

УДК 637.417.2:631.416.8(470.21)

Г. М. Кашулина, А. Н. Кубрак, Л. А. Баскова, Н. М. Коробейникова

Влияние длительного экстремального загрязнения выбросами комбината "Североникель" на содержание доступных для растений Р, К, Са и Mg в подзолах

G. M. Kashulina, A. N. Kubrak, L. A. Baskova, N. M. Korobeinikova

Influence of prolonged extreme pollution from the "Severonikel" industrial complex on the content of available for plants forms of P, K, Ca and Mg in podzols

Аннотация. Представлены результаты многолетних исследований воздействия выбросов комбината "Североникель" на содержание доступных для растений форм Р, К, Са и Mg в подзолах локальной зоны. Исследования показали, что содержание доступных для растений питательных элементов в почвах локальной зоны снижено, особенно К. Однако, за исключением единичных случаев, концентрации доступных для растений форм Р, К, Са и Mg в основных горизонтах подзолов локальной зоны и после 70-летнего воздействия экстремального загрязнения остаются в пределах естественного варьирования этих показателей в почвах региона.

Abstract. The paper presents the results of long-term researches of the "Severonikel" industrial complex's impact on the content of available for plants forms of P, K, Ca and Mg in podzols from the local zone. The results have shown that content of available for plant nutrients in the soils of the local zone is reduced, especially of K. However, except of single cases the concentrations of plant-available forms of P, K, Ca and Mg in the main horizons of podzols from the local zone after 70 years of exposure to extreme contamination remain within natural variation of these parameters.

Ключевые слова: подзолы, комбинат "Североникель", загрязнение, доступные для растений формы Р, К, Са и Mg.
Key words: podzols, the Severonikel industrial complex, pollution, plant-available P, K, Ca and Mg.

Введение

Медно-никелевый комбинат "Североникель" на Кольском полуострове является одним из крупнейших источников выбросов SO₂ и тяжелых металлов на Севере Европы [1]. Длительное воздействие выбросов этого предприятия привело к высокому уровню химического загрязнения почв большим спектром элементов (Ag, Al, As, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Tl, V, Zn и др.), а также серьезным и масштабным повреждением экосистем в регионе [2–5].

Максимальные объемы выбросов комбинатом "Североникель" пришлись на 70–80-е гг., когда ежегодные выбросы SO₂ достигали 280 тыс. т, основных металлов загрязнителей Ni и Cu – около 3 тыс. т. Благодаря частичной реконструкции комбината [6] выбросы SO₂ за последние 20 лет снизились до 30 тыс. т, а Ni и Cu – до около 400 т в год. Снижение выбросов загрязняющих веществ медно-никелевыми комбинатами сопровождалось значительным сокращением площади сильно поврежденных экосистем в регионе [1]. Однако экологическое состояние экосистем в локальной зоне продолжает оставаться серьезным, поскольку процессы самовосстановления здесь протекают очень медленно. Одним из возможных факторов, обуславливающих низкую скорость самовосстановления растительности в локальной зоне, является обеднение почв важными элементами питания.

Снижение содержания важных элементов питания (Ca, Mg, Mn, Zn) в растениях и почвах в окрестностях медно-никелевых комбинатов на Кольском полуострове было отмечено рядом исследователей уже по результатам обследований начала 90-х гг. [7–9]. Поскольку основным компонентом выбросов является закисляющий газ (SO₂), одним из наиболее логичных объяснений обеднения почв питательными элементами было их вымывание подкисленными атмосферными осадками (например [10; 11]). Однако, как показали комплексные исследования, подкисление атмосферных осадков [6] и почв [1; 5; 12; 13] не является серьезной проблемой даже в пределах локальной зоны.

Учитывая сложный состав выбросов комбината "Североникель", питательный статус почв локальной зоны формируется под воздействием сразу нескольких факторов, которые могут иметь разную направленность. Так, например, повышенные выпадения питательных элементов (Ca, Mg, K) с атмосферными осадками

могут оказать мелиорирующий эффект на почвы. Наоборот, К, Са и Mg могут быть вытеснены из почвенного поглощающего комплекса катионами тяжелых металлов – Ni и Cu. Кроме прямого воздействия отдельных компонентов, выбросы могут оказать значительное влияние на почвы косвенным путем через разрушение растительности, прекращение поступления свежего растительного опада и, как следствие, постепенное снижение содержания органического вещества в почвах [5; 13; 14]. Поскольку органическое вещество играет важную роль в формировании многих базовых свойств почв, включая емкость и состав поглощающего комплекса, этот косвенный фактор также может оказать существенное влияние на уровни питательных элементов в почвах локальной зоны.

Для выявления причин низкой скорости самовосстановления экосистем выбросами комбината "Североникель" в локальной зоне в 2001 г. были начаты комплексные почвенно-геоботанические исследования [6; 13; 14]. Цель данной работы оценить современный уровень концентраций доступных для растений К, Р, Са и Mg в основных горизонтах подзолов локальной зоны воздействия комбината "Североникель", а также проанализировать возможность влияния обеднения почв этими питательными элементами на современное состояние растительности около источника выбросов.

Материалы и методы

Для организации комплексного почвенно-геоботанического мониторинга в 2001 г. на территории водосборного бассейна оз. Мончезеро было заложено 20 стационарных площадок. В статье представлены данные только для подзолов, формирующихся в автоморфных условиях на площадках I-1, II-1, III-1, III-2, IV-1 и IV-2. Расположение этих стационарных площадок относительно комбината "Североникель" и их общая характеристика представлены в табл. 1.

Все обследованные подзолы локальной зоны находятся в различной степени деградации из-за разрушения растительности и длительного отсутствия свежего опада [14]. Разрезы на площадках I-1, II-1, III-1, III-2 и IV-2 представлены эродированными подзолами с остатками верхнего органогенного горизонта O_{ог} на поверхности. Разрез IV-1 представляет крайнюю степень деградации подзола – аброзем альфегумусовый, в котором эрозией полностью разрушены верхние горизонты O и E, и на поверхности находится эродирующий иллювиальный горизонт BHFe_r.

