементов U и Th [3].

© 2009 **Онищук Н. А.** (onischuk@lin.irk.ru), **Ходжер Т. В.**, **Чебыкин Е. П.** (cheb@lin.irk.ru), **Чипанина Е. В.**

Изотопные отношения свинца в геологических породах подробно исследуются с 1960-х гг., и к настоящему времени накоплен обширный материал по этому вопросу [3, 4]. В основном рудный свинец имеет разные изотопные отношения, зависящие от их геологического возраста и содержания сосуществующих урана и тория. В атмосферу свинец поступает из различных источников, поэтому изотопные отношения в ней отличаются от таковых в материнских горных породах. В последнее десятилетие значения изотопных отношений свинца в аэрозолях и атмосферных осадках привлекли внимание исследователей в связи с общим увеличением объемов выбросов металла в атмосферу. Так, в работе [5], исходя из анализа изотопных отношений свинца, делается вывод об ухудшении качества воздуха в Швеции, обусловленном переносом загрязненных воздушных масс из России, а в работе [6] показаны основные источники свинца и его изотопов в нашей стране, а также дальний перенос этих компонентов в Восточную Азию (Японию).

В России детальных исследований по изотопным отношениям свинца в воздухе не проводилось [5, 6], несмотря на тот факт, что загрязненные воздушные массы регионов — источников свинца — могут оказывать влияние на атмосферный воздух других территорий как внутри страны, так и за ее пределами.

В данной работе по результатам анализа содержания свинца и его изотопных отношений в растворимой фракции атмосферных осадков на различных по физико-географическим условиям территориях Байкальского региона и Приморского края обсуждаются возможные источники и перенос этих компонентов с воздушными массами.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Основные исследования проведены на четырех станциях непрерывного мониторинга атмосферы, работающих по международной программе «Сеть станций кислотных выпадений в Восточной Азии» (EANET).

Станция Иркутск (52,3° с. ш., 104,4° в. д.) находится в крупном промышленном центре на юге Восточной Сибири в г. Иркутске с населением около 600 тыс. человек. Станция Листвянка (51,9° с. ш., 104,7° в. д.) — сельская, расположена в 70 км от Иркутска на северо-западном побережье южной оконечности оз. Байкал. Поселок Листвянка (5 тыс. жителей) в последние годы стал центром туризма, что привело к увеличению количества автомобильного транспорта на относительно небольшой изолированной территории. Станция Монды (52° с. ш., 103° в. д.) — фоновая, находится на территории астрономической обсерватории Института солнечно-земной физики СО РАН на горе Часовые Сопки (плоскогорье между хребтами Восточного Саяна и хр. Хамар-Дабан) на высоте 2005 м над ур. моря. Станция Приморская (43,4° с. ш., 132° в. д.) — сельская, расположена в 150 км от г. Владивостока и 25 км от г. Уссурийска рядом с Уссурийским биосферным заповедником.

За период с ноября 2005 г. по декабрь 2007 г. отобрано и проанализировано 80 проб атмосферных осадков (дождь, снег) и 20 проб снега с поверхности земли на содержание и изотопный состав свинца. Образцы снега отбирались на всю глубину его залегания, кроме нижнего слоя, чтобы исключить влияние почвы. В Иркутске снег отбирался как на станции мониторинга, так и в различных по антропогенной нагрузке районах города. Для отбора атмосферных осадков использованы автоматический осадкосборник (для дождя) и пластиковые емкости (для снега).

Образцы дождевой воды и снега фильтровались через мембранные фильтры с размером пор 0,45 мкм. Фильтраты консервировались 1 %-ной азотной кислотой марки ОСЧ. Измерения проводились на квадрупольном масс-спектрометре Agilent 7500 се. Чувствительность этого прибора позволила анализировать пробы без их предварительного концентрирования. В качестве внешнего изотопного стандарта использовался раствор NBS SRM 981 в интервале концентраций 0,2–10 мкг/л.

