

4.3.5. Закисление в Арктической зоне Российской Федерации (АЗРФ)

СОДЕРЖАНИЕ

4.3.5.1. ИСТОЧНИКИ КИСЛОТООБРАЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В АРКТИКЕ И ТРАНСГРАНИЧНЫЕ ПОТОКИ

- 4.3.5.1.1. Эмиссия кислотообразующих газов в глобальной шкале
- 4.3.5.1.2. Локальные источники атмосферных выбросов
- 4.3.5.1.3. Трансграничные воздушные потоки
- 4.3.5.1.4. Арктический туман

4.3.5.2. ВЫПАДЕНИЯ КИСЛОТНЫХ ОСАДКОВ

- 4.3.5.2.1. Механизмы формирования кислотных выпадений в Арктике
- 4.3.5.2.2. Территориальное распределение объемов выпадения кислот
- 4.3.5.2.3. Кислотность атмосферных выпадений

4.3.5.3. ЗАКИСЛЕНИЕ ПОЧВ

- 4.3.5.3.1. Характеристика почв по их чувствительности к закислению
- 4.3.5.3.2. Превращения кислотных выпадений в почвах
- 4.3.5.3.3. Кислотный статус почв в зоне деятельности медно-никелевых плавилен
- 4.3.5.3.4. Механизм формирования кислотности почв лесных биогеоценозов (на примере Кольского Севера)

4.3.5.4. ЗАКИСЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД СУШИ

- 4.3.5.4.1. Методы организации мониторинга закисления вод
- 4.3.5.4.2. Критерии оценки закисления вод
- 4.3.5.4.3. Закисление озер
- 4.3.5.4.4. Закисление ручьев и феномен «рН-шока» в Арктике
- 4.3.5.4.5. Механизм закисления вод
- 4.3.5.4.6. Влияние закисления на концентрации и формы миграции металлов

4.3.5.5. ВЛИЯНИЕ ЗАКИСЛЕНИЯ НА ВОДНЫЕ И НАЗЕМНЫЕ ЭКОСИСТЕМЫ

- 4.3.5.5.1. Палеоэкологические доказательства закисления Арктики (диатомовый анализ)
- 4.3.5.5.2. Влияние на лесные экосистемы
- 4.3.5.5.3. Влияние на водные экосистемы
- 4.3.5.5.4. Влияние на животный мир и запасы рыб Арктического бассейна

4.3.5.6. КРИТИЧЕСКИЕ НАГРУЗКИ КИСЛОТ И ИХ ПРЕВЫШЕНИЯ

- 4.3.5.6.1. Критические нагрузки и их тенденции их изменения
- 4.3.5.6.2. Превышения критических нагрузок
- 4.3.5.6.3. Восстановление озер

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И РЕКОМЕНДАЦИИ

Список сокращений к разделу 4.3.5.

БГЦ – лесные биогеоценозы.

ANC - показатель кислотонейтрализующей способности.

ДО - донные отложения.

pH-шок – резкое кратковременное снижение pH на ручьях в период половодья или дождевого паводка.

Цв – цветность вод.

РОВ – содержание растворенного органического вещества.

ХПК – химическое потребление кислорода, косвенный показатель содержания органического вещества.

A^{п-} - органические анионы фульво и гуминовых кислот в воде.

ANC – кислотонейтрализующая способность вод, почв.

ANC_{limit} – предельно допустимое снижение кислотонейтрализующей способности вод, ниже которого происходят нарушения в экосистемах.

BC – сумма главных (обменных) катионов в почвах, водах.

AN – сумма анионов сильных кислот.

CL - критические нагрузки, максимально допустимое выпадение кислот на поверхность суши.

CL_{ex} – превышение критических нагрузок.

ЕМЕР – европейская сеть мониторинговых наблюдений.

ВВЕДЕНИЕ

АЗРФ является самым крупным географическим комплексом на нашей планете и простирается вдоль Северного Ледовитого океана от Кольского полуострова до Чукотки на десятки тысяч километров. Высокая уязвимость природы Севера, в том числе к кислотным осадкам, привела к закислению вод и почв на многих участках этой зоны.

Среди заполярных регионов наиболее значительная эмиссия SO₂ в атмосферу характерна для промышленных центров в России, где функционируют медно-никелевые плавильные производства: – Кольский и Норильский регион, а также тепловые станции в промышленных и урбанизированных центрах - Печора, Воркута, Надым, Норильск, Депутатский, Валькумей, Анадырь.

В последние годы проблема закисления арктических регионов приобрела высокую актуальность. Причиной развития негативных процессов в почвах и водах суши являются не только местные источники выбросов кислотообразующих веществ, но и трансграничный перенос их из индустриально-развитой Европы в Арктику. Общая оценка закисления арктических регионов представлена в отчете АМАР, при подготовке которого была проанализирована современная ситуация с закислением вод и на российской территории (Arctic monitoring..., 1997; АМАР Assessment; 2006). Однако не все материалы вошли в сводный том по закислению Арктики.

Информация о закислении почв и вод в АЗРФ ограничена. Анализ данных Росгидромета по гидрохимии на территории АЗРФ не позволяет сделать обоснованное заключение о закислении почв и вод на всей территории, но содержания техногенных

сульфатов в воде свидетельствуют о высокой нагрузке кислот на многие регионы за Полярным кругом.

Кислотные выпадения и их негативные последствия - достаточно известный в науке феномен, детально освещенный в научной литературе (Израэль и др., 1989; Моисеенко, 2003; Лукина и др., 2002; 2003). Несмотря на точку зрения, что для территории России этот процесс не характерен (Черногаева, 2009), многими исследованиями было показано, что антропогенное закисление вод проявилось в ряде регионов России – на Кольском полуострове, в Карелии, Архангельской и Вологодской областях (Моисеенко, 2003; Лозовик и др., 2006; Комов, Лазарева, 1997). Различие в оценках данного процесса объясняется разными подходами и методами исследований. Для территорий, расположенных в непосредственной близости от промышленных производств (до 30 км.), в импактных зонах будет характерно подщелачивание вод и почв вследствие распространения пылевых выбросов от горно-перерабатывающих и плавильных производств. Обычно импактные зоны подщелачивания распространяются на удаление до 30 км от источника пылевой эмиссии. В то время как кислотообразующие агенты (окислы серы и азота) переносятся на значительно более дальние расстояния, приводя к закислению почв и вод.

Для выявления этого процесса требуются специальные методы исследований и аналитических измерений, которые используются всеми приарктическими странами (Sullivan, 2001). Одними из первых методически корректных территориальных обследований озер в России проведены на Кольском Севере в рамках международного проекта «АМАР», на основе которых была дана оценка факторов, механизмов и экологических последствий закисления почв и вод. Впоследствии исследования в данном регионе продолжались и проблема закисления почв и вод на примере Кольского Севера достаточно детально освещена (Moiseenko, 1994; Никонов, Лукина, 1998; Лукина и др., 2002; Kashulina, Reimann, 2001; Моисеенко, 2003).

Несмотря на ограниченность информации для территориальных оценок закисления территорий для всей Арктики, в данном отчете на примере Евро-Арктического региона России показаны глубинные механизмы закисления почв и вод, специфика развития закисления вод в арктических регионах, которые впоследствии позволят информативно выявлять и оценивать эти процессы, правильно организовывать мониторинг на всей территории АЗРФ. Несмотря на то, что основные закономерности выявлены, в основном, на примере Кольского Севера, их практическая значимость определяется интересами всей Арктической зоны, вовлечение которой в хозяйственный оборот усиливается с каждым годом.

4.3.5.1. ИСТОЧНИКИ КИСЛОТООБРАЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В АРКТИКЕ И ТРАНСГРАНИЧНЫЕ ПОТОКИ

4.3.5.1.1. Эмиссия кислотообразующих газов в глобальной шкале

Человеческая деятельность привела к огромному количеству выбросов в атмосферу кислотообразующих газов (SO_2 , NO_x , NH_3), способных конвертироваться как в атмосфере, так и в экосистемах в кислоты, приводя к антропогенному закислению почв и вод. Основными источниками поступления антропогенной серы в атмосферу является сжигание ископаемого топлива (особенно на крупных электро- и теплостанциях, работающих на мазуте и каменном угле), выплавка металлов из серосодержащих руд, мелкие котельные и др. Среди природных источников основой вклад в эмиссию

сульфатов вносит вулканическая деятельность, а также окисление продуцированного в океане диметилсульфида.

Глобальные оценки поступления антропогенно произведенного диоксида серы (SO₂) в атмосферу у различных авторов отличаются, но однозначно свидетельствуют о преобладании антропогенных источников над природными. В 90-х годах прошлого века техногенные выбросы в атмосферу составили 71-83 млн. т S/год по сравнению с 17-64 млн. т S/год, поступивших из природных источников (табл. 4.3.5.1).

Таблица 4.3.5.1. Эмиссия серы, окисленного (NO_x) и восстановленного (NH₃) азота в глобальном масштабе (Rodhe *et al.*, 1995).

Источники	Сера, млн.т S/год	Азот, млн.т N/год	
		окисленный	восстановленный
Антропогенные			
сжигание ископаемого топлива	70-80	20	-
сжигание древесины	0,8-2,5	6	2
минеральное удобрение почв	-	-	6
домашние животные	-	-	22
ВСЕГО	71-83	26	30
Природные			
почвы и растения	0,2-4	4	5
вулканическая деятельность	7-10	-	-
молнии	-	5	-
океаны	10-50	-	7
дикие животные	-	-	2,5
ВСЕГО	17-64	9	15
ИТОГО	88-147	35	45

По ориентировочным оценкам, основная часть антропогенной серы депонируется в почвах и биоте, и только 1/3 выносится в океаны с речным стоком. Всего человечество мобилизует около 150 млн. т S/год. Выпадение и накопление серы на континентах приводит к закислению, как проявляющемуся уже сегодня во многих странах и континентах, включая арктические регионы, так и создающему потенциал для развития процесса в отдаленной перспективе (Rodhe *et al.*, 1995).

Основными источниками антропогенной эмиссии NO_x являются сгорание ископаемого топлива, производство удобрений, эвапорация из почв, растений и т.д. В отличие от эмиссии диоксида серы, где явно доминирует антропогенная составляющая, роль природных источников в эмиссии окислов азота более сложно оценить и они разнятся у авторов. По оценкам Rodhe *et al.* (1995), их производство от сжигания топлива определяется в 20 млн. т N/год, что вдвое выше естественной эмиссии, оцененной в 9 млн.

т N/год, включая 5 млн. (табл. 4.3.5.1) т N/год от разряда молний, 4 млн. т N/год в результате лесных пожаров. Всего человечеством мобилизуется около 140 млн. т азота ежегодно. По оценкам Galloway et al. (1995), еще два дополнительных источника производства азота - это минеральные удобрения и культивирование бобовых и риса: в 1990 г. они добавляли в окружающую среду 80 млн. т N/год и 40 млн. т N/год соответственно. Почти половина общего количества высвобождалась в атмосферу в виде NH_3 , что в 2.5 раза больше по сравнению с поступлением NO_x от сгорания каменного угля. Кроме того, газообразный азот (N_2), связанный при производстве удобрений или культивирования бобовых преобразуется в дальнейшем в активные и биодоступные формы, включая нитраты (NO_3^-). Таким образом, применение азотных удобрений добавляет еще 6-10 млн. т N/год в форме его окислов, что сопоставимо с его образованием от пожаров и микробиологической деятельности.

Уровень эмиссии антропогенной серы в Европе и Северной Америке быстро нарастал в начале прошлого века и к середине достиг максимальных значений. В таблице 4.3.5.2. Graedel et al (1995) представлен прогнозный сценарий увеличения объемов эмиссии отходящих газов в пересчете на эквиваленты кислот. Соответственно – объемы отходящих газов из природных источников не меняются, тогда как антропогенные нарастают. В глобальном масштабе продуцирование кислот за счет окислов серы увеличится к 2100 г. вдвое, тогда как за счет окислов азота – в 3 раза.

Таблица 4.3.5.2. Прогнозный сценарий антропогенной эмиссии кислотообразующих веществ из природных и антропогенных источников, пересчитанный на эквиваленты продуцированных кислот (Graedel *et al.*, 1995).

Эквивалент кислот	1990	2000	2025	2050	2100
Природные					
SO _x , млн.т-ЭКВ	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
NO _x , млн.т-ЭКВ	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Антропогенные					
SO _x , млн.т-ЭКВ	1,8	1,9	2,9	3,8	3,6
NO _x , млн.т-ЭКВ	1,4	1,5	2,3	3,0	4,1
ВСЕГО	4,6	4,8	6,6	8,2	9,1

В последние 20 лет, несмотря на существенное снижение выбросов SO_2 в Европе и Северной Америке, выпадения сульфатов на водосборы превышают уровень

доиндустриального периода по крайней мере в 10 раз. В отличие от тенденции снижения SO_2 , эмиссия NO_x в последние десятилетия в мире или сохраняла стабильность или нарастала, а по прогнозным данным для ряда стран может стать сопоставимой с SO_2 (Kuylenstierna et al., 2001).

На рисунке 4.3.5.1 представлены прогнозные данные Gallowey (1995) выбросов кислотообразующих газов по континентам по отношению к 1990 г. Если в Европе и Северной Америке выбросы диоксида серы снижаются, азотных форм сохраняют стабильность, то в развивающихся странах, особенно в Китае, выбросы всех кислотообразующих газов возрастут значительно. Поэтому, несмотря на тенденцию снижения выбросов кислотообразующих веществ в Европе и Северной Америке, проблема закисления в глобальном масштабе остается чрезвычайно острой и в 21 веке, в том числе для уязвимых арктических регионов.

4.3.5.1.2. Локальные источники атмосферных выбросов

Особенностью промышленного освоения Российского Заполярья являлось его нацеленность на добычу и переработку минерального и топливного сырья. Это определило сходные черты форм и характера техногенного воздействия на природу и соответственно формирование аналогичных параметров импактных районов. Как правило, наибольшее загрязнение территорий связано с функционированием предприятий по добыче и переработке полезных ископаемых и транспортно-энергетических объектов, где обозначились импактные зоны загрязнения. Главными из них являются: Печенга, Никель, Мончегорск, Кировск, Кандалакша, Печора, Воркута, Надым, Норильск, Депутатский, Валькумей, Анадырь. Для Севера Дальнего Востока характерно наличие небольших по масштабу изолированных импактных зон; освоение Сибирского Севера привело к формированию достаточно крупных импактных районов, таких как Норильский и Депутатский. По сравнению с зарубежными, российские арктические регионы испытывают значительно большую антропогенную нагрузку. Современное население российского Заполярья в 4 раза больше, чем зарубежного и его большая часть сосредоточена в индустриальных центрах (Котляков, Злотин, 1989). Для Кольского Севера импактные зоны наибольшие по площади и часто сливаются. Существенное влияние на природную среду оказывают центры топливно-энергетического сырья. В центрах добычи нефти и газа (Уренгой, Надым, Ямбург) вследствие относительной молодости этих предприятий импактные зоны невелики по площади (Евсеев, Красовская, 1996). Вместе с тем, неучтенными источниками, которые дают относительно большой

вклад в эмиссию кислотообразующих веществ на Севере, являются мелкие котельные маленьких городов и поселков, работающих на каменном угле и мазуте. Измерения загрязнений атмосферы в АЗРФ осуществляется на десятках станций мониторинга.

Объемы выбросов загрязняющих веществ от стационарных источников в пределах АЗРФ по регионам представлены в таблице 4.3.5.3. Хотя таблица отражает общие выбросы загрязняющих веществ в воздух, выбросы кислотообразующих веществ имеют сходные пропорции, поэтому позволяют оценить объемы их эмиссии в различных регионах АЗРФ. Более детально в отчете АМАР показана тенденция эмиссии окислов серы и азота в ряде урбанизированных регионов Арктики. Объемы локальной эмиссии диоксида серы от медно-никелевых производств представлены на рисунке 4.3.5.2. Показано, что выбросы в районе п. Никеля и г. Мончегорска с 1992 по 2002 г. снизились, однако выбросы Норильского ГМК остаются практически на прежнем уровне и составляют почти 2000 тон (АМАР assessment..., 2006). Более дальняя ретроспектива (с 1974 г.) показывает значительное снижение выбросов серы в Кольском регионе с 1985 г. Приведенные материалы показывают, что на Кольском Севере отмечается снижение выбросов в воздух окислов серы, что согласуется с данными в целом по миру. В Норильском промышленном районе выбросы серы стабильно высокие.

4.3.5.1.3. Трансграничные воздушные потоки

Как известно, загрязняющие вещества, поступающие в окружающую среду, в результате процессов переноса могут пересекать национальные границы и поступать на территории других суверенных государств. Основную роль в трансграничном загрязнении практически повсеместно и весьма динамично играют атмосферные выбросы и переносы, поскольку в этом случае реализуются возможности дальнего межконтинентального, в том числе трансграничного переноса загрязняющих веществ (Ryaboshapko et al., 1994). Резко возрастающая эмиссия окислов серы и азота, как показано было в предшествующем разделе, в южной Азии и Китае вызывает озабоченность многих ученых в части глобального нарастания выбросов кислотообразующих веществ в атмосфере и их дальнего переноса в арктические регионы.

Рассматривая динамику дальнего атмосферного переноса ЗВ, следует исходить из того, что в географическом районе Северная Америка - Европа в атмосферу выбрасывается более 100 млн. т диоксида серы в год. На территории России, включающей Северо-Западный, Западно- и Восточно-Сибирский экономические регионы, годовой выброс

диоксида серы от стационарных источников составлял в 1990 году 4.85 млн.т и к 2005 году снизились в настоящее время по отношению к указанному году на 60.5%, а по окислам азота на 22.4%. По оценкам ученых, в настоящее время выбросы в атмосферу Китая и стран южной Азии превосходят выбросы Европы, Северной Америки и России вместе взятых. Нахождение следов сажи (черного углерода) в Арктике, которая может служить маркером трансграничных потоков из Азии и Китая, связывают с эмиссией и переносом загрязняющих веществ из южных регионов в Арктику (AMAP Assessment, 2006). Однако много споров вызывают оценки вкладов дальних переносов в загрязнение арктических регионов. По Датской модели трансграничных потоков (DENM) было рассчитано, что загрязненные воздушные массы из Европы и Западной Сибири достигают Арктики не больше чем за 30 дней и эти цифры значительно зависят от метеоусловий конкретных сезонов. Исходя из модельных расчетов, потенциально 1.6. % выбросов из Азии и 10 % из Восточной Сибири могут достигнуть Арктики от 5 до 10 дней. Поэтому, несмотря на более высокие выбросы в Азии, центральная Европа и Сибирь оказывает большее влияние на загрязнение Арктики.