Данные по содержанию основного металла-загрязнителя Ni в верхнем органогенном горизонте почв (табл. 1) свидетельствуют об экстремально высоком уровне загрязнения обследованных почв тяжелыми металлами. Химический анализ атмосферных осадков демонстрирует, что, несмотря на выбросы закисляющего газа SO₂, кислотность атмосферных осадков в локальной зоне равна или даже ниже, чем в фоновых условиях. Концентрации же Са, Mg и К в атмосферных осадках на площадках мониторинга в локальной зоне комбината "Североникель" значительно выше фоновых значений. В наших исследованиях не было получено надежных данных для Р, однако, по данным других исследований [15–17], концентрации и этого питательного элемента в атмосферных осадках локальной зоны значительно повышены по сравнению с фоновыми территориями, особенно в зимний период. Из-за присутствия основных пород (габбро) почвообразующий материал в окрестностях комбината "Североникель" также характеризуется повышенным содержанием щелочноземельных элементов Са и Mg (табл. 1).

При организации почвенно-геоботанического мониторинга в 2001 г. в центре каждой стационарной площадки были сделаны почвенные разрезы. Отбор образцов произведен из всех основных генетических горизонтов: O, E, BF, BC и C. Для наблюдения за многолетней динамикой смешанные образцы (CO) верхнего слоя 0–3 см верхнего генетического горизонта почв отбирались в конце вегетационного периода 2001, 2002, 2005–2012 гг. На площадках I-1, II-1, III-1, III-2 и IV-2 отбор смешанных образцов проводился на участках с остатками органогенного горизонта O_{ог} на поверхности (CO "O_{ог}") и на участках с эродирующим иллювиальным горизонтом, оказавшимся на поверхности в результате эрозии или морозного вспучивания (CO "BHFe_r").

Питательные элементы (Са, Mg, К и Р) экстрагировали из образцов почв лактатно-ацетатно-аммонийной вытяжкой (A–L вытяжка по методу Эгнера – Рима – Доминго): 0.1 Н по лактату аммония и 0.4 Н по уксусной кислоте. Доступный для растений Р, К, Са и Mg в вытяжке определяли традиционными методами [18]. Концентрации питательных элементов представлены в мг на 100 г абсолютно-сухой почвы.

Для количественной оценки изменений свойств основных горизонтов подзолов около комбината "Североникель" ориентировались на естественное варьирование показателей питательного статуса подзолов в ненарушенных подзолах Кольского полуострова, охарактеризованное на основе компиляции данных В. Н. Переверзева [19].

Обработка данных включала определение основных статистических параметров (минимума, максимума, медианы, а также первого Q₁ и третьего – Q₃ квартилей) распределения показателей питательного статуса подзолов в локальной зоне и в ненарушенных экосистемах Кольского полуострова. Построение кривых

кумулятивного распределения этих показателей было проведено с использованием Microsoft Excel 2003. Для оценки достоверности различий между наборами данных использовали *U*-критерий Манна – Уитни¹. В тексте критическое значение *U*-критерия приведено для уровня значимости равном 0.05, далее по тексту – *U*кр0.05.

Таблица 1

Расположение площадок относительно источника выбросов, характеристика летних и зимних атмосферных осадков (медианы pH, общая концентрация Ca, Mg, K, мг/л), сумма валовых содержаний CaO и MgO (%) в гор. С индивидуальных разрезов, медиана концентраций Ni в смешанных образцах "Oer" (мг/кг), а также фоновые значения аналогичных показателей по литературным данным [2; 15; 16]

Площадка	Расположение относительно комбината		Летние осадки				Зимние осадки				Почва	
	Расстояние, км	Направление	pH	Ca	Mg	K	pH	Ca	Mg	K	Гор. С	Гор. Oer
				мг/л				мг/л			CaO + MgO, %	Ni, мг/кг
I-1	17.2	ССВ	4.8	0.4	0.12	0.21	4.7	0.8	0.24	0.21	5.7	1 270
II-1	7.9	С	4.4	0.6	0.12	0.21	4.7	1.5	0.18	0.22	9.9	6 830
IIA-1	11.5	С	5.2	0.4	0.18	0.29	4.5	1.2	0.36	0.35	11.9	1 873
III-2	7.6	ССЗ	4.8	0.4	0.12	0.28	5.1	1.1	0.24	0.40	5.0	1 781
IV-1	3.2	ССЗ	–	–	–	–	4.8	1.4	0.30	0.15	10.0	614*
IV-2	3.3	ССЗ	–	–	–	–	5.1	1.4	0.43	0.23	8.3	10 274
Фон	250	З	4.8	0.05	0.02	0.05	4.6	<0.05	<0.05	0.03	4.8	4.1

Примечание: * – верхние 3 см гор. ВФ. Прочерк – не определяли.

Результаты и обсуждение

Питательный статус основных горизонтов индивидуальных разрезов подзолов

Для визуализации изменений концентраций доступных для растений форм Ca, Mg, K и P в основных горизонтах индивидуальных разрезов подзолов локальной зоны относительно ненарушенных почв региона в табл. 2 различным шрифтом были выделены величины, которые попадают в тот или иной интервал диапазона их естественного варьирования (см. примечание). Как можно видеть в табл. 2, реакция разных элементов и в различных горизонтах на длительное воздействие выбросов комбината "Североникель" была различной.

Фосфор. В локальной зоне воздействия комбината "Североникель", как и в фоновых условиях, доступный для растений P аккумулируется в верхнем органогенном горизонте Oer. Уровни концентраций доступного P в горизонте Oer во всех разрезах, кроме разреза III-2, находятся в области низких значений естественного варьирования этого показателя. Наиболее высокая концентрация доступного для растений P (5.2 мг/100 г почвы) была обнаружена в горизонте Oer наиболее удаленной и наименее нарушенной площадки I-1. В разрезе III-2, сформированном на рыхлых и бедных флювиогляциальных отложениях, концентрация доступного для растений P в эродирующем горизонте Oer опустилась ниже минимального значения естественного варьирования.

