научный электронный журнал
ПРИНЦИПЫ ЭКОЛОГИИ

ПЕТРОЗАВОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

https://ecopri.ru **https://petrsu.ru**

Издатель
ФГБОУ ВО «Петрозаводский государственный университет»
Российская Федерация, г. Петрозаводск, пр. Ленина, 33

Научный электронный журнал

ПРИНЦИПЫ ЭКОЛОГИИ

https://ecopri.ru

№ 2 (23). Июнь, 2017

Главный редактор
А. В. Коросов

Редакционный совет

В. Н. Большаков
А. В. Воронин
Э. В. Ивантер
Н. Н. Немова
Г. С. Розенберг
А. Ф. Титов
Г. С. Антипина
В. В. Вапиров
А. М. Макаров

Редакционная коллегия

Т. О. Волкова
Е. П. Иешко
В. А. Илюха
Н. М. Калинкина
J. P. Kurhinen
А. Ю. Мейгал
J. B. Jakovlev
B. Krasnov
A. Gugołek
В. К. Шитиков
В. Н. Якимов

Службы поддержки

А. Г. Марахтанов
Е. В. Голубев
С. Л. Смирнова
Н. Д. Чернышева
М. Л. Киреева

ISSN 2304-6465

Адрес редакции
185910, Республика Карелия, г. Петрозаводск, ул. Ленина, 33.
E-mail: ecopri@petrsu.ru
https://ecopri.ru

12+

© ФГБОУ ВО «Петрозаводский государственный университет»

научный электронный журнал ПРИНЦИПЫ ЭКОЛОГИИ

ПЕТРОЗАВОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

https://ecopri.ru **https://petrsu.ru**

УДК 550.47+57.044: 57.014 (470.22)

ВЛИЯНИЕ ЗАГРЯЗНЕНИЯ СЕРОЙ НА РАДИАЛЬНЫЙ ПРИРОСТ PINUS SYLVESTRIS L. В РЕСПУБЛИКЕ КАРЕЛИЯ

РЫБАКОВ Дмитрий Сергеевич

к. г.-м. н., Институт геологии Карельского научного центра РАН (ул. Пушкинская, 11, Петрозаводск, Республика Карелия, Россия, 185910), rybakovd@krc.karelia.ru

Ключевые слова: сера, тяжелые металлы, химическое загрязнение, годичные кольца, Pinus sylvestris L.

Получена: 09 декабря 2016 года

Подписана к печати: 29 июня 2017 года

Аннотация. Изучено влияние серы, являющейся исторически важным поллютантом в регионе Карелия, на радиальный прирост (ширину годичных колец) деревьев сосны обыкновенной (Pinus sylvestris L.). Тесные отрицательные корреляционные связи между S и усредненными по пятилетиям значениями ширины годичных колец характерны для периода 1977–2001 гг. (в отличие от 1952–1976 гг.). Некоторые индивидуальные образцы из северных местообитаний имеют отклонения от этой тенденции, в том числе связанные, по всей видимости, со сравнительно бóльшим влиянием на рост растений тяжелых металлов. Это касается и таких сильных ингибиторов, как Ni и Cu. Самые большие изменения прироста растений, очевидно обусловленные совместным влиянием S и F при повышенном содержании тяжелых металлов, зафиксированы в зоне воздействия выбросов Надвоицкого алюминиевого завода.

© Петрозаводский государственный университет

Введение

Сера относится к группе элементов, для которых свойственна газообразная форма не только в земных глубинах, но и в биосфере. Водная миграция для нее также характерна (Перельман, 1989). В области охраны окружающей среды соединения серы являются важнейшими загрязнителями. При этом диоксид серы (SO_2) очень часто контролируется как ведущий по массе компонент в составе выбрасываемых стационарными источниками загрязняющих веществ, сведения о которых собираются и обнародуются федеральными и территориальными органами государственной статистики.

Основной источник поступления в окружающую среду сернистых соединений – сжигание всех видов топлива (главным образом угля и нефтепродуктов). Другие источники – выплавка цветных металлов (Cu, Zn, Pb, Ni) и чугуна, производство бумаги, производство цемента (Вредные..., 1989). В Республике Карелия основной вклад в эмиссию SO_2 вносит промышленность, что, казалось бы, резко отличает регион от глобального и общеевропейского распределения (табл. 1). Однако в Республике Карелия крупнейшие предприятия имели или имеют на балансе собственные энергетические мощности. Кроме того, некоторые небольшие энергетические объекты, позднее поставленные на государственный учет как объекты электроэнергетики (например: Государственный доклад..., 2002), первоначально могли относиться к жилищно-коммунальному сектору.

Таблица 1. Антропогенные выбросы диоксида серы и их секторальное распределение в 2000 г.
Table 1. Anthropogenic emissions of sulphur dioxide and their sector distributions in the year 2000

Сектор экономики	Всего в мире 1)		В Европе 1)		В Республике Карелия 2)	
	млн т SO_2	%	млн т SO_2	%	тыс. т SO_2	%
Электростанции	50	53	12	64	0.636	0.79
Промышленность	32	33	4	22	67.838	83.9
Жилой	7	8	2	9	7.994	9.88
Автотранспорт	2	2	0.5	2	0.735	0.91
Внедорожный транспорт	2	2	0.4	2	–	–
Другие	2	2	0.2	1	3.698	4.57
Всего	96	100	18	100	80.901	100.0

Примечание. 1) Vestreng, 2008. 2) Государственный доклад…, 2001, 2002.
Note. 1) Vestreng, 2008. 2) State Report…, 2001, 2002.

Республика Карелия подвергалась значительному воздействию осаждений серы из трансграничных атмосферных потоков со стороны 20 европейских регионов, а также со стороны регионов Российской Федерации (Государственный доклад…, 1998). В последние годы вредное влияние европейских государств, в том числе соседней Финляндии, снижалось в результате значительного сокращения выбросов (рис. 1, 2). Также снижались выбросы основных загрязнителей в Мурманской области – медно-никелевых комбинатов «Североникель» (работает с 1935 г.) и «Печенганикель» (работает с 1940 г.). Например, выбросы комбината «Североникель», ближайшего к северной территориальной границе Республики Карелия, снижены с 280 тыс. т SO_2 в 70–80-е гг. прошлого века до 45 тыс. т в 2000 г. и 31.3 тыс. т в 2011 г. (Kashulina et al., 2014; Оценка доклада…, 2013). Металлургический комбинат «Печенганикель» ответственен за выбросы 257.5 тыс. т SO_2 в 1990 г., 150.0 тыс. т в 2000 г. и 100.7 тыс. т в 2011 г. (Оценка доклада…, 2013; Червякова, 2014).

