

Блок 1. Теоретическое и экспериментальное исследование процессов переноса заряда в кристаллах щелочноземельных фторидов с примесью ионов редких земель (Yb, Eu, Sm, Tm), ЭПР одновалентных состояний ионов кадмия и цинка, взаимодействие этих ионов с электроном дырочных центров, моделирование различных конфигураций автолокализованных экситонов как в бездефектной решетке, так и в присутствии примесей Y, La, Cd.

- **Разработана методика выращивания** кристаллов щелочно-земельных фторидов (CaF_2 , SrF_2 , BaF_2) с однократной и двойной активацией примесями NaF , KF , CsF , и редкоземельными фторидами. Концентрации примесей были 0.01, 0.03, 0.1, 0.3, 1, 3 молярных процента. Выращивание проводилось в вакууме при давлении 10^{-3} мм.рт.ст., а также в аргоне. Для предотвращения испарения примесей с высокой упругостью паров использовался метод выращивания под затвором расплава исходного материала. Такими легколетучими примесями были NaF , KF , CsF , CdF_2 , ZnF_2 . Использование аргона для предотвращения улетучивания примеси в ряде случаев не давало желаемого эффекта, так как примеси в аргоне загрязняли кристаллы. Выращивались кристаллы со следующими фторидами редких земель — Sm, Tm, Pr, La, Ce, Lu, Eu, Yb, Dy. Для исследований выращивались кристаллы диаметром 10 и длиной 80 мм. Применялся трехствольный тигель, что позволяло за один проход выращивать кристалл с тремя различными концентрациями примеси. Общее количество выращенных кристаллов в 2007 году составило более 70 штук.

- **Процессы переноса заряда** исследованы в кристаллах щелочно-земельных фторидов с примесью ионов редких земель. Спектры поглощения, свечения, возбуждения кристаллов CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 с примесью EuF_3 или YbF_3 исследованы в спектральном диапазоне 1-12 eV. Во всех случаях при энергиях ниже $4f^n - 4f^{n-1}5d$ порога поглощения ионов примеси наблюдались интенсивные широкие полосы поглощения (обозначенные как CT_1). Менее интенсивные полосы поглощения (обозначенные как CT_2) с энергиями на 1.5-2 eV меньше чем у CT_1 обнаружены в кристаллах CaF_2 , SrF_2 с примесями EuF_3 или YbF_3 . Исследована тонкая структура спектров свечения кристаллов CaF_2 с примесью EuF_3 при возбуждении в CT полосах (**Рис.37**). При возбуждении в полосе CT_1 в спектрах свечения наблюдались несколько Eu-центров: C_{4v} , O_h и R агрегаты. При возбуждении в полосах CT_2 обнаружено свечение только C_{4v} дефектов.

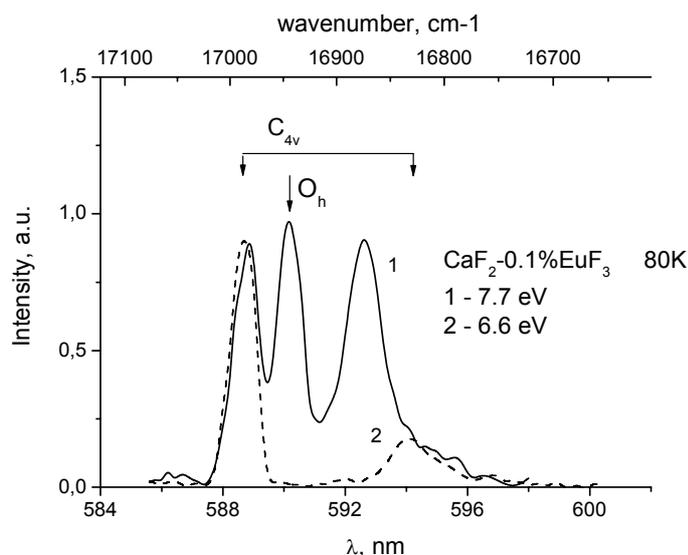


Рис. 37. Спектры свечения кристаллов CaF₂ с примесью 0.1 mol. % EuF₃ в области ⁵D₀ – ⁷F₁ переходов при 78К. Кристаллы возбуждались светом из области СТ₁ и СТ₂ полос. Спектральная ширина щели монохроматора была 0.4 нм.

Табл. 3. Энергии в eV полос поглощения с переносом заряда в кристаллах щелочно-земельных фторидов с примесью EuF₃, YbF₃ при 80 К.

Кристалл	E(Eu ³⁺)	E(Yb ³⁺)
CaF ₂	8.35	8.7
	6.85	7.2
SrF ₂	7.95	8.50
	6.65	6.9
BaF ₂	7.70	8.14

- Сделаны выводы, что интенсивные полосы поглощения (и возбуждения) в SrF₂, BaF₂ с примесью EuF₃ или YbF₃ расположенные ниже 4f-5d края поглощения принадлежат переходам с переносом заряда СТ₁, когда электрон переносится с окружающих ионов фторов на центральный ион редкой земли. Менее интенсивные полосы поглощения (и возбуждения) в кристаллах CaF₂, SrF₂ с примесью EuF₃ или YbF₃ в области 6-7.5 eV (**табл. 3**) принадлежат переходам с переносом заряда СТ₂ другого типа, когда электрон переносится с зарядокомпенсирующего междоузельного иона фтора, находящегося в ближайшей NN позиции, на ион редкой земли.
- Исследованы спектры поглощения **фотохромных центров** в кристаллах CaF₂, SrF₂, BaF₂, активированных примесями La и Y, и термическое разрушение центров в диапазоне температур 80-600К. При низкотемпературном облучении х-лучами в кристаллах CaF₂, активированном La и Y, а также в кристалле SrF₂, активированном La, создаются ионизированные фотохромные центры окраски (PC⁺). При нагревании кристалла CaF₂-LaF₃ наблюдается преобразование PC⁺ центров в фотохромные центры (PC). В кристалле SrF₂-YF₃, облученном при комнатной температуре, также создаются фотохромные центры окраски. Все центры разрушаются при температуре около 600 К (**Рис. 38**). При облучении кристалла BaF₂-YF₃, при температуре 80К, наблюдаются полосы поглощения при 2,25 eV и 3,6 eV, которые не относятся ни к PC центрам, ни к PC⁺ центрам.

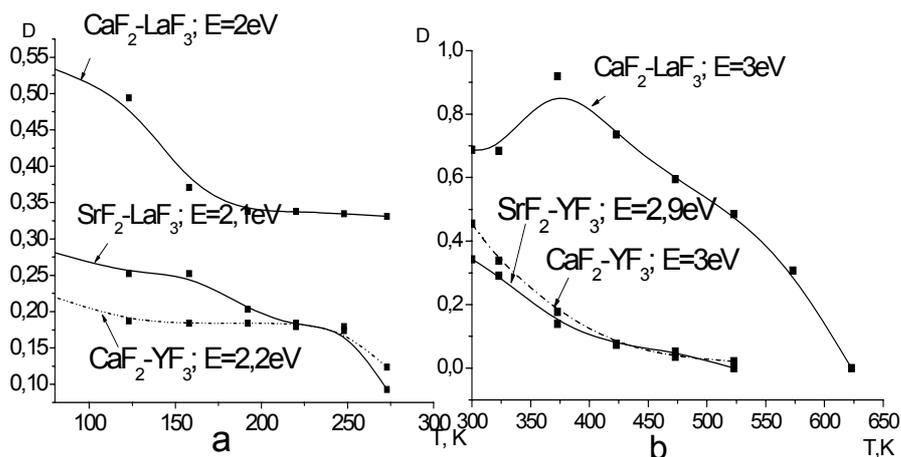


Рис. 38. Термическое разрушение фотохромных центров окраски:
 а) кристаллов $\text{CaF}_2\text{-LaF}_3$, $\text{CaF}_2\text{-YF}_3$, $\text{SrF}_2\text{-LaF}_3$, облученных при температуре 80 К
 б) кристаллов $\text{CaF}_2\text{-LaF}_3$, $\text{CaF}_2\text{-YF}_3$, $\text{SrF}_2\text{-YF}_3$, облученных при температуре 300 К

- С использованием электронного **парамагнитного резонанса** и оптических методов было продолжено исследование радиационных дефектов в кристаллах фтористого кальция, активированных двухвалентными ионами кадмия или цинка. Как и в кристаллах фтористого стронция во фтористом кальции рентгеновское окрашивание при 80 К с последующим нагреванием до комнатной температуры и оптическом обесцвечивании при этой температуре приводит последовательно к образованию восстановленных до одновалентного состояния примесных центров с симметрией O_h , C_{3v} , C_{2v} , имеющих соответственно одну, две и три полосы поглощения (**Рис 39**).

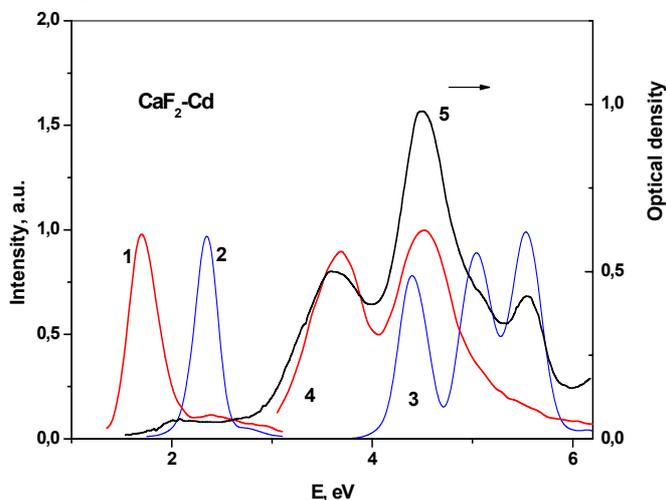


Рис.39. Спектры свечения (1,2), возбуждения (3,4) и поглощения (5) кристаллов $\text{CaF}_2\text{-Cd}$, облученных рентгеновским излучением при 295 К с последующим обесцвечиванием светом 4.5 эВ при комнатной температуре.

Спектры свечения измерены при возбуждении светом 3.5 эВ (1) при 295 К и 5.4 эВ (2) при 77 К.
 Спектры возбуждения измерены для свечения 1.6 эВ (4) при 295 К и 2.4 эВ (3) при 77 К.

- Однако имеются и некоторые особенности. Восстановленные примесные центры с симметрией C_{3v} в CaF_2 оптически более устойчивы при комнатной температуре, чем в кристаллах фтористого стронция. Поэтому в кристаллах $\text{CaF}_2\text{-Cd}$ свечение наблюдается не только при фотовозбуждении $\text{Cd}^+(C_{2v})$, как в кристаллах фтористого стронция, но и при фотовозбуждении $\text{Cd}^+(C_{3v})$ (**см. Рис.39**).
- Красное свечение, возникающее при фотовозбуждении $\text{Cd}^+(C_{3v})$ центров, короткое -

порядка наносекунд. Длительность зеленого свечения, возникающее при фотовозбуждении $\text{Cd}^+(\text{C}_{2v})$ центров при 77 и 295 К составляет соответственно 235 и 195 μs (Рис. 40).

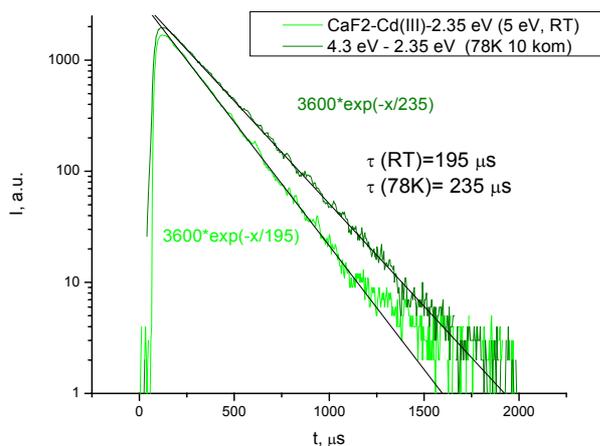


Рис.40. Времена затухания свечения $\text{Cd}^+(\text{C}_{2v})$ центров в кристаллах фтористого кальция при 295 и 78 К

- При концентрациях цинка выше 0.1 вес % в кристаллах фтористого стронция получен ЭПР спектр одновалентных ионов цинка в кубическом окружении при комнатной температуре.
- Несмотря на то, что результаты с примесью цинка и кадмия похожи для кристаллов фтористого кальция и стронция, в кристаллах фтористого бария с примесью кадмия в основном удается обнаружить восстановленные до одновалентного состояния ионы кадмия только в кубическом окружении. Это связано с особенностями радиационного дефектообразования в этих кристаллах. Кристаллы фтористого бария с примесью цинка получить не удалось
- Методом встроенного кластера была исследована **кросс-люминесценция** в кристалле фторида бария. Использовался кластер $[\text{Ba}_{16}\text{F}_{32}]$ с симметрией O_h . Основная дырка была смоделирована в виде точечного положительного заряда на центральном ионе бария. После оптимизации геометрии от валентной зоны кристалла отделились 24 состояния, соответствующие восьми ближайшим ионам фтора. Именно переходы с этих состояний образуют спектр кросс-люминесценции, что говорит о локальном характере процесса, причем интенсивный низкоэнергетический максимум образован переходами с состояний, соответствующих a_{1g} , e_g , t_{2g} неприводимым представлениям, а более высокоэнергетические максимумы – t_{1g} и t_{2g} (Рис. 41). Переходы с состояний, расположенных на ионах второй координационной сферы, образуют низкоэнергетический край кросс-люминесценции, наблюдаемый в экспериментах.

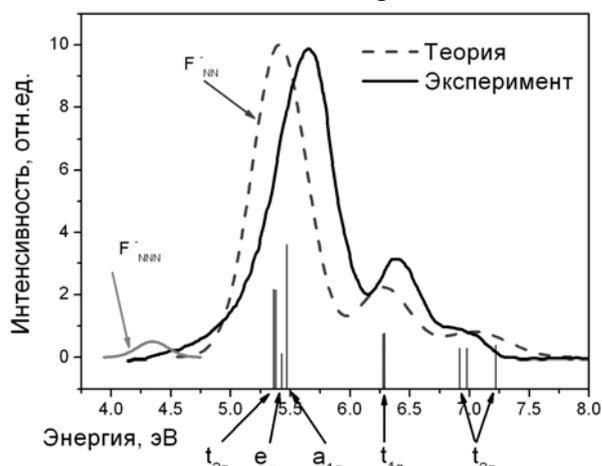


Рис. 41. Рассчитанный спектр кросс-люминесценции в сравнении с экспериментальными данными.