В большинстве минеральных горизонтов эродирующих подзолов локальной зоны концентрация доступного P была ниже предела обнаружения (табл. 2). Однако отсутствие доступного P в минеральных горизонтах наблюдается и в ненарушенных подзолах Кольского полуострова (табл. 3). Интересное распределение фосфора наблюдается в разрезе IV-2, где концентрация данного элемента значительно возрастает в нижней части профиля до величин, характерных для области средних значений естественного варьирования в почвах региона.

Калий. Как и для ненарушенных подзолов в регионе, для эродирующих подзолов локальной зоны максимальные концентрации доступного для растений K приходятся на верхний органогенный горизонт Oer. Относительно аналогичного горизонта ненарушенных подзолов концентрации доступного для растений K в горизонте Oer подзолов локальной зоны снижены: во всех разрезах концентрации K в этом горизонте находились в области низких значений их естественного варьирования.

Калий является подвижным элементом в северотаежных ландшафтах [20]. Распределение концентраций доступного для растений K в горизонте Oer между разрезами зависели от степени загрязнения и разрушения почв: самая высокая концентрация K была обнаружена в разрезе I-1 (наиболее удаленная и наименее

¹ Автоматический расчет *U*-критерия Манна – Уитни [Электронный ресурс]. URL: <http://www.psychol-ok.ru/statistics/mann-whitney>

нарушенная площадка), самая низкая – на площадке IV-2 (самая близко расположенная к источнику и наиболее загрязненная и нарушенная площадка). Но и на этих площадках концентрация доступного К в горизонте O_{er} не опустилась ниже минимального значения, свойственного ненарушенным подзолам.

Совсем другая ситуация с уровнями концентраций доступного для растений К наблюдалась в минеральной части профиля. Так, в подзолистом горизонте E во всех разрезах, где этот горизонт был отобран, концентрации доступного для растений К остаются в области высоких значений естественного варьирования. В иллювиальной части профиля и дальше до дна разреза концентрации доступного К превышают максимальные значения его естественного варьирования.

Таблица 2

Концентрации Ca, Mg, K и P, извлекаемых ацетатно-лактатно-аммонийной вытяжкой, в основных горизонтах техногенно-трансформированных подзолов локальной зоны воздействия комбината "Североникель", мг/100 г почвы

Горизонт	Глубина, см	P	K	Ca	Mg
Пл. I-1. Подзол иллювиально-железистый эродированный					
O _{1er}	0-1	5.2	38.7	70.3	74.6
O _{2er}	1-4	2.9	33.4	88.8	64.9
BF	5-14	0	<u>10.2</u>	3.3	2
BC1	14-20	0	<u>9.9</u>	9.8	4
C	50-60	<u>0</u>	<u>9.2</u>	4.9	3
Пл. II-1. Подзол иллювиально-железистый эродированный					
O _{er}	0-2	4.3	26	34.6	21
E	2-5	0.4	8.8	6.5	15.7
BF1	5-16	0	<u>8.5</u>	6.6	4
BF2	16-26	0	<u>8.4</u>	3.3	2
2BC2	56-66	0	<u>8.5</u>	9.8	4
Пл. III-2. Подзол эродированный					
O _{er}	0-2	<u>0.22</u>	24.3	33.6	30.6
E	2-5	<u>0</u>	4.9	16.1	9.7
BF	5-16	<u>0</u>	<u>8.5</u>	16.3	<u>9.9</u>
2BC1	16-28	0	<u>8.4</u>	25.9	15.7
2BC2	28-41	0	<u>8.4</u>	22.6	13.7
2BC3	41-55	0	<u>8.4</u>	19.4	13.8
2BC4	60-70	<u>0</u>	<u>8.3</u>	16.1	15.7
Пл. IV-1. Абразем альфегумусовый					
BFer	0-3	<u>0</u>	8.4	55.4	19.8
BF	3-15	0	8.4	19.5	7.9
2BF3	15-30	0	8.4	16.2	5.9
3BC3	60-70	<u>0</u>	8.4	16.1	3.9
Пл. IV-2. Подзол эродированный остаточоно оруденелый					
O _{er}	0-4	3.7	19.4	17	319.9
E	4-7	<u>0</u>	5	<u>4.8</u>	12.7
BF	7-11	0	<u>8.5</u>	6.6	6
2BFfn	11-26	0	<u>8.5</u>	6.6	6.3
3BCfn1	26-43	0.31	8.4	11.3	6.9
3BC2	43-60	1.36	8.4	8.0	8.8
3BC3	60-70	1.78	8.4	12.9	7.8

Примечание: обычный шрифт – величина находится в области средних значений (между нижним – Q₁ и третьим – Q₃ квантилями) распределения показателей в естественных почвах; *шрифт с наклоном* – величина в области низких значений естественного варьирования этого параметра (между минимальным значением и нижним – Q₁ квантилем); *шрифт с наклоном и подчеркиванием* – величина опускается ниже минимального значения варьирования этого параметра в естественных почвах; **жирный шрифт** – величина находится в области высоких значений естественного варьирования этого параметра (между третьим квантилем – Q₃ и максимумом); **жирный с подчеркиванием** – величина выше максимального значения естественного природного варьирования этого параметра.

Экстремально высокие концентрации доступного К свойственны даже сохранившейся части иллювиального горизонта в самом нарушенном разрезе IV-1.

Кальций. Как для Р и К, концентрации доступного для растений Са в верхнем органогенном горизонте O_{ог} подзолов локальной зоны снижены: во всех обследованных разрезах концентрации доступного Са в этом горизонте находились в области низких значений его варьирования в ненарушенных почвах региона. В отличие от других питательных элементов, уровень обеспеченности доступным Са минеральных горизонтов подзолов был различным в разных разрезах. Причем распределение концентраций доступного для растений Са в минеральных горизонтах не зависело ни от уровней этих элементов в почвообразующем материале (табл. 1), ни от удаленности источника выбросов, ни от степени деградации экосистемы и почвы.