Рассмотрим более детально влияние дальних переносов на территорию Мурманской области (рис. 4.3.5.3.). Исходя из преобладающей розы ветров и направления переноса загрязняющих веществ от Мурманских производств на Север, в зимний период года (9 месяцев) часть выбросов, попав в зону действия крупномасштабных воздушных потоков (от 1 до 3-х км), устремляется в Арктику. Здесь воздух охлаждается и, как следствие, отмечается интенсивный процесс выпадения загрязняющих веществ на поверхность Северного Ледовитого океана. Этот факт подтверждается высокой концентрацией веществ, в том числе не характерных для промышленности Мурманской области, например ароматизированных углеводородов в органах морских птиц, животных и пробах льда. Кроме того, выпадение пылевых аэрозолей (сажи) на поверхность океана существенно снижает альбедо поверхности льдов и наряду с факторами глобального потепления оказывает существенное влияние на уменьшение ледового покрытия океана. При сезонной смене направления движения воздушных масс часть ЗВ, не успевших выпасть, устремляется на сушу, но уже в приземном слое атмосферы (до 1 км) вероятность их выпадения на поверхность суши существенно увеличивается. Это подтверждается выявленными эффектами аномального локального подкисления пресноводных водоемов на побережье Баренцева моря. Очевидно, что данные закономерности будут характерны и для других арктических регионов.

В случае трансграничного переноса загрязняющих веществ с сопредельных территорий только усилиями по снижению выбросов в Арктике нельзя достичь ее безопасности.

Например, на западе России основными поставщиками массовых загрязнений, в первую очередь диоксида серы и окислов азота, а также аммиака, служат страны Восточной и Центральной Европы, где производственная нагрузка выше, чем в России (Клюев, 1996).

Россия, безусловно, служит местом стока массовых поллютантов, поступающих из обширного региона к западу от ее границ. На огромной Русской равнине происходит рассеяние импортных и местного происхождения загрязняющих веществ, что приводит к постепенному окислению почв и водоемов, переводу в растворимую форму токсичных тяжелых металлов. Продаваемые странам к востоку от России ископаемое топливо и его продукты возвращаются в Россию в виде потока массовых поллютантов, включая кислотообразующие вещества, основным источником которого являются Центральная и Восточная Европа (рис.4.3.5.4 и 4.3.5.5).

- Соединения серы: крупнейший поставщик — Украина, затем в порядке убывания — Германия, Польша, Белоруссия, Румыния, Чехия и Словакия.
- Окисленный азот: крупнейший поставщик — Украина, затем в порядке убывания — Германия, Польша, Великобритания, Финляндия, Белоруссия.
- Восстановленный азот: крупнейший поставщик — Украина, затем в порядке убывания — Белоруссия, Польша, Германия и Румыния (Клюев, 1996).

На южных границах нашей страны взаимный обмен загрязнениями через воздушные потоки существует между Россией и Казахстаном. С российской стороны потоки загрязняющих веществ формируются на Южном Урале и в Оренбургской области, а со стороны Казахстана - в Усть-Каменогорском и Павлодар-Экибастузском промышленных районах. Далее к востоку граница России следует по горным хребтам, которые затрудняют обмен загрязнениями с сопредельными странами. Более открытые пространства есть только на Дальнем Востоке, на границе с Китаем. Но для этого района пока нет никаких оценок характеристик обмена воздушными поллютантами.

На территории Кольского полуострова, исходя из имеющихся данных, выпадение серы за счет трансграничного переноса составляет около 45% от общего количества антропогенной серы, выпадающей на эту территорию (Брюханов и др., 1982). Из данных таблицы 4.3.5.4. совершенно очевидна тенденция воздушного переноса кислотных компонентов из континентальных областей в полярные моря и соответственно - Арктику.

На картосхему (рис. 4.3.5.1.) нанесены линии, отражающие трансграничный перенос загрязняющих веществ в Арктику из индустриально-развитых регионов. Транспортные потоки перенесены из картосхем, представленных в отчете “Hemispheric Transport of Pollution..., 2007”, а также нанесены потоки их стран Азии, основываясь на анализе

литературных данных, представленных в отчете “АМАР assessment..., 2006”. Приведенные материалы показывают, что наряду с локальной эмиссией кислотообразующих газов в пределах Арктики, большое влияние на ее природу оказывают трансграничные переносы загрязняющих веществ из южных регионов с развитой индустрией. Все прогнозные данные указывают на увеличение потоков загрязняющих веществ за счет развивающихся стран Азии.

Таблица 4.3.5.4. Средние концентрации загрязняющих веществ в атмосфере (в трехкилометровом слое) в различных регионах, мкг/м³. Приводятся оценки потоков в различные сезоны года (АМАР assessment..2006).

Район	Период наблюдений, месяц	SO ₂	Сульфаты	NO	NO ₂	Аммоний
Перенос с территории России						
Холодный период						
Кольский п-ов	XII	11,3	1,3	3,2	4,9	0,6
Карелия	III, X	110,6	2,9	2,4	3,0	0,7
Перенос на территорию России						
Холодный период						
Кольский п-ов	IV		5,1	3,0		0,6
Перенос с материка в океан						
Холодный период						
Архангельск - п-ов Ямал	III, IV	11,9	4,0	3,0	3,4	0,7
п-ов Ямал - п-ов Таймыр	III	11,9	2,8	2,3	2,0	0,3
п-ов Таймыр - мыс Дежнева	III	10,9	3,6	2,9	5,4	0,4
Теплый период						
Архангельск - п-ов Ямал	VI, VII	4,1	1,2	2,6	2,8	0,5
п-ов Ямал - п-ов Таймыр	VI	5,3	0,8	3,2	2,6	1,4
п-ов Таймыр - мыс Дежнева	VI, VII	5,8	1,1	2,5	2,4	1,2
Перенос из океана на материк						
Холодный период						
п-ов Ямал - п-ов Таймыр	X	2,9	0,8	2,6	2,0	0,4
п-ов Таймыр - мыс Дежнева	X	-	0,6	2,4	0,4	0,5
Теплый период						
Архангельск - п-ов Ямал	VII	1,4	0,0	1,8	1,0	0,0
п-ов Ямал - п-ов Ямал	VI, VII	4,4	1,0	2,7	2,5	0,7

4.3.5.1.4. Арктический туман

Длительное время Арктические регионы считались исключительно чистыми. Впервые арктический туман (дымка) появился в 50-х годах прошлого столетия. Долгое время природа этого явления была не ясна и считалось, что мелкие кристаллы льда формировали сухой туман в зимнее время и ранней весной. Интенсивные полевые исследования и измерения более 30-ти лет подтвердили, что арктический туман имеет антропогенную природу. После химических измерений его состава стало очевидно, что антропогенные источники за пределами Арктики являются основной причиной формирования дымки, что подтвердило значимое влияние трансграничных переносов на загрязнение арктических регионов. Арктический туман представляет собой смесь сульфатов и органических веществ, в меньшей степени содержит аммоний, нитраты, пыль и частицы сажи. Он обогащен также тяжелыми металлами, которые в той или иной степени позволяют идентифицировать индустриальные источники переноса этой смеси в Арктику (Quinn et al., 2006).

Чрезвычайно сухая арктическая тропосфера Арктики в наиболее холодные зимний и ранневесенний периоды минимизирует мокрые выпадения, что приводит к продолжительной жизни аэрозолей с высоким содержанием серы и других загрязняющих веществ в течение полярной зимы, т.е. к образованию устойчивого тумана. Частицы, формирующее задымление, не превышают 0.2 μm . Столь мелкие частицы легко рассеиваются и длительно существуют во взвешенном состоянии, плохо осаждаются на поверхность, снижают прохождения солнечной радиации на поверхность, ухудшают видимость до нескольких километров (Quinn et al., 2002).

Удаляются загрязняющие вещества из задымленной атмосферы путем сухого или мокрого осаждения, образованием центров конденсации и выпадения в виде кристаллов льда или снега. Измерения в Гренландии показали, что максимальное выпадение сульфатов и частиц сажи на поверхность льда происходит в периоды существования этой дымки, аналогичные данные получены и на Аляске. В дальнейшем с процессе снеготаяния загрязняющие вещества поступают в тундру и мелкие ручьи, формируя на тех или иных участках их локальное закисление.

В историческом срезе арктический туман характеризуется как увеличением числа случаев его появления, так и насыщенностью загрязняющими веществами. На многих станциях мониторинга регистрируется его появление в зимний и весенний периоды на

Аляске, в Канадской Арктике, Финляндии и других местах, включая западную территорию России (станция Яникоски). С появлением данного феномена объясняют максимальные концентрации зимой и ранней весной сульфатов в воздухе – до $1 \mu\text{gS}/\text{m}^3$, при летнем содержании на одних и тех же станциях $0.03 \mu\text{gS}/\text{m}^3$. Сульфаты техногенного происхождения (после коррекции на долю морских по пропорциональному соотношению к хлору) составляют до 30% в этих аэрозолях. На Севере Финляндии, наряду с сульфатами, дымка характеризовалась повышенными содержаниями нитратов и органического вещества (Quinn et al., 2006)

Прямым эффектом арктического тумана является его влияние на радиационный баланс в Арктике вследствие абсорбции и рассеивания солнечных лучей атмосферными аэрозолями, что приводит к охлаждению поверхности. Непрямыми эффектами является влияние аэрозольных частиц на микрофизические свойства облаков. Микрочастицы различных поллютантов действуют как ядра конденсации, вызывая образование множества более мелких капель в облаках, которые осаждаются на поверхность льда и приводят к уменьшению отражательной способности льда и увеличению его таяния.

Таким образом, появление арктического тумана является антропогенно-индуцированным явлением и следствием переноса загрязняющих веществ из более южных регионов в Арктику. Этот феномен зарегистрирован на Аляске, Севере Канады, в Финляндии, в Западной части АЗРФ, но, к сожалению, мало что известно об этом феномене в Восточной Арктике. Чрезвычайно холодная и сухая атмосфера Арктики в зимний период препятствует осаждению поллютантов, формируется дымка, которая представляет собой чрезвычайно мелкие аэрозоли с высоким содержанием сульфатов, нитратов, органического вещества и других микрочастиц. Осаждаясь на поверхность в более теплые периоды, техногенные сульфаты могут вызывать локальное закисление (Quinn et al., 2006). Намечаемый рост промышленного производства в более южных азиатских регионах России, Казахстана, Монголии и Китая будет формировать трансграничные переносы кислотообразующих агентов в Арктику, которые именно здесь проявятся в закислении почв и вод.

4.3.5.2. ВЫПАДЕНИЯ КИСЛОТНЫХ ОСАДКОВ

4.3.5.2.1. Механизмы формирования кислотных выпадений в Арктике

Образование кислотности осадков связано со сложными превращениями химических форм элементов в тропосфере и стратосфере. S. Joffre *et al.* (1990) (рис.4.3.5.6.) схематично представил преобразование NO , NO_2 , H_2S , SO_2 , цикл

производимых в океане диметилсульфидов (DMS), а также превращения форм азота NH_3 , H_2S , N_2O , NO , поступающих из почв и растительности.

В арктических широтах в зимний период при слабой солнечной радиации особенностью цикла серы является замедление образования радикала OH (который продуцируется при фотоокислении озона) и преобладание SO_2 над SO_4^{2-} . В летне-весенний период появления интенсивной солнечной радиации образование серной кислоты многократно усиливается. Фотохимический механизм становится критическим звеном в образовании кислотных выпадений и приобретает максимум опасности в летний период в арктических широтах.

Выпадение кислотных осадков может происходить в ходе следующих процессов: взаимодействие дождевых капель и снежных кристаллов с газами и частицами в атмосфере, непосредственное сжижение газов и выпадение частиц в осадок, осаждение с помощью облаков и тумана, где атмосферное загрязнение внедряется в капельки тумана или облаков, которые осаждаются на водосборы или водную поверхность. Последний процесс иногда называется «скрытым осаждением» (Campbell, Lee, 1996).

В результате ряда химических реакций SO_2 , NO_x и NH_3 в атмосфере возникают сульфатные, нитратные и аммониевые аэрозоли, которые формируют ядра конденсации в облаках. В случае с SO_2 и NH_3 газы могут быть непосредственно абсорбированы осаждающейся влагой.

Мокрые выпадения кислот - основной путь, по которому кислотные соединения выпадают из атмосферы в арктических районах, даже в местах, удаленных от источников антропогенной эмиссии газов.

Сухое осаждение газов - это название группы процессов, в результате которых газообразные и твердые соединения откладываются на поверхности в условиях дефицита осадков. Сухое осаждение аэрозолей в Арктике менее значимо.

Туман с кислотными аэрозолями также может непосредственно воздействовать на подстилающую поверхность. Этот процесс целиком не укладывается ни в категорию сухого осаждения, ни в категорию мокрого осаждения. Аэрозольные частицы тумана имеют более низкие скорости седиментации по сравнению с дождевыми, вместе с тем процесс их осаждения сходен с процессом осаждения более крупных капель. Важно заметить, что в каплях тумана и облаков концентрация анионов сильных кислот может быть значительно выше, чем в каплях дождя. В связи с этим такое осаждение может быть главенствующим фактором, в особенности в залесенных и заболоченных арктических регионах, где туман довольно частое явление (Crossley *et al.*, 1992).

Для оценки соотношений мокрого выпадения и сухого поглощения приведем пример для Кольского п-ова России. Закономерности распределения доли сухого и мокрого выпадения на подстилающую поверхность дают модельные расчеты Tuovinen *et al.* (1993): по мере приближения к источнику загрязнения - выбросам медно-никелевых плавильных производств доля сухого поглощения увеличивается с 20 до 80% (рис.4.3.5.7.). В условно-фоновых районах преобладает мокрое выпадение. Следует отметить также феномен арктического тумана, содержащего аэрозоли с высоким содержанием окислов серы и их возможную разгрузку, которая может обусловить кратковременное локальное закисление даже в отдаленных фоновых районах.

Анализ данных натуральных измерений и модельных расчетов (на примере распространения выбросов техногенной серы от комбината «Североникель»), показывает, что основная часть эмиссии серы осаждается в пределах 30-100 км (80%) и только 20% распространяется на большие расстояния (Jaffe *et al.*, 1995). Это подтверждает, что основные объемы эмиссии кислотообразующих веществ распространяются в приземном слое вокруг источника выбросов газов и поглощаются подстилающей поверхностью. По мере удаления воздушные массы с меньшей концентрацией кислотообразующих агентов (в данном случае - двуокись серы), распространяются на дальние расстояния в более высоких слоях атмосферы, и уже в отдаленных районах выпадают в виде дождя и снега на подстилающую поверхность.

4.3.5.2.2. Территориальное распределение объемов выпадения КИСЛОТ

Оценку глобальных масштабов выпадения кислотообразующих веществ, включая Арктическую зону, дают модельные расчеты, представленные в работе Kuenstierna *et al.* (2001г.). Данные моделирования (MOGUNTIA-модель) в очень укрупненном масштабе показывают, что большая часть Арктических регионов испытывает меньшую нагрузку по выпадениям техногенных серы и азота по сравнению с более южными регионами Азии и Европы, за исключением Евро-Арктического региона и Центрально-Сибирского, которые характеризуются относительно высоким уровнем выпадения техногенной серы. Прогнозные данные показывают снижение уровня выпадения техногенной серы в этих импактных зонах. Однако такие укрупненные оценки не формируют представление о ситуации в Арктической зоне (рис.4.3.5.8).

Данные таблицы 4.3.5.5. подтверждают, что средний уровень атмосферных выпадений серы на поверхность АЗРФ значительно ниже, чем в европейской и азиатской частях России к югу (за исключением территорий вокруг главных источников загрязнений – индустриальных центров Норильска, Печенги, Мончегорска). Наивысшие уровни выпадения сульфатов характерны для 40-50 километровой зоны вокруг центров цветной металлургии на Кольском полуострове и в Норильске. Выпадение серы в индустриальных центрах (импактных зонах вокруг комбинатов «Печенганикель», «Североникель», г. Норильск и др.) может достигать 3 - 4 г S/м²год (или 3000-4000 кг/км²/год), на большей части Арктической зоны - 0.1-0.3 г S/м²год (или 100-150 кг/км²/год). Бесспорно, столь фрагментарная система по редким точкам не отражает ситуацию в Арктическом регионе, и тем более нагрузку на конкретные водосборы. Также ясно, что величина атмосферных выпадений значительно варьирует вдоль территории АЗРФ как по сульфатам, так и по азоту. На прибрежной территории, арктических островах и в восточной части АЗРФ выпадения техногенной серы не превышают 100 -150 кг/км²/год. Выпадения окисленного азота наибольшие на севере Архангельской области, в Норильском промышленном районе и на п-ове Ямал: 100-120 кг/км²/год, восстановленного азота – в этих же зонах – 120-160 кг/км²/год (АМАР assessment.... , 2006).

Таблица 4.3.5.5. Среднегодовые атмосферные выпадения (нагрузки) сульфатов и азота в АЗРФ (Hole et al., 2006).

Регионы	Атмосферные нагрузки, кг/км ² /год			
	S	NO _x -N	NH ₄ -N	Общий N
Кольский регион				
Восточная часть	300	60	130	190
Регион в целом	452	66	137	203
50 км. зона вокруг источника	800-3000	60-90	100-140	160-230
Архангельская область (северная часть)	180	100	142	242
Полуостров Ямал	130	150	160	310
Полуостров Таймыр	100	70	90	160
50-км зона вокруг Норильского плавильного комплекса	450-4000	70-120	80-120	150-220
Прибрежная территория Северного Ледовитого океана	75	35	65	100
Острова Северного Ледовитого				

<i>океана</i>				
Земля Франца-Иосифа	140	42	125	167
Северная Земля и острова	90	50	100	150
Новосибирские острова	40	10	65	75
Европейская территория России	810	180	450	630
Азиатская территория России	350	90	180	270

Как неоднократно отмечалось в разделе 4.3.5.1, большой вклад в загрязнение Арктической зоны вносят трансграничные потоки. На Кольском Севере соотношение собственных и трансграничных выпадений сульфатов 70/30, сходные соотношения и на Севере Красноярского края (77.5 и 22.5). По азоту (восстановленному и окисленному) это соотношение обратное и более 90 % составляют трансграничные потоки. В Архангельской области и Республике Коми соотношение по сульфатам изменяется: 12.2 % приходится на выбросы собственных источников и 87.8 % составляют выпадения за счет трансграничных переносов. Анализ данных, приведенных в таблице 4.3.5.6, показывает большой вклад трансграничных переносов загрязняющих веществ в закисление арктических регионов, что согласуется с приведенными оценками по переносу воздушных загрязнений (см. рис. 4.3.5.4 и 4.3.5.5). На Кольском Севере вклад в выпадения серы трансграничных переносов составляет 29.5%, тогда как азота – 91.7; Архангельская область и Республика Коми (северная часть) – 87.8 и 93.6 соответственно; Красноярский край (северная часть) -22.5 и 93.3; Якутия, Магаданская область, Чукотка (северная часть) – 100%.