- Расчеты автолокализованных экситонов выполнялись в модели встроенного кластера. Электронная структура самого кластера может рассчитываться как методом Хартри-Фока с последующим учетом корреляции, так и методами функционала плотности. Хорошо зарекомендовал себя функционал B3LYP. Для расчета возбужденных состояний будут использованы методы TD DFT и CASSCF/CASPT2. В ряде расчетов проводилось также построение неэмпирических потенциалов ионов окружения квантового кластера, во многом схожих с потенциалами Фудзинаги-Сакайи. Модельные потенциалы располагались на атомах в определенном радиусе вокруг квантового кластера. При этом на ближайших к квантовому кластеру атомах имелся также минимальный базис, необходимый для воспроизведения состояний зоны проводимости. С помощью такого метода мы моделировали диффузные, в том числе возбужденные, состояния.

Таблица 4. Энергии нижних возбужденных состояний экситона в центральной и нецентральной конфигурациях (в электронвольтах).

конфигурация	σ_g	σ_u	π_{1u}	π_{2u}
V_K+e	0.955	1.853	2.316	2.859
F-H	0.0	3.198	3.744	3.845

Примечание. Энергии отсчитываются от нижнего состояния нецентрального экситона.

- Для расчета центральной и нецентральной конфигурации экситона использовался кластер $Ca_{14}F_{28}$. В этом кластере был рассчитан триплетный. В процессе оптимизации геометрии центральной конфигурации она начала деформироваться асимметричным образом и сошлась в итоге к нецентральной конфигурации. Из этого можно заключить, что центральная конфигурация не является локальным минимумом полной энергии, и переход из нее в нецентральную не требует преодоления энергетического барьера. Для того, чтобы рассчитать геометрию центральной конфигурации, пришлось ограничить оптимизацию геометрии. Полученные энергии приведены в **таблице 4** (состояние σ_g).
- С помощью TD DFT были рассчитаны и более высокие возбужденные состояния. Их энергии также приведены в таблице. Полученные результаты позволяют предположить, что в процессе релаксации электронно-дырочной пары образуется конфигурация V_K+e , но не в нижнем возбужденном, а в одном из более высоких возбужденных состояний. После безызлучательного перехода в нижнее возбужденное σ_g -состояние она релаксирует в нецентральную конфигурацию АЛЭ – т.е. в ближайшую F-H пару, поскольку σ_g -состояние дефекта V_K+e не является локальным минимумом полной энергии, но представляет собой переходное состояние.

Блок 2. Экспериментальное изучение процессов роста мультикремния во вращающемся тепловом поле и их влияние на электрофизические характеристики образцов. Экспериментальное определение эффективных коэффициентов распределения примесей металлов в кремнии. Получение экспериментальных образцов мультикремния из высокочистого рафинированного металлургического кремния.

- Для анализа процессов тепло-массообмена в жидком кремнии разработана физико-математическая модель, позволяющая рассчитать оптимальные условия получения блоков мультикремния в плоскодонных графитовых тиглях. В процессе работы алгоритм и реализация программы неоднократно видоизменялись и дополнялись в соответствии с экспериментальными данными. С ее помощью были рассчитаны наиболее оптимальные условия получения мультикремния за счет образования сквозной конвективной ячейки.
- Разработан и изготовлен тепловой узел, предназначенный для выращивания мультикремния в неосесимметричном тепловом поле с заданным распределением

температур. Распределение температуры в тепловом узле приведено на **рисунке 42**. Аналогов такое получение мультикремния в мире не имеет. На этом тепловом узле, в рамках проведения экспериментов по изучению влияния внешних параметров на рост и формирование структуры мультикремния, было получено 18 образцов мультикремния.

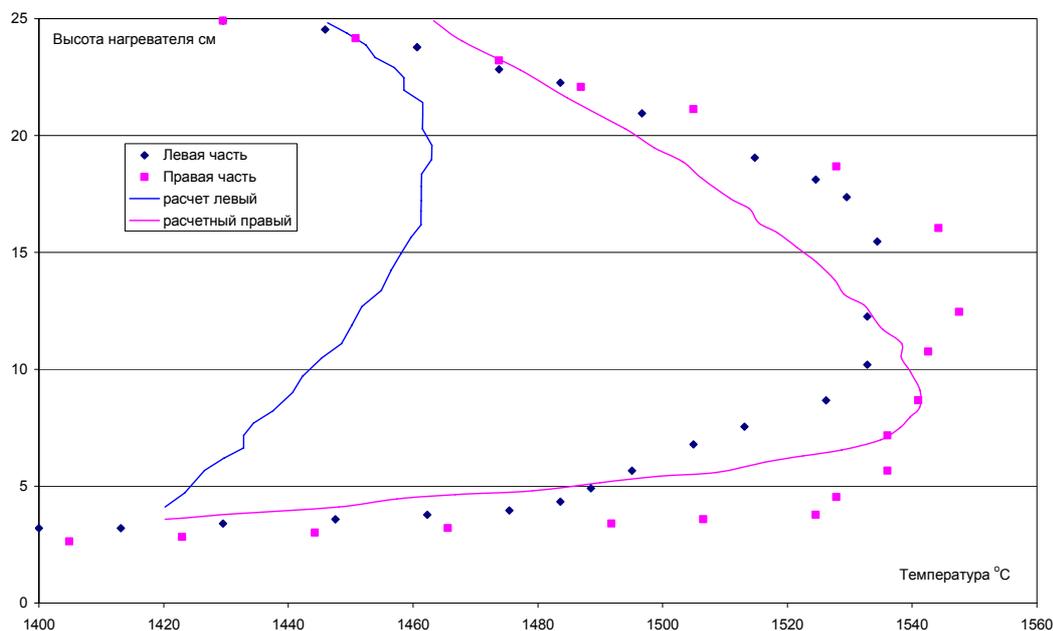


Рис. 42. Распределение температуры в тепловом узле.

Блок 3. Установление составов исходных композиций, соответствующих конгруэнтно плавящимся твердым растворам на основе бериллиевого индиалита.

- На основе результатов прежних исследований в системе $MgO-BeO-Al_2O_3-SiO_2$ выработано два перспективных (для поиска *конгруэнтно плавящихся - КП - композиций*) направления. Исследования по одному из них – в ряду $Mg_2BeAl_2Si_6O_{18}$ (БИ) - $BeAl_6Si_4O_{18}$ (предполагающем реализацию схемы изоморфизма $Mg+Si \rightarrow 2Al$) показали: 1) что по результатам кристаллизации расплавов твердофазных спеков 7 композиций, располагающихся на одинаковых расстояниях друг от друга на отрезке между стехиосмесью БИ и линией кордиерит-берилл, можно выделить область составов, где в качестве единственной фазы проявился БИ. Это - композиции Мр0 (стехиосмесь, т.е. 100%БИ), Мр1 – (88,5%БИ +7,6%К+3,9%Б), Мр2 - (75%БИ +16,7%К+ 8,3%Б) и Мр3 – (63,3%БИ +24,29%К +12,41%Б), где Б – берилл, К – кордиерит; 2) результатом кристаллизации композиций Мр4-Мр7, более смещенных к линии кордиерит-берилл, явились слитки, представляющие собой ассоциацию некоторых количеств БИ с другими соединениями (либо с фазой со структурой петалита – ФСП - и SiO_2 -фазой, либо со шпинелью и рентгеноаморфной фазой, либо с хризобериллом и кристобалитом.

- Как показала кристаллизация расплава твердофазного спека, отвечающего стехиосмеси БИ и содержащего кроме основной фазы (БИ) до 7% тридимита, этот расплав слабо ассимилирует это количество «избыточного» SiO_2 и в конечном слитке кроме БИ выделяются дендриты другой SiO_2 -фазы – кристобалита (**Рис. 43**). Это еще раз доказывает, что использование немонофазных твердофазных спеков для получения качественных кристаллов БИ из собственного расплава исключено. Отметим довольно значительную неоднородность состав образовавшихся при этом твердых растворов на основе БИ: при среднем их составе $Mg_{1,98}Be_{1,00}Al_{2,14}Si_{5,88}O_{18}$ наряду с одним зерном стехиометричного состава ($Mg_2BeAl_2Si_6O_{18}$) все остальные (15 участков) слитка в разной степени отклонялись от стехиометричности: по Mg – от 1,95 до 2,03, по Al – от 1,97 до 2,26, по Si – от 5,77 до 5,99 при условно-постоянном количестве Be (1,00 ф.е.)

- Для практически монофазных спеков Мр0, Мр1 и Мр2, полученных твердофазно, впервые методом ДТА получены значения температур плавления (1358, 1366 и 1371°C, соответственно) и величин тепловых эффектов (375, 6 Дж/г, 158,6 Дж/г). Последний в этом ряду образец Мр2 из-за сильной «разноплечности» эндопика плавления (закономерно увеличивающейся в ряду) не удалось пока охарактеризовать по величине теплового эффекта. Поскольку эффект «разноплечности» - практически неосмысленный раздел термического анализа (например, по [Егунов, 1996]), эти данные расцениваются нами как предварительные. Подчеркнут также факт слабой кристаллизационной способности расплава монофазного состава Мр0: при попытке его раскристаллизации с минимальной для дериватографа использованного типа (СТА 449С Jupiter) скоростью 0,15°C/мин (9°C/час) не удалось получить теплового эффекта кристаллизации вплоть до 1200°C, как и при дальнейшем резком охлаждении со скоростью 20°C/мин (1200°C/час). Отмечено также, что в процессе нагрева образцов Мр0-Мр2 их вес практически не менялся, что характеризует очень слабую летучесть (важную для техники безопасности характеристику исследованных Ве-содержащих расплавов).

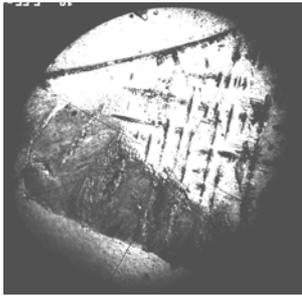


Рис. 43. Выделения дендритов кристобалита в бериллиевом индиалите при кристаллизации расплава последнего.

образцов Мр0-Мр2 их вес практически не менялся, что характеризует очень слабую летучесть (важную для техники безопасности характеристику исследованных Ве-содержащих расплавов).

- Описание процессов формирования БИ в сухой системе MgO-BeO-Al₂O₃-SiO₂ на

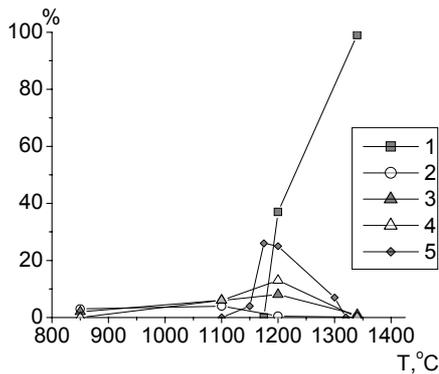
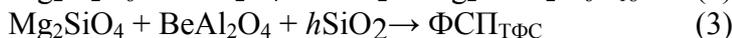
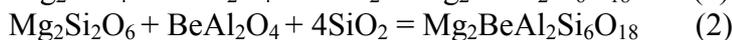
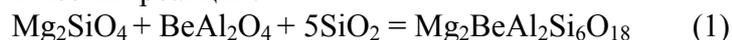


Рис. 44. Соотношение долей кристаллических фаз при нагреве смеси 2MgO·BeO·Al₂O₃·6SiO₂ в интервале 850-1340°C: 1 – бериллиевый индиалит; 2 – форстерит; 3 – энстатит; 4 – хризоберилл; 5 – ФСП_{ТФС}.

единой терминологической основе позволило установить, что если температурная эволюция координационных чисел (КЧ) Mg и Al при формировании БИ из расплава, перегретого выше температуры плавления БИ, происходит по *эстафетному* механизму (MgO₄ + AlO₆ → MgO₆ + AlO₄), то при образовании БИ в субсолидусной области (путем твердофазных взаимодействий) для КЧ^{Mg} реализуется *маятниковый* механизм (MgO₆+AlO₆→ MgO₄+AlO₄ → MgO₆+AlO₄), а для КЧ^{Al} – *векторный* (однонаправленный). Различие этих механизмов отражает разницу метастабильных структурных мотивов. объединений полиэдров в средах кристаллизации БИ выше температуры его плавления (Т_{пл}) и ниже ее. Так, если в расплавной среде выше Т_{пл}БИ при уменьшении температуры происходит *постепенная* смена ассоциаций структурных мотивов (ФСР_{распл.} + Ве-муллит → ФСР_{распл.} + сапфирин → БИ), то в субсолидусной области реализуются параллельно (а в некотором температурном интервале - и синхронно, **Рис. 44**) нескольких химических реакций:



- Вервье показано, что фаза со структурой петалита (ФСР) играет посредническую роль промежуточного метастабильного соединения не только выше температуры плавления бериллиевом индиалита, но и ниже ее. Отмечено, что рентгенографические характеристики диагностических рефлексов ФСР_{ТФС}, отличаются от проявляющихся у

фазы этого типа, сформированной в расплаве (ФСП_{распл.}).

Результат работы сверх годового задания:

• Показано, что во всех индивидах бериллов, бериллиевых индиалитов и кордиеритов, образовавшихся при спонтанной кристаллизации в системах «берилл-Mg,Ca/Cl,F-примесь» и «кордиерит-Mg,Ca/Cl,F-примесь» установлено проявление *эффекта грани* (Рис. 45). При этом выявлено различие степеней отчетливости и характеров отличий вовлечения *видообразующих и примесных элементов* кристаллографически неэквивалентных гранями изученных кристаллов. Однотипность отношения Si/Al в паре призма/пинакоид *кордиерита* отнесена к стойкости проявления структурных особенностей этих граней при взаимодействии со средой в интервале реализовавшихся скоростей роста. Близость отклика призм и пинакоидов *бериллиевых индиалитов* содержанием Si, Al и Mg на введение каждой примеси при значительных изменениях химического состава их индивидов в процессе роста указывает на сходство Si-Al-Mg-составов модулей, питающих эти грани при развитии в среде с конкретной примесью. Различие же составов призм и пинакоидов бериллиевых индиалитов в разных по примесной специфике средах определяется разницей схем изоморфизма в строительных блоках этих граней. На примере *берилла* показано, что инверсия эффекта грани по компоненту - результат инверсии степеней изоморфного замещения этим компонентом (из-за резкого изменения фазообразования в системе), а не свидетельство отсутствия связи «узор грани - эффект».