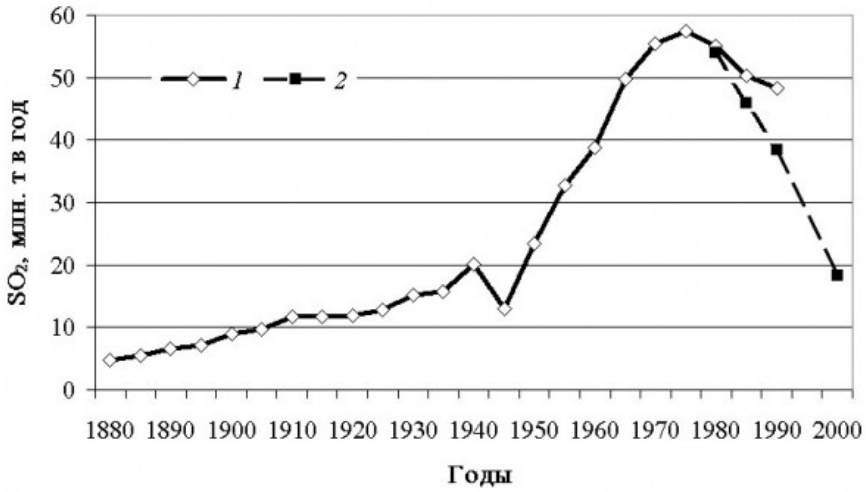

Рис. 1. Оценка исторических выбросов диоксида серы в Европе: *1* – по: Mylona, 1996 (исключены данные по СССР / России и Оттоманской империи / Турции), *2* – по: Vestreng et al., 2007
Fig. 1. Estimated historical anthropogenic emissions of sulphur dioxide in Europe: by

Mylona, 1996 (emissions from USSR/Russia and Ottoman Empery / Turkey are excluded), *2* – by Vestreng et al., 2007

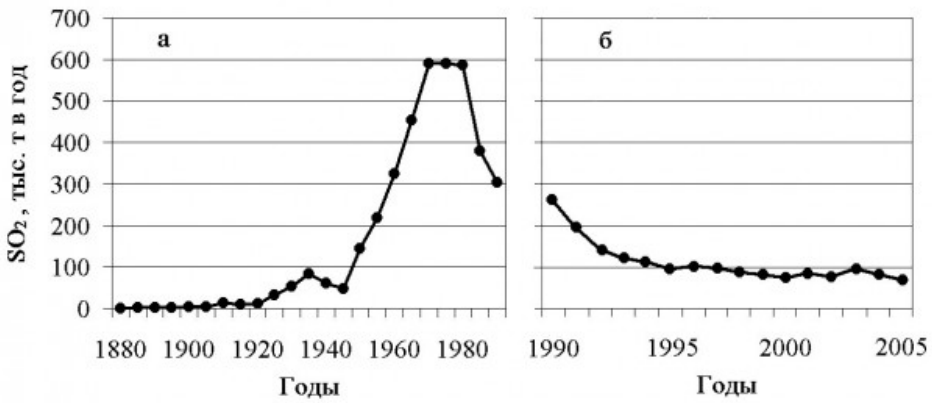

Рис. 2. Эмиссия диоксида серы в Финляндии за периоды: а – 1880–1990 гг. (по: Mylona, 1996), б – 1990–2005 гг. (по: Lyytimäki, 2014, Институт окружающей среды Финляндии)

Fig. 2. Emissions of sulphur dioxide in Finland for periods: a – 1880–1990 (by Mylona, 1996), б – 1990–2005 (by Lyytimäki, 2014, Finnish Environmental Institute)

Наиболее мощным источником выбросов сернистых соединений на территории Республики Карелия является Костомукшский ГОК ОАО «Карельский окатыш». В 2000 г. он выбросил в атмосферу 30.258 тыс. т, или 37.4 % от общего количества выбросов SO_2 в регионе. По другим промышленным центрам количество выбросов распределилось следующим образом (тыс. т SO_2 в 2000 г.): г. Кондопога – 19.277, г. Сегежа – 8.444, г. Петрозаводск – 5.775, г. Питкяранта – 2.520, пгт Надвоицы – 1.444.

Таким образом, изучаемый регион подвержен загрязнению как от собственных источников выбросов, так и осаждений из трансграничных переносов. В результате региональный фон S, оцененный по заимствованному (Федорец и др., 2008) медианному содержанию в почвенной фракции менее 2.0 мм лесных почв Республики Карелия, составил 560 мг/кг, еще большее количество S содержат лесные подстилки (медиана 2345 мг/кг). Наиболее высокая концентрация в лесных подстилках приурочена к населенным пунктам (Федорец и др., 2008). Содержание S в поверхностном слое почв г. Петрозаводска колеблется в широких пределах (41.1–5059.3 мг/кг). Медианное содержание (637.1 мг/кг) немного превышает региональный фон (в 1.1 раза). Нижний квартиль составил 492.9 мг/кг, верхний – 928.0 мг/кг (Новиков, 2014). Согласно существующему нормативу (Предельно допустимые…, 2006), предельно допустимое количество S в почве с учетом фона/кларка равно 160 мг/кг.

Значительное снижение эмиссии SO_2 в Европе и на Кольском полуострове с учетом преобладания юго-западного и западного, а на северо-западе Ладожского озера – северо-западного и южного направлений ветра (Медико-географический справочник…, 1990) позволяет лучше оценить масштаб и динамику техногенного загрязнения от промышленных объектов, расположенных в самом регионе. Для этого в качестве исследуемых фиксаторов загрязняющих химических элементов рекомендуется использовать годичные кольца *Pinus sylvestris* L., что было сделано ранее на примере тяжелых металлов (Рыбаков, 2016 и др.).