Таблица 4.3.5.6. Среднегодовые атмосферные выпадения (нагрузки) сульфатов и азота за счет собственных источников и трансграничного переноса (Брюханов и др., 1982)

	Общие выпадения		Собственные источники		Трансграничные источники	
	т/год	%	т/год	%	т/год	%
Кольский полуостров						
Сульфаты	65500	100	46100	70.5	19400	29.5

Азот (NO _x)	9600	100	800	8.3	8800	91.7
Общий азот	30000	100				
<i>Архангельская область и Республика Коми (северная часть)</i>						
Сульфаты	48400	100	5890	12.2	42510	87.8
Азот (NO _x)	13100	100	840	6.4	12260	93.6
Общий азот	46500	100				
<i>Красноярский край (северная часть)</i>						
Сульфаты	286200	100	22200	77.5	64200	22.5
Азот (NO _x)	1590	100	1060	6.7	14840	93.3
Общий азот						
<i>Якутия, Магаданская область, Чукотка (северная часть)</i>						
Сульфаты	70720	100				
Азот (NO _x)	36400	100				
Общий азот	104000	100				

Несмотря на отсутствие более свежих данные о вкладе локальных и трансграничных источников в выпадения кислот на территории АЗРФ, доказательно, что глобальные процессы обогащением атмосферы кислотообразующими веществами, их переносы на дальние расстояния и выпадения на подстилающую поверхность являются серьезной экологической угрозой для Арктических регионов. Суммируя данные, представленные в таблице 4.3.5.6, устанавливаем, что около 530 тыс.т. сульфатов и 380 тыс. т общего азота осаждаются на континентальные регионы АЗРФ.

Остальная часть кислотообразующих веществ переносится далее в Северный Ледовитый океан, где осаждаются на морскую поверхность. По данным АМАР (2006), ежегодные выпадения на поверхность российских арктических морей составляют 390 тыс.т сульфатов и 147 тыс. нитратов (табл.4.3.5.7). Бесспорно, столь укрупненные оценки формируют представления о проблеме выпадений кислот в пределах целого региона, но не отражают изменчивость в зависимости от факела выбросов, розы ветров орографии и других ландшафтных особенностей региона.

Таблица 4.3.5.7. Атмосферные выпадения (нагрузки) сульфатов и азота на открытые морские акватории Северного ледовитого океана (Hole et al., 2006).

	Сульфаты		Нитратный азот	
	общие, т/год	средние, кг/км ² /г	общие, т/год	средние, кг/км ² /г
Баренцево	256000	180 (110-220)	85440	60 (40-70)

море				
Карское море	79470	90 (60-120)	35300	40 (25-55)
Море Лаптевых	19860	30 (20-40)	7900	12 (5-25)
Восточно-Сибирское море	22800	25 (20-30)	9100	10 (5-20)
Чукотское море	11900	30 (10-50)	9000	15 (10-15)

Представление о региональной мозаичности значений потока техногенной серы на подстилающую поверхность дает картосхема выпадений на территории Кольского п-ова. Эта картосхема более детально отражает районы с высокой нагрузкой техногенных сульфатов (рис.4.3.5.9). Наиболее высокие уровни выпадения обусловлены распространением выбросов серы плавильными производствами и составляют 1- 2 г/Sm²год. По мере удаления - выпадения снижаются достаточно быстро до регионального уровня - 0.3-0.6 г /Sm²год. Важной особенностью состава выбросов большей части производств в АЗРФ является то, что эмиссия кислотообразующих веществ сопровождается выбросами пылевых частиц, которые в пределах локальных зон нейтрализуют кислотность выпадающих осадков. Эта закономерность доказана на примере металлургических комплексов на Кольском п-ове. Расстояние, на которое распространяются пылевые частицы от комбинатов «Североникель» и «Печенганикель», локально и не выходит за пределы 10-30 км вокруг производств. Содержание сульфатов в атмосферных осадках этих зон имеет положительную корреляцию ($r = 0.59$, $n=180$) с содержанием катионов ($Ca^{2+} + Mg^{2+}$), pH атмосферных осадков не только не снижается, а увеличивается до 9-10 (Моисеенко, 2003). Основная часть выпадений техногенной серы достаточно локальна и нейтрализуется пылевой эмиссией. Вместе с тем, распространение остальной части техногенной серы (как отмечалось выше, около 20%) формирует нагрузку выпадений на водосборы в отдаленных районах за пределами распространения пылевой эмиссии, вносит вклад в формирование трансграничных переносов на дальние расстояния и является фактором, способным обусловить закисление вод на уязвимых территориях.

4.3.5.2.3. Кислотность атмосферных выпадений

Измерения загрязнений атмосферных выпадений в АЗРФ осуществляется на десятках фоновых станций мониторинга. В отчете АМАР по закислению Арктике (АМАР assessment..., 2006) учеными проанализировано территориальное распределение содержания кислот в атмосферных выпадениях и их рН, а также тренд с 50-х годов прошлого столетия.

Анализ данных по распределению встречаемости значений рН снеговых проб по данным 2001-2004 гг. в ряде регионов АЗРФ (рис. 4.3.5.10) показывает, что закисленный снег прослеживается по всем регионам, проявляясь в максимальной степени (рН менее 5) на Кольском п-ове, в Ямало-Ненецком регионе, Северной части Якутии и даже на Чукотке. Наименьшая встречаемость закисления снега (11-13%) характерна для Архангельской области, Ненецкого автономного округа, Республики Коми и полуострова Таймыр. Отмечено, что степень подкисления снега тесно коррелирует с концентрациями сульфатов, что позволяет считать их основным кислотообразующим агентом в Арктике.

Начиная с 1990 г. обозначилась отчетливая тенденция снижения содержания сульфатов в мокрых выпадениях вблизи промышленных центров в Арктической зоне с одновременным увеличением значений рН. Исключение составляет Мурманская область, в которой, несмотря на снижение эмиссии газов в атмосферу, снеговые пробы по-прежнему являются достаточно кислыми. В содержании нитратов не выявлено достоверных тенденций (Hole et al., 2006).

Учитывая большие различия природно-климатических условий в пределах АЗРФ, ученые выделили 3 сектора: Атлантический, Сибирский и Дальневосточный. В таблице 4.3.5.8 приведены сопоставительные значения содержаний сульфатов, азота и значений рН в мокрых выпадениях на фоновых станциях мониторинга. Среднегодовые содержания серы и азота более высокие в Атлантическом секторе, однако в летний (июнь, июль и август) и зимний периоды (декабрь, январь и февраль) они повышаются по направлению с запада на восток. Особо высоких значений достигает содержание сульфатов в Дальневосточном регионе в летний период. Однако столь укрупненные оценки не отражают выпадения в пределах отдельных водосборов, как было показано на примере Кольского региона. В районе Норильска содержание сульфатов в атмосферных выпадениях колеблется от 0 до 143 мг/л, тогда как среднее значение по Сибирскому региону (за исключением Норильского) не превышает 0.89 мг/л. Зимой и летом содержания сульфатов в осадках ниже среднегодовых, что указывает на более высокие выпадения серы весной и осенью. Осадки с низкими значениями рН (менее 5) отмечены в Атлантическом и Сибирском секторе, как следствие распространения выбросов от плавильных производств. Как известно, рН атмосферных осадков в незагрязненных

регионах близко к 5.5. В дальневосточном регионе встречаются осадки со значениями около 5, т.е. слегка подкисленные. Одновременно в фоновых регионах встречаются нейтральные и слабощелочные осадки. На основе анализа данных ученые заключили, что в период с 1990-по 2004 г. кислотность осадков в пределах Арктики значительно не изменилась, несмотря на снижение выбросов кислотообразующих газов от локальных источников загрязнения и содержаний сульфатов в осадках. Кислые выпадения характерны для Кольского полуострова: в 60% проб проанализированных осадков рН была 5 и ниже, а в отдельных случаях составляла 3.2 (Hole et al., 2006).

4.3.5.3. ЗАКИСЛЕНИЕ ПОЧВ

Защелочивание почв является сложным процессом, обусловленным как прямым, так и опосредованным действием сильных кислот. Сера - преобладающий компонент аэротехногенных выбросов в АЗРФ - не способна в больших количествах накапливаться в верхнем органическом горизонте почв, который формируется на поверхности и первым принимает на себя поток кислотообразующих веществ на подстилающую поверхность. Участки с высоким содержанием серы в АЗРФ очень локальны в зоне деятельности плавильных производств (Raisanen et al., 1997). Основной проблемой, возникающей в связи с выбросами соединений серы в атмосферу, является защелочивание почв.

Выпадения кислот на подстилающую поверхность приводят к следующим эффектам: а) потери основных катионов из почвы, вызывающие дефицит этих элементов питания для лесных деревьев, особенно магния; б) высвобождение растворимого токсичного алюминия, оказывающего отрицательное влияние на рост тонких корней, ингибирующее поглощение основных катионов; в) снижение рН, что может влиять на процессы минерализации и, следовательно, на доступность элементов питания (Ulrich, 1983). Предполагается, что повреждение лесов связано с защелочиванием почв, поскольку Al^{3+} токсичен для растений (повреждает тонкие корни) (Cronan et al., 1989). Предполагают также, что защелочивание почв и повышенные выпадения азота вызывают дисбаланс элементов питания в почвах и растениях (Roelofs et al., 1985).

Достаточно много проведено исследований, характеризующих защелочивание почв на Кольском п-ове, и очень ограничена информация по другим регионам АЗРФ. Наряду с уровнем выпадения кислот на подстилающую поверхность Арктики, ведущим фактором, определяющим развитие процесса защелочивания в почвах и водах, являются геологическая характеристика материнских пород и почвенный покров, а именно их способность к химическому выветриванию основных катионов.

4.3.5.3.1. Характеристика почв по их чувствительности к закислению

Закисление почв зависит от ряда предопределяющих условий: литологической и ландшафтной структуры, морфометрии, геохимических и биогеохимических характеристик, типов и толщ залегания почв. Степень изменчивости качества почвенных вод, подверженных кислотному загрязнению, зависит от буферной емкости почв. Согласно современным представлениям те или иные буферные зоны, в которых с помощью различных механизмов осуществляется нейтрализация протонов $[H^+]$, функционируют в определенных диапазонах рН (Ulrich et al., 1980). Важнейшие буферные реакции в органогенных горизонтах подзолистых почв - катионный обмен (рН 5.0 - 4.2) и буферирование за счет реакций с гидроксидами алюминия (рН < 4.2) (Van Breenen et al., 1984). В минеральных горизонтах (рН > 5.0) основная буферная реакция - выветривание силикатов. Устойчивое состояние почв сохраняется до тех пор, пока продуцируемые или приходящие с атмосферными выпадениями протоны H^+ могут быть нейтрализованы.

Кислотность и поглотительная способность подзолистых почв северных регионов определяются взаимодействием общих региональных факторов, среди которых следует выделить климатический и литогенный.

Литогенный. Основными геологическими структурами, определяющими уязвимость территорий к кислотной нагрузке, являются (Merilehto et al., 1988):

- **граниты, гранито-гнейсы, а также другие кремнистые формации, обнаженные или покрытые породами сходной литологии;**
- песчаные кремнистые породы;
- относительно древние, сильно выветренные породы, покрытые выщелоченной почвой;
- гляциальные районы, где почвенный покров практически не развит, а формирование вод определяется атмосферными осадками.

Геологические карты не всегда приводят к корректным оценкам чувствительности территорий. Однако, исходя из геологической структуры, можно сделать заключение, что западная часть АЗРФ (атлантический сектор) и многие участки центральной части (Сибирский сектор) чрезвычайно уязвимы к закислению, тогда как Дальневосточные регионы обладают более хорошими буферными свойствами (за исключением ряда гляциальных районов, возвышенностей и гор).

Климатический фактор. Основными составляющими климатического фактора, определяющего уязвимость почв к кислотным нагрузкам, являются:

- гумидный режим, который обуславливает промывание почв, вызывая их обеднение основными катионами;

- короткий вегетационный период и низкие температуры, способствующие замедленному разложению органического вещества и накоплению большого количества гумусовых кислот в верхних органогенных горизонтах.

Буферные свойства почв зависят от их основных характеристик, а именно насыщения их обменными основаниями, толщины залегания и др. В АЗРФ обширные тундровые территории имеют незначительный почвенный покров, огромные пространства относятся к гляциальным районам - горы и нагорья северных территорий Сибири и Дальнего Востока.

Основным подходом к оценке уязвимости территорий является оценка насыщенности почв обменными основаниями, как интегральная характеристика многих составляющих. В работе Kuulenstierna *et al.* (2001) выделено 5 классов чувствительности по насыщению обменными основаниями почв: 1 - от 0 до 20% (наиболее чувствительные), 2 - 20-40%, 3 - 40-60%, 4 - 60-80% и 5 - 80-100% (наименее чувствительные). На картосхеме (рис. 4.3.5.11) представлено распределение классов чувствительности территорий к кислотным нагрузкам, которые отражают в укрупненном масштабе их буферную емкость, т.е. способность к нейтрализации кислотных выпадений.

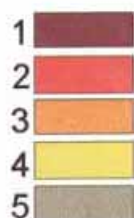
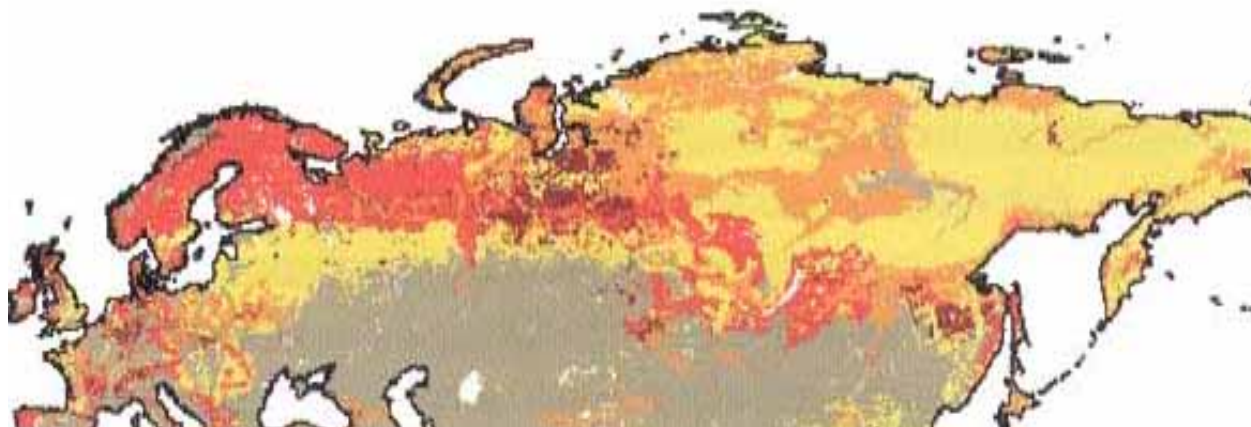


Рис. 4.3.5.11. Картосхема уязвимости северных территорий, включая арктические, к кислотным выпадениям по насыщению почв катионами: 1 - <20% (наиболее чувствительные); 2 - 20-40% ; 3 - 40-60%; 4 - 60-80%; 5 - 80-100% (наименее чувствительные) (Kuulenstierna *et al.*, 2001).

Согласно данным почвенного покрова, отраженным на рисунке, почти половина территории АЗРФ уязвима к кислотным нагрузкам. К территориям с высокой уязвимостью к закислению относится Кольский п-ов. Согласно исследованиям В.М.

Башкина (1999), высокая уязвимость почв характерна также для восточных тундровых арктических и субарктических маломощных почв Приуралья и Западной и Центральной Сибири, маломощных мерзлотных таежных почв, часто торфяно-болотных (преимущественно верховых болот), а также глеевых мерзлотно-таежных почв, приуроченных к бассейнам северных рек Дальнего Востока - Лены, Яны, Индигирки и Колымы. В сочетании с климатическими факторами мерзлотно-таежные иллювиально-гумусовые почвы и тундровые арктические почвы, приуроченные к нижнему течению рек Лены, Яны и Индигирки, а также горно-тундровые и гольцовые почвы нагорья Черского (Дальний северо-восток России) Камчатки и Анадырского региона имеют низкий потенциал к нейтрализации кислотных выпадений.

Исходя из анализа данных геохимической структуры слагающих пород и характеристик почв в АЗРФ, более половины ее территории можно оценить как уязвимую к кислотным нагрузкам. Хотя расположение основные плавильные производств приурочено к породам с хорошими буферными свойствами, но на удалении от них 100 и более км распространены породы, уязвимые к кислотным выпадениям.

4.3.5.3.2. Превращения кислотных выпадений в почвах

Все вещества, выбрасываемые в атмосферу, в конечном итоге с осадками или сухими выпадениями попадают в почву. В зависимости от формы и свойств вещества, в почве подвергаются трансформации, аккумулируются или выносятся за пределы почвенного профиля.

Серная кислота (H_2SO_4) приводит к изменению природных геохимических циклов элементов в почве, на водосборе и самом водоеме. Частично сульфаты могут абсорбироваться или редуцироваться в почве. Протоны H^+ , выпадающие в сочетании с SO_4^{2-} , дополнительно выщелачивают алюминий из минерального окружения или изменяют форму его нахождения, который в свою очередь в дальнейшем усиливает ионно-обменные процессы в почве. По мере снижения содержания в почвах обменных оснований увеличивается содержание подвижной формы алюминия, который мигрирует в водные системы. Соответственно, уровень выноса алюминия с водосбора в водные объекты зависит от насыщения почв обменными основаниями, которое в свою очередь определяется составом материнской породы. Если почва слабо насыщена основаниями, нейтрализация кислотных выпадений не происходит. На первых этапах кислотных воздействий они могут инициировать увеличение потоков катионов с водосбора в сочетании с алюминием, по мере обеднения почв - выщелачивается и мигрирует

преимущественно Al^{3+} . Схема, показывающая реакции, происходящие в почвах под влиянием кислотных выпадений, представлена на рис. 4.3.5.12.

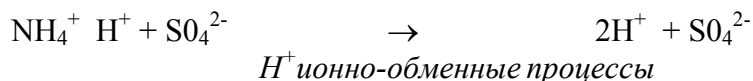
Приведено два примера - с высоким уровнем насыщения почв обменными основаниями и низким. В первом случае наблюдается нейтрализация кислотных выпадений, серная кислота нейтрализуется основными катионами, во втором - сульфаты, поступающие с атмосферными выпадениями, проходят сквозь почвенную систему. Протоны способствуют переходу алюминия в ионную форму, которая мигрирует в водные системы. Ионы алюминия $[Al^{3+}]$ в водных системах не уравниваются эквивалентами гидрокарбонатов (HCO_3^-). Частичный переход в нерастворимую форму $Al(OH)_3$ при взаимодействии с HCO_3^- приводит к высвобождению дополнительных протонов. Cosby *et al.* (2001) показано, что в результате формируемые на водосборе воды характеризуются низкими рН и высокими концентрациями Al^{3+} .

Азот, как один из питательных элементов, играет важную роль в биогеохимических циклах на водосборе и имеет более сложную систему превращений. Насыщение экосистем азотом определяется балансом между поступлением азота в экосистему и процессами выноса NO_3^- и NH_4^+ за пределы почвенного горизонта. Частично, в слабонасыщенных катионами и органическим веществом почвах (например, в гляциальных и тундровый районах), механизм влияния азотной кислоты может быть сопоставим с воздействием серной кислоты, способствуя их закислению. Вместе с тем, нитратный анион способен поглощаться растительностью и депонироваться в составе органического вещества, а протоны транспортироваться в водные системы. В процессе денитрификации нитратный анион способен восстанавливаться в молекулярный азот. Сложный цикл превращений нитратов и аммония в почвах схематически представлен на рисунке 4.3.5.13.