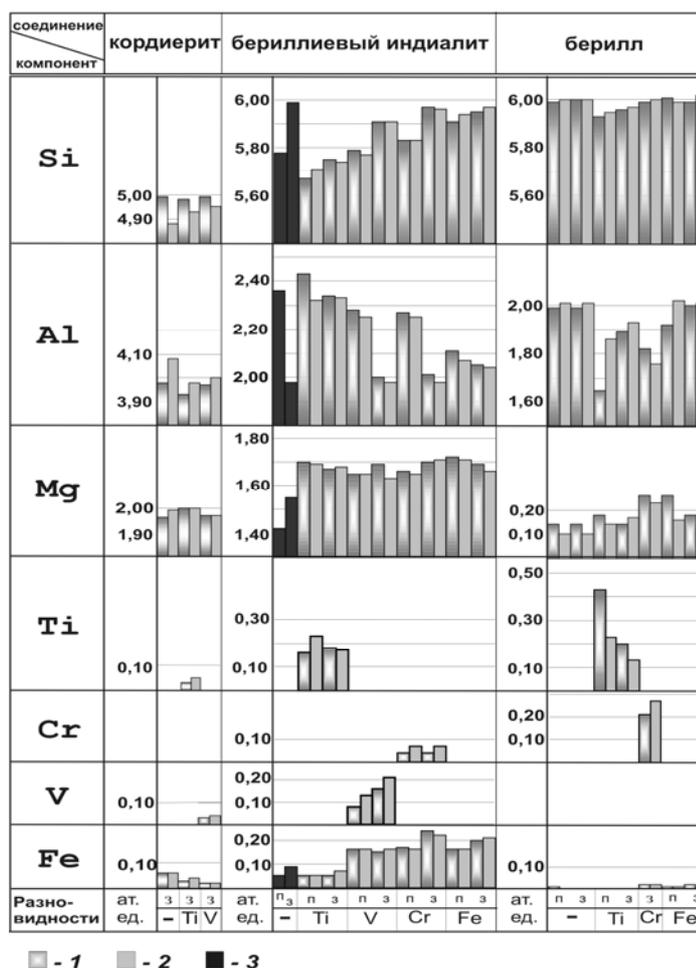


Рис. 45_Содержания химических элементов в одновременно образующихся слоях пирамид роста граней призмы (1) и пинакоида (2) на промежуточной (п) и заключительных (з) стадиях формирования индивидов. 3 – суммарные концентрации компонентов в «опорном» бериллиевом индиалите (без специально введенных примесей) на разных стадиях развития индивида. Прочерк в строке «разновидности» означает: примесь специально не вводилась

Программа 7.12.2. ГЕОХИМИЯ ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОГЕННЫХ ЛАНДШАФТОВ СИБИРИ

Проект 7.12.2.1. ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ И МИГРАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ГЕОХИМИЧЕСКИХ ЦИКЛАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ БАЙКАЛЬСКОГО РЕГИОНА (рук. д.г.-м.н. В.И.Гребенщикова)

Блок 1. Провести геохимические наблюдения окружающей среды на опорных станциях, профилях, водохранилищах и других объектах с целью определения путей миграции химических элементов и уровней их накопления.

- Продолжены геохимические наблюдения в истоке р. Ангары (Гребенщикова В.И., Гамаюнова К.А.). Анализ полученных данных за период опробования (1997-2007 гг.) выявил необходимость поставить ряд экспериментов относительно методики и мест опробования. В частности, было поставлено под сомнение подекадное опробование истока р. Ангары и отбор проб непосредственно на водозаборе, находящегося у правого берега реки. Вследствие чего с мая 2007 г. введена дополнительная четвертая станция опробования, расположенная в центральной части истока Ангары, отбор проб на которой осуществляется параллельно с остальными тремя станциями опробования (водозабор, река Крестовка, колодец в пос. Листвянка). Результаты проведенных исследований показали необходимость опробования истока с интервалом в один месяц (не подекадно) и отсутствие необходимости в дополнительной станции, так как химический состав вод обеих проб (водозабор и центр истока Ангары) оказался идентичен.
- В последнее десятилетие с развитием промышленности и туристического бизнеса на Байкале влияние антропогенных факторов неизбежно. В настоящее время вода озера Байкал является чистой по исследованным показателям, а долговременные наблюдения дают возможность «держать руку на пульсе». Опираясь на полученные результаты временного колебания минерализации, исток р. Ангары можно отнести к «казахскому типу» гидрохимического режима (Вотинцев, 1961), который характеризуется снижением минерализации до годового минимума весной в связи с таянием снегов, с последующим повышением в период летней межени, понижением во время летне-осеннего периода, сопровождающегося паводками и плавное повышение в течение остальной части года за счет вымывания минеральных веществ (Рис. 46, 47).

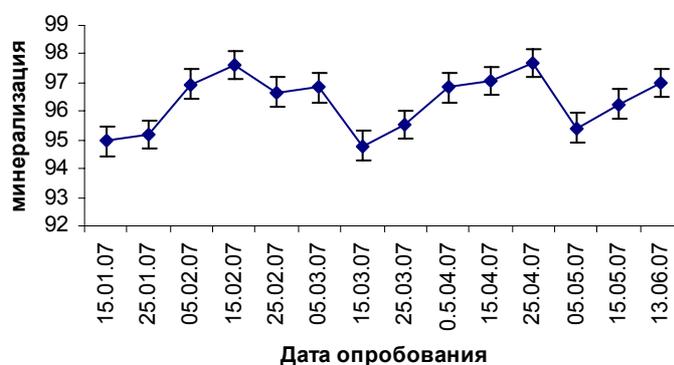


Рис. 46. Вариации минерализации в воде поверхностного стока оз. Байкал (исток р. Ангары) в 2007 г.

- Следует отметить, что сезонные изменения минерализации вод истока реки Ангары каждый год имеют свои особенности в связи с различными природными факторами (землетрясения, наводнения и др.). Наиболее наглядно сезонную зависимость можно увидеть на графике распределения минерализации за несколько лет исследования (Рис. 47).

- Изучение микроэлементного состава проводится с 2000 г. (с различным интервалом по времени и разным набором элементов), с 2006 г. – регулярно. Сравнительный анализ полученных данных позволил выделить несколько групп элементов, объединенных положительной корреляционной зависимостью с отличительными сезонными колебаниями. Для группы элементов – Y, Hf, Yb характерен последовательный рост (зима, лето) и некоторое понижение концентраций (весна, осень); в группе элементов – Rb, Sb, Ho, Er, Tm, V, Lu наблюдается максимальный уровень концентраций в зимний сезон с последующим монотонным уменьшением в течение всего года; группа элементов – Tb, Ni, K отличается максимальными концентрациями осенью. Микроэлементный состав воды истока р. Ангары колеблется в небольших пределах в течение года и, несмотря на отмеченные вариации содержания некоторых микроэлементов, не имеет ярко выраженной сезонной зависимости, что свидетельствует об относительном «постоянстве» воды истока реки Ангары.

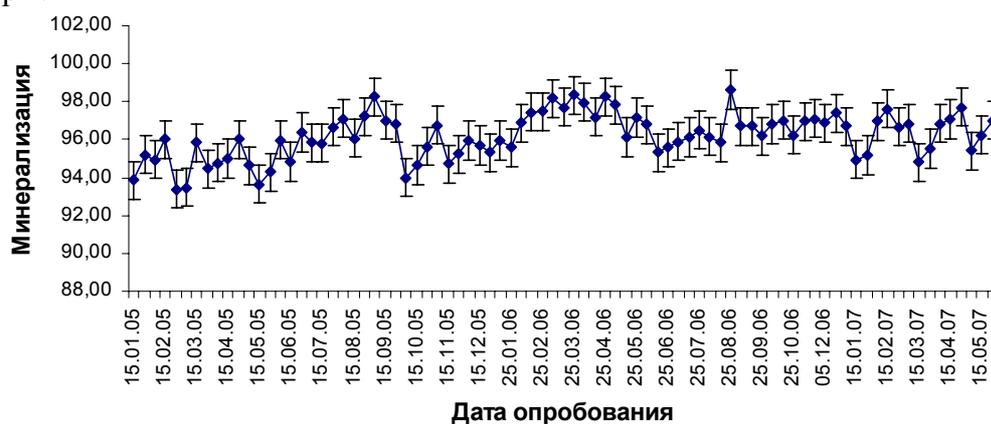


Рис. 47. Колебания минерализации в воде поверхностного стока оз. Байкал (исток р. Ангары) в период 2005-2007 гг.

- Продолжено гидрохимическое изучение Братского водохранилища на участке п. Железнодорожный (выше г. Усолье-Сибирского) до п. Усть-Уда (линия правого берега) (Алиева В. И.). По химическому составу вода Братского водохранилища является слабоминерализованной гидрокарбонатно-кальциево-магниевой. Минерализация увеличивается от истока р. Ангары вниз по Братскому водохранилищу, достигая максимальных значений в районе пос. Балаганск – Заярск и в Окинской части водохранилища (до 135 мг/дм³). Изменение состава обусловлены в основном поступлением подземных вод ложа водохранилища и сбросами промышленных предприятий.
- По содержанию микроэлементов воды Братского водохранилища являются «благополучными». Средние содержания подавляющей части изучавшихся металлов существенно ниже ПДК_{рбх}. В целом по профилю водохранилища не видно протяженного «сноса» от техногенного (основного) источника поступления элементов в воды Братского водохранилища. При невысоких содержаниях в целом, есть локальные точки повышения концентраций микроэлементов. По сравнению с 2006 г. видно, что существенных изменений в содержании приоритетного токсиканта – ртути, не произошло (все содержания ниже ПДК). Повышенное содержание ртути наблюдается на станции в районе г. Усолье-Сибирского (левый берег р. Ангары, ниже ООО «Усольехимпром»), а также отмечено увеличение концентрации ртути на станции, расположенной ниже п. Балаганск. Достаточная самоочищаемость вод Братского водохранилища может быть связана с наличием геохимических барьеров (терригенно-хемогенных, хемогенно-терригенных). Окислительно-восстановительный барьер фиксируется в междуречье р. Осы и р. Унги падением содержания кислорода в воде и присутствием запаха H₂S.
- Изучено накопление, распределение и миграция ртути в биогеохимических циклах водоемов Байкальского региона (Пастухов М.В.). В 2006-2007 гг. в июле-августе биомасса и качественный состав планктона на различных участках Братского водохранилища существенно изменялись от станции к станции. В результате проведенных исследований

была найдена отрицательная корреляционная зависимость между биомассой планктона и концентрацией ртути в воде (**Рис. 48А**, $R = -0,87$, $p < 0,001$). Нами показано, что при увеличении биомассы планктона содержание ртути в воде снижается, вследствие ее аккумуляции и абсорбции планктонными организмами. В связи с изменениями процентного соотношения биомасс фито- и зоопланктона на различных участках водохранилища изменялось и содержание ртути. Исследования показали, на тех станциях, где биомасса зоопланктона была высокой, были обнаружены повышенные концентрации ртути (**Рис. 48В**, $R = 0,82$, $p < 0,001$), и, наоборот, с преобладанием в пробах фитопланктона содержание ртути уменьшалось (**Рис. 48В**, $R = -0,82$, $p < 0,001$). Это объясняется более высоким трофическим уровнем зоопланктона, аккумулирующего ртуть как из воды, так и из объектов питания (фитопланктон, мелкие беспозвоночные). Среди зоопланктона фильтраторы накапливают больше ртути, чем хищники. Это связано, по нашему мнению, с особенностями питания различных групп зоопланктона. Так фильтраторы, питаясь сестоном, заглатывают органическую (фито- и бактериопланктон, детрит) и минеральную взвесь, сорбирующую на себе ртуть. В то время как хищный зоопланктон питается избирательно, потребляя из планктона только мелких животных (колелчаток, инфузорий т.д.). Наши исследования показали, что с увеличением доли фильтраторов в биомассе планктона, увеличивается и содержание ртути в общем планктоне (**Рис. 49А**, $R = 0,80$, $p < 0,001$).

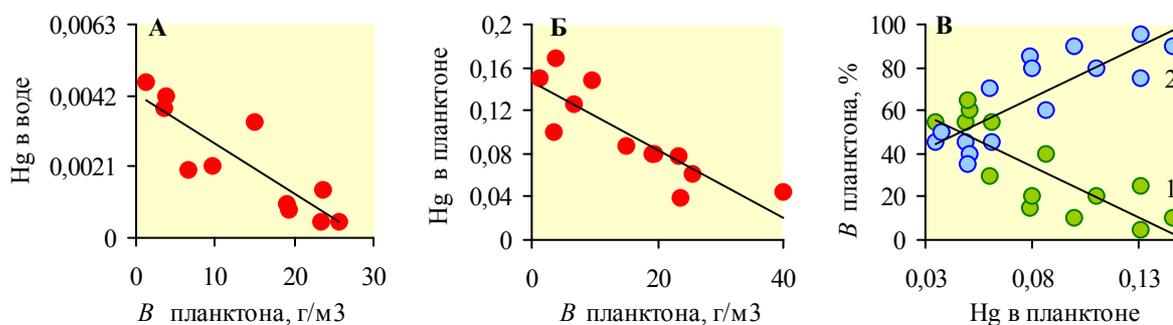


Рис. 48. Зависимость концентрации ртути в воде и планктоне от биомассы общего планктона. *B* – биомасса; **А** – зависимость концентрации ртути в воде от биомассы общего планктона; **Б** – зависимость содержания ртути в планктоне от биомассы общего планктона; **В** – 1) - зависимость содержания ртути в общем планктоне от биомассы фитопланктона; 2) зависимость содержания ртути в общем планктоне от биомассы зоопланктона.

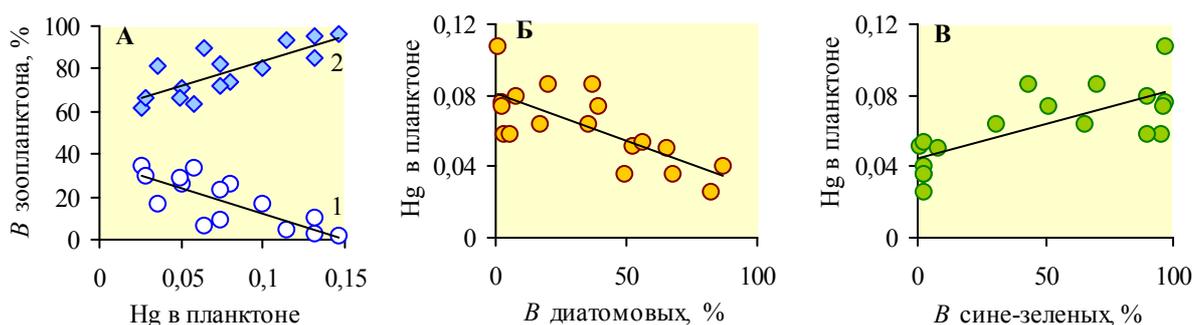


Рис. 49. Зависимость содержания ртути в планктоне от биомассы различных групп планктона. **А** - зависимость содержания ртути в общем планктоне от биомассы разных групп зоопланктона: 1) хищный планктон; 2) фильтраторы; **Б** - зависимость между содержанием ртути в общем планктоне и биомассой диатомовых водорослей; **В** - зависимость между содержанием ртути в общем планктоне и биомассой сине-зеленых водорослей. *B* – биомасса.

- Водоросли являются автотрофами и, следовательно, могут накапливать ртуть только из воды. С увеличением биомассы диатомовых водорослей содержание ртути в планктоне снижалось (**Рис. 49Б**, $R = -0,74$, $p < 0,001$). У динофитовых водорослей отмечена подобная картина, но с гораздо менее значимой корреляцией ($R = -0,51$, $p < 0,05$). Противоположная связь наблюдалась у сине-зеленых водорослей – при их высокой биомассе, концентрация

ртути в общем планктоне была повышена (**Рис. 48В**, $R=0,74$, $p<0,001$).