Эта статья также является подходом к решению важных задач, объединенных целью выявления основных последствий выпадений серы (ее соединений) и других поллютантов на живое вещество. К не рассматриваемым в регионе другими авторами задачам относится, в частности, оценка влияния серы на состояние и динамику параметров сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.) – ширины годичных колец, ее взаимодействия с другими элементами в годичных кольцах деревьев.

Материалы

В качестве материала для исследования использовались образцы кернов *Pinus*

sylvestris L., отобранные в разных районах Республики Карелия (табл. 2). Образцы отбирались с помощью бурава Пресслера на высоте 30 см от корневой шейки деревьев.

Таблица 2. Места и даты отбора образцов древесных керновPinus *sylvestris* L.
Table 2. Locations and dates of the selection ofPinus *sylvestris* L. tree core samples

№ образцов	Место и дата отбора кернов	Возраст деревьев, лет	Период определения S, гг.	Количество проб (по пятилетиям)
303–01	3 км к юго-западу от г. Кондопоги, гряда вдоль берега Кондопожской губы Онежского озера, 12.09.2001	50	1972–1996	5
305–01	15 км к северу от г. Медвежьегорска, 50 м от дороги федерального значения М–18, 12.09.2001	50	1962–2001	8
306–01	г. Сегежа, участок сосновых насаждений вблизи Сегежской ЦРБ, 13.09.2001	55	1952–2001	10
308–01	Лесной участок, пораженный выбросами Надвоицкого алюминиевого завода, 13.09.2001	50	1952–2001	10
311–01	40 км к юго-востоку от г. Костомукши и Костомукшского ГОКа, 65–75 м от авто- и железной дорог Ледмозеро – Костомукша, 13.09.2001	150	1977–2001	5
312–01	2.5 км к северо-востоку от ЦФО Костомукшского ГОКа, между отстойником и отвалами горнорудного производства, 14.09.2001	100	1952–2001	10
315–01	71 км к востоку-северо-востоку от Костомукшского ГОКа, 10 м от грунтовой дороги, 14.09.2001	80	1952–2001	10

317–01	1.4 км к северу-северо-востоку от д. Софпорог, 50 м от дороги Пяозерский – Софпорог – Лоухи, 14.09.2001	100	1952–2001	10
328–01	1.8 км к северу от границы г. Питкяранты, 50 м от края недействующего карьера (гранито-гнейсы), 5.10.2001	120	1952–2001	10
330–01	2 км к северу от д. Карку, 5.10.2001	60	1952–2001	10

Методы

Дендрогеохимический метод позволяет в короткий срок зафиксировать историю загрязнения изучаемой территории за длительный период времени.

Влияние сернистых осаждений оценивалось путем установления статистической связи между содержанием S в объединенных по пятилетним сегментам годичных кольцах *Pinus sylvestris* L. и радиальным приростом деревьев. Это содержание определено спектрофотометрическим методом, а содержание сопутствующих тяжелых металлов (Cu, Ni, Pb, Cd, Fe, Mn) – методом атомной абсорбции в аналитической лаборатории Института леса Карельского научного центра РАН (http://forestry.krc.karelia.ru/structure.php?id=P45&plang=r). Все данные приводятся на воздушно-сухую навеску. В качестве индикаторного параметра выбраны усредненные по тем же пятилетиям значения ширины годичных колец (D_5). Возраст деревьев устанавливался приближенно в полевых условиях подсчетом годичных колец в керне, начиная от последнего кольца и до сердцевины. Вместе с тем содержание S и параметры древесины определялись только в периоды, ограниченные последними 50 годами жизни деревьев (см. табл. 2). Основному же исследованию подвергались части кернов, соответствующие 1977–2001 гг., то есть последним пяти пятилетиям жизни деревьев. Это максимально позволило избежать проблемы возможного влияния перераспределения химических элементов на границе ядровой и заболонной древесины (Хантемиров, 1996). Кроме того, при анализе образцов, отобранных в северной части Республики Карелия, в районе воздействия Костомукшского ГОКа, учитывался срок введения комбината в эксплуатацию (1982 г.).

В годичных кольцах деревьев S, наряду с As, K, Na, Mg, P, N, Cl и B, проявляет высокую мобильность в ксилеме (Cutter, Guyette, 1993). Тем не менее сделана попытка использования S, вслед за элементами, относимыми данными авторами к слабо и умеренно мобильным (Рыбаков, 2016), в исследовании загрязнения по годичным кольцам *Pinus sylvestris* L. Объединение по пятилетиям позволяет сгладить эффект перераспределения элементов между активными годичными кольцами, связанного с подвижностью в ксилеме поступающих загрязнителей (Хантемиров, 1996).

Для расчетов статистических параметров и графических построений применялся пакет «Анализ данных» программы Microsoft Excel. При этом с помощью коэффициентов асимметрии и эксцесса осуществлялась проверка гипотез о нормальном распределении содержания химических элементов и усредненных значений ширины годичных колец. Между получаемыми значениями рассчитывались парные коэффициенты корреляции, статистическая значимость которых устанавливалась на уровне надежности (*P*) 95 % при соответствующем числе степеней свободы *(df).*

Результаты

Медианное содержание S в годичных кольцах *Pinus sylvestris* L. на территории Республики Карелия для выборки, объединяющей данные по всем образцам из табл. 2 (*n*

= 88), составило 532 мг/кг, примерно половина значений лежит в диапазоне 386–741 мг/кг (межквартильный размах 355 мг/кг). Данные заметно смещены в сторону бóльших значений. Среднее геометрическое значение составило 504 мг/кг.

Для периода 1952–1976 гг. (n = 39) медианное содержание S составило 507 мг/кг, около половины значений лежит в диапазоне 409–562 мг/кг (межквартильный размах 353 мг/кг). Данные сильно смещены в сторону бóльших значений. Среднее геометрическое – 536 мг/кг. В свою очередь, для периода 1977–2001 гг. (n = 49) медианное содержание близко – 547 мг/кг, около половины значений лежит в диапазоне 347–755 мг/кг (межквартильный размах 408 мг/кг). Данные очень слабо смещены в сторону бóльших значений. Среднее геометрическое – 481 мг/кг. Сравнение по F-критерию выборочных дисперсий прологарифмированных значений содержания S для этих двух периодов показало отсутствие значимых различий на уровне $p > 0.1$. Также по t-критерию значимо не отличаются средние значения логарифмов содержания ($p > 0.1$).