Так, концентрации Са, извлекаемого ацетатно-лактатно-аммонийной вытяжкой (табл. 2), оставались в области средних и высоких значений только в нижней части разреза III-2 (самое низкое содержание Са в почвообразующем материале) и остатках иллювиального горизонта в разрезе IV-1 (более высокое содержание Са в почвообразующем материале, самая высокая степень деградации почвы). В то же время в верхней части переходного горизонта 2BC1 на глубине 16–28 см в разрезе III-2 и в верхней части остатков иллювиального горизонта (горизонт BFe_r, слой 0–3 см) в разрезе IV-1 концентрации доступного для растений Са даже превысили максимум природного варьирования. В верхних минеральных горизонтах разрезов I-1 (самая удаленная от источника площадка), II-1 и IV-2 (самые близкие к источнику и самые загрязненные площадки) концентрации доступного Са находились в области низких значений естественного варьирования. В горизонте E разреза IV-2 концентрация доступного Са даже опустилась ниже минимального значения естественного варьирования этого показателя.

Магний. Многолетнее воздействие выбросов комбината "Североникель" не вызвало обеднения почв локальной зоны доступным для растений Mg. Наоборот, концентрации этого элемента во всех горизонтах всех разрезов, кроме горизонта O_{ог} в разрезах II-1 и III-2, находились в области высоких и экстремально высоких значений естественного варьирования. Причем экстремально высокие концентрации доступного Mg были обнаружены в самых загрязненных и нарушенных почвах на площадках IV-1 и IV-2.

Питательный статус смешанных образцов (СО) верхних генетических горизонтов

Основные статистические параметры распределения концентраций доступных для растений Р, К, Са и Mg в смешанных образцах подзолов (СО "O_{ог}" и "B_HFe_r") в локальной зоне (данные 2001, 2002, 2005–2012 гг.) вместе с компилированными данными для аналогичных горизонтов ненарушенных подзолов Кольского полуострова представлены в табл. 3. Распределение концентраций в обоих наборах данных в виде кумулятивного распределения представлены также в виде графиков (рис.).

Фосфор. За годы наблюдений содержание доступного для растений Р в остатках верхнего органогенного горизонта O_{ог} (СО "O_{ог}") подзолов в локальной зоне варьировало от 0 (площадка III-2, 2001 г.) до 25 мг/100 г (площадка IV-2, 2011 г.). Как показали графики (рис.), распределение концентраций фосфора в СО "O_{ог}" и горизонте O ненарушенных подзолов очень близко. Хотя по большинству статистических показателей (минимум, медиана, Q_1 и Q_3) концентрации доступного Р в СО "O_{ог}" ниже, чем аналогичные показатели в горизонте O ненарушенных подзолов в регионе (табл. 3). Исключением является одно экстремально высокое значение – 25 мг/100 г почвы, обнаруженное на самой загрязненной площадке IV-1 в 2011 г. Из-за наличия двух высоких значений, обнаруженных на самой близко расположенной к источнику и наиболее загрязненной площадке IV-2 (25 мг/100 г почвы в 2011 г. и 18,7 мг/100 г почвы в 2010 г.), снижение концентраций доступного для растений Р в остатках верхнего эродированного органогенного горизонта (СО "O_{ог}") в локальной зоне согласно U-критерия Манна – Уитни не было значимым: $U_{эпм} = 188 > U_{кр0.05} = 185$.

Вместе с тем в большинстве образцов, за исключением 3-х экстремально низких величин на площадках III-1 и III-2 (сформированы на бедных и рыхлых флювиогляциальных отложениях) и одной экстремально высокой концентрации на площадке IV-2, концентрации доступного для растений Р в верхнем органогенном горизонте O_{ог} локальной зоны остались в области естественного варьирования этого показателя в ненарушенных почвах Кольского полуострова. Приуроченность самых высоких концентраций Р, как и основных металлов загрязнителей – Ni и Cu, в горизонте O_{ог} самой загрязненной и близко расположенной к источнику площадке IV-2 может свидетельствовать о дополнительном поступлении Р с атмосферными осадками на этой площадке.

По данным смешанных образцов "B_HFe_r" (табл. 2), реакция иллювиального горизонта, оказавшегося на поверхности в результате эрозии или морозного вспучивания, на длительное воздействие выбросов комбината "Североникель" не была однозначной. В 53 % смешанных образцов "B_HFe_r", как и во всех образцах иллювиального горизонта из индивидуальных разрезов, концентрации доступного для растений Р были ниже предела обнаружения. Однако значения Q_3 и максимума в наборе данных из локальной зоны (СО "B_HFe_r") были выше значений аналогичных параметров распределения в наборе данных, характеризующем B_HF горизонт ненарушенных почв. Расчеты U-критерия Манна – Уитни показали, что различия в распределении концентраций доступного для растений Р в иллювиальном горизонте подзолов локальной зоны и в аналогичном горизонте ненарушенных подзолов Кольского полуострова не являются значимыми: $U_{эпм} = 264 > U_{кр0.05} = 240$. Распределение концентраций доступного Р в СО "B_HFe_r" между площадками не имело регулярного характера и не зависело ни от удаленности источника выбросов, ни от степени загрязнения, ни от степени разрушения площадки.

Калий. Концентрации доступного для растений К в остатках эродирующего горизонта Oer (СО "Oer") локальной зоны варьировали от 6 (площадка III-2, 2012 г.) до 48.9 мг/100 г почвы (площадка I-1, 2008 г.). При сравнении данных по распределению этого показателя в образцах локальной зоны и в фоновых условиях (рис.), а также значений основных параметров распределения концентраций в этих наборах данных (табл. 3), очевидно, что концентрации доступного К в остатках верхнего горизонта Oer значительно снижены.