- Таким образом, впервые дана оценка накопления и распределения Hg в различных группах планктона Братского водохранилища. Показано, что содержание Hg в воде и общем планктоне существенно зависит от биомассы тех или иных групп фито- и зоопланктона. Следовательно, от качественного состава планктонных организмов в водоеме, их биомассы и распределения в значительной степени зависит и поступление Hg на более высокие трофические уровни пищевых цепей, включая человека. Необходимо отметить немаловажную роль различных групп планктона, имеющих непродолжительный жизненный цикл, в выведении Hg из воды в донные осадки, и как следствие, непосредственное участие ее в круговороте в водных экосистемах.

- Продолжен мониторинг объектов промышленной зоны ООО «Усольехимпром» (*Бутаков Е.В.*). Данные, полученные по ежемесячному мониторингу в 2007 г. содержания ртути в сточных водах ООО «Усольехимпрома», показали широкий диапазон изменения концентраций (**Рис. 50**). Содержание ртути в питьевой воде водоразборных колонок г. Усолье-Сибирское находится в диапазоне 0,0006 – 0,002 мкг/л (ПКД питьевой воды – 0,5 мкг/л).

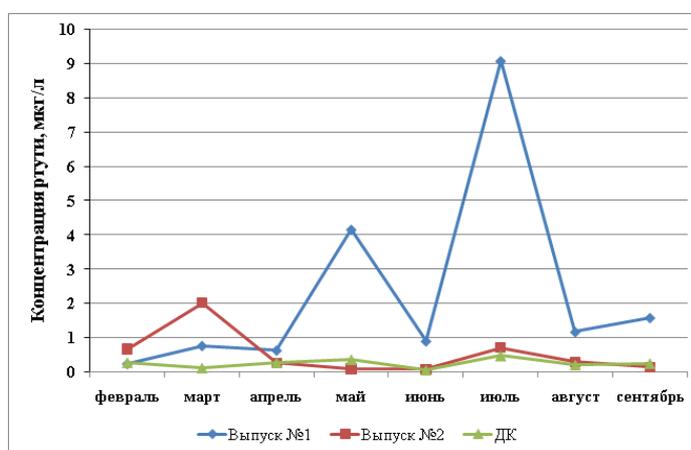


Рис. 50. Концентрация ртути в воде промышленных выпусков ООО «Усольехимпром» в 2007 г.

- Проведено круглосуточное опробование сточных вод выпусков химкомбината с интервалом опробования 3 часа. Полученные данные показывают достаточно стабильное содержание металла в водах дренажной канавы, находящейся в диапазоне от 0,15 до 0,31 мкг/л, среднее составляет 0,2 мкг/л. Суточные уровни содержания ртути в выпуске № 2 находятся в диапазоне значений от 0,12 до 0,55 мкг/л, среднее – 0,32 мкг/л. В водах выпуска № 1 среднесуточное содержание ртути находится на уровне 1,13 мкг/л. Однако, в течение суток наблюдаются временные интервалы, в которых содержания металла достигает ураганных значений (до 24 мкг/л).

- Содержание ртути в воздухе на большей части территории химкомбината находится на уровне ПДК (300 нг/м^3) и в среднем составляет: весной – 59 нг/м^3 , летом – $60,3 \text{ нг/м}^3$. Однако внутри бывшего цеха ртутного электролиза содержания ртути в воздухе достигают 220000 нг/м^3 (более 730 ПДК промышленных предприятий).

- Установлены закономерности накопления и распределения ртути в гидробионтах Братского водохранилища (*Пастухов М.В., Рязанцева О. С.*). Для оценки накопления и распределения ртути в организмах рыб в июле 2007 г. были отобраны пробы органов и тканей рыб из зал. Оса (станции – Рассвет, Усть-Алтан, Обуса, Ирхидей, Бильчир). Общий объем собранного материала из зал. Оса составил 675 проб органов и тканей доминирующих видов рыб: окунь, плотва. В качестве фоновых, были отобраны 254 аналогичные пробы от окуня и плотвы из залива Провал на Байкале. У каждого экземпляра рыб определялись: вес, линейные размеры, возраст, пол и стадия зрелости. Для анализа на ртуть отбиралась мышечная ткань из дорсального участка, костная ткань, печень, жабры и гонады (**Рис. 51**). Накопление ртути у наиболее загрязненных окуней в первую очередь

происходит в мышцах и печени. У менее загрязненной плотвы, повышенные концентрации ртути были выявлены в мышцах и скелете. Выведение ртути из клеток различных органов и тканей происходит с различной скоростью. Наиболее быстро освобождаются от ртути печень и жабры, в которых активно идут обменные процессы, гораздо медленнее это происходит в мышечной и костной тканях. Высокие концентрации ртути в печени (окунь), указывают на постоянный приток этого токсиканта в организм рыб. Напротив, низкие концентрации ртути в печени, позволяет сделать вывод о слабом ртутном загрязнении окружающей среды в настоящий момент. Нами замечено, что в районах с высоким уровнем ртутного загрязнения водной среды содержание ртути в печени равно или превышает таковое в мышечной ткани. Обратная картина наблюдается в чистых по ртутному показателю районах, где мышцы рыб накапливают ртути значительно больше, чем печень. В связи с этим, определение соотношения концентраций ртути в мышцах и печени рыб мы можем рекомендовать в качестве чувствительного биотеста ртутного загрязнения водоема. Гонады у всех проанализированных рыб имели невысокие содержания. В первую очередь это связано с тем, что гонады у рыб ежегодно формируются заново, поэтому их следует рассматривать как органы с наиболее высокой степенью обновления клеток.

• Таким образом, по уровню загрязнения ртутью внутренние органы и ткани выстраиваются в следующий ряд в порядке убывания: мышцы и печень > костная ткань > жабры > гонады. Причем эта зависимость наблюдается и в незагрязненных рыбах зал. Провал на Байкале.

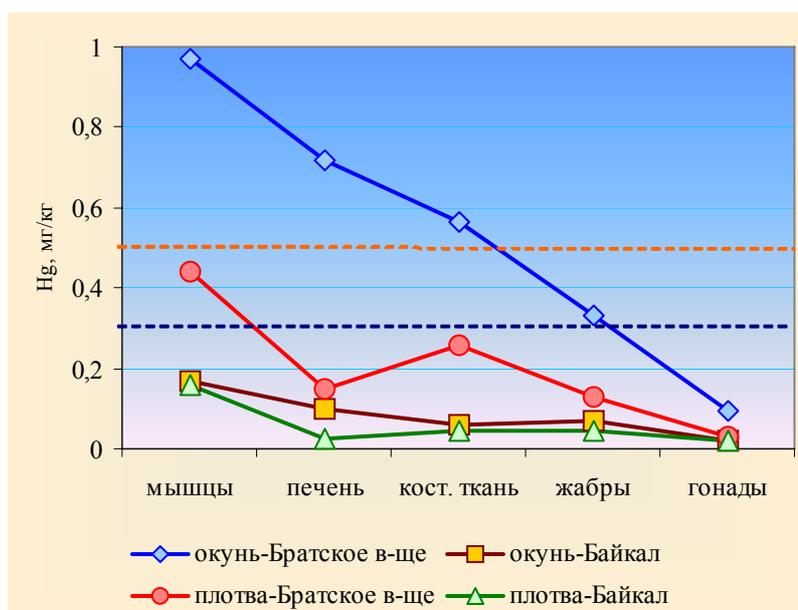


Рис. 51. Распределение ртути в органах и тканях рыб из заливов Оса (Братское водохранилище) и Провал (оз. Байкал) в марте 2007 г. Пунктирными линиями обозначены уровни ПДК для хищных и мирных рыб.

• Продолжено изучение влияния техногенного загрязнения промзоны г. Усолья на окружающую растительность (Азовский М.Г.). На дерновых лесных почвах в импактной зоне (район, прилегающий непосредственно к предприятиям – до 5 км) в хвое сосны выявлены максимальные концентрации ртути, натрия, хлора, железа, алюминия, кремния, в зоне косвенного влияния (5-10 км) отмечены повышенные содержания серы, кальция, марганца, а в фоновой зоне (удаление свыше 10-20 км) на дерново-карбонатных почвах в хвое отмечается увеличение содержания фосфора, калия и магния. Несмотря на закрытие ртутного цеха на комбинате «Усольехимпром», в импактной зоне концентрация ртути в хвое сосны остается по-прежнему высокой, хотя и наблюдается ее понижение. Так, если в 2002 г. она в хвое двулетнего возраста составляла 0,337 мг/кг, то в 2006 г. - 0,178 мг/кг. Содержания ртути в хвое в косвенной зоне остается на прежнем невысоком уровне, в десять раз меньше, чем в импактной зоне (Рис. 52).

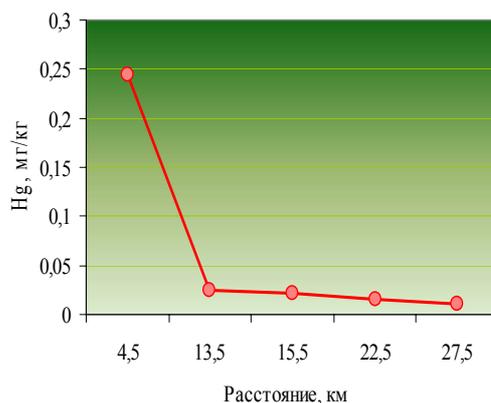


Рис. 52. Изменение концентрации ртути в хвое двухлетнего возраста с удалением от промзоны г.Усолья в северном направлении (по средним данным за 2002-2006 гг.)

- Изучен микробиологический состав водохранилищ Ангарского каскада (*Виноградова Т.П.*). В 2007 г. проведено обследование микробиоценозов р. Ангары в зоне будущего Богучанского водохранилища. Количественные показатели гетеротрофного звена бактериопланктона и представителей санитарной микрофлоры характеризуют ангарские воды на отрезке от р. Малая Яросама до о. Березовый как чистые II класса. Лактозоположительные формы кишечных бактерий не выявлены, а *Enterococcus faecalis* обнаруживался в единичном случае ниже д. Едорма. По количеству микроорганизмов – индикаторов на содержание биодоступного и фенолсодержащего органического вещества в донных отложениях можно заключить, что основные запасы вещества аккумулируются на верхнем отрезке Ангары, причем в больших объемах, чем в зоне загрязнения Братского водохранилища (верхний участок) (**Рис. 53**).

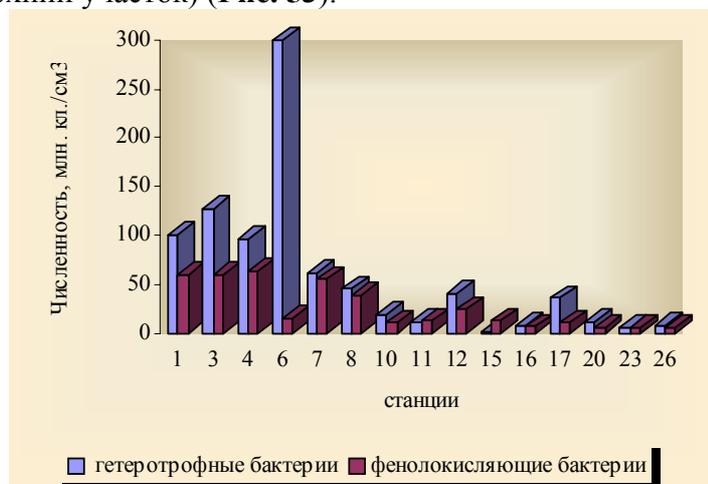


Рис. 53. Численность гетеротрофных и фенолоксиляющих бактерий в донных отложениях Ангары в зоне будущего Богучанского водохранилища в сентябре 2007 г.

- Донные отложения, аккумулирующие большие запасы органического вещества различной природы, в период смены гидрологического режима при затоплении Ангары, будут являться источником интенсивного выщелачивания и загрязнения вод проектируемого Богучанского водохранилища.
- Исследования биогеохимических превращений таких токсичных металлов, как селен и теллур, микроорганизмами водных экосистем Приангарья до настоящего времени не проводились. Селен, теллур и сера имеют низкие кларки, их появление в водных объектах связано с влиянием сточных вод предприятий, с коренными породами, слагающими и обрамляющими ложе водоемов, а также с естественными процессами гниения растительных и животных организмов. За 2004-2006 гг. был установлен гетерогенный характер структуры микробиоценозов Ангарских водохранилищ, участвующих в восстановительных процессах соединений этих металлов. Элементные формы металлов откладываются в виде гранул

красного или черного цвета на поверхности или внутри клеток микроорганизмов, при этом колонии окрашиваются в красный (при культивировании с добавками Na_2SeO_3) и черный цвет (при культивировании с добавками с K_2TeO_3) и приобретают металлический блеск (Рис. 54 а,б).

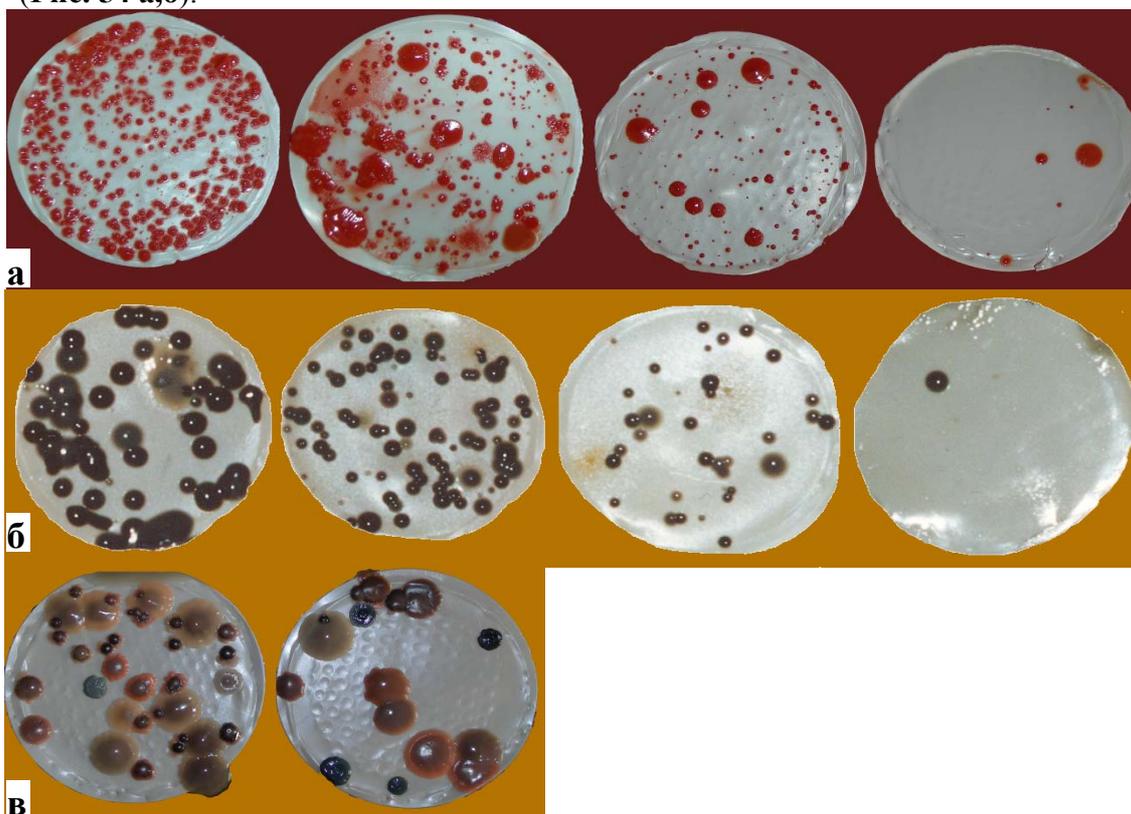


Рис. 54. Характер роста селенитвосстанавливающих бактерий на Селенитовом агаре (а) и теллуритвосстанавливающих дрожжей на среде Сабуро с K_2TeO_3 (б, в) при фильтровании 5 мл воды из разных районов Братского водохранилища в августе 2006 г.