Увеличение потока нитратов в экосистемы со слабым насыщением на первых этапах стимулирует рост растений. В дальнейшем, когда объемы поступления азотных соединений превысят потребности почвенных организмов и растений, нитраты поступают в водные объекты в больших количествах, вызывая их закисление.

Особое внимание в последние годы уделяется превращениям аммония, как одного из важных факторов отсроченного закисления. Этот фактор может играть существенную роль в заболоченных территориях Арктики, где его содержание достаточно высокое. Как может воздействовать NH_3 на закисление почв и вод в комплексе с техногенными сульфатами показано в работе Gallowey (1995). Рассматриваются 3 возможных реакции превращений в почве:

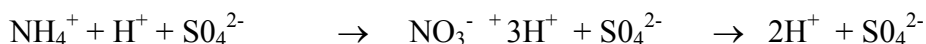
NH_4^+ может быть обменян на протон на поверхности почвы:



NH_4^+ при поглощении растениями высвобождает протон:
 $\text{NH}_4^+ + \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$

Поглощение растениями

NH_4^+ может нитрифицироваться и поглощаться растениями:



Нитрификация

Поглощение растениями

Во всех трех случаях, первоначально выпадающая из атмосферы смесь регенерируется в почве в $2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ путем восстановления без очевидного результирующего влияния NH_3 на кислотность экосистемы. Другими словами, кажется, что выпадение $2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ имеет тот же самый эффект, как выпадение $\text{NH}_4^+ + \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$. Однако, имеется различие: выпадение H^+ приводит к быстрому закислению, в то время как закисление, обусловленное NH_4^+ отсрочено по времени. Если почвы обеднены азотом и происходит активное потребление нитратов (NO_3^-) водной и околородной растительностью, что и наблюдается в обедненных биогенными элементами почвах и водах Арктики, то закисление может проявиться в почве, подземных и поверхностных водах. Содержащийся азот в почвах может создавать потенциал для отсроченного закисления вод. При этом, если выбросы NH_3 не увеличивают кислотность атмосферных осадков, то накопленный в почвах ион аммония может становиться источником повышения кислотности вод, когда он нитрифицируется, высвобождая дополнительные протоны.

Следует подчеркнуть, что производство удобрений, и, как следствие, возрастающая в глобальном масштабе эмиссия NH_3 , приводит к краткосрочной нейтрализации атмосферных осадков, а в долгосрочной перспективе - к отсроченному закислению почв и вод, которое сопоставимо с влиянием таких кислотообразующих газов как NO_x и SO_2 . Как показано в предшествующей главе и отчете АМАР, в глобальном масштабе значимость азота, как кислотообразующего агента, для арктической зоны будет возрастать.

4.3.5.3.3. Кислотный статус почв в зоне деятельности медно-никелевых плавилен

Комбинат «Североникель» расположен в центральной части Мурманской области на водосборе, разделяющем материковую часть и собственно полуостров. На восток простираются горные массивы Хибин и Ловозерских тундр, сложенных щелочными гранитами, характеризующимися повышенной буферной емкостью. На запад – Чуна, Волчи и Сальные тундры, сложенные преимущественно гнейсовыми породами, покрытыми крайне маломощными почвами. Расположение комбината «Печенганикель» приурочено к основным породам – базальтам, однако на восток и запад от комбината простираются обнажения коренных кислых пород. Следует отметить, что очень чувствительные регионы по геологическим формациям и почвам приурочены к северо-восточным и северо-западным районам от плавильных производств. Однако основные исследования закисления почв были проведены вблизи факелов выбросов (от 10 до 100 км).

Сведения о закислении почв были долгое время дискуссионными. Согласно данным Кашулиной (2003) кислотные осадки воздействуют на почвы в радиусе до 30 км от плавильных производств. С другой стороны, пылевые выбросы в этой зоне уменьшают кислотность осадков и их влияние на закисление почв. Согласно данным Tikanen and Niemela (1995) изменения в кислотности почв не наблюдалось на расстоянии до 80 км от источника. Диапазон изменений pH был очень вариабелен и зависел от конкретной точки отбора проб, характеристик парцелл, на которых велись исследования.

Природный ранг вариаций pH водной вытяжки для O-горизонта - от 3 до 6 в условиях Субарктики (для фоновых станций) (Таргулиан, 1971). Согласно проекту «Kola Ecogeochemistry Project» значения pH водной вытяжки верхнего органогенного горизонта почв (O) колебались от 3.2 до 5.6, несмотря на то, что Кольские плавильни более 60 лет функционировали и выбрасывали серу в окружающую среду. Следует при этом отметить, что вдоль трансекты от Полярного круга к побережью Баренцева моря pH возрастает (на 0.4 единицы на каждые 100км); почти в 2 раза увеличивается содержание натрия и в 10 раз – содержание магния, что связано с влиянием морских аэрозолей на побережье. Более низкие концентрации кальция и магния в субарктических южных почвах объясняются вовлечением этих элементов в биогеохимические циклы в лесных массивах лесной зоны – северной тайги (Derome et al., 2006)).

Как уже отмечалось, характеристики почв очень вариабельны в зависимости от конкретных участков отбора проб, однако общей характеристикой почв в зоне влияния выбросов диоксида серы плавильными производствами являются низкие pH водных вытяжек верхнего органогенного слоя почв и крайне низкое насыщение почв обменными

основаниями. Сходная ситуация состояния почв наблюдается и в районе городов Заполярный и Никель.

На севере центральной Сибири самый крупный источник выбросов кислотообразующих агентов – Норильский комбинат - расположен в зоне вечной мерзлоты. В 2001г. пробы почвы были отобраны на 10 станциях вокруг комбината и также на станциях, расположенных в фоновых, относительно не загрязняемых участках. Минералогический состав почв представляет собой продукты выветривания базальтов.

Влияние кислотных осадков на почвы в этом районе во многом определяется климатическим фактором, и поскольку зима длительная (9-10 месяцев), то в очень короткий бесснежный период происходят изменения в почвах. В то же время, поверхностный слой почвенного профиля в этот период подвергается очень высокому воздействию серы и тяжелых металлов. Расположение комбината приурочено к базальтовым породам, которые, как упоминалось, имеют хорошие буферные свойства (Derome et al., 2006). Кислые породы залегают по направлению на запад и частично на юг от плавильных производств, т.е. являются уязвимыми территориями, где может проявиться закисление почв. В таблице 4.3.5.9. приведены некоторые характеристики почв в зонах влияния медно-никелевых плавильных комбинатов.

Таблица 4.3.5.9. Концентрации элементов в различных по глубине почвенных горизонтах в Мончегорске и Норильске (приведена из отчета АМАР assessment..., 2006).

	Глубина, см.	pH	C,%	Ca, мг/кг	Mg, мг/кг	Cu, мг/кг	Ni, мг/кг	S мг/кг
Мончегорск								
	0	3.9	11.6			1370	2030	446
	3	4.4	3.11	39800	37300	366	541	122
	20			42400				
	40	4.8	3.7	49900	48200	52.0	72.9	175
	82	5.4	0.5	54900	43100	62.2	60.3	95.4
Норильск								
	5-6	6.4	22.9		7340	2180	2820	3580
	13	7.1	1.61	43100	24200	64.5	45.0	247
	25	7.6	2.3	44200	27400	50.3	37.0	173

	49	8.6	0.81	62900	29200	50.6	31.0	122
	70	8.6	1.1	73900	30900	53.5	32.5	<100

Самые высокие содержания серы определяются в районе Норильского комбината, при этом в районе озера Лама (так называемом условно-фоновом районе), они выше, чем в районе Мончегорска. Значения рН почв были от 5.1 до 6.2. (в районе озера Лама, условно фоновый район) и в районе четвертичных отложений Норильска от 7.1 до 8.6. Эти значения рН значительно выше по сравнению со значениями в районе Кольских плавлен и объясняются высокими содержаниями кальция и магния. Поэтому можно сделать заключение, что почвы в непосредственной близости от Норильского комбината не чувствительны к кислотным выпадениям. Значения рН верхнего органогенного слоя почв в этой зоне 6.4, в районе оз. Лама – 4.0 (Derome et al., 2006).

Подчеркнем, что расположение всей трех медно-никелевых комбинатов в АЗРФ приурочено к геологическим породам с хорошими буферными свойствами. К тому же, пылевая эмиссия, которая осаждается вблизи комбинатов, а также эрозионные процессы на техногенных пустошах вблизи комбинатов, способствует нейтрализации сильных кислот. Поэтому, влияние кислотных выпадений может проявиться уже на достаточно большом удалении от производств.

4.3.5.3.4. Механизм формирования кислотности почв лесных биогеоценозов (на примере Кольского Севера)

Характерной особенностью лесных биогеоценозов северной тайги является литологическая пестрота отложений, наиболее распространенными из которых являются моренные (ледниковые) отложения легкого гранулометрического состава. Эти почвообразующие породы обуславливают в развитых на них подзолистых почвах свободный внутренний дренаж, аэробный режим, преобладание окислительных процессов, отсутствие устойчивого увлажнения и оглеения, что определяет специфику формирования кислотности и поглотительной способности этих почв (Никонов, 1987).

В лесных почвах, подверженных аэротехногенному загрязнению кислотными агентами, серная и другие минеральные кислоты могут быть источниками протонов в дополнение к существующим в природе источникам - органическим и минеральным кислотам. Протоны замещают другие катионы, адсорбированные почвой, поскольку H^+ характеризуется высокой обменной способностью. Интенсивность выщелачивания катионов из отдельных почвенных горизонтов и профиля в целом определяется поступлением мобильных анионов (Van Breemen et al., 1984). Высокая природная кислотность почвенных

вод северотаежных водораздельных территорий определяется концентрацией водорастворимых органических соединений.

Исследования, проведенные на Кольском Севере (Лукина, Никонов, 1996, 1998; Лукина и др., 2001; 2003) позволяют сделать заключение о важной роли биоценотических (аутогенных) процессов в формировании кислотности и поглотительной способности почв бореальных хвойных лесов. Изменения кислотности твердых и жидких фаз Al-Fe-гумусовых подзолов в процессе техногенной сукцессии северо-таежных лесов, вызванной воздушным промышленным загрязнением медно-никелевого производства, носят зачастую нелинейный по отношению к количеству кислотообразующих веществ, выпадающих из атмосферы, характер. Это обусловлено формированием веществ кислой природы в биогеоценозах (БГЦ), т.е. аутогенным кислотообразованием, наиболее ярко выраженным на стадии интенсивной дефолиации, тогда как в техногенных редколесьях, формирующихся вблизи источников выбросов, этот процесс слабо выражен. Линии тренда кислотности описываются на основе уравнения параболы второго порядка (Лукина, Никонов, 1998):

$$y = ax^2 + bx + c$$

Роль биоценотического фактора в формировании кислотности и поглотительной способности почв подчеркивается парцеллярными различиями: разной интенсивностью потоков кислотообразующих веществ в древесных и межкروновых парцеллах, а также обогащенностью растительного опада (хвоя и листья вечнозеленых кустарничков) в древесных парцеллах основными катионами. Актуальная кислотность слоев подстилки, формирующихся в подкروновых пространствах, где наблюдается интенсивный поток кислотообразующих веществ, значительно ниже, чем в межкروновых пространствах (Лукина и др., 2001). При этом кислотность возрастает с глубиной: наиболее кислым является слой, характеризующийся наибольшей степенью разложения растительных остатков. Актуальная кислотность всех минеральных горизонтов почв древесных парцелл, в отличие от органогенных горизонтов, достоверно выше, чем почв межкروновых парцелл (рис. 4.3.5.14).

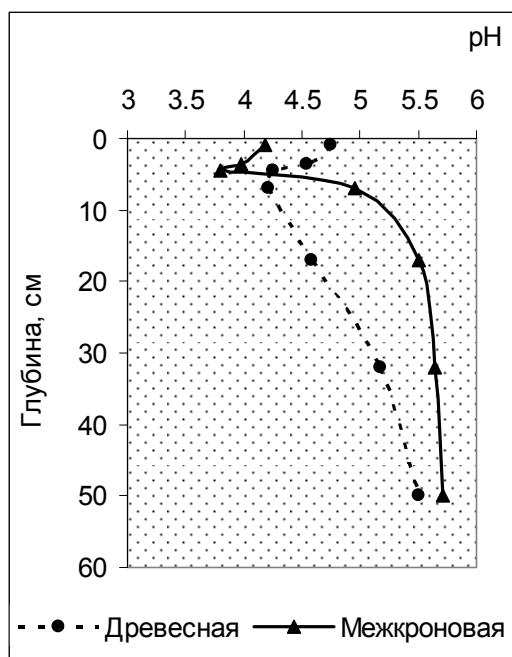


Рис. 4.3.5.14. Внутрипрофильное изменение фактической кислотности в зонах по типам парцелл, которые подвергаются интенсивному потоку кислотообразующих веществ (Лукина и др., 2001).

Механизмы формирования кислотности почвенных вод детально были исследованы с 1986 по 1998 г. на сети стационарных мониторинговых площадей, представляющих собой северотаежные водораздельные территории Кольского п-ова. Объектами исследований послужили наиболее распространенные на Кольском п-ове водораздельные территории с ельниками кустарничково-зеленомошными и сосняками кустарничково-лишайниковыми, произрастающими на подзолистых Al-Fe-гумусовых почвах (Лукина, Никонов, 1993, 1998 и Лукина и др., 2002). Лесные биогеоценозы (БГЦ) на этой территории характеризуются различным состоянием. С помощью параметров продуктивности и биогеохимических циклов элементов выявлены основные типы состояния лесных БГЦ Кольского п-ова: условно фоновый (>100 км от источников выбросов) → дефолирующий (20-100 км) → техногенные редколесья (10-20 км) → пустоши (<10 км) (Лукина и др., 2003).

Почвенные образцы на всех стадиях деградиционной сукцессии отбирали в еловой (середина кроны) и кустарничково-зеленомошной (межкрановые пространства) парцеллах в конце вегетационного периода. Для ельников кустарничково-зеленомошных характерны две основных парцеллы: древесная (еловая кустарничковая) и межкрановая (кустарничково-зеленомошная). В структуре нижних ярусов доминируют зеленые мхи и кустарнички, а также лишайники. В процессе деградиционной сукцессии наиболее чувствительные виды выпадают (зеленые мхи и лишайники), происходит преждевременное опадание хвои ели (дефолиация), участие злаковых растений возрастает.

Для оценки способности почвенных вод к нейтрализации кислоты в мировой науке используется показатель кислотнейтрализующей способности (ANC), рассчитываемый в мг-экв/л как разность между суммой доминирующих катионов ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{K}^+ + \text{Na}^+ + \text{NH}_4^+$) и суммой анионов минеральных кислот ($\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^- + \text{NO}_3^-$) (Van Breemen, 1980).

Основные закономерности формирования кислотности Al-Fe гумусовых подзолов в процессе техногенной сукцессии следующие (Лукина и др., 2003).

Органогенные горизонты. Актуальная кислотность органогенных горизонтов почв древесных парцелл на стадии интенсивной и, особенно, затухающей дефолиации достоверно возрастает, а на стадии техногенного редколесья вновь снижается до фоновых значений (табл. 4.3.5.10.). Возрастание кислотности в дефолирующих лесах обусловлено увеличением содержания фульвокислот, что можно объяснить увеличением количества свежего опада и гидролизом аккумулятивных форм гумуса при каталитическом действии минеральных кислот, количество которых возрастает при аэротехногенном загрязнении. На стадии техногенного редколесья, где количество свежих растительных остатков под кроной снижается, а сформировавшиеся на предыдущих стадиях трансформации фульвокислоты вынесены за пределы профиля, происходит снижение актуальной кислотности, несмотря на значительно количество выпадающих из атмосферы кислотообразующих веществ. Актуальная кислотность органогенных горизонтов межкрановых парцелл увеличивается на стадии интенсивной дефолиации и на всех следующих стадиях техногенной сукцессии достоверно не изменяется.

Обменная кислотность органогенных горизонтов обеих парцелл достоверно возрастает на стадии затухающей дефолиации и далее не изменяется. Увеличение обменной кислотности обусловлено как обменным алюминием, так и водородом. Необменная кислотность органогенных горизонтов последовательно снижается на всех стадиях сукцессии, что свидетельствует о снижении роли слабых кислот в формировании кислотности органогенных горизонтов почв.

Воды из органогенных горизонтов почв. На стадии интенсивной дефолиации кислотность подстилочных вод увеличивается за счет сильных и слабых кислот, а также фенольных соединений. Концентрации органического вещества достигают максимальных значений, что свидетельствует о возрастании его миграционной способности (табл.4.3.5.10). Увеличение доли свободных фульвокислот по отношению к их солям в подстилочных водах еловых парцелл может быть связано с активным гидролизом аккумулятивных форм гумуса под действием кислых осадков, а также с

интенсификацией формирования грубого гумуса в результате увеличения количества опада. Происходит также резкое возрастание концентраций основных катионов, сульфатов, хлоридов, что свидетельствует об активных обменных процессах в органогенных горизонтах почв.

На последующих стадиях в подстилочных водах еловых парцелл происходит снижение концентраций углерода и основных катионов, что обусловлено произошедшим уже обеднением органогенных горизонтов подвижными органическими соединениями и основаниями. По сравнению с предыдущей стадией (интенсивной дефолиации) концентрация сильных кислот, особенно в весенний период, здесь существенно ниже, несмотря на значительно более интенсивный поток кислотообразующих веществ из атмосферы, что объясняется снижением концентрации органических кислот в органогенных горизонтах почв.

Минеральные горизонты. Наиболее ярко выраженные изменения кислотности обнаруживаются в иллювиальных горизонтах древесных парцелл. Содержание обменного алюминия и обменная кислотность достигают минимальных значений на стадии интенсивной дефолиации (табл.4.3.5.10.). Фульвокислоты, поступающие с подстилочными водами, способствуют активному выносу подвижного алюминия. При этом снижается и актуальная кислотность. На последующих стадиях содержание обменного алюминия возрастает благодаря миграции из верхних горизонтов и мобилизации соединений алюминия (*in situ*), но остается достоверно ниже фоновых значений. При этом возрастает и актуальная кислотность иллювиальных горизонтов почв.

Воды из почвенного профиля. На стадии интенсивной дефолиации кислотонейтрализующая способность (ANC) вод еловых парцелл достоверно снижается по сравнению с фоном, при этом концентрации углерода во все периоды отбора выше фоновых значений. Можно предположить, что в составе подстилочных вод увеличивается доля свободных фульвокислот, а также неспецифических органических кислот, а доля солей фульвокислот с основаниями снижается. В водах межкроновых парцелл наблюдается обратная тенденция, т.е. ANC возрастает по сравнению с фоном, при этом увеличивается и концентрация углерода. Вероятно, доля солей фульвокислот с основаниями в водах межкроновых парцелл по сравнению с фоном временно возрастает за счет интенсивного поступления соединений кальция с опадом. На стадии затухающей дефолиации в водах еловых парцелл тенденции, выявленные выше, углубляются: кислотность вод достигает максимальных значений, а концентрации алюминия в водах из В горизонта почти в 3 раза превышают значения, полученные для подстилочных вод, т.е.