Таблица 3

Основные статистические параметры (минимум, медиана и максимум, а также первый – Q_1 и третий – Q_3 квантили) распределения концентраций P, K, Ca и Mg, извлекаемых ацетатно-лактатно-аммонийной вытяжкой, в смешанных образцах (СО) "Oer" и "ВНFer" подзолов локальной зоны (для P и K данные 2001, 2002, 2005–2012 гг., для Ca и Mg – 2001 г.), а также в аналогичных горизонтах ненарушенных подзолов Кольского полуострова (фон) – компилированные данные [19], в мг/100 г почвы

СО/горизонт	n	Минимум	Q_1	Медиана	Q_3	Максимум
Доступный для растений P						
"Oer"	29	0	4.1	6.4	9.3	25.0
Гор. O – фон	13	1.6	6.2	9.8	12.9	24.1
"ВНFer"	30	0	0	0	0.6	1.0
Гор. ВНF – фон	17	0.0	0.1	0.1	0.3	0.9
Доступный для растений K						
"Oer"	29	6	8.4	16.5	28.0	48.9
Гор. O – фон	13	4.1	51.6	60.4	74.6	105
"ВНFer"	30	1.7	2.4	3.1	4.8	14.4
Гор. ВНF – фон	17	0.2	0.7	1.3	2.5	5.8
Доступный для растений Ca						
"Oer"	6	10.0	16.3	16.5	30.0	69.1
Гор. O – фон	13	13.0	119	146	215	301
"ВНFer"	6	3.2	8.1	8.3	12.0	24.9
Гор. ВНF – фон	17	2.3	7.8	11.3	14.4	32.7
Доступный для растений Mg						
"Oer"	6	0	10.1	15.6	50.9	87.6
Гор. O – фон	13	1.9	16.2	40.5	48.4	108
"ВНFer"	6	0	0	2.5	5.7	9.9
Гор. ВНF – фон	17	0.2	0.9	1.0	1.5	4.6

Согласно U -критерия Манна – Уитни концентрация доступного для растений К в остатках эродирующего органогенного горизонта Oer в локальной зоне значимо ниже по сравнению с горизонтом O ненарушенных подзолов: $U_{ЭПМ} = 46 < U_{кр0.05} = 185$. Тем не менее концентрации доступного К в горизонте Oer локальной зоны остаются в области средних и низких значений естественного варьирования, т. е. не опускаются ниже нижнего предела естественного варьирования этого показателя в горизонте O ненарушенных подзолов. Анализ распределения концентраций доступного К в СО "Oer" между площадками показал, что чаще всего самые низкие его концентрации приурочены к самой загрязненной тяжелыми металлами площадке IV-2, самые высокие – к наиболее удаленным площадкам I-1 и III-2.

Как и в индивидуальных разрезах (табл. 2), в смешанных образцах "ВНFer" (табл. 3) уровни концентраций доступного для растений К в иллювиальном горизонте, оказавшемся на поверхности, повышены по сравнению с аналогичным горизонтом ненарушенных подзолов. Только в 27 % смешанных образцов "ВНFer" концентрации доступного для растений К оказались в области средних значений естественного варьирования этого показателя в аналогичном горизонте ненарушенных подзолов в регионе. В большинстве образцов 53 % концентрации К оказались в области высоких значений естественного варьирования (от 2.5 до 5.8 мг/100 г почвы) и в 20 % образцов – превысили максимум естественного варьирования. Расчеты U -критерия Манна – Уитни показали, что повышение концентраций доступного для растений К в горизонте ВНFer локальной зоны является значимым: $U_{ЭПМ} = 97 < U_{кр0.05} = 240$. Распределение концентраций доступного К в СО "ВНFer" между площадками не имело регулярного характера.

Кальций. Содержание доступного для растений Ca в смешанных образцах "Oer" (табл. 3, рис.) варьировало от 10.4 до 69.2 мг/100 г почвы (медиана 16.5). В горизонте O ненарушенных подзолов концентрация доступного Ca варьировала от 13 до 301 мг/100 г почвы (медиана 146). Из шести определенных значений одно значение опустилось ниже нижнего предела природного варьирования (площадка IV-2), на остальных площадках концентрации доступного Ca были в области низких значений естественного варьирования. Согласно U -критерия Манна – Уитни концентрация доступного для растений Ca в остатках эродирующего

органогенного горизонта Оег в локальной зоне достоверно ниже по сравнению с горизонтом О ненарушенных подзолов: $U_{\text{Эпм}} = 6 < U_{\text{кр}0.05} = 28$.