- Медленно растущие виды селенитвосстанавливающих бактерий нередко образовывали колонии без металлического блеска, вероятно, по аналогии с характером подобного процесса в почве (Летунова, 1983), происходит отложение в клетках аморфного селена. В старых культурах у некоторых дрожжей происходит, вновь частичное окисление теллура, что сопровождается появлением пигментации, характерной для данных видов (Рис. 54 в).

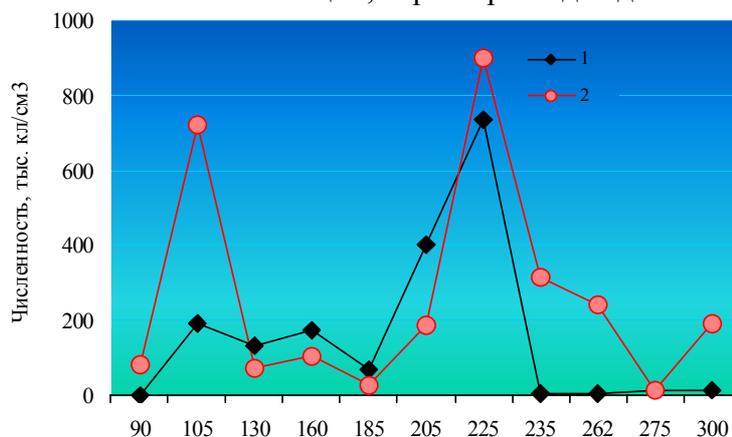


Рис. 55. Распределение численности теллуритвосстанавливающих дрожжей (1) и селенитвосстанавливающих бактерий (2) в донных отложениях Окинской ветви Братского водохранилища (протяженностью до 315 км от порта г. Братска) в августе 2006 г.

- Количественные характеристики степени участия микроорганизмов в биогенной миграции этих элементов различались как на акватории одного водоема, так и в каскаде водохранилищ. Спектр развития теллуритвосстанавливающих грибов возрастает в каскаде:

в Иркутском водохранилище – до 3,0 тыс. кл/л, в Братском – до 60,0 тыс. кл/л, в Усть-Илимском – до 100,0 тыс. кл/л. Пространственное распределение бактерий, восстанавливающих селенит натрия, и микроскопических грибов, восстанавливающих теллурид калия, в основном, совпадает (**Рис. 55**).

- Продолжен мониторинг влажных атмосферных выпадений, Южное Прибайкалье (*Королева Г.П.*). Продолжен отбор снеговых проб (февраль-март 2007 г.) на опорных мониторинговых станциях и профилях Южного Прибайкалья (36 станций). Получены аналитические данные по содержанию ртути, макрокомпонентов и микроэлементов в снеговой воде и пылевой составляющей снега. В целом содержания макро- и микроэлементов в снеговом покрове незначительно отличаются от таковых в прошлые годы. По основным экотоксикантам (Pb, Cd, Be, Hg) выделяются города Усолье-Сибирское и Шелехов. Содержания ртути в снеговой воде, как и в 2004-2006 гг., ниже, чем в прошлые годы. При пределе обнаружения 0,0005 мкг/л содержания ртути колеблются от 0,0007 до 0,024 мкг/л. Максимальные концентрации (0,04 мкг/л) отмечены в г.г. Усолье-Сибирское. В твердой фазе снега содержания ртути находятся в диапазоне от 0,06 до 0,81 мкг/г, максимальные отмечены в городах и местах с большой запыленностью. Необходимо отметить, что видимой корреляции ртути с органическим веществом (сажа) в твердой составляющей снега не наблюдается.

- Все атмосферные осадки (дождь) относятся, как и снеговая вода, к низкоминерализованным водам (до 30 мг/л) гидрокарбонатно-сульфатного кальций-магниевого типа за исключением дождей в г. Шелехов, где обнаружен фтор до 19 экв.%.

- По основным металлам – экотоксикантам повышенными содержаниями в дождевой воде отличаются города Черемхово, Усолье-Сибирское, Шелехов. Поселок Листвянка, расположенный на истоке р. Ангары по направлению преобладающих ветров от индустриальных центров Приангарья в сторону оз. Байкал и являющийся местом паломничества автотуристов, характеризуется наиболее высокими содержаниями в атмосфере таких элементов как свинец и цинк, и сравним по ним с промышленными городами.

- Проведение комплексного исследования компонентов окружающей среды (почвы, поверхностные воды, донные осадки) территории нефте- и газодобывающей провинции Иркутской области (*Гребенщикова В.И., Зеленая О.Г.*). Получены данные по микро- и макрокомпонентам для поверхностных вод и донных отложений рек бассейнов р. Лена и р. Ниж. Тунгуска (Катангский, Киренский, Усть-Кутский районы). Выделены природные факторы, влияющие на формирование поверхностных вод в исследованных районах и химический состав: вечная мерзлота, определенное распределение осадков в году и быстрый сброс талых снеговых и дождевых вод в реки, распространение подзолистых и заболоченных почв, распространение изверженных пород в бассейнах крупных рек. Дана фоновая оценка геохимического состава вод. Явно выражено обогащение вод района исследований марганцем, железом, что соответствует повышенному региональному фону.

- Исследован почвенный покров территории Катанского и Киренского районов Иркутской области. Установлено, что состояние почв можно оценивать как удовлетворительное и соответствующее фоновым районам, не подверженным антропогенному воздействию. Станции, где отобраны образцы почв с повышенными концентрациями тяжелых металлов, приурочены к территориям нефтедобывающего комплекса. Проведен эколого-геохимический мониторинг строительства газопровода КГКМ-Жигалово. Сделана фоновая (предстроительная) оценка района. Велись постоянные наблюдения во время строительства.

Проведено опробование на послестроительном этапе. Отмечено накопление тяжелых металлов в водах болот и в почвах низинных участков во время строительства. На воды рек строительство значительного влияния не оказывает, они подвержены лишь сезонным изменениям. Нарушение почвенного покрова привело к изменению ионного состава почв,

- повысились концентрации хлорид-, сульфат- и нитрат-ионов.

- Изучены закономерности (*Белоголова Г.А., Матяшенко Г.В., Гордеева О.А.*).

миграции макро- и микроэлементов в системе почва-растение на примере киселемных растворов березы (*Betula pendula* Roth). Сделаны основные выводы:

- 1) наиболее активно березовый сок поглощает биофильные элементы Mn, K, Ca, Mg, Na, P, накопление которых мало зависит от степени их концентрации в почве, что обусловлено информационными свойствами растения, заложенными в их генетических особенностях;
- 2) поступление тяжелых металлов в киселемные растворы зависит от их концентрации в почве. Наиболее тесные корреляционные связи в этой системе образуют: Pb, Hg, Ni и др. (Рис. 56).

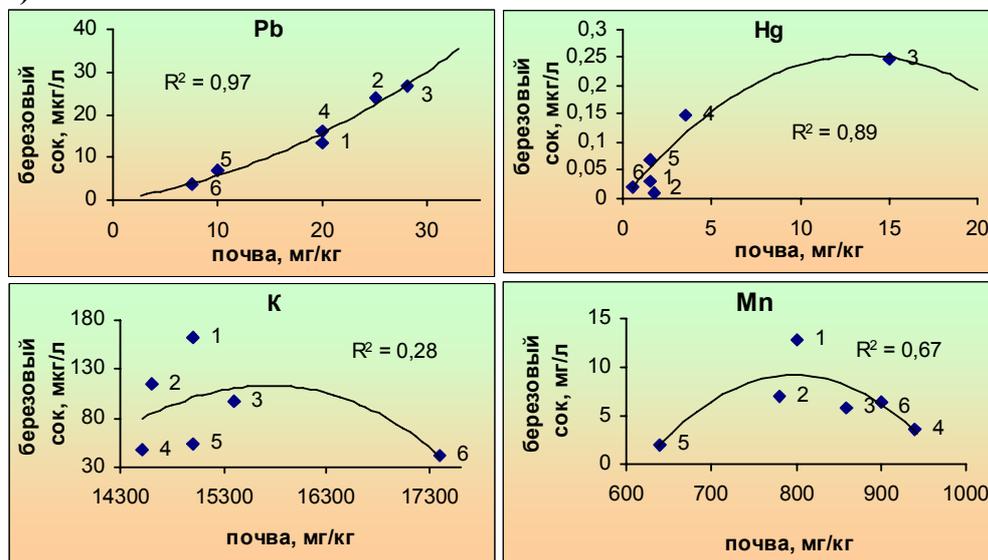


Рис. 56. Зависимость содержания химических элементов в березовом соке и почве (Южное Прибайкалье).

(1-6) – объекты исследования: 1 - г. Иркутск; (2-4) – г. Шелехов; 5 – г. Усолье – Сибирское; 6 – фоновый.

- 3) в ландшафтах с большой эмиссией серы повышается подвижность многих тяжелых металлов, что способствует их резкому поступлению в киселемные растворы березы одновременно с серой (Рис. 57);

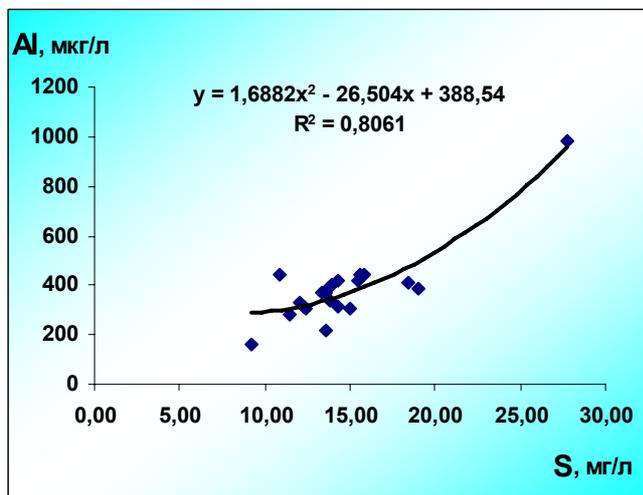


Рис. 57. Зависимость содержания Al от концентрации S в березовом соке в техногенных зонах Приангарья.

- 4) сок березы дает полную информацию о геохимической специфике техногенеза и о природном, естественном составе почв, развитых на различных геологических структурах. Наиболее ярким подтверждением этому является накопление в березовом соке высоких концентраций элементов-токсикантов вблизи основных промышленных городов Иркутска, Шелехова и поступление ртути в киселемные растворы берез, произрастающих в зоне Приморского глубинного разлома Байкальской рифтогенной зоны (Рис. 58);

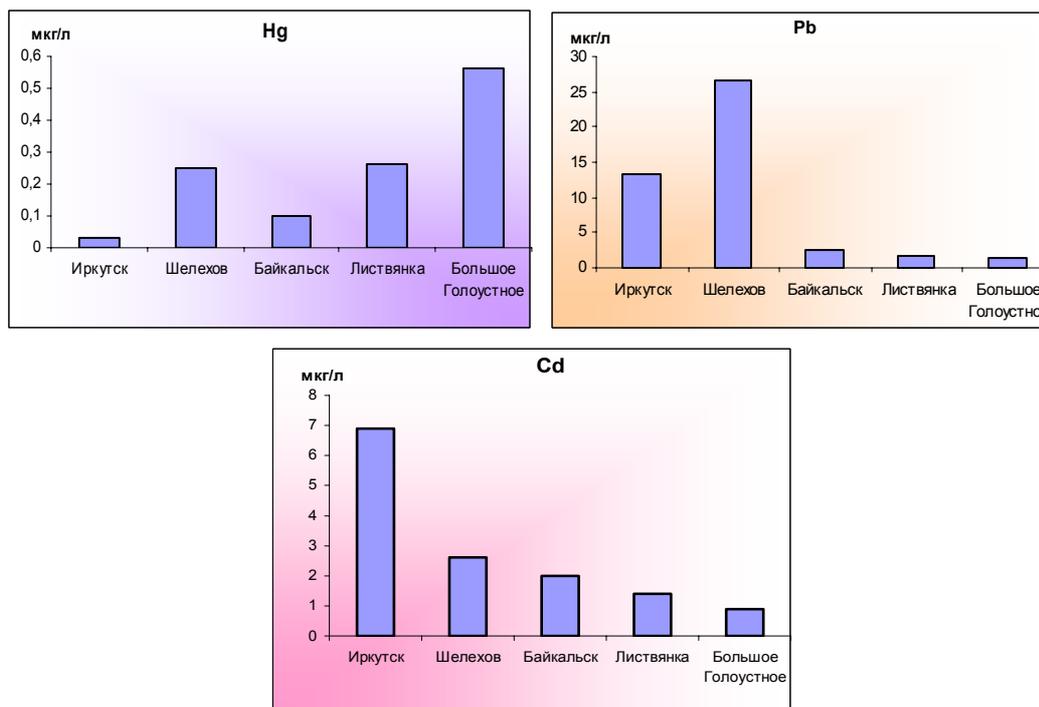


Рис. 58. Тяжелые металлы в березовом соке (Южное Прибайкалье).

5) относительно кларка поверхностных вод, в соке большинство химических элементов имеют повышенные концентрации, кроме V, Mo, As. pH березового сока 5,6-6,1, что указывает на кислую его реакцию.

- В зоне влияния ИрКАЗа в березовом соке установлены высокие концентрации F, Be, Pb, Al, Fe, Ti, V, Cr, превышающие фоновые содержания в 4-7 раз. Эта группа элементов является типичной для данного участка и прослеживается в других сопряженных средах. Одним из критериев оценки физиологического состояния растений может служить отношение Zn/Cd в березовом соке. По химическому составу березового сока можно получить информацию о состоянии почвы, о корневом поглощении элементов и о поглотительных особенностях растения.