происходит интенсивный вынос соединений алюминия. Также наблюдается сужение отношения между концентрациями соединений элементов–биофилов в подстилочных водах и водах из минеральных горизонтов, что свидетельствует об ослаблении биогеохимических барьеров (прежде всего, биологического поглощения) и мобилизации соединений элементов в минеральном профиле, кислотность которого возрастает (табл.3.2).

На стадии затухающей дефолиации, характеризующейся самой высокой кислотностью минеральных горизонтов почв и почвенных вод, происходит наиболее интенсивная мобилизация соединений алюминия в минеральных горизонтах, т.е. на удалении 20-100 км от комбинатов.

Сходные, но менее ярко выраженные тенденции прослеживаются на стадии деградиционной сукцессии в водах межкроновых парцелл. Так, в фоновых условиях концентрации алюминия в подстилочных водах в 6 раз превышали их значения, полученные для вод из всего минерального профиля, а на стадии затухающей дефолиации превышение достигало только 2 раз.

В еловых парцеллах техногенного редколесья соотношение между концентрациями элементов в подстилочных водах и водах, отобранных из В и ВС горизонтов, значительно уже, чем в фоновых условиях. Концентрации нитратов даже выше, чем в подстилочных водах, что свидетельствует об их мобилизации в минеральных горизонтах почв. Концентрации алюминия в водах из ВС горизонта превышают значения, обнаруживаемые в подстилочных водах, концентрации углерода сопоставимы. Это свидетельствует об ослаблении биогеохимических барьеров и мобилизации соединений элементов в минеральном профиле. Так же, как и на предыдущих стадиях сукцессии, исключение составляют сульфаты, которые удерживаются в иллювиальных горизонтах почв. Кислотонейтрализующая способность вод техногенного редколесья достигает минимальных значений. Парцеллярные различия в составе вод сглаживаются (Лукина и др, 2003).

Таким образом, в процессе техногенной сукцессии изменения в почвах приарктических бореальных лесов происходит увеличение кислотности вод и возрастание концентраций в них органического вещества, а также интенсивный вынос соединений алюминия и железа с органическим веществом, основных катионов и анионов минеральных кислот, что приводит к обеднению почв обменными основаниями и формированию токсичных свойств.

4.3.5.4. Закисление поверхностных вод суши

Интенсивность закисления вод определяется двумя основными условиями: а) уровнем аэротехногенной нагрузки кислотообразующих веществ с учетом продолжительности ее действия и б) природной чувствительностью территории по геологическим, почвенным, ландшафтно-географическим и климатическим факторам. Закисление вод не происходит, пока кислотная нагрузка не превысила способность водосборной системы ее нейтрализовать. Процесс не будет развиваться, пока накопление кислотообразующих агентов не превысит критический уровень. Если структура водосбора и слагающие ее почвы кислые, то закисление вод будет развиваться достаточно стремительно, поскольку протоны H^+ и алюминий (Al^{n+}) будут сопровождать подвижные анионы NO_3^- или SO_4^{2-} в формируемых с водосбора потоках, (см. раздел 3). При более высокой буферной емкости развитие закисления будет определяться объемами накопления кислотообразующих агентов. Как было ранее показано, не только эмиссия от местных источников создает нагрузку кислот в Арктической зоне, загрязненные окислами азота и серы воздушные массы из индустриально развитых более южных регионов и стран переносятся на значительные расстояния сквозь национальные границы в Арктику, где воды по условиям своего формирования являются чувствительными к процессу закисления вод.

4.3.5.4.1. Методы организации мониторинга закисления вод

Выявление пространственно-временной изменчивости химического состава вод и процессов закисления требует особых методов исследования. Поскольку мониторинг в России даже в фоновых участках арктической зоны приурочен к относительно крупным водным системам, то по этим данным очень сложно сделать оценку процесса. В рамках международной программы «Assessment and Monitoring Acidification of Lakes and Rivers» были выработаны единые принципы и методы исследования закисления вод, которым придерживаются 22 страны (<http://www.icp-waters.no>). Это позволяет достигать сопоставимости и достоверности получаемой информации о состоянии проблемы в глобальном масштабе (Моисеенко, 2003). Первое территориальное обследование озер в АЗРФ в соответствии с международными требованиями было проведено на Кольском Севере в 1990-1992 гг. Были выявлены сильно закисленные озера и дана территориальная оценка закислению вод в регионе (Moiseenko, 1994). В 1995 г. проведено совместно с северными странами Европы масштабное обследование озер всей Евро-Арктической

территории. В последующие 2000 и 2005 годы продолжались наблюдения на Кольском Севере более чем за 100 озерами, которые позволили дать оценку пространственно-временным характеристикам закисления в Арктике (на примере Кольского Севера, включая п-ов и материковую часть). Другие данные по АЗРФ отсутствуют. Поэтому мы посчитали необходимым кратко остановиться на основных принципах и методах исследования закисления вод, которые помогут ученым исследовать эти процессы в Арктике в меридиональном срезе. Аэротехногенному закислению подвержены небольшие озера, преимущественно автономных ландшафтов, а также небольшие ручьи, для которых питание определяется преимущественно атмосферными выпадениями. Обобщенная схема изучения процесса закисления поверхностных вод и оценки его экологических последствий представлена на рисунке 4.3.5.15.

Первоочередной задачей является выбор объектов, которые потенциально восприимчивы к кислотным выпадениям.

Озера. Учитывая высокоразвитую озерную системы в Арктике, сложно охватить исследованиями все объекты. Необходима выработка принципов единой системы отбора проб и обработки, которая достаточно информативно представит состояние качества вод при минимальных трудозатратах и позволит выявить основные негативные процессы в водной среде, а также их масштабы – локальные, региональные и глобальные; представить сравнительную оценку качества вод в Арктической зоне на основе исследований, выполненных по единой методической схеме.

Основными принципами являются следующие:

1.Единоновременность и сезонная сопоставимость результатов. Для озер наиболее информативным периодом для проведения исследований является позднеосеннее охлаждение вод, когда при температуре 4°С происходит «переворот» вод в водоеме, устанавливается гомотермия и показатели химического состава выравниваются по глубине. В сжатые временные сроки проводится отбор проб воды на стоке из водоема.

2. Соответствие классов размерности водных объектов в исследованиях природному их распределению в регионе. В пределах северных регионов широкое развитие имеют малые водосборы, питание которых на 70% определяется атмосферными осадками. Соответственно, в условиях аэротехногенной нагрузки на водосборы, формирование качества вод озер автономных ландшафтов будет отличным по отношению к крупным кумулятивным водоемам. Для того, чтобы охватить основные типы озер, определяется природное соотношение размерностей – классов, к которому впоследствии приближается выборка. Для примера, на Кольском Севере и в Скандинавских странах в

исследованиях соблюдалась следующая пропорция озер по классам размерности (по площади водного зеркала, км²): **8** (0,004-0,1 км²) : **4** (0,1-1 км²) : **1** (1-10 км²) : **1** (10-100 км²). Все озера более 100 км² ввиду их значимости и редкости включались в обследование. Из этого соотношения видно, что в северных территориях преобладают малые озера, их пропорция в исследованиях наибольшая.

3. Равномерность распределения и репрезентативность выборки для характеристики ландшафтных зон. Данный принцип наиболее сложен в реализации, т.к. транспортные магистрали в Арктике очень слабо развиты.

4. Исключение из исследований водных объектов, отражающих воздействие локальных антропогенных факторов: зарегулированные и подвергающиеся воздействию каких-либо прямых стоков; озера менее 1 м глубиной (ламбины); озера, имеющие высокую проточность; при соотношении площади водосбора к озеру более 100:1.

5. Верификация аналитических методов и результатов определения химического состава вод при постоянном жестком внутрилабораторном и периодическом (1-2 раза в год) внешнем контроле; использование единой системы стандартных растворов.

Реки. Методы отбора проб на реках и ручьях определяется поставленными задачами. Понимание динамики потока кислотообразующих агентов с водосбора, их взаимодействие с природными факторами формирования вод может дать детальный мониторинг химического состава вод малых ручьев и рек.

Основными принципами исследования закисления вод речных систем являются:

1. Эталонность водосборов на территории, отражающих основные ландшафтно-географические типы в регионе и включающие ручьи и реки I и II типа: для примера, на Кольском Севере – зоны тундры, лесотундры, тайги, горные ландшафты и др. На основе исследования ручьев выявляется «рН-шок». На реках, имеющих большие водосборы, выявляются исторические тренды изменения ионной композиции вод, что дает понимание глубоких преобразований всей водосборной системы под влиянием длительных нагрузок кислотообразующих веществ.

2. Системность отбора проб в разные периоды года. Для рек наиболее информативным периодом отражения воздействия аэротехногенных потоков является половодье, когда талые снеговые воды с аккумулярованными за зимний период кислотообразующими веществами поступают в водосборные бассейны. Отбор проб на ручьях проводится ежедневно в период половодья; 2-3 раза в период осенней межени, и ежемесячно в последующие месяцы. Ежедневный мониторинг обусловлен стремительностью изменения ионной композиции вод в период половодья.

3. Жесткий временной интервал. При выявлении закисления ручьев отбор проб воды проводится строго в определенное время (14:00 – 16:00), когда дневное снеготаяние и сток достигают максимума. Экспериментальные работы показали, что если проба вод из ручья в период половодья отбирается в утренние часы, то выявить степень закисления вод сложно. Поскольку в ночное время из-за охлаждения (или заморозков) резко снижается активность снеготаяния, то качество вод будет определяться преимущественно подземным питанием. Во второй половине дня даже при исходно высоких значениях щелочности она принимает нулевое значение, а рН падает на 2-3 единицы (Kinnunen, 1990).

4.3.5.4.2. Критерии оценки закисления вод

Симптомом закисления вод является не только снижение рН воды (это уже следствие), но и изменение ионного состава воды, потеря стабильности рН. Последняя обуславливается, в первую очередь, содержанием гидрокарбонатов, а также основных катионов. В заболоченных озерах содержание гумусовых кислот также является важным параметром, определяющим значение рН. Ионное равновесие (или рН-баланс) солевого состава вод до тех пор устойчиво к фактору закисления, пока не происходит изменение в концентрации катионов и гидрокарбонатов (или гумусовых кислот), т.е. пока функционирует нормальная природная буферная система всего водосбора, включая грунт и почвы.

Низкие значения рН не всегда свидетельствуют об антропогенном закислении вод. Они могут быть обусловлены также и их природным подкислением при больших содержаниях гумусовых кислот. На заболоченных водосборах существуют кислые дистрофные озера при цветности вод 100°Pt-Co шкалы и выше. Однако остается бесспорным фактом, что низкие значения рН и цветности при доминирующем положении сульфатов в анионном составе являются признаками антропогенного закисления вод.

Щелочность характеризует буферную емкость вод, не содержащих органических кислот. HCO_3^- являются основным анионом для вод, формирование которых определяется атмосферным питанием. В уязвимых к закислению поверхностных водах снижение щелочности менее 50 мкэкв/л представляет риск закисления вод (Nenonen, 1991).

Изменение концентрации анионов в сторону превалирующего положения сильных кислот ($\text{HCO}_3^- < \text{SO}_4^{2-}$) в анионной композиции является признаком переходного состояния озер к закислению (Nenonen, 1991; Canadian acid rains..., 1997). Для оценки развития закисления был рассмотрен показатель соотношения молярной концентрации

анионов $\text{HCO}_3^-/(\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-)$. С одной стороны, этот показатель отражает увеличение нагрузки сульфатов, с другой - снижение буферной емкости вод. Данный показатель информативен при изучении сезонной динамики и многолетнего тренда изменения гидрохимического режима на одних и тех же водных объектах, поскольку эти параметры достаточно легки в определении, и в системе мониторинга вод имеют длительный период наблюдений (Моисеенко, 2003).

В мировой практике показатель кислотонейтрализующей способности (ANC) является общепринятым критерием закисления вод (Brekke, Landers, 1988; Henriksen et al., 1992). Показатель кислотонейтрализующей способности вод находится двумя методами:

$$1. \text{ANC}_1 = \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Na}^+ + \text{K}^+ - \text{SO}_4^{2-} - \text{NO}_3^-$$

$$2. \text{ANC}_2 = \text{HCO}_3^- + \text{A}^n - \text{H}^+ - \text{Al}^{n+}$$

Содержание элементов представляется в эквивалентах и корректируется на устранение доли элементов, поступающих в составе морских аэрозолей (по их отношению к хлору). Принимается, что в природных водах, где преобладает атмосферное питание, хлориды имеют только морское происхождение, а кальций, магний и сульфаты приносятся в пропорциях, соответствующих таковой в морских водах. Это позволяет выделить концентрации катионов, которые поступают в водные системы вследствие их химического выветривания с водосбора и обеспечивают нейтрализацию сильных кислот, а также выделить концентрации сульфатов, выпадающих на водосбор из загрязненной атмосферы, которые приводят к закислению вод. Концентрации основных ионов с коррекцией на морские аэрозоли рассчитываются следующим образом:

$$\text{Ca}^{2+*} = \text{Ca}^{2+} - 0.037[\text{Cl}^-]$$

$$\text{Mg}^{2+*} = \text{Mg}^{2+} - 0.198[\text{Cl}^-]$$

$$\text{Na}^{+*} = \text{Na}^+ - 0.858[\text{Cl}^-]$$

$$\text{K}^{+*} = \text{K}^+ - 0.018[\text{Cl}^-]$$

$$\text{SO}_4^{2-*} = \text{SO}_4^{2-} - 0.103[\text{Cl}^-]$$

При достоверном химическом определении всех составляющих компонентов химического состава вод и хорошем показателе баланса ионов значения ANC_1 и ANC_2 совпадают. Разница между суммой катионов (с коррекцией на морскую соль) и радикалами сильных кислот отражает запас или дефицит гидрокарбонатов, а в случае с водами, обогащенными гумусовыми кислотами - их сумму, т.е. буферную способность системы (Henriksen et al., 1992).

Концентрации техногенных сульфатов в воде (SO_4^{2-*}) являются информативным показателем нагрузки кислотообразующих веществ на водные системы. Возможно выделить поступление техногенных сульфатов за счет аэротехногенных потоков как от сульфатов морского происхождения (SO_4^*), так и от естественного их поступления за счет природного химического выщелачивания (SO_4^{2-0}).

$$\text{SO}_4^{2-}_{\text{техн}} = \text{SO}_4^{2-*} - \text{SO}_4^{2-0}$$

где SO_4^{2-*} находится по вышеприведенному уравнению, а поток сульфатов за счет естественных процессов выщелачивания - на основе изучения фоновых районов. В природных условиях поступление сульфатов пропорционально потоку катионов с водосбора.

Изложенные материалы показывают, что поверхностный подход к изучению проблемы закисления вод Арктических регионов может приводить к серьезным просчетам в оценке и масштабах процесса.

4.3.5.4.3. Закисление озер

На основе широкомасштабных исследований озер в пределах Кольского Севера и частично Архангельской области было исследовано закисление озер, протекающее во времени и пространстве. Данных о закислении озер в Сибирском и Дальневосточном секторах Арктики нет.

Содержания техногенных сульфатов (SO_4^*) в водах Кольского Севера уменьшилось в ответ на снижение выбросов эмиссии кислотообразующих веществ по сравнению с 1990 г. На рисунке 4.3.5.16 представлена визуализация распределения содержаний техногенных сульфатов (после коррекции на устранение морских сульфатов) в 1990, 1995, 2000 и 2005 гг. Очевидно, как области их повышенных концентраций планомерно сокращаются. В настоящее время высокие концентрации техногенных сульфатов имеют лишь очаговый локальный характер в центрах индустриальной активности.

В 1995 г. среди обследованных 460 озер на Кольском полуострове кислые озера с $\text{pH} < 6$ составили 26%, 11% имели значения $\text{pH} < 5$. В состоянии риска закисления находилось около 30% обследованных озер, т.е. щелочность составляет менее 50 мкэкв/л и $\text{HCO}_3 < \text{SO}_4$. Развитие закисления не определяется прямой зависимостью от нагрузки кислотообразующих веществ, а является результатом сложных процессов преобразования всей водосборной системы, где ведущую роль играет ее буферная способность (Моисеенко, 2003).

В 2005 г. большая часть исследованных озер (Кольский регион и Север Архангельской области) характеризовалась реакцией водной среды, близкой к нейтральной, и значениями цветности от 10 до 100 °Pt-Сщ шкалы. В тундрово-таежных зонах доля озер с рН менее 6 и цветностью вод ниже 10 °Pt. составила 5.8%, с цветностью менее 30°Pt-Со шкалы. – 5.8%. При этом доля сильно закисленных озер с рН менее 5 и цветностью менее 30 °Pt-Со шкалы была 3,9 %. В целом 10.6 % озер в тундрово-таежном приарктическом регионе в настоящее время можно отнести к антропогенно-закисленными озерам (табл.4.3.5.11). Это свидетельствует о снижении количества антропогенно закисленных озер по сравнению с 1995г., на чем мы более детально остановимся ниже.

Таблица 4.3.5.11. Распределение озер (%) по значениям рН и цветности вод (Цв, °Pt) в приарктических регионах – Мурманской и Архангельской областях.

Цв, °Pt \ рН	<10	10-30	30-60	60-100	>100	n
Тундро – таежные зоны						
<4	1,0	0,5	0,5	0	1,0	210
4-5	1,0	1,4	0	1,4	1,0	
5-6	3,8	2,9	1,4	1,0	3,3	
6-7	3,3	22,4	26,2	12,9	3,3	
7-8	0,5	3,3	7,6	0	0,5	
4-5	0	1,0	0	1,0	0	
5-6	0	6,2	2,6	1,8	5,3	
6-7	1,0	9,7	3,5	2,6	2,6	
7-8	3,5	18,6	14,2	9,7	0	
>8	1,0	13,3	1,8	1,0	0	

Анализ распределения показателя молярного соотношения анионов $[\text{HCO}_3^- / (\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-)]$ в воде озер в зонах тундры и тайги показывает, что для группы озер с рН менее 6 и цветностью вод менее 10°Pt-Со шкалы этот показатель, как правило, менее единицы, что подтверждает антропогенную природу закисления (табл.4.3.5.12). В то же время в ряде озер, где рН вод близка к нейтральной, регистрируется доминирующее положение сильных кислот. Это свидетельствует о нарушении ионной композиции вод, как возможное следствие вытеснения гидрокарбонатов более сильными кислотами антропогенного происхождения и подтверждает антропогенное закисление вод этой

группы. Вклад нитратов в закисление озер очень незначителен: в тундро-таежной зоне он составляет от суммы сильных кислот ($\text{NO}_3 + \text{SO}_4$) от ничтожного (менее 1 %) до 15%.