На рис. 3 представлены статистические модели для периодов 1952–1976 и 1977–2001 гг., различающиеся по степени адекватности, описывающие связь между содержанием S в годичных кольцах и радиальным приростом изученных деревьев *Pinus sylvestris* L. Из двух моделей близкой к удовлетворительной можно признать (R^2 = 0.74) только логарифмическую модель для периода 1977–2001 гг. (см. рис. 3б). При этом в соответствии со шкалой Чеддока имеем высокую степень тесноты связи, определяемую линейной корреляцией между распределенным логнормально содержанием S и значением D_5 (r = –0.86). Данное обстоятельство означает, что бóльшая концентрация S в древесине деревьев так или иначе связана с их более узкими годичными кольцами.

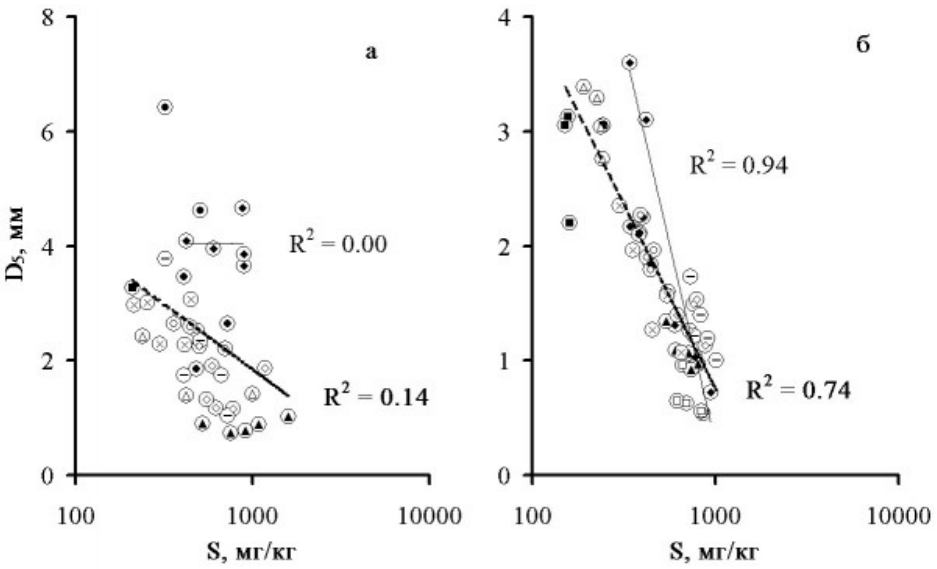

Рис. 3. Содержание S и усредненные по пятилетиям значения ширины годичных колец: а – 1952–1976 гг., б – 1977–2001 гг. Мелкими маркерами (внутри больших) показаны данные по индивидуальным образцам; пунктирные линии – логарифмические модели для всех анализов по соответствующим периодам (см. табл. 2); тонкие сплошные линии – логарифмические модели для обр. 308–01 (вблизи Надвоицкого алюминиевого завода)

Fig. 3. Content of S and the width of annual rings averaged over five-year periods : a – 1952–1976, б – 1977–2001. The small markers (inside large ones) show the data on individual core samples; dashed lines – logarithmic models for all analysis on the respective periods (see Table 2); thin solid lines – logarithmic models for the sample 308–01 (near Nadvoitsky aluminum plant)

На локальном участке леса, пораженного выбросами алюминиевого производства, эта связь выражена наиболее остро (обр. 308–01). Вместе с тем анализ данного образца показывает наибольшее накопление тяжелых металлов в годичных кольцах в более поздний период работы алюминиевого завода (введен в эксплуатацию в 1954 г.) (среднее

содержание 1952–1976/1977–2001 гг., мг/кг): Pb (0.13/1.33), Cu (3.28/10.2), Cr (0.41/1.18), Fe (11.2/27.0), Ni (1.66/3.18), Cd (0.62/1.12), Zn (7.38/11.7). При меньших концентрациях повышение содержания тяжелых металлов сопутствует радиальному приросту дерева, при более высоких (загрязняющих) количествах имеется значимая обратная корреляционная связь (табл. 3). В последнем случае такие важные ингибиторы роста, как Ni и Cu, положительно коррелируют с S, хотя при этом S лучше взаимодействует с Cr и Fe. Следует также учесть, что алюминиевое производство – крупнейший поставщик в окружающую среду F в районе пгт Надвоицы (Рыбаков, 2008), а совместное действие F и S приводит к существенным повреждениям растений (Кабата-Пендиас, Пендиас, 1989).

Таблица 3. Парные коэффициенты корреляции между содержанием химических элементов и усредненными значениями ширины годичных колец сосны из района воздействия выбросов Надвоицкого алюминиевого завода (обр. 308–01)

Table 3. Pair coefficients of correlation between the contents of chemical elements and the width of annual rings of the pine from the area exposed to the emissions from Nadvoitsky aluminum plant averaged over five-year periods (sample 308–01)

	S	Mn	Cr	Pb	Cd	Ni	Fe	Cu	Zn	D_5
Период 1952–1976 гг. (n = 5)										
S	1	–0.75	0.13	0.60	–0.52	–0.25	–0.57	–0.34	**–0.91**	–0.01
D_5	–0.01	0.51	**0.99**	0.06	0.77	**0.94**	0.81	0.86	0.38	1
Период 1977–2001 гг. (n = 5)										
S	1	–0.56	**0.93**	0.61	0.44	**0.88**	**0.92**	0.75	–0.35	**–0.94**
D_5	**–0.94**	0.78	–0.75	–0.65	–0.70	**–0.93**	–0.80	**–0.91**	0.25	1

Примечание. Полужирным выделены статистически значимые коэффициенты корреляции. Критическое значение при P = 95 % и df = 3: $r_{крит.}$ = 0.878.