- Продолжены исследования закономерности миграции тяжелых металлов и мышьяка в техногенных и естественных почвах Приангарья. Установлено: 1) резкое снижение буферного потенциала черноземных почв в техногенных условиях, что приводит к увеличению содержания в них подвижных форм элементов-загрязнителей, способных легко переходить в сельскохозяйственные растения; 2) показано, что биоаккумуляция тяжелых металлов зависит не только от степени загрязнения почв и миграционной подвижности химических элементов в ней, но и от барьерных свойств различных видов сельскохозяйственных культур, что имеет большое значение для их выбора при выращивании на загрязненных почвах. Среди изученных культур, в максимально загрязненных зонах наиболее высокие коэффициенты бионакопления тяжелых металлов установлены в сое и капусте, а самые низкие – в кукурузе.

- Продолжены исследования форм нахождения тяжелых металлов и мышьяка в черноземах Южного Прибайкалья. Данные почвы исследовались на глубину. Методом постадийной вытяжки выделены различные формы химических элементов из техногенных и сельскохозяйственных черноземов Южного Прибайкалья. Для сопоставления результатов были получены формы химических элементов из филоземов Северо-Восточного Китая. Экстрагированные формы анализировались атомно-абсорбционным методом. Основные результаты работы: 1) техногенные почвы г. Свирска вблизи отвалов огарков мышьяка бывшего Ангарского металлургического завода по производству мышьяка отличаются крайне высокими валовыми содержаниями тяжелых металлов. По мере удаления от основного источника загрязнения количество тяжелых металлов в почвах уменьшается; 2)

основная часть химических элементов находится в труднорастворимом остатке. Подкисление верхнего почвенного горизонта загрязненных черноземов вблизи отвалов в г. Свирске увеличивает подвижность тяжелых металлов; 3) в почвах техногенной зоны г. Свирска происходит увеличение процентной доли подвижных фракций тяжелых металлов в горизонте В. По-видимому, в данном случае важную роль играет закрепление токсичных элементов Fe-Mn-гидроокислами, в больших количествах присутствующих на поверхности почв вблизи отвалов мышьяка. С глубиной содержание аморфных Fe-Mn-гидроокислов уменьшается, снижается также содержание органического вещества почв, являющегося естественным геохимическим барьером для тяжелых металлов; 4) наиболее подвижными элементами техногенных черноземов г. Свирска являются кадмий, медь и цинк, сельскохозяйственных черноземов Южного Прибайкалья и фэйоземов Китая – кадмий, свинец, мышьяк (при более низких валовых концентрациях относительно техногенных черноземов г. Свирска). Увеличение подвижности химических элементов происходит за счет повышения содержания легкообменной фракции (мышьяк), а также из-за перехода элементов из труднорастворимого остатка в органическую или железо-марганцевую фракции (кадмий, свинец); 5) содержание легкообменной фракции тяжелых металлов в фэйоземах Китая невысоки и сопоставимы с содержаниями их в сельскохозяйственных почвах Южного Прибайкалья (пос. Михайловка).

- Изучены региональные закономерности миграции ртути в различных компонентах окружающей среды Южного Прибайкалья (коренные породы, почвы, донных отложения, поверхностные воды) (*Кумаев Н.А.*). Геохимической особенностью региона является избыточное содержание ртути относительно кларка практически на всей территории Прибайкалья. Источниками повышенных содержаний ртути, кроме коренных пород, является агрохимическое и техногенное загрязнение. Рассмотрены вопросы миграции ртути в системах: почва склоновых отложений горизонта А- почва склоновых отложений горизонта В и почва пойменных отложений горизонта А-почва склоновых отложений горизонта А. Установлено, что повышенные концентрации ртути во всех компонентах окружающей среды концентрируются преимущественно в широкой полосе по левобережью реки Ангары и по северо-западному побережью оз. Байкал. Описываемая территория по содержанию ртути относится к группе с относительно удовлетворительным состоянием.

- Изучены закономерности распределения тяжелых и токсичных металлов (Pb, Zn, Cu, Cd, As, Hg) в почвах природных и техногенных ландшафтов южного Прибайкалья (*Санина Н.Б.*). Исследованы почвы природных экосистем юго-западного (Приольхонье), юго-восточного (Байкальский биосферный заповедник) и урбаноземы техногенных юго-западного (г. Ангарск-ТЭЦ-9, электролизный комбинат-АЭХК) и северо-западного (г. Братск-ТЭЦ-6) Прибайкалья. Валовые содержания тяжелых металлов (кроме Mn, Pb) во всех исследованных почвах (гор. А) и урбаноземах не выше ПДК. При этом можно сказать, что в целом в урбаноземах средние содержания Cu, Cr, Ni, Cd выше, чем в дерновых и бурых почвах природных экосистем; Zn, Pb и Mn такой четкой закономерности не обнаруживают (**Рис. 59 А**). В дерновых и бурых почвах фоновые валовые содержания тяжелых металлов - на уровне кларковых. Разброс содержаний элементов (min-max) во всех почвах имеет сходные закономерности – минимальные содержания близки в почвах и урбаноземах, максимальные – выше в урбаноземах. Кривые распределения содержаний тяжелых металлов имеют обычно двухмодальный характер – одна мода установлена для низких содержаний, другая – для высоких. Для почв природных геосистем наиболее характерны моды в области низких концентраций практически всех тяжелых металлов, а для урбаноземов – в средних и высоких.

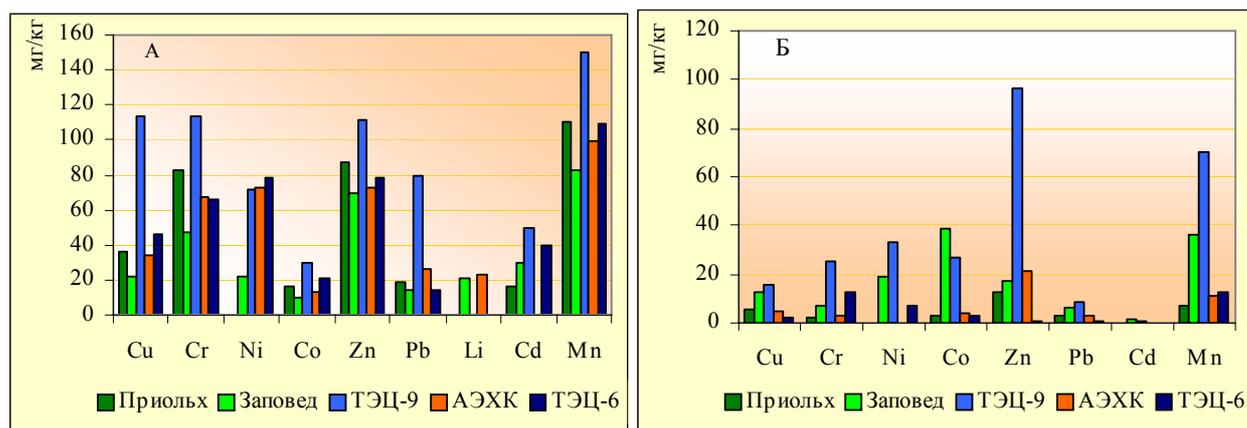


Рис. 59. Распределение в почвах природных (Приольх – Приольхонье, Заповед – Байкальский заповедник) и техногенных (Тэц-9, АЭХК - г.Ангарск; ТЭЦ-6 – г.Братск) экосистем Прибайкалья А) средних валовых содержаний тяжелых металлов Б) средних содержаний подвижных форм тяжелых металлов.

- По профилю природных почв отмечается возрастание к глубоким горизонтам содержаний Cr, Zn, Pb, а максимальные концентрации Mn, Cd, Ni, Cu тяготеют к верхним горизонтам. Для урбаноземов ТЭЦ (Ангарск, Братск) в целом в верхних частях характерно накопление Mn, Cu, Pb, Cd, в нижних - Zn, Co, Fe, Li, а в урбаноземах АЭХК в верхних интервалах накапливаются преимущественно - Cr, Pb, Zn, Cd.
- Известно, что данные валового состава почв не позволяют делать каких-либо выводов о поступлении элементов в почвенные растворы и ассимилирующие органы растений. Представление о их поступлении дают содержания их подвижных форм (п/ф) в почвах, извлеченные разнообразными растворителями (Ильин, 1991) в предположении, что растворители, применяемые для определения п/ф, извлекают доступную для растений часть элементов. Мы использовали для изучения п/ф тяжелых металлов в почвах и урбаноземах ацетатно-аммонийный буфер с pH 4,8. Максимальный процент п/ф относительно валового содержания отмечается для Cd и Mn, причем, их основное количество приурочено к верхним почвенным горизонтам. Здесь же фиксируется и максимальное количество п/ф Ni, Pb, Zn, Co, Fe. Четкой зависимости между уровнем трансформации почв и содержанием п/ф ТМ не отмечается (рис.14-Б); средние содержания п/ф элементов во всех исследуемых почвах ниже ПДК. Между валовыми содержаниями и в п/ф установлена высокая корреляционная зависимость ($r^2 = 0,95-0,6$) у Mn, Cd, Cu; у остальных тяжелых металлов такая зависимость не обнаруживается и их распределение по разрезу бурых почв закономерно. Общей особенностью распределения концентраций Cu, Cr, Ni, Zn, Co, Fe, Pb, Li в исследуемых почвах и урбаноземах является их значительная концентрация в нерастворимом (твердом) остатке (80- 99 %) с тенденцией к относительному возрастанию в нем к глубоким горизонтам содержаний Zn, Co, Cr.
- Изучены биогеохимические циклы макро- и микрокомпонентов органического вещества в водных и наземных экосистемах Байкальского региона природного и техногенного происхождения, в том числе изучить распределение органического вещества в системе атмосфера – почва – вода – биота – продукты питания – человек (Тарасова Е.Н., Мамонтова Е.А., Мамонтов А.А.). В 2007 году продолжались исследования распределения СОЗов в системе атмосфера – почва – вода – биота – продукты питания – человек. Изучение накопления СОЗ (ПХДД/Ф, ПХБ, гексахлорбензола (ГХБ), хлорорганических пестицидов (ДДТ и его метаболитов, изомеров ГХЦГ, компонентов хлордана) в рыбах озера Байкал, его притоков, реки Ангары и Ангарских водохранилищ проводится с конца 1980х годов, что позволяет рассматривать как пространственные, так и временные изменения концентраций этих соединений.
- Средние концентрации СОЗ в рыбах региона с 1997 года по настоящее время составляет для ПХДД/Ф – 10 пг ТЕQ/г липидов, суммы всех анализируемых ПХБ – 644 пг/г липидов, ДДТ и его метаболитов – 120 нг/г липидов, α и γ -изомеров ГХЦГ – 3,6 нг/г липидов и транс-

нонахлора – 8,2 нг/г липидов. Отмечается широкий размах концентраций СОЗ в рыбах, выловленных в разных водоемах и по акватории Байкала. Наименьшие концентрации ПХДД/Ф, ПХБ и ГХБ обнаружены в притоках Байкала. Наибольшие концентрации ПХДД/Ф найдены в Малом Море на Байкале и ниже Усть-Илимска. Повышенные концентрации ниже Усть-Илимска объясняются действием стоков целлюлозно-бумажного комбината, что подтверждается конгенерным составом ПХДД/Ф в рыбах, в котором доминируют 2,3,7,8-тетрахлорзамещенные конгенеры, характерные для данной промышленности.

- Большие концентрации ПХБ обнаружены в рыбах из реки Ангары и Ангарских водохранилищ, чем из озера Байкал, с максимальными значениями ниже сброса сточных вод предприятий г. Усолья-Сибирского (Рис. 60).

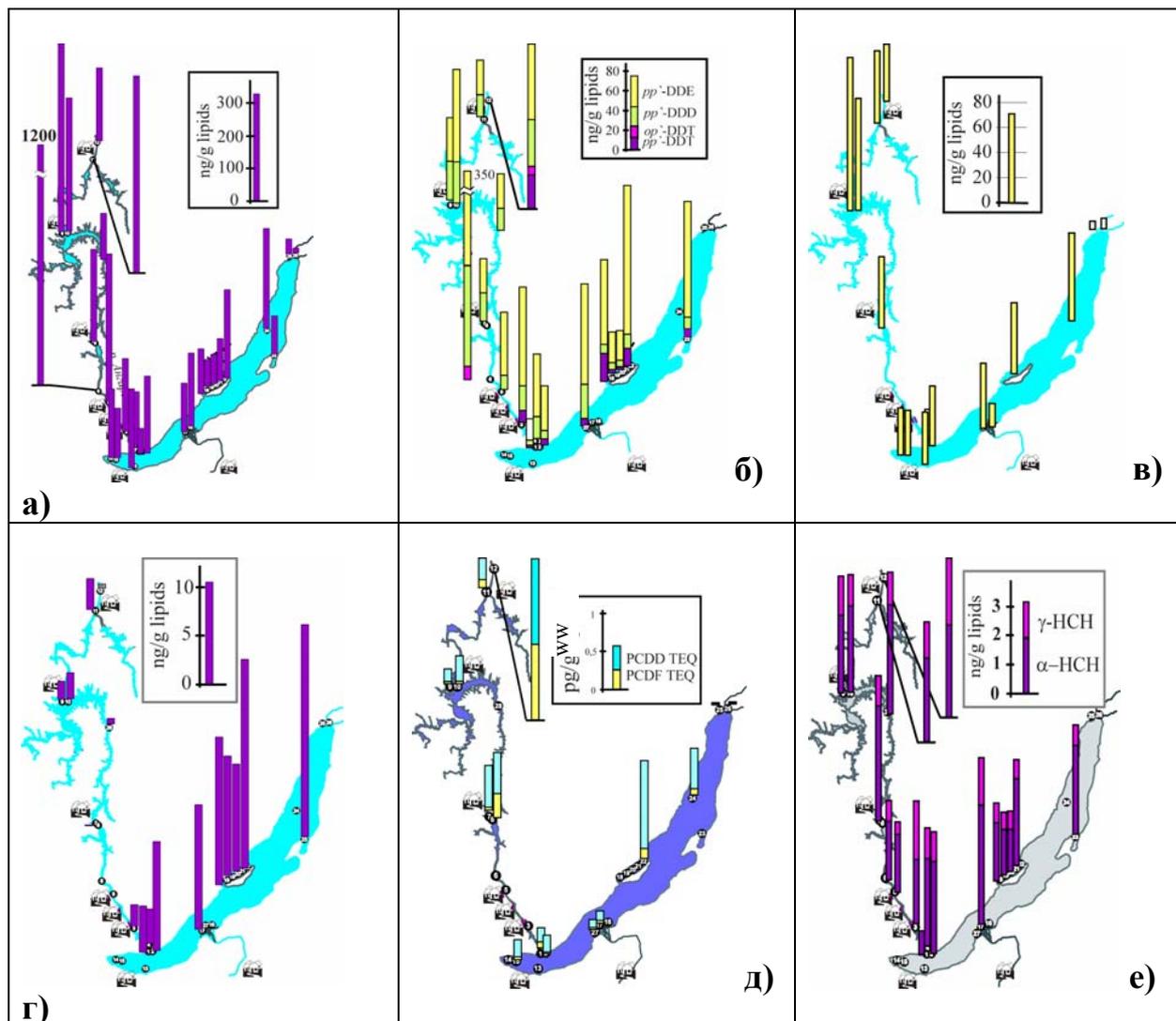


Рис. 60. Уровни стойких органических загрязнителей в рыбах озера Байкал и реки Ангары и Ангарских водохранилищ (а) – индикаторные ПХБ, б) – ДДТ и его метаболиты, в) гексахлорбензол, г) - α -, γ -ГХЦГ, д) – ТЕQ ПХДД/Ф, е) – транс-нонахлор.