В зоне тундры обследованные озера имели кислотонейтрализующую способность вод в пределах от 0 – до 150 мкэкв/л, что указывает на высокую уязвимость вод данного региона к закислению. Для более 20% обследованных озер в этой зоне этот показатель был ниже критического (рис. 4.3.5.17).

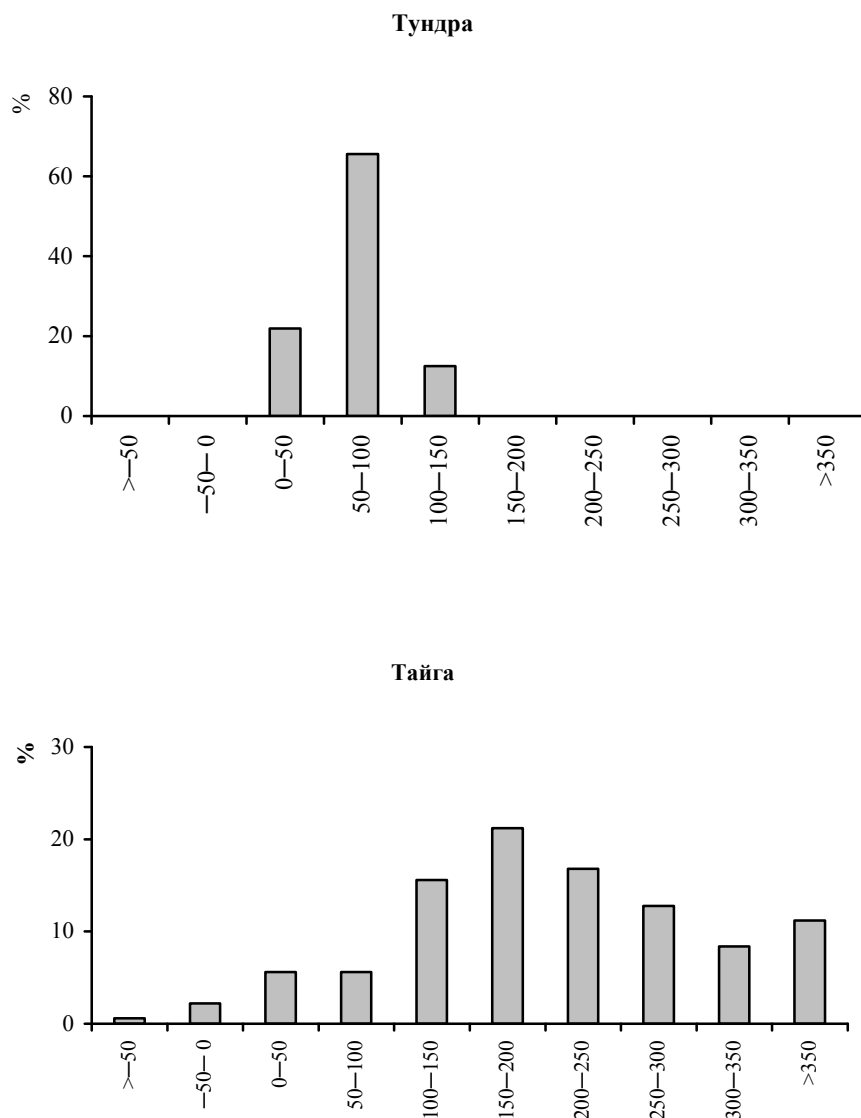


Рис.4.3.5.17. Распределение значений кислотонейтрализующей способности вод (ANC) для исследованных озер в зонах тундры и северной тайги, данные 2005 г.

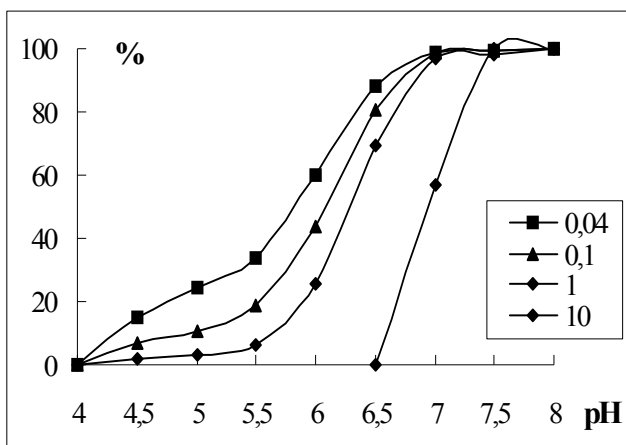
В таежной зоне возрастает вариабельность данного показателя, что связано с большей разнородностью ландшафтов и геологической структуры, слагающей водосборы.

Процент озер в зоне тайги со значениями ANC ниже критического сопоставим с зоной тундры, при этом здесь встречаются озера с отрицательными значениями показателя. Однако основная часть озер имеет показатель ANC в пределах 100-300 мкэкв./л. При рассмотрении ряда других показателей химического состава вод, отраженных в таблице 4.3.5.12, видно, что эти озера характеризуются низким содержанием катионов, высоким уровнем накопления техногенных сульфатов, которые доминируют в ионной композиции.

Визуализация распределения значений ANC во временном интервале показала, что области с низкими значениями кислотонейтрализующей способности вод к 2005 г. уменьшились по сравнению с 1990 г. Отрицательные значения ANC (-100 – 0) в 1990 г. были характерны для вод озер в северо-восточных регионах и озерах, где существуют обнажения гранитогнейсовых формаций и озера чрезвычайно уязвимы к кислотным нагрузкам. В современный период области с отрицательными значениями ANC очень локальны. В то же время сохраняются территории, на которых озера характеризуются низкой кислотообразующей способностью вод (менее 50 и 100) и они достаточно обширны (рис. 4.3.5.18.), что подтверждает уязвимость арктических вод к закислению.

Анализ зависимости значений pH от основных характеристик ландшафтов показывает, что наибольший процент закисленных озер – это верховые озера автономных ландшафтов (рис. 4.3.5.19), по мере увеличения площади озер вероятность их закисления снижается, озера площадью более 10 кв. км практически не подвержены антропогенному закислению.

Рисунок 4.3.5.19. Распределение значений pH (%) в озерах различной размерности. Наиболее низкие значения характерны для малых озер автономных ландшафтов, питание которых определяется в большей степени атмосферными выпадениями



Природно низкие значения pH характерны также для лесных и заболоченных местностей. Эти озера отличаются от техногенно-закисленных повышенным содержанием органического вещества и высокой цветностью вод. Заболоченность водосборов влияет на значения pH в том случае, если более 30% водосбора покрыто болотами (Моисеенко, 2003). При оценке процессов антропогенного

закисления общепринято рассматривать озера с цветностью вод менее 30°Pt-Co шкалы. Однако в ряде работ показано, что природно кислые озера с высоким содержанием гумусовых кислот уязвимы к антропогенному закислению (Brakke et al., 1987).

Таким образом, ландшафтная дифференциация водосборов влияет на развитие процесса закисления вод. Наиболее критическая ситуация с закислением вод на Кольском полуострове проявилась в его северной и восточной тундре, геологическая структура которых представлена обнажениями гранито-гнейсовых формаций коренных пород, поэтому эта территория является чрезвычайно уязвимой к кислотной нагрузке. Здесь до 30% озер являются техногенно закисленными, анионный состав вод контролируется серной кислотой. Исходя из сочетания природных факторов и уровня антропогенной нагрузки аналогичная ситуация будет характерная для северных территорий Сибирского сектора Арктики. На удалении 100-200 км на запад и юг от Норильского комбината также существуют обнажения коренных пород, в то же время нагрузка в современный период превосходит таковую на Кольском Севере.

4.3.5.4.4. Закисление ручьев и феномен «рН-шока» в Арктике

Эпизодическое закисление вод – широко известный феномен, появляющийся на ручьях, малых реках и проточных озерах в период половодья, штормовых ситуаций или дождевого паводка. Это явление получило название “рН-шока” вследствие резкого снижения рН (на 2-3 единицы) в течение непродолжительного времени (от 1 дня в период ливней – до недель в период половодья) и крайне негативного воздействия на водную фауну. Как правило, он развивается на водосборах, подверженных высокому уровню нагрузки кислотообразующих веществ. Краткосрочное уменьшение рН и кислотонейтрализующей способности вод в течение гидрологических событий зарегистрировано в ряде арктических регионов Финляндии, Норвегии и Швеции и Атлантического сектора АЗРФ (Wigington *et al.*, 1990; АМАР, 2006; Моисеенко, 1998; Moiseenko *et al.*, 2001). По другим регионам АЗРФ подобных данных нет. Как отмечалось в разделе 4.3.5.4.1, выявление этого феномена требует методически корректного мониторинга.

Следует отметить, что снижение рН на водных объектах в период половодья является природным явлением, как следствие разбавления минерализованных меженных вод низкоминерализованными атмосферными слабо кислыми осадками, а также вымывания природных органических кислот с водосбора. Однако эти природные

колебания не выражены столь резко и не приводят к губительным последствиям для водной фауны.

Исследование динамики рН вод на 21 ручье Кольского Севера выявило повсеместное эпизодическое закисление вод в половодье. Выбросы кислотообразующих веществ от плавильных цехов концерна «Никель» переносятся воздушными потоками на большие расстояния, оседают и аккумулируются в снежном покрове в течение долгой полярной зимы, во время весеннего половодья они стремительно поступают в дренажные бассейны, вызывая снижение рН. Максимальный перепад значений рН характерен для вод тех ручьев, где наблюдались его наиболее высокие значения до начала снеготаяния, в то время как для закисленных ручьев (рН меженных вод < 6) выявлен незначительный перепад величин (рис.4.3.5.20).

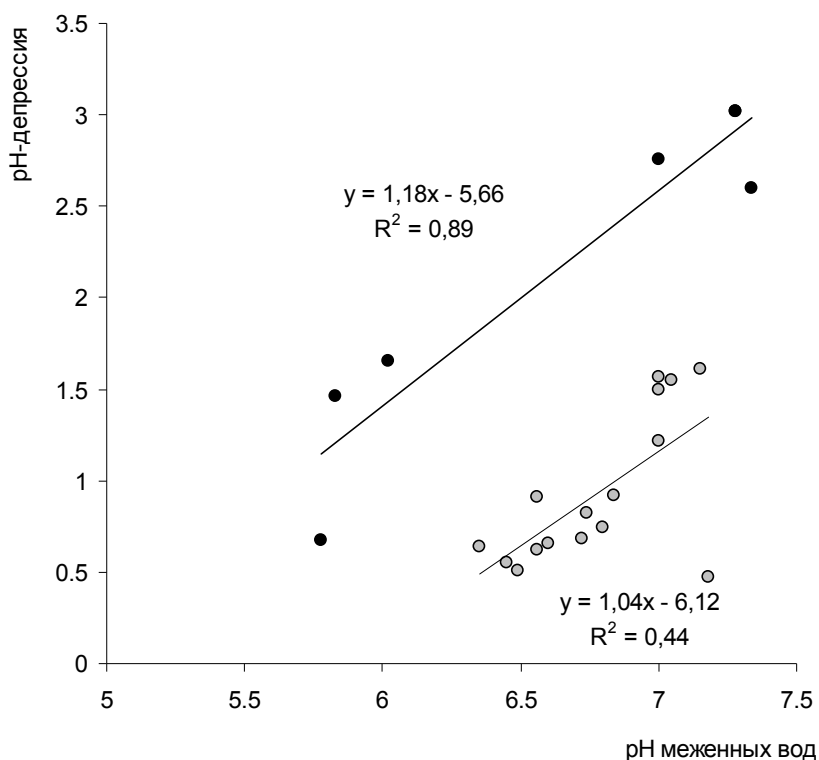


Рисунок 4.35.20. Депрессия рН вод в половодье в зависимости от ее значений для меженных вод ручьев Кольского Севера.

Более детально динамика рН вод была исследована на примере трех типов ручьев, различающихся условиями формирования вод и характером протекания половодья: тундровом, лесном, и горном (рис. 4.3.5.21).

В более ранние сроки снижение рН наблюдается на тундровом ручье, водосбор которого приурочен к побережью Баренцева моря. В типичном для Кольского Севера лесном ручье в субарктической зоне наблюдается несколько пиков низких значений рН, которые появляются позднее, чем на тундровом. Сезонные вариации в снеготаянии отражаются и на динамике рН ручьев. Резкое снижение рН также характерно для вод ручьев, стекающих с гор, но оно происходит в более поздние сроки. Например, для ручья в Хибинских горах рН снизился с 7.2 до 4.7. Максимальное его снижение наблюдается во второй половине июня – это период стремительного схода снега в горах. Таким образом, наиболее низкие значения рН вод ручьев в период максимального половодья характерны для горных и тундровых ручьев, водосборы которых представлены обнаженными коренными породами, имеют тонкий почвенный покров и слаборазвитую растительность. Период низких значений рН кратковременен и, как правило, не превышает 5-7 дней, но может иметь губительные последствия для водной фауны.

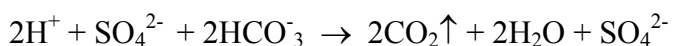
4.3.5.4.5. Механизм закисления вод

Закисление поверхностных вод является интегральной результирующей поступления кислот из атмосферы на подстилающую поверхность и способности почв и пород водосбора к их нейтрализации. Анализ публикаций, посвященных исследованию механизма закисления вод в различных природных условиях, включая Арктическую зону, показывает большую вариабельность вклада природных и антропогенных факторов в этот процесс (Brekke et al., 1987; Dillon, Molot, 1987; Kramer et. al., 1989; Reus et al., 1987; Aber et al., 1989; Jeffrey, 1992; Karlsson, Ljungstörmb 1995; Моисеенко, 2003, 2005). На основе анализа литературных данных были выделены следующие основные факторы:

- Вытеснение природных слабых кислот (HCO_3^-) более сильной серной кислотой (SO_4^{2-}) вследствие ее выпадения на водосборы из загрязненной атмосферы и сухого поглощения SO_2 ;
- поступление азотной кислоты с осадками или ее высвобождение из верхнего органического слоя почв;
- вынос органических кислот (наиболее подвижной фракции гумусовых кислот) из почв и болот, расположенных на водосборе;
- ионно-обменные преобразования морских аэрозолей на водосборах прибрежных зон в соляную кислоту.

В большинстве случаев механизм закисления определяется комбинацией нескольких факторов, которые взаимно могут усиливать действие друг друга. Рассмотрим их взаимодействие на примере исследованных озер и ручьев Кольского Севера.

Вытеснение природных слабых кислот (HCO_3^-) более сильными кислотами ($\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$). При высоких объемах поступления серной кислоты на водосборы и их сухого поглощения в воде озер происходит вытеснение сульфатами более слабых природных кислот:



В закисленных озерах на Кольском Севере (с $\text{pH} < 6$), как уже упоминалось, доминируют сульфаты. Прямой связи между выпадением серы и содержанием ее в воде не установлено, что объясняется сложными химическими реакциями на водосборе и в водоеме.

На примере горного ручья показано доминирование этого механизма в закисление вод в сочетании с сильным разбавлением. Изначально высокая щелочность воды (140 мкэкв/л) быстро принимает нулевое значение, содержание анионов сильных кислот ($\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$) увеличивается более чем в 2 раза по сравнению с меженными водами (табл. 4.3.5.13). Сульфаты занимают доминирующее положение среди анионов. Исходя из динамики Si и суммарного содержания катионов, нельзя сделать вывод, что химический состав вод горного ручья приближаются к таковому атмосферных осадков и фактор разбавления вод атмосферными осадками является доминирующим. Содержание Si в атмосферных выпадениях, как правило, ниже порога аналитического обнаружения. По сравнению с меженными водами в пик половодья его концентрация снижется в два раза, что может служить косвенным показателем степени разбавления вод. Содержание анионов сильных кислот увеличивается почти в два раза по сравнению с меженными водами. Ручей стекает по горной тундре со слабо развитой растительностью, поэтому обогащение вод органическими кислотами не происходит.

Азотная кислота, как и серная, относится к сильным кислотам и также может выступать закисляющим агентом, вытесняя более слабые природные кислоты – гумусовые и гидрокарбонаты (Aber et al., 1989; Stoddard et al., 2001; Sullivan, 2001). Увеличение потока нитратов в арктические экосистемы, в которых содержание азота, как биогенного элемента, лимитировано, на первых этапах может стимулировать рост растений на водосборе. В дальнейшем, когда объемы поступления азотных соединений превысят потребности почвенных организмов и растений, нитраты поступают в водные объекты в больших количествах в водные объекты, вызывая их закисление.

Если по объемам выпадения на водосборы Арктической зоны нитраты в 3-5 раза ниже сульфатов (см. раздел 4.3.5.2.), то их содержания в воде составляют десятые и сотые доли от содержания сульфатов, что свидетельствует о высокой степени утилизации данного иона в наземной и водной экосистемах, как важного биофильного элемента. В то же время нельзя совсем исключать этот анион в рассмотрении его влияния на закисление вод арктических регионов. Известно, что котельные и ТЭЦ, работающие на каменном угле и мазуте, содержат в своих выбросах окислы азота. Поэтому этот агент имеет в локальных регионах функцию дополнительного усиления антропогенного закисления, которая в перспективе может увеличиваться.

В большинстве озер и ручьев арктической зоны, приуроченных к возвышенностям и обнажениям коренных пород, два ключевых фактора контролируют механизм депрессии рН вод: разбавление и вытеснения гидрокарбонатов более сильными кислотами техногенного происхождения (H_2SO_4 и HNO_3).

Подкисление органическими кислотами. В лесных и заболоченных водосборах, которые широко развиты в субарктической зоне России, достаточно важное значение имеет закисление вод, обусловленное увеличением содержания органических природных кислот. Органические кислоты могут в ряде случаев являться важным фактором уменьшения кислотонейтрализующей способности вод. Естественное разложение и окисление углерода в органогенном слое заболоченных лесных водосборов может производить протоны H^+ (Aber *et al.*, 1989; Kramer *et al.*, 1989; Brekke *et al.*, 1987; Jeffrey *et al.*, 1992). В течение сухих периодов протоны H^+ и органические анионы накапливаются в верхних слоях почв и могут вызывать резкое снижение кислотности в ручьях и небольших озерах в периоды ливней и половодья. D.F. Brakke *et al.* (1988) своими исследованиями доказали, что водные системы в Северной Америке и Норвегии с высокой цветностью вод более уязвимы к антропогенному закислению вследствие низких потоков кальция с данных водосборов.

На примере лесного ручья показано увеличение содержания протонов в зависимости от притока органического вещества в ручей (рис. 4.3.5.22).