В работе применялся метод Isotope analysis, измерялись сигналы на массах изотопов свинца 202, 204, 206, 207, 208. Обработка масс-спектров и расчет содержания свинца в пробах проводились с учетом результатов анализа стандартных растворов. Время интегрирования составляло 5 мин., количество точек на массу — 20, число сканов — 1000. Также были измерены сигналы на массе изотопа ^{204}Hg для учета приборного фона и изобарических интерференций (наложение ^{204}Hg на ^{204}Pb). Погрешность определения концентрации свинца составила не более 10 %, его изотопных отношений — не более 1 %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На ст. Приморская концентрация ионов свинца была выше, чем на станциях мониторинга Байкальского региона, и изменялась в широком диапазоне — от 0,2 до 12,5 мкг/л при среднем значении 3,22 мкг/л. Столь существенный разброс показателей содержания свинца в атмосферных осадках на

этой станции обусловлен разными синоптическими процессами. Для станций Байкальского региона Монды, Иркутск и Листвянка средние значения концентрации свинца составили соответственно 0,22; 0,33 и 0,9 мкг/л.

Следует отметить, что на ст. Листвянка средние значения концентрации свинца в атмосферных выпадениях за весь изученный период выше, чем на ст. Иркутск. Низкие значения этого показателя в Иркутске, вероятно, связаны с сорбцией элемента на твердых выбросах предприятий теплоэнергетики. Данные по концентрации свинца в снежном покрове для других территорий России составили: для фоновых районов Арктики — 0,01–0,20 мкг/л, для г. Норильска — 8,44–81,7 мкг/л [7]. Концентрации, полученные в атмосферных осадках на ст. Монды, близки к величинам, характерным для фоновых территорий (арктическое побережье России).

Сезонная динамика концентрации свинца и его изотопов более детально исследована на ст. Приморская (см. таблицу). В холодный период года при увеличении объемов сжигаемого топлива концентрация свинца в атмосфере этой станции возрастала. Однако не наблюдалось существенного

Концентрация свинца и его изотопный состав в атмосферных выпадениях на станциях мониторинга Байкальского региона и Приморского края в 2006–2007 гг.

Станция	Дата отбора проб	Pb, мкг/л	Изотопный состав			
			²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb	
Монды	22.05.2006	0,39	17,61	0,882	2,148	
	23.05.2006	0,23	17,44	0,878	2,118	
	23.11.2006	0,30	18,01	0,876	2,118	
	1–2.01.2007	0,11	18,30	0,879	2,118	
	20.01.2007	0,11	18,00	0,871	2,086	
	20.01.2007	0,11	18,39	0,882	2,133	
	20.01.2007	0,14	17,86	0,882	2,101	
Листвянка	21.12.2006	0,46	17,93	0,869	2,107	
	13–15.02.2006	0,80	17,84	0,871	2,115	
	5–6.03.2006	1,77	17,88	0,868	2,108	
	23–24.03.2006	0,64	17,90	0,867	2,106	
	26–28.10.2006	0,27	17,78	0,878	2,118	
	11–13.11.2006	1,54	17,85	0,870	2,113	
	10.01.2007	0,84	17,81	0,876	2,122	
Иркутск	2–3.12.2006	0,28	17,85	0,877	2,112	
	2–3.01.2007	0,24	17,74	0,876	2,113	
	15.01.2007*	0,11	17,53	0,865	2,103	
	15.01.2007	0,25	17,62	0,872	2,110	
	15.01.2007	0,15	17,69	0,869	2,103	
	15.01.2007	0,41	17,99	0,869	2,115	
	15.01.2007	0,31	18,03	0,862	2,096	
	15.01.2007	1,17	17,93	0,864	2,107	
	15.01.2007	0,49	18,15	0,866	2,102	
	15.01.2007	0,05	17,66	0,870	2,099	
	15.01.2007	0,17	17,59	0,872	2,116	
	Приморская	24–25.02.2006	0,71	17,83	0,871	2,105
		27.03.2006	0,18	17,75	0,873	2,099
2–3.04.2006		0,27	18,17	0,870	2,118	
22–23.04.2006		0,31	18,20	0,867	2,107	
8–9.06.2006		1,18	17,78	0,874	2,118	
27–28.08.2006		1,42	17,75	0,876	2,121	
10.08.2006		2,29	17,94	0,870	2,111	
3–4.09.2006		0,91	17,65	0,877	2,122	
9–10.09.2006		1,70	17,79	0,874	2,118	
28–29.09.2006		0,56	17,76	0,876	2,122	
12–13.10.2006		11,42	18,06	0,859	2,101	
28–29.10.2006		4,66	17,83	0,874	2,125	
05.11.2006		12,65	18,06	0,857	2,087	
22.11.2006		8,64	17,87	0,873	2,120	

* Пробы снега с поверхности земли в разных районах г. Иркутска.