- Распределение компонента хлордана - транс-нонахлора - в рыбах разных водоемов также отличается. Транс-нонахлор найден во всех пробах рыб из озера Байкал, тогда как в рыбах из реки Ангары и Ангарских водохранилищ транс-нонахлор не обнаруживается практически во всех пробах или его концентрации в десятки раз ниже, чем в пробах из Байкала или из дельты Селенги. Поступление в Ангарские водохранилища хлорданов возможно с водами озера Байкал, а поступление хлорданов в Байкал возможно в результате использования их по долине реки Селенги.

- Распределение ГХБ, ДДТ и его метаболитов, ГХЦГ в рыбах разных водоемов региона более равномерное, с некоторым увеличением ГХБ в районе Братска и ДДТ и ГХЦГ - ниже Усоля-Сибирского. Подобное распределение хлорорганических пестицидов связано с широким применением их в сельском хозяйстве в прошлом. О давности поступления пестицидов в окружающую среду говорит отношение ДДЭ/сумма ДДТ, которое составляет 0,46-0,85 (чем ниже это отношение, тем более недавнее поступление). Наибольшие величины этого показателя наблюдались в пробах из озера Байкал и Иркутском водохранилище (0,7-0,85). В пробах, отобранных ниже Усоля-Сибирского, они составляют 0,46-0,7. Таким образом, предполагается более недавнее поступление хлорорганических пестицидов в окружающую среду по долине реки Ангары по отношению к Байкалу.
- Отношение средних концентраций индикаторных ПХБ: суммы ДДТ : ГХБ : транс-нонахлора : ГХЦГ составляло 1 : 0,63 : 0,18 : 0,06 : 0,02. Однако, соотношение ДДТ и ПХБ отличается в некоторых районах. Так, в пробах из дельты Селенги, ниже Усть-Илимска и в некоторых пробах из центральной части Байкала ДДТ/ПХБ = 1; 1,76; 1,42, соответственно.
- Следует отметить, что концентрации некоторых СОЗов в рыбах уменьшаются в последние 10-15 лет. Так, например, концентрации ДДТ в омуле из центральной части Байкала в 1993 году составляло 6-21 нг/г (Kucklick et al., 1996), в 1998 году в сигах – 2,5 нг/г и в 2005 году в омуле – 0,95 нг/г. Однако, для других групп СОЗ значительное уменьшение концентраций не наблюдается.
- В целом уровни изученных СОЗ не превышают существующих в России ПДК для пресноводных рыб для потребления взрослым населением (СанПиН 2.3.31078-01 и ГН № 142-9/105). Однако, уровень ДДТ в некоторых пробах рыб с высоким содержанием жира превышает ПДК для продуктов, используемых для приготовления пищи детям (0,01 мг/кг). В среднем по области при потреблении населением региона только местной рыбы индекс опасности возникновения нарушений ЦНС, печени, гормонального статуса, иммунной системы, развития составляет 0.47, 0.48, 0.69, 0.47 и 0.68, соответственно (при превышении 1 следует ожидать проявлений неблагоприятных эффектов на здоровье). Канцерогенный риск достигает 54 случая на 1 млн. населения (при приемлемом уровне 1 на 1 млн. населения). ПХДФ, ПХДД и ПХБ вносят наибольший вклад в канцерогенный риск (45, 15 и 34 %, соответственно). Данные по величинам риска также различаются в зависимости от места вылова рыбы и от количества потребляемой рыбы в пищу. Так, если человек-рыбак ловит и использует в пищу рыбу из Ангары ниже Усоля-Сибирского или ниже Усть-Илимска, то индекс опасности нарушений, например, гормонального статуса превысит 1 и составит 3,6 и 2,3, соответственно. Канцерогенный риск, при этих же условиях достигнет 146 и 222 случаев на 1 млн. населения, соответственно.

Блок 4. Провести лито- и гидрогеохимическое изучение распределения содержаний Se, S, F, U, Sr (и других биоактивных элементов) в окружающей среде Байкальского региона.

- Построена физико-химическую модель геохимической эволюции вод малых озер в условиях резко континентального климата (Склярова О.А). В пределах Ингодинской впадины исследованы озерные системы, включающие 10 озер, 3 родника, 4 ручья, скважина. Расположение мест отбора показано на **Рис. 61**.

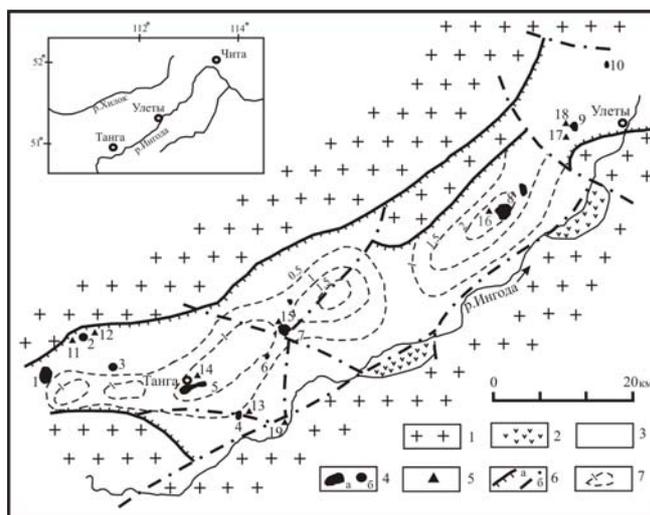


Рис. 61. Схема расположения малых озер, родников и ручьев Ингодинской впадины (составлена с использованием материалов [Геологическая..., 1992; Скляров и др., 1997]).

1 – палеозойские и мезозойские магматические и метаморфические породы обрамления впадины; 2-3 – нижнемеловые осадочные (3) и вулканогенные (2) породы впадины; 4 – озера с реальными размерами (а) и показанные вне масштаба (б); 5 – опробованные родники и ручьи; 6 – сбросы (а) и прочие разломы (б); 7 – изолинии мощности нижнемеловых отложений впадины (в км).

Озера: 1 - Арейское, 2 - Солонцовое, 3 - Дмитрово, 4 - Салия, 5 - Танга, 6 - Лебединское, 7 - Николаевское, 8 - Доронинское, 9 - Бальзой, 10 - Хужарное. 12, 13, 14, 15, 16, 18 - ручьи. 17 - скважина. 19 - р. Ингода.

- Несмотря на то, что рассматриваемая гидрохимическая система расположена в пределах небольшой по площади и однородной по литологии Ингодинской впадины, макро- и микроэлементный состав, как озер, так и питающих эти озера вод отличается широкими вариациями. От пресных, с общим количеством растворенных солей от 0,1 до 0,5 г/л, до соленых озер, с минерализацией > 100 г/л (10 на **рис. 61**). Все исследованные озера относятся к щелочному типу, с вариациями pH от 9,40 до 10,12. Исключением является озеро Арейское (1 на **рис. 61**), расположенное на водоразделе рек Ингода и Хилок, и Солонцовое (2 на **рис. 61**). В этих озерах pH воды составляет ≈ 8.
- Для исследуемых вод Se показывает устойчивый рост концентраций с увеличением минерализации воды, тогда как для P и As эта зависимость является более сложной (**Рис. 62**). Для Sr и Ba характерно увеличение содержаний с ростом TDS только в пресных озерах, а Mn в щелочных озерных водах вовсе не накапливается.
- Микроэлементы концентрируются в разной степени, не зависящей от проточности озер. Так в озере Салия с увеличением минерализации относительно питающей воды, впадающего ручья в два раза отмечается рост V в 40 раз, Mo в 56, фосфора в 30, а As более чем в 300 раз. Наилучшим концентратором для редких элементов Zr, W, Th и P является Доронинское озеро: их содержание, относительно питающего ручья при росте минерализации в 21 раз возрастают в 500, 900 700 и 3000 раз соответственно.

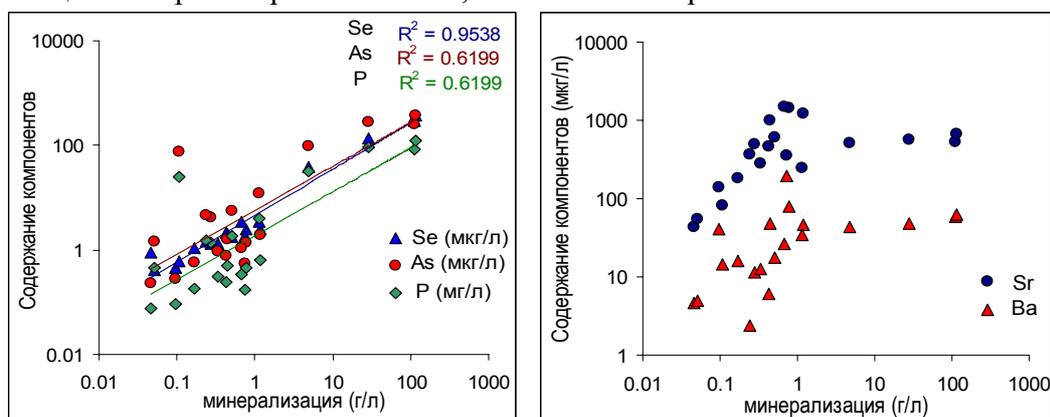


Рис. 62. Зависимость содержаний биогенных элементов от общего количества растворенных солей в воде озер

и их притоков.

- Распределение фосфора и мышьяка, биогенных элементов с подобными химическими свойствами в гидрохимической системе Ингодинской впадины имеет ряд закономерностей. Так для озер характерна строгая прямая зависимость роста компонентов, тогда как в питающих озера притоках, с ростом концентраций As наблюдается снижение содержания фосфора (**Рис. 63**).

- Озера Доронинское, Салия и Дмитрово отличаются высокими содержаниями биогенных компонентов: фосфора, кремния, мышьяка, калия. Обращают на себя внимание вариации содержания As в озерах, достигающие 4 порядка: от 0,57 мкг/л в оз. Арейское, до 376 мкг/л в рапном оз. Хужарное. Высокие концентрации As в воде пресного озера Салия (77,7 мкг/л) при низких его содержаниях в питающем это озеро ручье (As = 0,23 мкг/л) можно объяснить следующим образом. В воде ручья при pH = 6,5, практически весь мышьяк сорбирован на глинистых частицах и гидроокислах железа, и с взвешенным веществом попадает в щелочную среду (pH = 9,8) озера Салия, где происходит десорбция арсенатов в раствор.

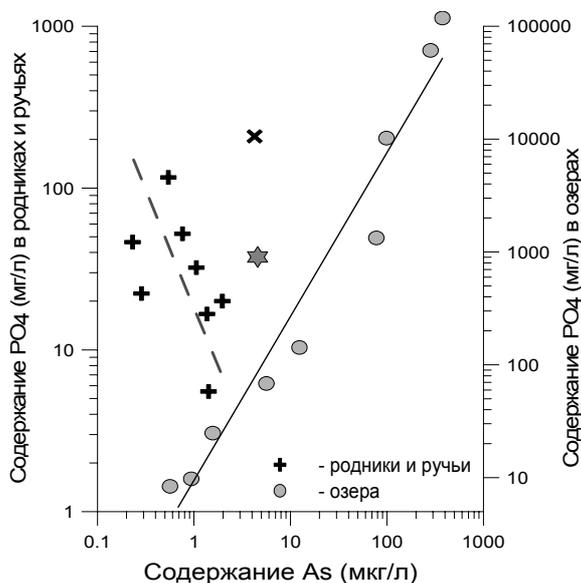


Рис. 63. Зависимость распределения содержания As и PO₄ в поверхностных водах Ингодинской впадины.



Рис. 64. Фрагмент северной части Цасучейской впадины (рисунок по снимку Landsat, из открытой базы данных Google Earth).

1 – четвертичные отложения Цасучейской впадины; 2 – мезозойские осадочные и метаморфические комплексы; 3 – озера; 4 – сухие ложбины.

- Исследованы озера Онон-Борзинской системы малых озер и источников. Эта система включает более 100 озер, в том числе крупные Торейские озера, большей частью, группирующиеся в более мелкие компактные группы (**Рис. 64, 65**).

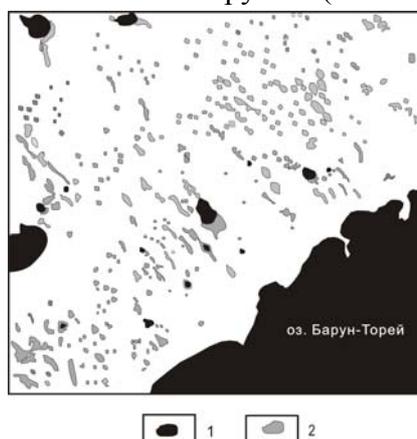


Рис. 65. Район северного побережья оз. Барун-Торей (рисунок по снимку Landsat, из открытой базы данных Google Earth). 1 – озера; 2 – сухие ложбины.

- Опробовано около 60 озер и 22 источника и колодца. Ононская система отличается наибольшими вариациями TDS в Байкальском регионе (встречаются пресные озера с минерализацией 0,3 - 1 г/л и рапные от 200 до 400 г/л) и компонентного состава (от гидрокарбонатно-кальциевых до хлоридно-натриевых). В соленых и рапных озерах встречаются высокие содержания биогенных элементов. Так, например, в озере Борзинское содержание PO_4 составляет 608 мг/л; Se достигает 569 мг/л; U - 2,3 мг/л.; Th - 137 мкг/л.; W - 407 мкг/л.; B - 65 мг/л.
- Сформирована физико-химическая модель динамической мегасистемы, имитирующая геохимическую эволюцию вод малых озер внутриконтинентальных областей ($t = -40 - +40^\circ C$), разработанная на базе программного комплекса СЕЛЕКТОР. Впервые реализована обобщенная схема моделирования многолетнего цикла изменения реальных гидрологических объектов, с учетом сезонных особенностей протекания гидрогеохимических процессов. Изучалось поведение динамической мегасистемы на протяжении 500-1000 лет. Каждый модельный год включал последовательную смену периодов «лето-зима». В летний период учитывались наземные обменные потоки между резервуарами, потоки питающих подземных вод, выпадение атмосферных осадков и испарение озер. Зимним условиям соответствовали образование ледовой фазы, отсутствие водных обменных потоков, смена окислительных условий на восстановительные, захоронение осадков из высококонцентрированных «подледных» вод. Проведены модельные расчеты на основе реальных составов конкретных гидрогеологических систем Приольхонья, показавшие хорошее соответствие расчетных характеристик реальным данным.
- Изучено распределение Se, As, P в гидрохимических системах Байкальского региона (Ломоносов И.С., Гребенищикова В.И., Склярова О.А., Брюханова Н.Н.). Для оценки эколого-геохимического состояния притоков бассейна озера Байкал, определения зональности в распределении биогенных элементов проведено исследование устьевых областей всех крупных, средних и некоторых мелких притоков озера **Рис. 66**). Чтобы свести к минимуму влияния межгодовых и сезонных вариаций, работы выполнены в сжатый временной интервал. Всего опробовано 60 притоков и 3 минеральных источника.