Note. Statistically significant correlation coefficients are marked in bold. Critical value $r_{crit.}$ = 0.878 with P = 95 % and df = 3.

Наибольшие концентрации S установлены в 100-летней сосне в непосредственной близости (2.5 км к северо-востоку) от Центральной фабрики окомкования (ЦФО) Костомукшского ГОКа: максимальное содержание – 1593 мг/кг, медианное значение (для периода 1952–2001 гг.) – 748 мг/кг, среднее геометрическое – 784 мг/кг (n = 10). Максимальное содержание зафиксировано в самом первом пятилетии (1952–1956 гг.) (рис. 4а), что может свидетельствовать о загрязнении данного участка задолго до строительства г. Костомукши и Костомукшского ГОКа. Дальнейшее снижение концентрации, как видно из сопоставления рис. 4а с рис. 1 и 2, не соответствует динамике эмиссии SO_2 в Европе в целом и Финляндии в частности в период 1952–1975 (1980) гг.

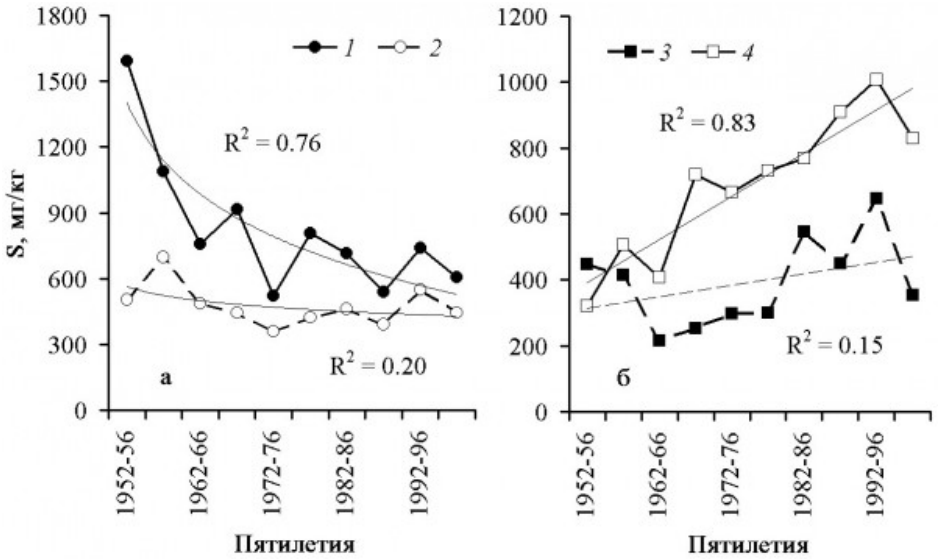

Рис. 4. Распределение S по пятилетним сегментам годичных колец *Pinus sylvestris* L.: а – северные местообитания (обр.: *1* – 312–01, *2* – 315–01, см. табл. 2), б – южные местообитания (обр.: *3* – 328–01, *4* – 330–01)

Fig. 4. Distribution of S over five-year annual rings segments of *Pinus sylvestris* L.: a – northern habitats (samples: *1* – 312–01, *2* – 315–01, see Table 2), б – southern habitats (samples: *3* – 328–01, *4* – 330–01)

В обр. 315–01 из 80-летней сосны, отобранном на 71 км дальше от государственной границы с Финляндией, чем обр. 312–01 из 100-летнего дерева, содержание S ниже, однако динамика изменений близка (для периода 1957–2001 гг. r = 0.792 при $r_{крит.}$ = 0.666, P = 95 %, *df* = 7).

Сравнение двух разновозрастных деревьев из южных местообитаний (см. рис. 4б) показывает, что, в отличие от предыдущей пары образцов, больше S накапливалось в молодом дереве (обр. 328–01, 60 лет), чем в старом (обр. 330–01, 120 лет). При этом за исследованный период содержание S в годичных кольцах молодого дерева отчетливо росло с некоторыми периодическими снижениями, особенно в последнем пятилетии. Вместе с тем также, как и в первом случае (см. рис. 4а), отмечена корреляция между этими образцами для периода 1957–2001 гг. (r = 0.673 при $r_{крит.}$ = 0.666, P = 95 %, *df* = 7).

Динамика изменения содержания S в годичных кольцах сосен из южных местообитаний больше соответствует динамике эмиссии SO_2 в странах Западной и Центральной Европы (см. рис. 1 и 2). Однако отчетливое снижение проявилось только в последнем пятилетии (см. рис. 4б).

Высокое медианное содержание S (742 мг/кг) зафиксировано в 100-летней сосне и у пос. Софпорог (между оз. Пяозеро и Топозеро, 131 км к северу-северо-востоку от Костомукшского ГОКа и около 240 км к югу-юго-западу от комбината «Североникель»). Среднее геометрическое несколько ниже, чем в обр. 312–01, – 731 мг/кг. Согласно исследованиям Федорец и др. (2008), в этой же зоне обнаружено пятно загрязнения S, а также Pb и Cu лесных подстилок.

На рис. 5 для образцов из северных и южных местообитаний, в том числе подвергавшихся наибольшему загрязнению сернистыми соединениями, показаны изменения содержания S и значений биометрического показателя D_5 за последний 25-летний период жизни деревьев. Из рисунка видно, что эти изменения в целом противоположно направлены друг другу не только в связи с видимыми возрастными и географическими причинами (северные образцы), но и в отдельных образцах, вне зависимости от возраста деревьев. Наиболее отчетливо это проявляется для обр. 312–01, 315–01, 330–01, заметно – для обр. 311–01, 328–01 и последних двух пятилетий в обр. 317–01.