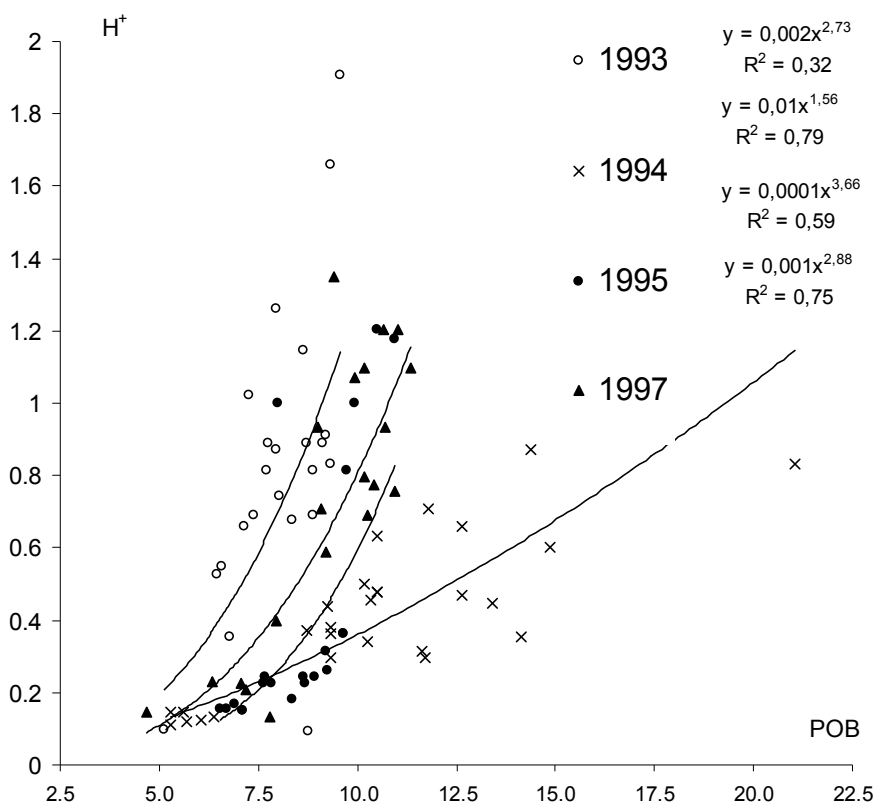


Рисунок 4.3.5.22. Увеличение концентраций ионов водорода (H^+) в воде лесного ручья в половодье в зависимости от содержания органического вещества (POB), поступающего в водотоки.

Следует отметить, что для меженных вод ручья характерен достаточно высокий уровень содержания сульфатов по сравнению со снеговыми пробами, что свидетельствует о хроническом загрязнении водосбора антропогенной серой. Поэтому концентрация SO_4^{2-} снижается вследствие разбавления, однако относительное содержание сульфатов в ионном составе вод в пик половодья увеличивается (до 23.5 %-экв.), а гидрокарбонатов снижается, что указывает на процессы вытеснения последних (табл. 4.3.5.13).

Пик снижения рН совпадает с увеличением содержания органического вещества в 3 раза (XPK_{Mn} повышается с 5 до 15 мгО/л). Относительное содержание органического иона (A^{n-}) составляет 12.5 %-экв. Увеличивается также и относительное содержание нитратов.

Если для меженных вод порядок доминирования анионов имел следующую последовательность: $HCO_3^- > SO_4^{2-} > NO_3^- > A^-$,
то в пик половодья - $SO_4^{2-} > A^- > NO_3^- > HCO_3^-$

Как правило, повышение органического и нитратного аниона происходит одновременно, что связано с синхронными процессами разложения органического вещества и нитрификации.

Наряду с природными факторами (гумификацией водосборов), предопределяющим условием усиления органического закисления, являются *длительность периода и интенсивность воздействия аэротехногенной нагрузки сильных кислот на лесные и заболоченные водосборы* (Canadian acid rain..., 1997). S.K. Jeffrey *et al.* (1992) подтвердили в своих работах, что совместное действие сильных минеральных и органических кислот способно усиливать закисление вод. В разделе 4.3.5.3 показан феномен интенсивного процесса отмирания листвы, формирования подстилки и минерализации листвы в лесных экосистемах на стадии дефолиации, и как следствие аутогенного образования кислотности почв. Ускоренное разложение органического вещества в лесных и заболоченных водосборах определяет высокий уровень выноса легкой фракции органических кислот за пределы почвенного горизонта лесных экосистем в реки и озера в период взаимодействия атмосферных кислых осадков с почвенным горизонтом. Опосредованное воздействие сильных кислот на водосборы вызывают значительное увеличение образования фракции легкоподвижных фульвокислот, которые обуславливают дополнительное снижение pH.

Среди группы закисленных озер на Кольском Севере, включая таковые с цветными водами, сульфат-ион занимает сопоставимое значение с органическими анионами, превышая (в 24% озер от числа закисленных озер) или незначительно уступая органическому иону (в 25% озер) (см. табл. 4.3.5.12). В этих случаях невозможно выделить вклад этих двух факторов, поскольку процессы протекают сопряжено во времени, могут иметь импульсный характер в период дождей.

Таким образом, механизм закисления озер и ручьев лесных водосборов контролируется тремя основными факторами: разбавление более кислыми атмосферными выпадениями; вытеснение слабых кислот более сильными анионами SO_4^{2-} и NO_3^- и поступление гумусовых кислот из подстилки и верхних слоев почв лесных экосистем. Последний фактор усиливается опосредованным воздействием на лесной водосбор кислотных выпадений, приводящий к повышенному образованию гумусовых кислот, поэтому является техногенно-обусловленным.

Ионно-обменные преобразования морских аэрозолей. В прибрежной арктической зоне химический состав вод суши в значительной мере определяется влиянием морских аэрозолей - среди катионов доминирует натрий, среди анионов – хлор. Установлен феномен “эффекта морской соли” в процессах закисления вод (Wright *et al.*, 1988).

Основные катионы, включая натрий морского происхождения, замещаются в почве на протоны вследствие ионно-обменных преобразований. На обедненных обменными основаниями водосборах натрий удерживается, а протоны (H^+) экспортируются в поверхностные воды, вызывая закисление вод. D.F. Brakke *et al.* (1987) показал, что сфагновый мох в прибрежных озерах также способен преобразовывать NaCl, поглощая Na^+ , что, естественно, приводит к избыточному накоплению протонов (H^+) в органогенном слое. Активное поглощение Na^+ может предопределять длительная нагрузка сульфатов на водосборы и вызванный этим дефицит природного насыщения почв катионами ($Ca^{2+} + Mg^{2+}$) водосбора. В этих условиях HCl часто выступает доминирующим фактором в депрессии pH. Эффект влияния морских аэрозолей на pH-депрессию зарегистрирован в прибрежных областях Европы и северо-востока США (Dillon, Molot, 1989; Wigington *et al.*, 1992; Jeffrey *et al.*, 1992).

Для выявления степени поглощения Na^+ на водосборах исследованных озер на Кольском Севере и тундрового ручья в прибрежной зоне Баренцева моря его содержание в воде было откорректировано пропорционально содержанию хлора в морской соли (мкэкв/л):

$$Na^* = Na^+ - 0.858 Cl^-$$

Отрицательные значения Na^* характеризуют степень его поглощения на водосборе и высвобождения протонов, которые могут стимулировать закисление вод.

Водосбор прибрежного ручья, на котором осуществлялся ежедневный мониторинг, представлял собой тундру с заболоченными участками, и перепадом уровня 60 м. В пробах снега на водосборе содержалось большое количество морских солей. Химический состав меженных вод, в значительной мере, также определяется влиянием моря: среди катионов доминирует Na^+ , среди анионов Cl^- в пропорциях, близких к их соотношению в морской соли (см.табл. 4.3.5.13). Для вод этого ручья характерны исходно низкие значения щелочности и pH, что свидетельствует о его хроническом закислении. Содержание H^+ в воде ручья имело достоверную корреляцию с дефицитом Na^* в различные периоды наблюдений (рис. 4.3.5.23). Возможно, активное поглощение Na^+ связано с дефицитом других катионов ($Ca^{2+} + Mg^{2+}$); возможно, имеет значение поглощение Na^+ сфагновым мхом, который развивается на закисленных водосборах.

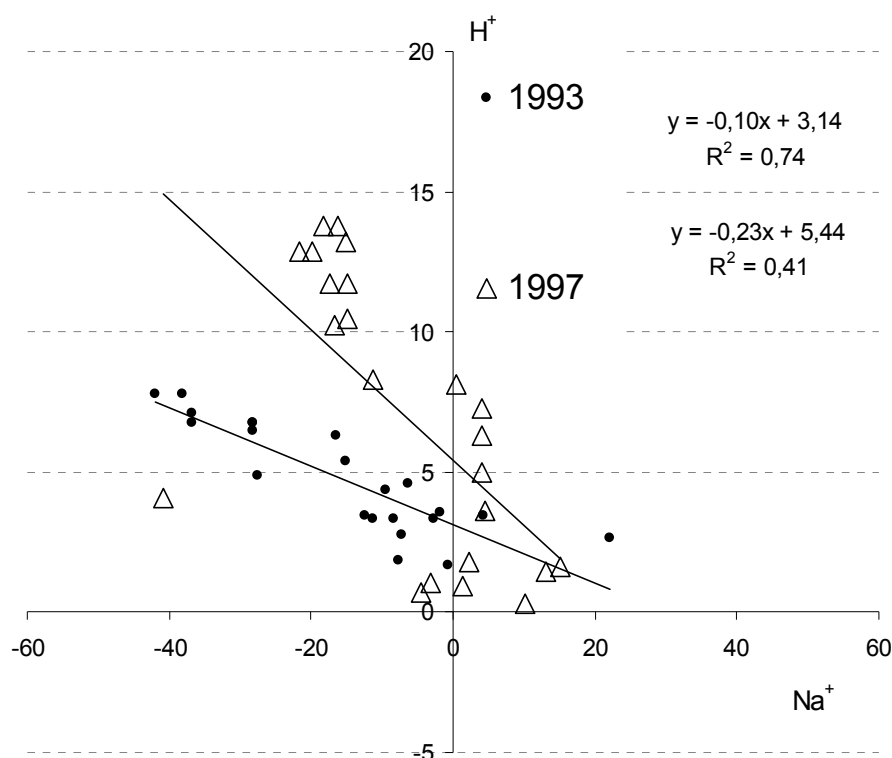


Рис. 4.3.5.23. Увеличение концентраций ионов водорода (H^+) в воде тундрового прибрежного ручья в половодье в зависимости от дефицита Na^+ вследствие его поглощения на водосборе.

Из 210 исследованных озер в тундро-таежной зонах Кольского региона для 4.3% была нарушена пропорция натрия и хлора в сторону избыточного содержания хлора, что свидетельствует о поступлении соляной кислоты, которая может оказывать дополнительное влияние на закисление вод. В таблице 4.3.5.14 представлена анионная композиция вод озер (%-экв.), в которых наблюдался дефицит натрия по его пропорции к морским аэрозолям. Интересным был факт, что в зоне тундры и тайги для этой группы значения рН вод были ниже 6, т.е. они были закислены. Это указывает, что в механизм закисления этих озер в той или иной степени вносит и HCl. Анализ ионной композиции показывает, что в озерах, где $Na^+ < 0.858 Cl^-$ были высоки также содержания сульфатов и органического аниона. В ряде озер сульфаты занимали доминирующее положение, а щелочность имела нулевое значение или крайне низкое. Поэтому в этих случаях сложно выделить ведущий механизм в процессах закисления вод. Можно заключить, что повышенный уровень выпадения сульфатов привел к обеднению водосбора обменными основаниями, что стимулировало поглощение натрия и высвобождения протонов в воду.

Дополнительное влияние могло оказывать разложение и вымывание органического вещества под влиянием выпадения сильных кислот.

Механизм закисления озер и рек тундровых прибрежных районов Арктики контролируется фактором преобразования морских аэрозолей в соляную кислоту. Дополнительный вклад вносят факторы разбавления более кислыми атмосферными осадками, вытеснение гидрокарбонатов и вынос органических кислот в случае заболоченных водосборов.

Приведенные материалы показывают, что механизм кислотного закисления сложен и может определяться сочетанием нескольких факторов, наложением антропогенных факторов на природные условия формирования вод.

4.3.5.4.6. Влияние закисления на концентрации и формы миграции металлов

Кислотные осадки изменяют геохимическую миграцию элементов на водосборе и увеличивают содержание металлов в водных системах. На Кольском Севере выявлены области с высокими значениями концентраций Al в воде, которые приурочены к восточным районам с наиболее низкими значениями pH. Здесь концентрации Al достигают 400-700 мкг/л, а pH вод ниже 5. Зависимость содержания Al от величины pH для 270 отдаленных от промышленных центров озер восточных районов аппроксимируется уравнением (Moiseenko, 1999):

$$Al = 4.05 \times pH^{-2.4} \quad (r=0.51, n=270)$$

Наряду с Al повышение концентраций ряда других элементов также характерно для закисленных вод. В отдаленных районах Кольского Севера содержание таких металлов как Zn, Cd, Ni, Sr в воде озер имеет достоверную корреляцию с pH вод, соответственно: $r = -0,76; -0,62, -0,65, -0,54$ ($p < 0.05; n = 270$) (Моисеенко, 2003).

Следующие механизмы могут способствовать повышению уровней содержания металлов в водных объектах при их закислении.

- Ускорение процессов химического выветривания металлов из минеральных пород. Этот механизм может быть определяющим для пород, легко подверженных химическому выветриванию или при наличии металлосодержащих геохимических провинций.
- Увеличение выноса металлов из почв под воздействием поступления сильных кислот. При низком насыщении почв основными обменными катионами, сильные

кислоты вовлекают металлы в транспортные потоки, что способствует выносу их в водные системы.

- Высвобождение их из органического материала в наземных экосистемах под влиянием ускоренных процессов отмирания и разложения органического вещества на водосборах и в самом водоеме.
- Связывание металлов органическими лигандами, транспорт их в составе металлорганических комплексов с водосбора как следствие ускоренного кислотными осадками образования и повышенного выноса органических анионов. Этот механизм может иметь значение в лесных и заболоченных водосборах.
- Диффузия металлов из донных отложений при десорбции вследствие изменения условий среды и минерализации накопленного органического вещества. Донные отложения, как широко известно, депонируют металлы, а при изменении окислительно-восстановительных условий в придонных слоях металлы могут высвобождаться в воду.

Особую опасность для арктических регионов представляют период половодья, когда накопленные в снежном покрове металлы и кислотные агенты стремительно поступают в дренажные бассейны. В период эпизодического закисления влияние кислотности на поведение различных форм металлов проявляется наиболее отчетливо, поскольку происходит изменение потоков металлов и форм их миграции при снижении рН вод в короткий временной интервал на водосборах, характеризующихся определенными геохимическими условиями формирования вод.

В таблице 4.3.5.15 показаны изменения форм содержания Al, Fe, Cu, Ni, Mn, Sr при снижении рН вод по отношению к исходному содержанию в меженных водах для трех типов ручьев, которые выше рассматривались: горного, лесного и тундрового. Увеличение общего содержания металлов в половодье наблюдается для вод всех типов ручьев, несмотря на разбавление их талыми водами. Это может быть следствием аккумуляции металлов в снежном покрове (например, никеля) и их поступлением в дренажные бассейны, а также выщелачиванием кислыми талыми водами из минералов, транспортом в составе органических веществ и взвешенных частиц.

Общее содержание Al в воде увеличивается на 50-88%. В воде тундрового ручья возрастает концентрация его лабильной формы при одновременном снижении концентрации металла в форме, связанной с органическими комплексами. Эта закономерность характерна практически для всех металлов в данном ручье, что свидетельствует о перераспределении форм миграции металлов в ионную форму при повышении кислотности вод. В таблице 4.3.5.16 приведены регрессионные зависимости

между концентрациями ионных форм ряда металлов и значениями рН вод тундрового ручья. Для таких элементов, как Sr, Co и Fe, связь положительная, что может быть объяснено разбавлением их исходных концентраций талыми водами, для остальных – отрицательная, что свидетельствует о нарастании содержания элементов в их лабильной форме при снижении рН.

Таблица 4.3.5.16. Зависимость содержания ионных форм металлов от значения рН (на примере тундрового ручья в период половодья).

Элемент	Уравнение (n>30)	r	P
Al	$y = 5,3 \times e^{-0,001x}$	0,66	0,001
Zn	$y = 5,1 \times x^{-0,16}$	0,69	0,001
Mn	$y = 7,7 \times x^{-0,16}$	0,93	0,000
Fe	$y = 1,1 \times \ln(x)$	0,84	0,000
Ni	$y = 5,9 \times e^{-0,1x}$	0,81	0,000
Cu	$y = 5,1 \times x^{-0,06}$	0,66	0,001
Co	$y = 5,2 \times x^{0,1}$	0,51	0,01
Sr	$y = 4,3 \times e^{0,01x}$	0,86	0,000
Cr	$y = 5,5 \times e^{-0,2x}$	0,62	0,001
Cd	$y = 5,3 \times e^{-0,2x}$	0,62	0,001
Pb	$y = 5,2 \times e^{-0,02x}$	0,47	0,01

Таким образом, общей закономерностью сопряженного с закислением поведения металлов является: увеличение их содержания вследствие миграции их с водосбора в составе минеральных частиц и органических комплексов; выщелачивания из минерального окружения; перераспределения в наиболее токсичную ионную форму. Это в комплексе приводит к появлению феномена "пульса" металлов в период развития эпизодического закисления вод. На рисунке 4.3.5.24 отражено повышение концентраций лабильной формы металлов в период половодья на тундровом ручье. Наиболее значимое увеличение лабильной формы характерно для алюминия, также значительно повышается содержание никеля меди и марганца по отношению к исходным концентрациям. Пиковое увеличение наиболее опасной для биологических систем ионной формы в сочетании с низкими рН создает токсичный стресс для водных обитателей. Для Кольского Севера, во

время половодья, объем поступления металлов с водосбора в озера в короткий период снеготаяния (2-3 недели) может достигать 70% от годового (Моисеенко, 2003).