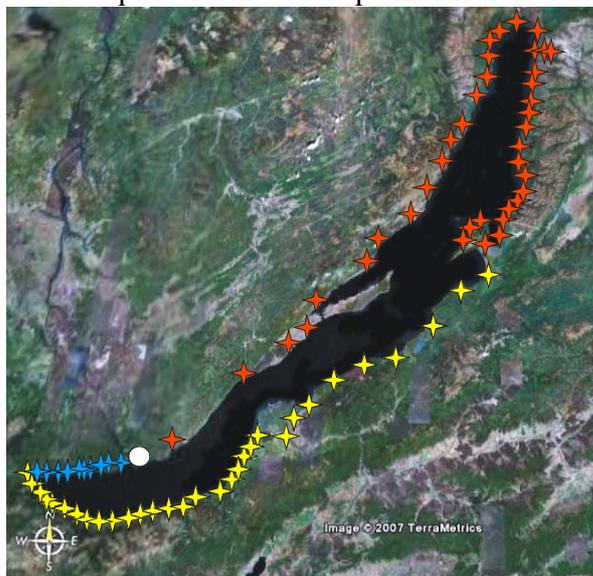


Рис. 66. Схема станций опробования притоков озера Байкал.

- Получены предварительные данные, позволяющие дать оценку содержаниям биогенных микроэлементов, поступающих во взвешенной и растворенной формах с притоками в озеро Байкал. Установлены низкие содержания Se в воде всех исследованных притоков Байкала. Концентрации этого элемента в реках не превышают 0,2 мкг/л. Исключением является лишь вода 3-х притоков. Среди притоков западного берега озера Байкал только в реке Риты содержание Se достигает 0.54 мкг/л, а на восточном берегу в реках Ширильды и Томпуда

концентрация Se составляет 0,3 мкг/л., что гораздо ниже оптимального количества для питьевой воды (2,5 - 3,3 мкг/л.), установленного сотрудниками государственного медицинского университета и Восточно-Сибирского научного центра СО РАМН. В совокупности с данными по содержанию селена в почвах района истока р. Ангары, Прибайкалье можно отнести к эндемичной по дефициту селена провинции и констатировать неблагоприятную биогеохимическую ситуацию.

Блок 5. Провести систематизацию радиогеохимических данных, влияющих на радиационную обстановку, выявление основных источников загрязнения в типичных природных и антропогенных ландшафтах и дать радиоэкологическую оценку территории Байкальского региона (Непомнящих А.И., Черняго Б.П., Калиновский Г.Н.).

• Продолжено расширение сети наблюдений радиоэкологического мониторинга и заполнение радиоэкологической базы данных для мониторинговых наблюдений в сопряжённых природных средах территории Прибайкалья. В окрестностях посёлка Листвянка продолжены мониторинговые (серийные, всего 5 серий) наблюдения содержания изотопов радона в почвенном газе по профилю р. Мал. Черемшанка – р. Крестовка, проходящему через активные тектонические разломы (Рис. 67). Время между отдельными сериями измерений составляло от 3 до 10 дней. Планируется продолжение наблюдений.

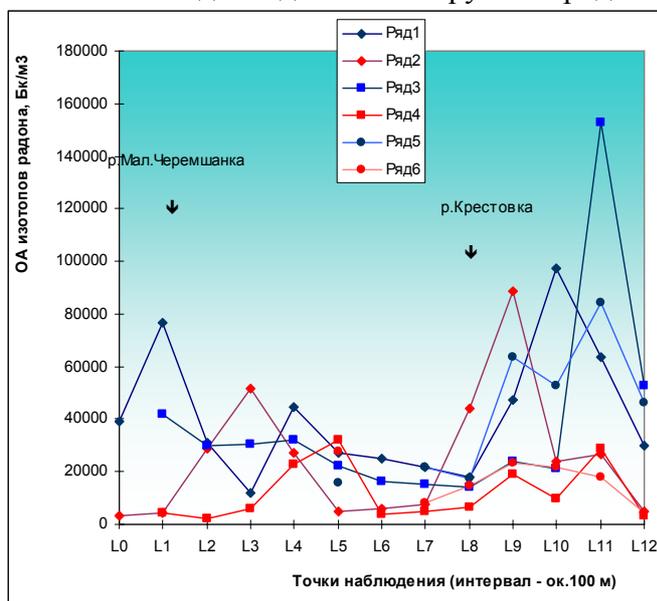


Рис.67. Распределение объёмной активности изотопов радона по профилю р. Мал. Черемшанка – р. Крестовка (пос. Листвянка), пересекающему зону активных тектонических разломов (синие точки – ОА радона-220, красные – ОА радона-222).

• Наибольшие по величине активности в почве радонопроявления приурочены к предгорьям Приморского хребта (участок Листвянка – Большие Коты, Малое и Большое Голоустное и вся южная часть Иркутского района), где отмечаются выходы коренных пород (в основном гранитоидов) с повышенным содержанием естественных радионуклидов и активные тектонические разломы. Средние объёмные активности изотопов радона в почвах южного Прибайкалья составляют величину около 10 – 30 тысяч Бк/м³, достигая в аномалиях 100 – 200 тысяч Бк/м³. По профилю в окрестностях пос. Листвянка, где также отмечаются высокие значения активностей изотопа радона в почвах, по полученным данным планируется провести корреляционный анализ с сейсмической активностью за период до и между сериями измерений, а также с данными по содержанию ртути в почве.

• Продолжены мониторинговые исследования сельских населённых пунктов для изучения радоновой обстановки на территории административных районов Иркутской области: 4 населённых пункта Иркутского районов (пос. Малое Голоустное, Большое Голоустное, Большая Речка и Листвянка). Предыдущими работами (1999 – 2003 годов) в указанных

поселениях радиационная (в том числе и радоновая) съёмка была выполнена в представительной выборке домов. В текущем году в этих посёлках выполнены дополнительные измерения содержания изотопов радона в почвенном газе на открытой территории посёлков. Всего выполнено около 100 контрольных точек (по отношению к предыдущим съёмкам). Прогноз и оценка радоновой обстановки выбранных территорий детализируется. Дополнительно в Ольхонском районе обследована территория посёлка сельского типа Хужир и Онгурёны, расположенных в радоноопасной прогнозной зоне (Рис. 68). Работы выполнялись совместно с Иркутским спецкомбинатом “Радон”.

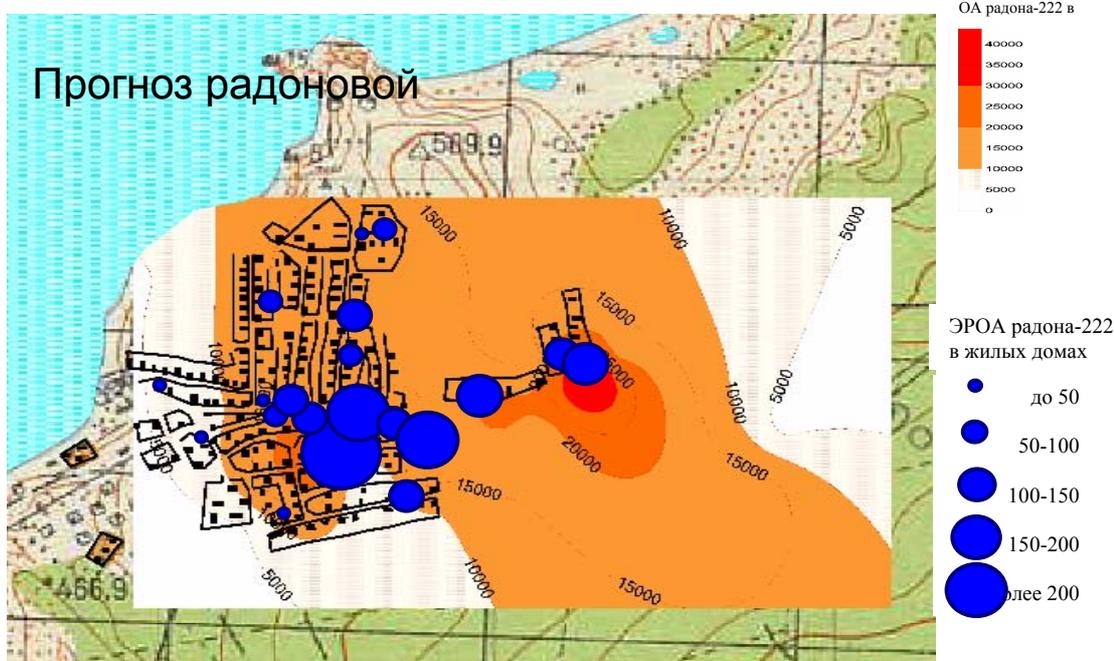


Рис. 68. Распределение активностей радона-222 в почве и в воздухе помещений пос. Хужир Ольхонского района, как основа прогноза радоновой обстановки.

- Вариации объёмных активностей изотопов радона в почвах на территориях обследованных населенных пунктов Прибайкалья в основном составляют диапазон от 5 – 20 тысяч Бк/м³. При этом мощность дозы внешнего гамма-излучения на открытой местности, обусловленного естественными радионуклидами в поверхностном слое почв, варьирует незначительно для разных территорий района – от 16 до 20 мкР/час (0.16 – 0.20 мкЗв/час). Выделены участки на территориях посёлков (Хужир и Онгурёны Ольхонского района, Малое и Большое Голоустное, Большая Речка и Листвянка Иркутского района), по признакам радоновыделения, отнесённые к потенциально опасной категории. Они занимают от 30 % (Большое Голоустное) до 70 % (Мал. Голоустное) территории указанных посёлков. Остальная часть территории отнесена к безопасной категории. Превышения нормативов МЭД гамма-излучения на открытой местности обследованных поселков не зафиксированы. По результатам полевых измерений выполнена оценка современной радиационной обстановки в населённых пунктах с расчётом средних годовых дозовых нагрузок от природных источников радиации.

Блок 6. Подготовить информационную базу данных «Геохимия окружающей среды Байкальского региона» на основе тестирования эколого-геохимической информации, ее структурирования и разработки оболочки базы данных (Гребенищикова В.И., Зеленая О.Г., Демина О.И.).

- После завершения в 2006 г. структурирования эколого-геохимической информации по различным научным направлениям работы лаборатории, в 2007 г. была разработана оболочка информационной базы данных «Геохимия окружающей среды Байкальского региона» (Рис. 69).

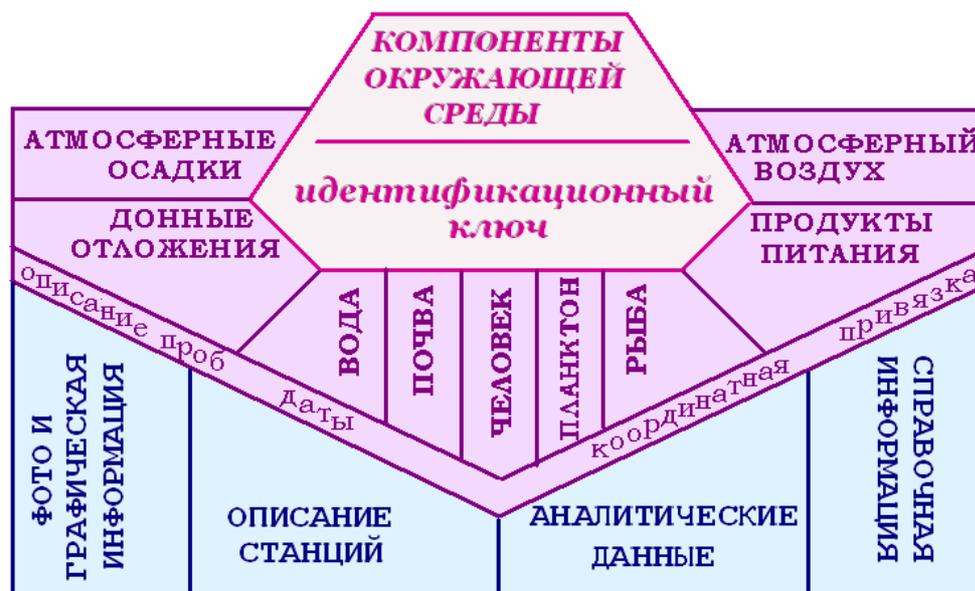


Рис. 69. Структура базы данных «Геохимия окружающей среды Байкальского региона»

- Основной идеей создания данной базы являлся комплексный подход к изучению геохимии окружающей среды Байкальского региона. Такой подход позволяет автоматизировать проведение исследований объектов и территорий и выполнять сравнительный анализ с использованием большого количества геохимических данных по совокупности компонентов.
- База данных объединила в себе ранее существующие в лаборатории базы данных «Геохимия важнейших ресурсных, эссенциальных и токсичных элементов в окружающей среде Прибайкалья (Байкальский геоэкологический полигон)», «Водохранилища Ангарского каскада», «Геохимический мониторинг окружающей среды», имеющие различную структуру, и новые блоки (биота, рыба, продукты питания, человек). Создаваемая база данных имеет динамическую структуру, что обосновывается расширением спектра решаемых лабораторией задач. Основной задачей при реализации проекта по созданию ИБД является обеспечение основных направлений работ лаборатории: изучение распределения приоритетных эндемических (J, Se, K, F, Mg, Ca, U, Th, P) и техногенных (F, Hg, U, Pb, N, S, Cl) элементов, определяющих качество окружающей среды региона; сопоставление геохимических полей различных компонентов окружающей среды (коренные породы, донные осадки, вода, почвы, атмосферные осадки, биообъекты) для определения региональных фонов элементов, распознавание природы аномалий, антропогенных трансформаций; долговременные наблюдения различных экосистем; мониторинговые наблюдения влияния, как существующих, так и строящихся промышленных объектов воздействия на окружающую среду. Благодаря координатной привязке всей получаемой информации возможна интеграция ИБД «Геохимия окружающей среды Байкальского региона» и проектов, разрабатываемых на основе ГИС-технологий. Такая процедура позволяет расширить возможности использования аналитической информации, собранной в ИБД. Компьютерная обработка данных различными методами дает возможность получения новых результатов об исследуемых объектах.