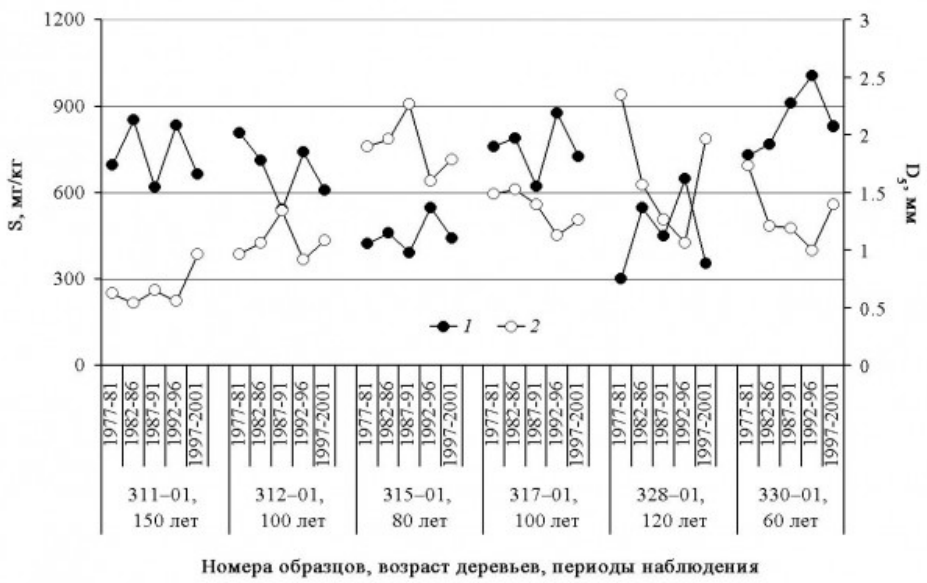

Рис. 5. Изменение содержания S в пятилетних сегментах годичных колец и радиального прироста деревьев *Pinus sylvestris* L. из северных (обр. 311–01, 312–01, 315–01, 317–01) и южных (обр. 328–01, 330–01) местообитаний за период 1977–2001 гг.: *1* – содержание S, *2* – усредненные значения ширины годичных колец (D_5)

Fig. 5. Change in S concentration in the five-year segments of annual rings and radial growth of *Pinus sylvestris* L. trees from northern (samples 311–01, 312–01, 315–01, 317–01) and southern (samples 328–01, 330–01) habitats for the period 1977–2001: *1* – S contents, *2* – average values of the width of annual rings (D_5)

Для образцов из северных местообитаний (см. рис. 5) получены следующие общие оценки содержания химических элементов для периодов с 1977–1981 по 1996–2001 гг. (медиана/среднее геометрическое, мг/кг; n = 20): S (679/638), Cd (1.35/1.41), Ni (3.25/3.40), Cu (2.95/4.40), Pb (2.36/2.42), Mn (31.9/35.2), Fe (36.2/39.6), Cr (2.65/2.52). Средние по пятилетиям значения ширины годичных колец колеблются в пределах 0.54–2.27 мм. То же самое для образцов из южных местообитаний (n = 10): S (689/611), Cd (1.20/1.12), Ni (3.65/3.87), Cu (2.25/2.15), Pb (1.53/2.92), Mn (32.4/34.1), Fe (25.8/25.2), Cr (1.86/1.97). Средние по пятилетиям значения ширины годичных колец колеблются в пределах 1.00–2.35 мм. Влияние S и тяжелых металлов на радиальный прирост сосен в эти периоды может характеризоваться приведенными в табл. 4 корреляционными взаимоотношениями.

Таблица 4. Парные коэффициенты корреляции между содержанием химических элементов (нормально распределенные значения или логарифмы) и значениями lgD_5 в годичных кольцах *Pinus sylvestris* L. из северных и южных местообитаний за период 1977–2001 гг. (для всех n = 5)

Table 4. Pair coefficients of correlation between the contents of chemical elements (normally distributed values or logarithms) and values lgD_5 in the annual rings of *Pinus sylvestris* L. from northern and southern habitats for the period 1977–2001 (for all n = 5)

	Обр. 311–01 (Север)								Обр. 312–01 (Север)							
	Cd	Ni	Cu	lgPb	Mn	lgFe	Cr	lgD_5	Cd	lgNi	Cu	lgPb	Mn	Fe	Cr	lgD_5
lgS	0.86	0.51	–0.01	0.35	–0.41	0.24	0.56	–0.65	–0.73	0.80	–0.02	–0.54	0.67	–0.05	0.75	**–0.90**
lgD_5	–0.57	–0.15	–0.06	–0.21	0.81	–0.18	–0.60	1	0.55	–0.63	–0.35	0.43	–0.30	0.09	–0.61	1
	Обр. 315–01 (Север)								Обр. 317–01 (Север)							
	Cd	Ni	Cu	lgPb	Mn	lgFe	Cr	lgD_5	Cd	Ni	Cu	lgPb	Mn	lgFe	Cr	lgD_5

lgS	0.21	0.75	0.64	**0.92**	–0.39	0.01	–0.12	**–0.89**	–0.03	0.18	0.12	0.35	0.06	–0.18	–0.47	–0.38
lgD_5	–0.55	–0.36	–0.82	–0.85	0.48	–0.26	–0.20	1	–0.85	**–0.95**	–0.84	–0.86	0.81	–0.50	–0.43	1
	Обр. 328–01 (Юг)								Обр. 330–01 (Юг)							
	Cd	Ni	Cu	lgPb	Mn	Fe	Cr	lgD_5	Cd	Ni	Cu	lgPb	Mn	Fe	Cr	lgD_5
lgS	0.32	0.83	0.55	–0.11	–0.26	–0.42	0.69	**–0.90**	0.26	0.78	0.79	–0.11	–0.47	**0.89**	–0.31	–0.84
lgD_5	–0.54	–0.86	–0.82	0.16	0.47	0.25	–0.81	1	–0.41	–0.66	**–0.91**	0.14	0.48	–0.72	0.00	1

Примечание. Полужирным выделены статистически значимые коэффициенты корреляции. Критическое значение при P = 95 %: $r_{крит.}$ = 0.878 (df = 3).

Note. Statistically significant correlation coefficients are marked in bold. Critical value $r_{crit.}$ = 0.878 with P = 95% (f = 3).