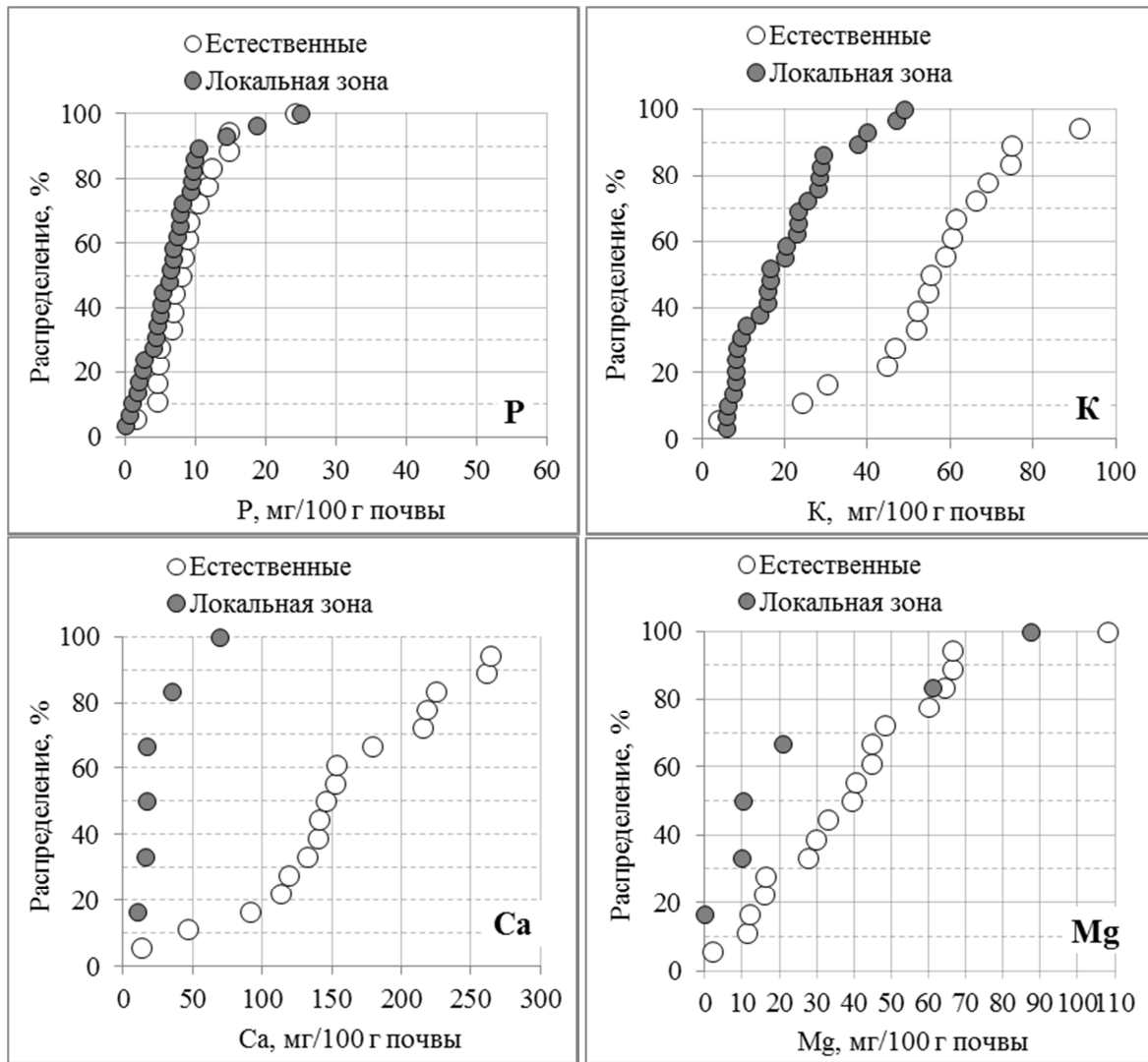


Рис. Кумулятивное распределение концентраций P, K, Ca и Mg (в мг/100 г почвы), извлекаемых ацетатно-лактатно-аммонийной вытяжкой, в горизонте О ненарушенных подзолов Кольского полуострова (компилированные данные) и в остатках верхнего органогенного горизонта подзолов (СО "Оег") в локальной зоне воздействия комбината "Североникель".

Для P и K данные 2001, 2002, 2005–2012 гг., для Ca и Mg – 2001 г.

Несмотря на то, что по большинству статистических параметров (минимум, медиана, Q_1 и Q_3) концентрации доступного Ca в СО "ВНFer" ниже, чем аналогичные показатели в иллювиальном горизонте ВНF ненарушенных подзолов (табл. 3), расчеты U -критерия Манна – Уитни показали, что снижение концентраций доступного для растений Ca в горизонте ВНFer локальной зоны не является значимым: $U_{\text{Эпм}} = 54 > U_{\text{кр}0.05} = 36$.

Магний. Содержание доступного Mg в остатках органогенного горизонта подзолов (СО "Оег") локальной зоны варьировало от 0 до 87.6 мг/100 г почвы, т. е. в близком к естественному диапазону варьирования: от 1.9 до 108 мг/100 г почвы (табл. 3, рис.). Хотя по большинству статистических параметров (минимум, медиана, Q_1 и Q_3) концентрации доступного Mg в СО "Оег" ниже, чем аналогичные показатели в горизонте О ненарушенных подзолов в регионе. Вместе с тем расчеты U -критерия Манна – Уитни показали, что снижение концентраций доступного для растений Mg в горизонте Оег локальной зоны не является значимым: $U_{\text{Эпм}} = 54 > U_{\text{кр}0.05} = 36$. Наиболее высокие концентрации доступного Mg в остатках верхнего органогенного горизонта Оег приурочены к наиболее загрязненным тяжелыми металлами площадкам IV-2 (наиболее высокие концентрации Mg в зимних осадках) и II-1, наиболее низкие – к наиболее удаленным от источника выбросов площадкам III-1 и III-2.

Реакция иллювиального горизонта, оказавшегося на поверхности, на длительное воздействие выбросов комбината "Североникель" для Mg не является однозначной: в 3 из 6 смешанных образцов "ВНFer" содержание доступного для растений Mg было ниже предела обнаружения (т. е. меньше минимального значения естественного варьирования) и в 3 образцах – превысили максимум естественного варьирования. Самая высокая концентрация доступного Mg в СО "ВНFer" обнаружена на самой загрязненной площадке IV-2, характеризующейся наиболее высокой концентрацией Mg в зимних осадках (табл. 1). *U*-критерий Манна – Уитни ($U_{эпм} = 66 > U_{кр0.05} = 36$) свидетельствует о том, что изменение концентрации доступного для растений Mg в горизонте ВНFer локальной зоны относительно фоновых условий не является значимым.

Заключение

Сравнение распределения концентраций доступных для растений элементов питания в основных горизонтах подзолов локальной зоны с их распределением в аналогичных горизонтах ненарушенных почв Кольского полуострова (компилированные данные) показало, что реакция разных горизонтов почв и по разным элементам на длительное воздействие выбросов комбината "Североникель" была различной. Так, несмотря на повышенные поступления этих элементов с атмосферными осадками, содержание доступного для растений К и Са в верхнем органогенном горизонте O_{ог} подзолов локальной зоны воздействия этого предприятия достоверно снижено, особенно К. Однако, за исключением единичных случаев, концентрации доступных для растений форм К и Са в остатках верхнего органогенного горизонта подзолов локальной зоны и после 70-летнего воздействия экстремального загрязнения остаются в пределах естественного варьирования этих показателей в почвах региона. Причем наиболее низкие концентрации этих элементов приурочены к самым близко расположенным к источнику и наиболее загрязненным тяжелыми металлами площадкам.