снижения его изотопных отношений. Их величины для российского угля в среднем составляют 0,857–0,859 ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$), 2,087–2,101 ($^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$). Напротив, в отдельных пробах отмечены высокие отношения ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0,887$ и $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2,136$), при этом фиксируется низкая концентрация свинца. Отмеченный разброс значений изотопных отношений в зимних осадках может быть обусловлен влиянием других источников, в частности трансграничным переносом загрязняющих примесей от промышленных комплексов Китая. На территории Приморского края также не выявлена сезонная динамика изотопного состава свинца в атмосферных осадках в холодный период года [6].

Высокая степень изолированности западного берега Южного Байкала обуславливает некоторые особенности распределения изотопных отношений свинца на побережье по сравнению с материковыми пространствами. Большой поток автотранспорта оказывает влияние на химический состав атмосферных осадков в районе ст. Листвянка, причем изотопные отношения свинца в них меняются незначительно ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 17,81\text{--}17,93$; $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0,862\text{--}0,878$; $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2,089\text{--}2,122$). Изотопные отношения свинца на ст. Монды близки к таковым пород Прихубсугулья [4]. Средние значения для $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ составляют 17,894, для $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ — 0,879, а для $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ — 2,117. В то же время изотопный состав свинца месторождений Восточного Саяна варьирует в широком диапазоне: $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15,38\text{--}18,48$; $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0,87\text{--}0,90$; $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2,19\text{--}2,33$ [3], что не позволяет выделить какие-то характерные особенности состава для данной территории.

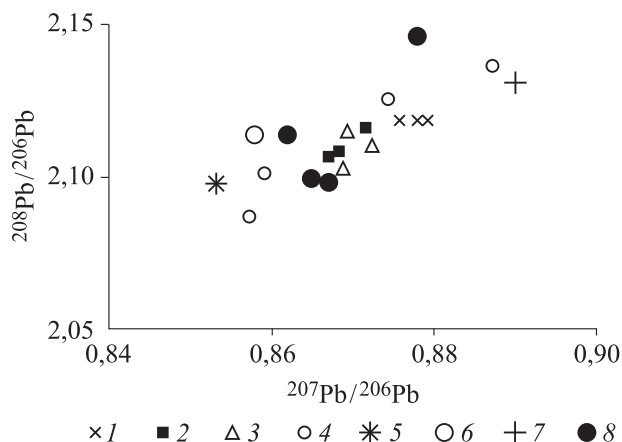
Изотопный состав свинца в атмосферных осадках Иркутска изменяется в более широких пределах (см. таблицу). В этом районе крупный источник выбросов свинца представляет собой ОАО «ИрК-АЗ-СУАЛ» — предприятие по производству алюминия, расположенное в 20 км от города [8]. Кроме того, источники соединений свинца и его изотопов — это крупные ТЭЦ как самого Иркутска, так и близлежащих городов Приангарья (Ангарск, Усолье-Сибирское, Шелехов). Значимым источником свинца является и автомобильный транспорт. Так, в пробах, отобранных вблизи автомобильных дорог, изотопные отношения свинца оказались выше, чем в пробах, отобранных в парковых зонах Иркутска ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 17,53\text{--}17,69$; $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0,869\text{--}0,872$; $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2,115\text{--}2,116$).

Для выявления вероятных источников поступления соединений свинца в атмосферу Байкальского региона и Приморского края проведено сравнение изотопных отношений свинца атмосферных осадков исследуемых регионов и некоторых рудных месторождений Азии (рис. 1).