Как видно из табл. 4, значимая корреляционная связь между прологарифмированными значениями содержания S и содержанием тяжелых металлов (Cd, Ni, Cu, Cr) во всех малых индивидуальных выборках отсутствует. Больше всего Cd и Cu расходятся с S на участке вблизи Костомукшского ГОКа (обр. 312–01), Ni – на участке «Софпорог» (обр. 317–01). В основном S не имеет значимых корреляционных связей с Pb, Fe, Mn и Cr. Только в одной выборке (обр. 315–01) имеется значимая статистическая связь с Pb, которая объясняется случайным влиянием его единичного аномального содержания (23.4 мг/кг Pb) в пятилетнем сегменте древесного керна, концентрирующем наибольшее в анализируемом периоде для данного образца количество S (550 мг/кг). Можно отметить также прямую корреляционную связь S и Fe в обр. 330–01.

В табл. 4 для одних образцов (312–01, 315–01) существует обратная статистическая связь между содержанием S и радиальным приростом, для других (311–01, 317–01) эта связь прослеживается плохо или практически не наблюдается. Для обр. 317–01 коэффициент корреляции между содержанием S и значением D_5 резко снижен. При этом для него же отмечается наилучшая обратная корреляция между значением D_5 и содержанием тяжелых металлов. Так, содержание Ni в этом образце из всех отобранных в северных местообитаниях изменялось в наиболее широких пределах – от 1.6–2.1 мг/кг (1952–1986 гг.) до 5.6 мг/кг (1992–1996 гг.) и в последнем пятилетии (1997–2001 гг.) составило 5.0 мг/кг.

Обсуждение

Техногенное загрязнение сернистыми соединениями в Республике Карелия в рассматриваемый временной период обусловлено не только местными источниками (металлургическими и целлюлозно-бумажными предприятиями, связанными и не связанными с ними энергетическими объектами), но и осаждениями из трансграничных переносов, прежде всего из Центральной и Западной Европы. Последнее обстоятельство предопределено в основном северо-западным ветром, чаще других оказывающим влияние на регион. В Западном Приладожье из-за ветра южного направления должно ощущаться влияние переносов из Ленинградской области и Санкт-Петербурга. На севере республики за счет не столь частых (Медико-географический справочник…, 1990) ветров северо-северо-западного направления можно ожидать определенного влияния металлургических предприятий Кольского полуострова.

Сложная пространственно-временная схема загрязнения территорий S и другими химическими элементами, зависящая не только от количества выбросов разными источниками, но и от метеорологических (прежде всего, ветровых) условий, должна учитываться при выборе биоиндикаторов и способов их изучения. В этом отношении необходимо использовать преимущества дендрогеохимического метода, позволяющего получать ценную информацию о динамике химического загрязнения по годичным

кольцам деревьев сразу за длительный период времени.

Следует иметь в виду, что на распределение S по годичным кольцам могут оказать влияние особенности поведения этого элемента в ксилеме, возможно, проявляющиеся, как это установлено для ряда других элементов (актуальная ссылка приведена выше), на границе ядровой и заболонной древесины. Для минимизации возможных флуктуаций исследователь может выбрать годичные кольца не полного возрастного спектра дерева, а только последние несколько десятилетий или пятилетий. Для нивелирования эффекта мобильности S и других элементов в ксилеме анализируются пятилетние сегменты кернов.

Влияние элементов-загрязнителей, попадающих в древесину деревьев, на ее параметры, и в частности ширину годичных колец, представляет особый интерес. Связь макро- и микроэлементного состава с ростом деревьев так или иначе зависит от многих факторов, как естественных, так и созданных техногенными источниками. К внешним факторам относятся: возраст деревьев, географическое положение мест произрастания, геолого-геохимические и меняющиеся погодно-климатические условия, наличие источников загрязнения.

Немаловажное значение имеет взаимодействие элементов, в том числе загрязнителей, при их поступлении в растения и перемещении в ксилеме. Так, в обзорно-обобщающей работе польских авторов (Кабата-Пендиас, Пендиас, 1989) отмечен антагонизм S в растениях с такими элементами, как Pb и Fe, хотя для Fe также отмечено и синергическое взаимодействие. В Республике Карелия на изученных участках такие различия, судя по полученным коэффициентам корреляции между lgS и Fe, особенно характерны для образцов из южных местообитаний: r = –0.42 и 0.89 (см. табл. 4). Для северных местообитаний то же самое отмечается для S и Pb, коэффициенты корреляции между логарифмами содержания которых варьируют от –0.54 до 0.93. Отсутствие значимой отрицательной корреляционной связи между содержанием S и Pb может объясняться наложением на антагонистическое взаимодействие этих двух элементов в растениях резких свинцовых максимумов, возможно, в результате всплесков локального воздействия автомобильного транспорта (Рыбаков, 2016).

Заключение

В исследуемый период 1952–2001 гг. загрязнение территории Республики Карелия S формировалось за счет ее осаждения из атмосферных переносов от объектов, находящихся как в самом регионе, так и за его пределами. Сокращение эмиссий SO_2 от наиболее значимых источников позволяет лучше понять характер загрязнения от оставшихся крупных или локальных загрязнителей. Так, например, актуальной остается проблема значительных выбросов от объектов ОАО «Карельский окатыш» в г. Костомукше (Государственный доклад…, 2015).

В целом, несмотря на близкие для периодов 1952–1976 и 1977–2001 гг. оценки концентрации S в годичных кольцах, ее содержание гораздо теснее связано обратной статистической связью с радиальным приростом деревьев в более позднем 25-летнем периоде. Это частично объясняется влиянием интенсивного прироста 50–55-летних деревьев (опробованы в районе промышленного узла Сегежа – Надвоицы) в первые 20–25 лет их жизни, несмотря на относительно высокое (до 880–900 мг/кг) содержание S в соответствующих годичных кольцах. Вероятно, имеются и другие причины невозможности получения адекватной статистической модели для периода 1952–1976 гг.

И поступление S, и поступление тяжелых металлов в годичные кольца *Pinus sylvestris* L. замедляют радиальный рост деревьев. Вместе с тем пока нельзя со всей достоверностью сказать, что этот эффект вызван одновременным действием этих поллютантов и что в каких-то случаях мы не имеем дело с поступлением элементов в живые ткани вслед за основным ингибитором в связи с ослаблением у растений защитных барьеров. Так, в зоне комплексного воздействия выбросов Надвоицкого алюминиевого завода очень резкое за период 1977–2001 гг. уменьшение радиального прироста сосен могло быть усилено не столько повышенным содержанием тяжелых металлов, прежде всего таких сильных ингибиторов, как Ni и Cu, сколько эффектом суммации S и F.