Недостоверность снижения концентраций доступных для растений Р и Mg в горизонте O_{ог} вместе с приуроченностью самых высоких значений к наиболее загрязненным площадкам свидетельствует о том, что повышенные поступления этих элементов с атмосферными осадками в локальной зоне могут противостоять резкому снижению этих элементов в верхнем эродирующем органогенном горизонте подзолов локальной зоны.

Согласно данным по индивидуальным разрезам, концентрации доступного для растений Р в минеральных горизонтах подзолов локальной зоны с полным набором горизонтов снижено относительно аналогичного горизонта ненарушенных подзолов, доступного Са – снижено в отдельных разрезах, а содержание доступных форм К и Mg, наоборот, повышено. В случае экспозиции иллювиального ВНFer горизонта на поверхности, концентрации доступного К в нем значимо повышены, а снижение концентраций доступных форм Р, Са и Mg, несмотря на наличие экстремально низких концентраций, не является значимым.

Проанализировав современную ситуацию с уровнями концентраций доступных для растений форм Р, К, Са и Mg, можно заключить, что снижение уровня концентраций этих питательных элементов в почвах не может быть основной причиной, ограничивающей восстановление растительности в локальной зоне воздействия комбината "Североникель". Однако в комплексе с другими факторами (например, фумигация повышенными концентрациями SO₂ в воздухе, экстремально высокие уровни концентраций Ni, Cu и Co и др.) недостаток основных элементов питания может быть дополнительным стресс-фактором для растений локальной зоны.

Благодарности

Работа частично выполнена в рамках региональной программы "Охрана и гигиена окружающей среды и обеспечение экологической безопасности в Мурманской области" совместно с ОАО "Кольский геологический информационно-лабораторный центр". Всем сотрудникам, участвовавшим в полевых работах и химическом анализе образцов, авторы выражают глубокую признательность.

Библиографический список

1. AMAP Assessment report 2006: Acidifying pollutants, Arctic haze and acidification in the Arctic. Oslo: Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP), 2006. 111 p.
2. Environmental geochemical atlas of the central Barents region. NGU – GTK – CKE Special Publication / C. Reimann, M. Ayras, V. Chekushin [et al.]. Trondheim : Geological Survey of Norway, 1998. 745 p.
3. Geochemical atlas of eastern Barents region / R. Salminen, V. Chekushin, M. Tenhola [et al.] // Journal of Geochemical Exploration. 2004. V. 83, N 1–3. 530 p.
4. The state of the ecosystems in the central Barents region: Scale, factors and mechanism of disturbance / G. Kashulina, C. Reimann, T. E. Finne [et al.] // The science of the total environment. 1997. V. 206. P. 203–225.
5. Кашулина Г. М. Аэротехногенная трансформация почв Европейского субарктического региона. Апатиты : КНЦ РАН, 2002. Ч. 1–2.

6. Kashulina G., de Caritat P., Reimann C. Snow and rain chemistry around the "Severonikel" industrial complex, NW Russia: Current status and retrospective analysis // *Atmospheric Environment*. 2014. V. 89. P. 672–682.
7. Effects of air pollutants on terrestrial ecosystems in the border area between Norway and Russia // DN-utredning 1995-8 Directorate for Nature Management. Lobergli E., Venn K. (Eds.). Trondheim, 1995. 140 p.
8. Tikkanen E., Niemela I. Kola Peninsula pollutants and forest ecosystems in Lapland. Finland's Ministry of Agriculture and Forestry, The Finnish Forest Research Institute. Gummerus Kirjapaino Oy Jyvaskyla, 1995. 82 p.
9. Лукина Н. В., Никонов В. В. Биогеохимические циклы в лесах Севера в условиях аэротехногенного загрязнения. В 2 ч. Апатиты : КНЦ РАН, 1996. Ч. 1–2.
10. Galloway J. N. Acid deposition: Perspectives in time and space // *Water, Air and Soil Pollution*. 1995. V. 85. P. 15–24.
11. Кислые осадки и лесные почвы / под ред. В. В. Никонова, Г. Н. Копчик. Апатиты : КНЦ РАН, 1999. 322 с.
12. Kashulina G., Reimann C., Banks D. Sulphur in the Arctic environment (3). *Environmental impact // Environmental Pollution*. 2003. V. 124/1. P. 151–171.
13. Кашулина Г. М., Кубрак А. Н., Коробейникова Н. М. Кислотность почв в окрестностях медно-никелевого комбината "Североникель", Кольский полуостров // *Почвоведение*. 2015. № 4. С. 486–500.
14. Кашулина Г. М., Переверзев В. Н., Литвинова Т. И. Трансформация органического вещества почв в условиях экстремального загрязнения выбросами комбината "Североникель" // *Почвоведение*. 2010. № 10. С. 1265–1275.
15. Rainwater composition in eight Arctic catchments of Northern Europe (Finland, Norway and Russia) / C. Reimann, P. de Caritat, J. H. Halleraker [et al.] // *Atmospheric Environment*. 1997. № 31/2. P. 159–170.
16. Snow composition in eight catchments in the central Barents Euro-Arctic Region / P. de Caritat, M. Ayras, H. Niskavaara [et al.] // *Atmospheric Environment*. 1998. V. 32, N 14/15. P. 2609–2626.
17. Vernigora N. The results of monthly monitoring of heavy metals and other elements in the atmospheric precipitation in thirty observation stages in territory of Barents Ecogeochemistry project. Geological Survey of Finland, 2002. Report No S/41/000/5.
18. Агрохимические методы исследования почв / Соколов А. В. (ред.). М. : Наука, 1975. 656 с.
19. Переверзев В. Н. Лесные почвы Кольского полуострова. М. : Наука, 2004. 232 с.
20. Ушакова Г. И. Биогеохимическая миграция элементов и почвообразование в лесах Кольского полуострова. Апатиты : КНЦ РАН, 1997. 150 с.