Россия — крупный импортер свинца из Казахстана, и в меньшей степени из Узбекистана. В Байкальском регионе находятся два крупных месторождения свинца (Озерное в Еравнинском и Холоднинское в Северобайкальском районах Бурятии), которые до настоящего времени не разрабатываются. Известно, что руда Холоднинского месторождения имеет изотопные отношения $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0,890$ и $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2,131$, что несколько выше аналогичных значений для казахстанских руд, которые характеризуются показателями $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0,87$ и $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2,12$ [9]. Для российских месторождений Салар и Змеиногорск отношение в рудах $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ еще ниже и составляет 0,84 [10].

Изотопный состав свинца, определенный в атмосферных осадках Байкальского региона и Приморского края, близок к изотопному составу казахстанского рудного свинца, который широко используется в России (см. рис. 1). Полученные результаты свидетельствуют об этом источнике металла как основном в атмосфере исследованных регионов.

Следует отметить некоторые результаты исследования изотопных отношений свинца. На ст. Приморская периодически определялись высокие концентрации (до 12,65 мкг/л) и низкие изотопные отношения: для $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0,857$ и 0,859, для $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2,087$ и 2,101 (см. таблицу). В атмосфере ближайших к станции китайских городов Харбин и Чангчун изотопные отношения в зимний период также низкие: для $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0,853$ и 0,858, для $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2,098$ и 2,113 соответственно. Концентрации свинца в аэрозоле этих городов высокие и составили для Харбина 282 нг/м³, Чангчуна — 177 нг/м³ [11].



Станции: 1 — Монды, 2 — Листвянка, 3 — Иркутск, 4 — Приморская; города в Китае: 5 — Харбин, 6 — Чангчун; месторождения: 7 — Холоднинское, 8 — Казахстанское.

Рис. 1. Изотопные отношения свинца в атмосферных выпадениях на станциях мониторинга Байкальского региона и Приморского края по сравнению с изотопными отношениями свинца рудных месторождений различных районов Азии.

Станции: 1 — Монды, 2 — Листвянка, 3 — Иркутск, 4 — Приморская; города в Китае: 5 — Харбин, 6 — Чангчун; месторождения: 7 — Холоднинское, 8 — Казахстанское.

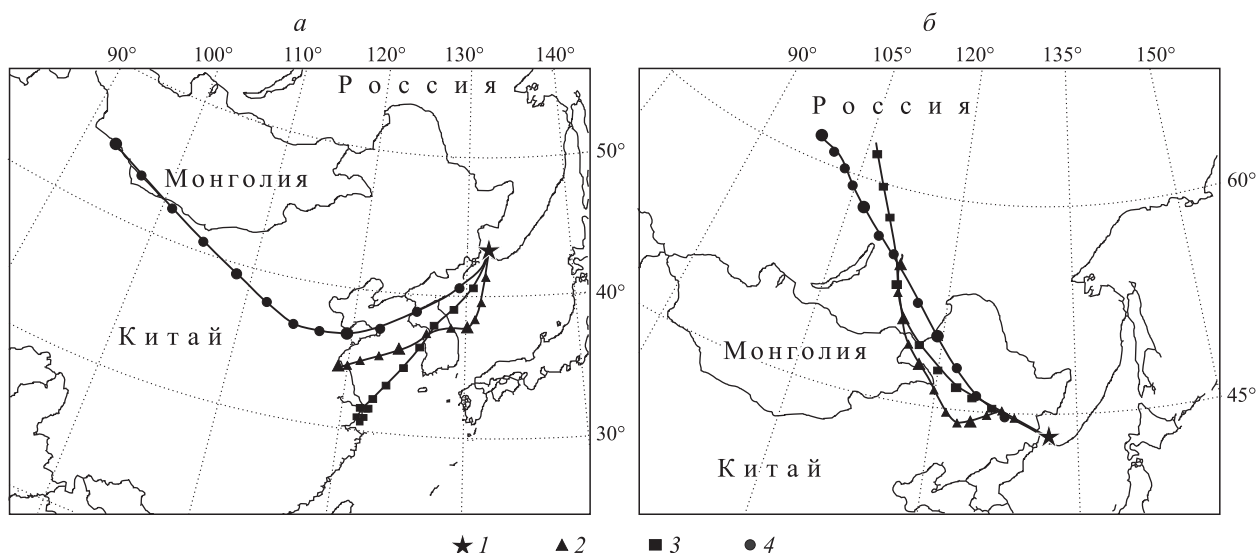


Рис. 2. Обратные траектории движения воздушных масс для ст. Приморская, рассчитанные за 72 ч. *a* — 12 октября 2006 г., *б* — 5 ноября 2006 г. 1 — ст. Приморская; высоты переноса воздушных масс, м: 2 — 500, 3 — 1500, 4 — 3000.