Загрязнение S, прежде всего в форме выбросов SO_2, особенно в случае их увеличения, будет оставаться в Республике Карелия серьезной проблемой для окружающей среды. При снижении загрязнения следует ожидать дополнительного прироста биомассы растений, что в том числе может фиксироваться по увеличению ширины годичных колец в последующие периоды.

Библиография

Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов V–VIII групп: Справ. изд. / А. Л. Бандман, Н. В. Волкова, Т. Д. Грехова и др.; Под ред. В. А. Филова и др. Л.: Химия, 1989. 592 с.

Государственный доклад о состоянии окружающей природной среды Республики Карелия в 1997 году . Петрозаводск: Государственный комитет охраны окружающей среды по Республике Карелия, 1998. 220 с.

Государственный доклад о состоянии окружающей природной среды Республики Карелия в 2000 году . Петрозаводск: Государственный комитет природных ресурсов по Республике Карелия, 2001. 248 с.

Государственный доклад о состоянии окружающей природной среды Республики Карелия в 2001 году . Петрозаводск: Комитет природных ресурсов по Республике Карелия, 2002. 240 с.

Государственный доклад о состоянии окружающей среды Республики Карелия в 2014 году / Министерство по природопользованию и экологии Республики Карелия. Петрозаводск: Verso, 2015. 272 с.

Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях : Пер. с англ. М.: Мир, 1989. 439 с.

Медико-географический справочник Карельской АССР / Под ред. А. А. Келлера. Петрозаводск, 1990. 196 с.

Новиков С. Г. Экологическая оценка загрязнения тяжелыми металлами почв урбанизированных территорий по категориям землепользования (на примере г. Петрозаводска): Дис. ... канд. биол. наук / Петрозаводский государственный университет. Петрозаводск, 2014. 150 с.

Оценка доклада по «горячим точкам» Баренцева региона. Описание состояния 42 исходных экологических «горячих точек». Отчет Аквaплан-нива . НЕФКО/БФГТ, 2013. 133 с.

Перельман А. И. Геохимия . М.: Высшая школа, 1989. 528 с.

Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве. Гигиенические нормативы ГН 2.1.7.2041-06 / Утв. постановлением Главного государственного санитарного врача РФ от 19.02.2006 г. № 1. URL: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_58393/ (дата обращения: 27.07.2016).

Рыбаков Д. С. Биогеохимическая оценка экологического риска на примере *Pinus sylvestris* L. // Принципы экологии. 2016. Т. 5. № 2. С. 40–55. DOI: 10.15393/j1.art.2016.4783.

Рыбаков Д. С. Критерии оценки экологических рисков на примере Республики Карелия. Отчет о НИР по теме № 148 . Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2008. 73 с.

Федорец Н. Г., Бахмет О. Н., Солодовников А. Н., Морозов А. К. Почвы Карелии: геохимический атлас . М.: Наука, 2008. 47 с.

Хантемиров Р. М. Биоиндикация загрязнения среды в прошлом на основе анализа содержания химических элементов в годичных слоях древесины // Проблемы экологического мониторинга и моделирование экосистем. Т. XVI. СПб.: Гидрометеоиздат, 1996. С. 153–164.

Червякова Ю. И. Комплексный анализ загрязнения атмосферного воздуха Мурманской области предприятиями металлургической и горно-химической промышленности за период с 2000 по 2012 годы // VI Международная студенческая электронная научная конференция. Студенческий научный форум 2014. URL: http://www.scienceforum.ru/2014/pdf/5321.pdf (дата обращения: 27.11.2016).

Cutter B. E., Guyette R. P. Anatomical, chemical and ecological factors affecting tree species choice in dendrochemistry studies // Journal of Environmental Quality. 1993. Vol. 22. №

3. P. 611–619.

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. Vol. 89. P. 672–682.

Lyytimäki J. Environmental protection in Finland. What is Finland doing to preserve its wilderness? 2014. URL: https://finland.fi/life-society/environmental-protection-in-finland/ (дата обращения: 26.11.2016).

Mylona S. Sulphur dioxide emissions in Europe 1880–1991 and their effect on sulphur concentrations and depositions // Tellus. 1996. Ser. B. 48. P. 662–689.

Vestreng V. European air pollution emission trends – review, validation and application / Dissertation presented for the degree of Doctor scientarium. University of Oslo, 2008. 142 p. URL: http://urn.nb.no/URN:NBN:no-21250 (дата обращения: 25.11.2016).

Vestreng V., Myhre G., Fagerli H., Reis S., Tarrasón L. Twenty-five years of continuous sulphur dioxide emission reduction in Europe // Atmospheric Chemical and Physics, 7. 2007. P. 3663–3681. URL: www.atmos-chem-phys.net/7/3663/2007/ (дата обращения: 26.11.2016).

EFFECT OF SULPHUR POLLUTION ON THE RADIAL GROWTH OF PINUS SYLVESTRIS L. IN THE REPUBLIC OF KARELIA

RYBAKOV Dmitry Sergeevich

Ph.D., Institute of Geology, Karelian Research Center (Pushkinskaya st., 11, Petrozavodsk, Republic of Karelia, Russia, 185910), rybakovd@krc.karelia.ru

Keywords: sulphur, heavy metals, chemical pollution, tree rings, Pinus sylvestris L.

Received on: 09 December 2016

Published on: 29 June 2017

Summary: The effect of sulphur, as a historically important pollutant in the Karelia region, on the radial growth (the width of annual rings) of Scots pine (Pinus sylvestris L.) trees was studied. The close negative correlation between the S and the width of annual rings averaged over five-year periods are typical for the period 1977–2001 (unlike 1952–1976). Some individual samples from northern habitats have deviations from this trend, including those associated presumably with a comparatively great influence of heavy metals on plant growth. This concerns in particular such strong inhibitors as Ni and Cu. The largest changes in the plant growth, which obviously due to the combined effect of S and F with the elevated concentration of heavy metals, were recorded in the zone exposed to the emissions from Nadvoitsky aluminum plant.