References

1. AMAP Assessment report 2006: Acidifying pollutants, Arctic haze and acidification in the Arctic. Oslo: Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP), 2006. 111 p.
2. Environmental geochemical atlas of the central Barents region. NGU – GTK – CKE Special Publication / C. Reimann, M. Ayras, V. Chekushin [et al.]. Trondheim : Geological Survey of Norway, 1998. 745 p.
3. Geochemical atlas of eastern Barents region / R. Salminen, V. Chekushin, M. Tenhola [et al.] // *Journal of Geochemical Exploration*. 2004. V. 83, N 1–3. 530 p.
4. The state of the ecosystems in the central Barents region: Scale, factors and mechanism of disturbance / G. Kashulina, C. Reimann, T. E. Finne [et al.] // *The science of the total environment*. 1997. V. 206. P. 203–225.
5. Kashulina G. M. Aerotehnogennaya transformatsiya pochv Evropeyskogo subarkticheskogo regiona [Aerotechnogenic transformation of the European subarctic region soils]. Apatity : KNTs RAN, 2002. Ch. 1–2.
6. Kashulina G., de Caritat P., Reimann C. Snow and rain chemistry around the "Severonikel" industrial complex, NW Russia: Current status and retrospective analysis // *Atmospheric Environment*. 2014. V. 89. P. 672–682.
7. Effects of air pollutants on terrestrial ecosystems in the border area between Norway and Russia // DN-utredning 1995-8 Directorate for Nature Management. Lobergli E., Venn K. (Eds.). Trondheim, 1995. 140 p.
8. Tikkanen E., Niemela I. Kola Peninsula pollutants and forest ecosystems in Lapland. Finland's Ministry of Agriculture and Forestry, The Finnish Forest Research Institute. Gummerus Kirjapaino Oy Jyvaskyla, 1995. 82 p.
9. Lukina N. V., Nikonov V. V. Biogeoхимические tsikly v lesah Severa v usloviyah aerotehnogennogo zagryazneniya [Biogeochemical cycles in the North forests in terms of environmental contamination]. V 2 ch. Apatity : KNTs RAN, 1996. Ch. 1–2.
10. Galloway J. N. Acid deposition: Perspectives in time and space // *Water, Air and Soil Pollution*. 1995. V. 85. P. 15–24.
11. Kislые osadki i lesnye pochvy [Acid rains and forest soils] / pod red. V. V. Nikonova, G. N. Koptsik. Apatity : KNTs RAN, 1999. 322 p.

12. Kashulina G., Reimann C., Banks D. Sulphur in the Arctic environment (3). Environmental impact // Environmental Pollution. 2003. V. 124/1. P. 151–171.
13. Kashulina G. M., Kubrak A. N., Korobeinikova N. M. Kislotsnost pochv v okrestnostyakh medno-nikelevogo kombinata "Severonikel", Kolskiy poluostrov [The acidity of the soil in the vicinity of the copper-nickel plant "Severonikel", the Kola Peninsula] // Pochvovedenie. 2015. N 4. P. 486–500.
14. Kashulina G. M., Pereverzev V. N., Litvinova T. I. Transformatsiya organicheskogo veschestva pochv v usloviyakh ekstremalnogo zagryazneniya vybrosami kombinata "Severonikel" [Transformation of soil organic substance of soil under conditions of extreme pollution from the plant "Severonikel"] // Pochvovedenie. 2010. N 10. P. 1265–1275.
15. Rainwater composition in eight Arctic catchments of Northern Europe (Finland, Norway and Russia) / C. Reimann, P. de Caritat, J. H. Halleraker [et al.] // Atmospheric Environment. 1997. № 31/2. P. 159–170.
16. Snow composition in eight catchments in the central Barents Euro-Arctic Region / P. de Caritat, M. Ayras, H. Niskavaara [et al.] // Atmospheric Environment. 1998. V. 32, N 14/15. P. 2609–2626.
17. Vernigora N. The results of monthly monitoring of heavy metals and other elements in the atmospheric precipitation in thirty observation stages in territory of Barents Ecogeochemistry project. Geological Survey of Finland, 2002. Report No S/41/000/5.
18. Agrohimicheskie metody issledovaniya pochv [Agrochemical methods of soil researches] / Sokolov A. V. (red.). M. : Nauka, 1975. 656 p.
19. Pereverzev V. N. Lesnye pochvy Kolskogo poluostrova [Forest soils of the Kola Peninsula]. M. : Nauka, 2004. 232 p.
20. Ushakova G. I. Biogeoхимическая миграция элементов и почвообразование в лесах Кольского полуострова [Biogeochemical migration of elements and soil formation in the forests of the Kola Peninsula]. Apatity : KNTs RAN, 1997. 150 p.

Сведения об авторах

Кашулина Галина Михайловна – Полярно-альпийский ботанический сад-институт им. Н. А. Аврорина КНЦ РАН, д-р биол. наук; e-mail: galina.kashulina@gmail.com

Kashulina G. M. – Polar-Alpine Botanical Garden-Institute KSC RAS, Head of Laboratory, Dr of Biol. Sci.; e-mail: galina.kashulina@gmail.com

Кубрак Ангелина Николаевна – Полярно-альпийский ботанический сад-институт им. Н. А. Аврорина КНЦ РАН, аспирант; e-mail: angelinakubrak@mail.ru

Kurak A. N. – Polar-Alpine Botanical Garden-Institute KSC RAS, Ph.D. Student; e-mail: angelinakubrak@mail.ru

Баскова Людмила Алексеевна – Полярно-альпийский ботанический сад-институт им. Н. А. Аврорина КНЦ РАН, мл. науч. сотрудник

Baskova L. A. – Polar-Alpine Botanical Garden-Institute KSC RAS, Junior Researcher

Коробейникова Наталья Михайловна – Полярно-альпийский ботанический сад-институт им. Н. А. Аврорина КНЦ РАН, мл. науч. сотрудник

Korobeinikova N. M. – Polar-Alpine Botanical Garden-Institute KSC RAS, Junior Researcher