Для подтверждения трансграничного переноса примесей приведем результаты исследования осадков, отобранных на ст. Приморская в октябре и ноябре 2006 г. (см. таблицу). Концентрация свинца в этих осадках повышена, а изотопные отношения близки между собой и схожи с данными, полученными для китайских городов [11]. Чтобы подтвердить наши предположения, для этих случаев выпадения осадков были построены траектории движения воздушных масс с использованием модели обратных траекторий HYSPLIT (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model). Так, анализ траекторий воздушных масс от 12 октября и 5 ноября 2006 г. (рис. 2) показал, что атмосферные выпадения вызваны циклоном, который сформировался над Китаем и Южной Кореей [12]. Таким образом, осадки выпадающие на ст. Приморская, периодически подвергаются влиянию загрязненных воздушных масс, приходящих из Китая.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных нами исследований впервые получены данные по изотопным отношениям свинца для атмосферных осадков, снежного покрова в урбанизированных и фоновых районах Байкальского региона и Приморского края. Установлено, что изотопные отношения свинца могут служить трассерами переноса атмосферных примесей на большие расстояния между территориями. Средние значения изотопного состава свинца различаются незначительно и близки к изотопному составу свинца казахстанских руд, что позволяет говорить о нем как об основном источнике примесей в атмосфере исследуемых территорий.

По итогам изучения изотопного состава свинца прослежено влияние трансграничного переноса атмосферных примесей из промышленных районов близлежащих территорий Китая в воздушную среду Приморского края.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия отечественной науке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Башкин В. Н., Касимов Н. С. Биогеохимия. — М.: Научный мир, 2004. — 648 с.
2. Гинзбург В. Ф. Формирование компонентов баланса свинца в атмосфере над территорией России: Автореф. дис. ... канд. геогр. наук. — М., 2005. — 27 с.
3. Изотопы свинца и вопросы рудогенеза: Труды ВСЕГЕИ. Новая серия. — Л.: Недра, 1988. — Т. 342. — 243 с.
4. Владыкин Н. В., Исаков Ю. А., Сандмирова Г. П. и др. Изотопный состав свинца щелочных пород Сибири и Монголии // Геохимия магматических пород: Материалы годичной сессии. — М., 2002. — С. 14.
5. Horper J. F., Ross H. B., Sturges W. T., Barrie L. A. Regional source discrimination of atmospheric aerosols in Europe using the isotopic composition of lead // *Tells.* — 1991. — № 43 (B). — P. 45–60.

6. **Mukai H., Machida T., Tanaka A.** Lead isotope ratios in the urban air of eastern and central Russia // Atmos. Environ. — 2001. — № 35. — P. 2783–2793.
7. **Шевченко В. П.** Влияние аэрозолей на среду и морское осадконакопление в Арктике. — М.: Наука, 2006. — 226 с.
8. **Белозерцева И. А.** Техногенное воздействие на снежный покров Верхнего Приангарья // География и природ. ресурсы. — 1999. — № 2. — С. 46–51.
9. **Karpenko S., Delevaux M. N., Doe B. R.** Lead isotope analyses of Calanas from selected ore deposits of the USSR // Econ. Geol. — 1981. — Vol. 76. — P. 716–724.
10. **Brown J. S.** Ore lead and isotopes // Econ. Geol. — 1962. — № 57. — P. 673–720.
11. **Mukai H., Tanaka A., Toshiro F. et al.** Regional characteristics of sulfur and lead isotope ratios in the atmosphere at several chinese urban sites environ // Sci. Technol. — 2001. — Vol. 35. — P. 1064–1071.
12. **Метеорологическая база FNL.** — [http:// www.arl.gov./redy](http://www.arl.gov./redy)

Поступила в редакцию 21 января 2009 г.