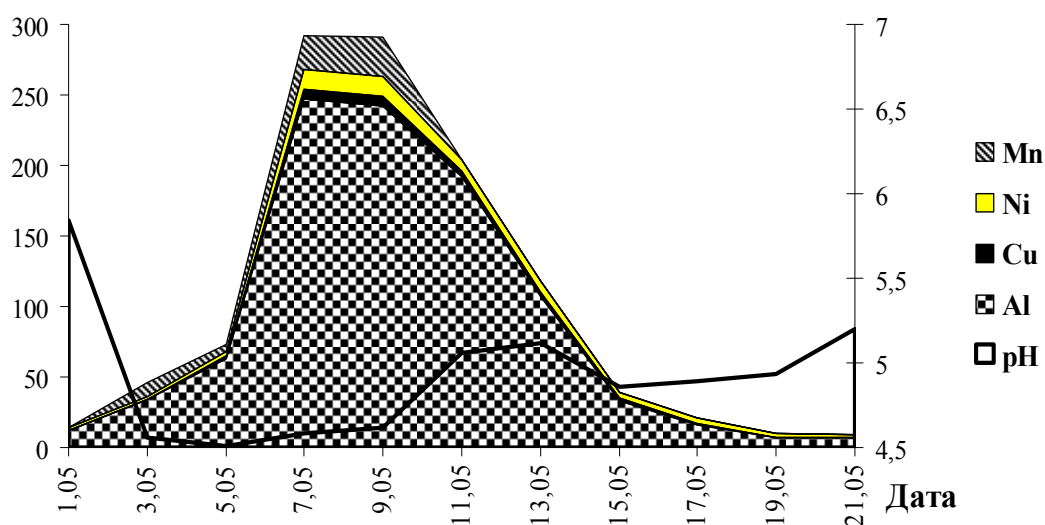


Рис. 4.3.5.24. Увеличение содержания ионных форм металлов в период половодья и депрессии pH в водах тундрового ручья на Кольском Севере

4.3.5.5. ВЛИЯНИЕ ЗАКИСЛЕНИЯ НА ВОДНЫЕ И НАЗЕМНЫЕ ЭКОСИСТЕМЫ

Три района в России выделены в отчете АМАР (АМАР assessment, 2006), территория которых потенциально может быть закислена вследствие высоких уровней выпадения кислотообразующих веществ (серы и азота): Кольский, Норильский и Чукотский регионы. К этому списку необходимо добавить северные районы западной и центральной Сибири. Достаточно много проведено исследований, характеризующих закисление почв на Кольском п-ове и его влияние на лесные экосистемы, и очень ограничена информация по другим регионам. Исходя из данных по выбросам кислотообразующих агентов, нагрузка на наземные и водные экосистемы в Норильском промышленном районе значительно выше по сравнению с Кольским. В этих двух зонах на почвы и наземные экосистемы действуют комбинированные воздействия кислот и тяжелых металлов (преимущественно, никеля и меди). Дальневосточный регион (Чукотка) может подвергаться воздействию высоких концентраций кислотообразующих агентов за счет трансграничных переносов из Китая, как показано в разделе 1. Дополнительно, в арктические регионы переносятся кислотообразующие из Европы и Северной Америки, что создает дополнительную нагрузку на почвы, воды суши и наземные экосистемы Субарктики и Арктики.

4.3.5.5.1. Палеоэкологические доказательства закисления Арктики (диатомовый анализ)

Арктические и тундровые озера являются чувствительными индикаторами изменений окружающей среды и трансграничных переносов поллютантов, включая окислы азота и серы, в верхних слоях атмосферы. Их донные отложения (ДО) содержат информацию об изменениях окружающей среды в историческом прошлом, включая развитие процессов закисления. Для реконструкции значений рН среды наибольшее развитие получил диатомовый анализ, позволяющий реконструировать изменения рН в историческом интервале. Диатомовые водоросли по своей экологической пластичности, масштабам географического распространения и уровню биопродуктивности фактически не имеют аналогов. Характерной чертой строения диатомей является наличие кремниевого панциря, имеющего сложную структуру и хорошо сохраняющегося в ископаемом состоянии. Качественный и количественный состав пресноводных диатомовых комплексов тесно связан с химическим составом воды, поэтому диатомовые были признаны как биоиндикаторы, способные отражать изменения окружающей среды, включая закисление вод.

Изложенные в отчете АМАР (АМАР assessment, 2006) материалы по оценке развития процесса закисления озер в историческом срезе, оцениваемого по показателям диатомовых сообществ в слоях донных отложений на Севере Фенноскандии, включая Кольский Север, не выявили тенденций в изменениях диатомовых сообществ, которые свидетельствовали бы о процессе закисления (Derome et al., 2006). Авторы раздела объясняют отсутствие доказательств тем, что колонки донных отложений отбирались в озерах, которые не чувствительны к процессу закисления вод. В то же время, на Севере Канады были получены палеоэкологические доказательства развития процесса в прошлом столетии (Acid rain...., 1997).

Для понимания процессов закисления вод была исследована колонка донных отложений, отобранных на одном из озер Чуна тундр, расположенном на высоте 475.3 м над уровнем моря (рис. 4.3.5.25.). При постановке исследований исходили из фактов и предположений:

Кольский п-ов находится на пути трансграничных переносов воздушных масс из стран Европы в Арктику (как было показано в разделе 1), качество вод озер в горных массивах формируется преимущественно за счет атмосферных выпадений; высотное расположение и удаленность от каких-либо прямых источников антропогенного воздействия позволяют выявить поток поллютантов (кислотообразующие вещества), который отражает их перенос в верхних слоях атмосферы; уязвимость природы Крайнего Севера

обуславливает высокую реактивность экосистем на антропогенные нагрузки, что определяет информативную “запись” всех изменений в толщах ДО озер, которая может быть понята на основе исследования геохимического состава и останков индикаторных видов – створок диатомовой флоры (Моисеенко и др., 2000).

По гидрохимическим характеристикам озеро является типичным для северной и горной тундры олиготрофным ультрапресным водоемом. Исследованиями доказано, что сильно загрязненные воздушные массы от местных источников – комбинатов “Североникель” и “Печенганикель” не поднимаются в высокие слои атмосферы, и уровень антропогенной нагрузки на водосбор соответствует региональным фоновым значениям: выпадение кислотообразующих веществ оценивается в 20 мкэкв/м²·год (0.3 гS/м²·год); pH колеблется от 6.2 весной до 6.7 в летний период. Уязвимость озера к кислотным нагрузкам определяется геологическими условиями водосбора, представленного устойчивыми к химическому выветриванию породами гранито-гнейсовых формаций. Критической нагрузкой выпадения кислот является 0.3гS/м²·год, превышение выпадений над этими значениями в 0.02 гS/м²·год предопределяет развитие закисления вод в современный период.

Колонки ДО отбирались на максимальной глубине 18 м (в зоне аккумуляции) и послойно разделялись по 1 см. Определение химического состава ДО производилось методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии. Возраст слоев ДО определен радиометрическим методом в Ливерпульском Университете, Великобритания на основе хронологии ²¹⁰Pb.

Диатомовой анализ проводили по стандартным методикам. Теоретическое значение pH для каждого слоя определялось по уравнению И. Ренберга с использованием индекса В, в основе которого лежит процентное соотношение групп видов по их pH-оптимуму: ацидобионты (acb), предпочитающие среду с pH<5,5; ацидофилы (acf) – pH<7; циркумнейтралы (circ) - pH=7 и алькалофилы (alkf) - pH>7.

$$B = \%circ + 5\%acf + 40\%acb \\ \%circ + 3.5\%alkf.$$

Для определения коэффициентов уравнения связи pH с составом диатомовых изучена современная диатомовая флора поверхностных ДО в озерах, где значения pH были известны и условия формирования вод аналогичны изучаемым водоемам. В ходе анализа получено уравнение:

$$\text{для озера Чуна-тундры: } pH = 7.13 - 0.6 \log. B, \quad r = 0.87.$$

Начиная со слоев 5-6 см ДО, сформированных в конце девятнадцатого столетия, выявлены перестройки в структуре диатомовых сообществе: снижается численность циркумнейтралов и алькалофилов *Pinnularia viridis*, *Eunotia arcus*, *Nitzschia palea*, в то же время увеличивается число ацидобионотов - *Eunotia exigua*, *E. monodon*, *E. serra*, *Pinnularia biceps*. Эти изменения более характерными становятся со слоев 3-4 см, возраст формирования которых относится к середине двадцатого столетия. По отношению к природному состоянию численность циркумнейтралов и алькалофилов снизилась в 1.5 и 3 раза соответственно, а доля ацидобионтов возросла в 10 раз. Следует отметить появление в этих слоях редкой формы *Stenopterobia intermedia*, свойственной только для кислых, дистрофных озер, а также уродливых форм среди циркумнейтралов *Eunotia praerupta* и *E. arcus*; разрушение в области шва у створок *P. viridis*. В этот период времени значение рН минимально 6.2-6.3, и как показано выше, начинается активная аккумуляция тяжелых металлов в связи с развитием индустрии в регионе (рис.4.3.5.26).

С позиций оценки развития закисления вод становится объяснимым поведения Cd и Zn. Способность этих элементов к активной диффузии из ДО при закислении озер широко известна. С началом антропогенного закисления может быть связано снижение их содержания в ДО, сформированных в конце девятнадцатого столетия, как следствие трансграничных переносов кислотообразующих веществ из индустриальной Европы. С началом промышленного освоения Кольского региона процессы аккумуляции диатомовых усиливаются, как следствие активной перестройки сообществ. Сопряженные пики снижения рН и Cd в середине 70-х годов могут быть связаны с переходом Кольских медно-никелевых производств на плавку норильской руды и резким увеличением выброса SO₂, что наглядно зафиксировалось в ДО.

Доля органического вещества в верхних 2 см ДО возросла одновременно со снижением рН, что может свидетельствовать о начале процессов антропогенной сукцессии озера. Характерно, что при закислении водоемов обычно происходит накопление грубого детрита в ДО по причине снижения скорости деструкции органического вещества и замедления цикла биогенных элементов в кислой среде.

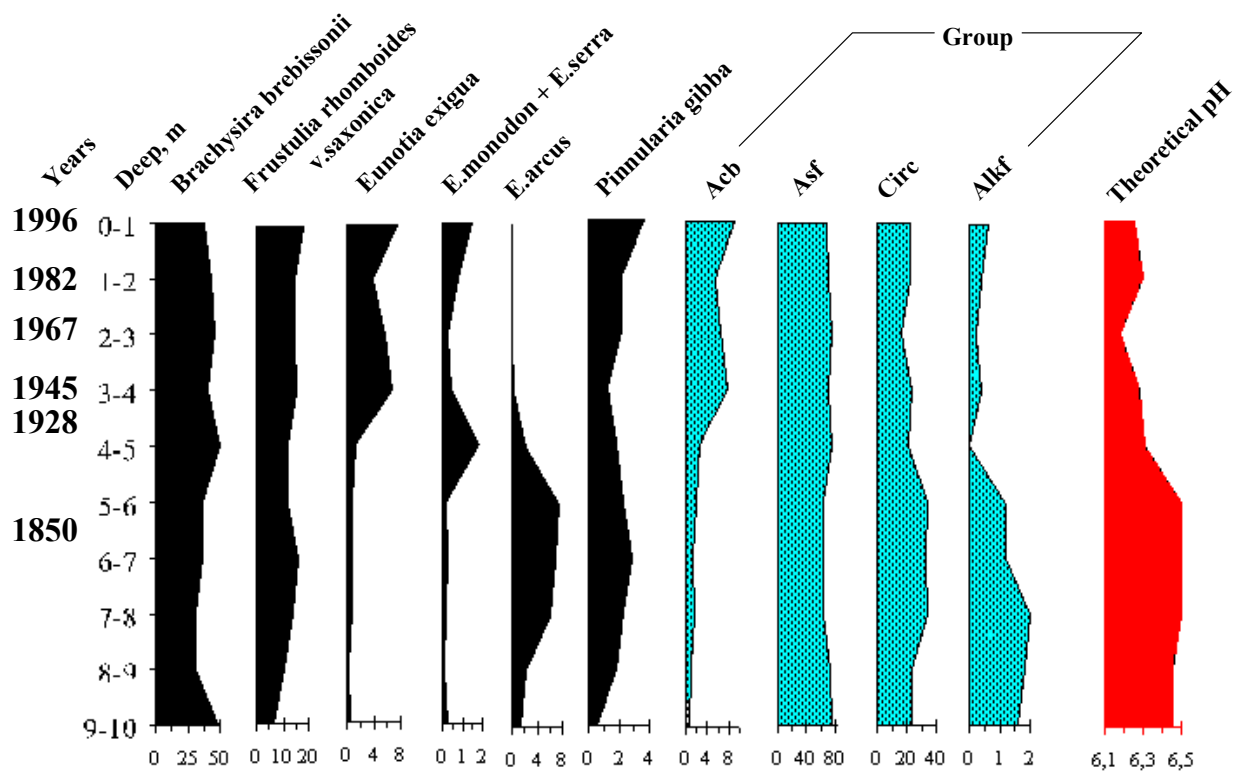


Рисунок 4.3.5.26. Стратиграфические профили относительной численности (%) индикаторных видов диатомовой флоры и теоретических значений рН в толще донных отложений, рассчитанные по методу Ренберга.

Начиная со слоев 5-6 см донных отложений, сформированных в конце 19-го века, выявлены перестройки в сообществе: снижается численность циркумнейтралов и алькалофилов *Pinnularia viridis*, *Eunotia arcus*, *Nitzschia palea*, в то же время увеличивается число ацидобионотов - *Eunotia exigua*, *E. monodon*, *E. serra*, *Pinnularia*, что свидетельствует о развитии техногенного закисления вод

Таким образом, было подтверждено, что качество воздуха Кольского региона формируется под воздействием трансграничного переноса воздушных масс из Европы и выбросов загрязняющих веществ от региональных источников цветной металлургии. Это подтверждается активным выщелачиванием кадмия и повышением его содержаний в донных отложениях, а также нарастанием концентраций свинца, как следствие трансграничных переносов загрязняющих веществ на дальние расстояния. В конце 19 и начале 20-х веков никакой индустриальной деятельности на Европейской части Арктики не было (Моисеенко и др., 2000).

С началом индустриального развития Кольского Севера (середина прошлого столетия) процессы закисления усиливаются вследствие выбросов кислотообразующих веществ местными медно-никелевыми плавильнями. Поэтому сокращение только региональной эмиссии кислотообразующих веществ в Арктике не может полностью

предотвратить развитие закисления горных и тундровых озер Крайнего Севера, поскольку в эти негативные процессы определенным вклад вносит трансграничный поток загрязненных воздушных масс из Европы.

4.3.5.5.2. Влияние на лесные экосистемы

Тундровые, Лесотундровые и Северо-таежные леса распространены в арктической и субарктической зоне. Сложно выделить влияние только кислотообразующих агентов на наземные экосистемы в зонах с высоким уровнем выпадения сульфатов в Арктической зоне, поскольку выбросы кислотообразующих веществ в районе Норильска, Мончегорска и Печенги сопровождаются выбросами тяжелых металлов, которые действуют на наземные экосистемы в совокупности. Практически нет сведений о влиянии выбросов на тундровые наземные экосистемы от деятельности Норильского комбината. В отчете АМАР (АМАР assessment, 2006) приводятся очень ограниченные данные об относительном содержании серы в растениях некоторых участков арктической зоны, которые свидетельствуют о накоплении серы в мохе, ягодах и листве в зоне деятельности Мончегорского комбината. Приводятся также результаты исследований видового разнообразия (в частности, количества видов) на удалении 6, 9, 12, 16, 25 и 45 км от п. Никель. Прослеживается тенденции уменьшения числа видов травянистых и моховых растений в импактной зоне влияния, однако эти результаты очень сложно связать с влиянием кислотообразующих агентов (Derome et al., 2006).

Согласно современным представлениям в настоящее время лесные экосистемы подвергаются множественному стрессу, представляющему собой комбинацию прямого действия воздушного загрязнения, подкисления почв, эвтрофикации и изменений естественных условий (Manion, Lachance, 1980). Влияние воздушного промышленного загрязнения на леса может выражаться в снижении видового разнообразия, в возрастании чувствительности деревьев к инвазиям насекомых и различного рода болезням, а также к климатическим экстремумам, в снижении роста, суховершинности и гибели отдельных деревьев (Egisman, De Vries, 2000). В научной литературе принято, что негативное влияние на самые чувствительные виды растений начинает наблюдаться при среднегодовых концентрациях диоксида серы, превышающих 20 мкг/м^3 . Расчет полей концентраций диоксида серы на территории Мурманской области, выполненный с использованием модели климатического типа, показал, что превышение уровня в 20 мкг/м^3 может наблюдаться на площади около 7700 кв. км вокруг металлургических комбинатов. На территории Норвегии эта зона охватывает 1400 кв. км, но не затрагивает

территорию Финляндии.

Из комплекса факторов, которые воздействуют на леса арктической и субарктической зон можно выделить прямое и опосредованное влияние.

Прямое влияние высоких концентраций SO_2 , NO_x , NH_3 , O_3 в воздухе выражается в следующем: загрязнители а) оказывают воздействие на листовую кутикулу, приводящее к физиологической засухе (Evans, 1984); б) вызывают сдвиг в распределении органического углерода, приводя к ослаблению корневой системы; в) интенсифицируют выщелачивание элементов питания из листовой (Manion, Lachance, 1981). Сильные минеральные кислоты повреждают листовую кутикулу и таким образом вызывают повреждение деревьев. При очень высоких уровнях NH_3 листья растений приобретают коричневый цвет вследствие токсичности этого соединения азота (Van der Eerden, 1982).

Подкисление почв вследствие выпадений серы и азота опосредованно влияет через: а) потери основных катионов из почвы, вызывающие дефицит этих элементов питания для лесных деревьев, особенно магния; б) высвобождение растворимого токсичного алюминия, оказывающего влияние на рост тонких корней и ингибирующего поглощение основных катионов; в) снижение pH, что может влиять на процессы минерализации и, следовательно, на доступность элементов питания (Ulrich, 1983). Предполагается, что повреждение лесов связано с подкислением почв, поскольку Al^{3+} токсичен для растений (повреждает тонкие корни) (Cronan et al., 1989) Подкисление почв и повышенные выпадения азота вызывают дисбаланс элементов питания в почвах и растениях (Roelofs et al., 1985).

Увеличение выпадений азота из атмосферы, которое увеличивается во всем мире, включая арктические регионы, также может вызвать повреждения лесов вследствие (Egismann, 2000): а) недостатка воды, поскольку поступление азота стимулирует рост биомассы кроны деревьев, тогда как рост корней не интенсифицируется; б) дисбаланса в минеральном питании, поскольку увеличение биомассы кроны сопровождается увеличением потребностей в основных катионах, однако их поглощение снижается из-за высокого уровня аммония (антагонизм); в) повышенной чувствительностью к заморозкам.

Увеличение доступности металлов в кислой почве может приводить к более интенсивному поглощению их растениями. Следовательно, отрицательное действие подкисления выражается не только в истощении почвенного поглощающего комплекса основаниями, но и в возрастании подвижности катионов Al^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} и других металлов, повышенные концентрации которых в почвенном растворе могут являться

токсичными для живых организмов (Raisanen et al., 1997; Evers et al., 1991).

Детальные исследования состояния лесов на Кольском Севере на различном удалении от комбината «Североникель» проведены Н.В. Лукиной и В.В. Никоновым (1995; 1997, 1998, 2001 и другие работы).

Вокруг медно-никелевых комбинатов - основных загрязнителей природной среды на Севере России – идентифицируются 4 основных типа состояния лесных БГЦ: фоновый (>100 км от источников выбросов) → дефолирующий (стадии начальной, интенсивной и затухающей дефолиации – от 20 до 100 км) → техногенные редколесья (10-20 км) → техногенные пустоши (до 10км). На рисунке представлены стадии техногенной сукцессии лесов в зоне деятельности комбината «Североникель» (рис. 4.3.5.27). По сути дела, это процесс деградиционной (техногенной) сукцессии, то есть направленного изменения структурно-функциональной организации БГЦ (Лукина и др., 2002).

Эти детальные исследования совместно с изучением почв (см. раздел 3) позволили выявить основные причины деградации лесов под воздействием кислотных нагрузок. Нарушение питательного статуса лесов под действием кислотных агентов является основной причиной деградации лесов, подверженных действию выбросов комбинатов "Североникель" и "Печенганикель". В настоящее время они представлены луговиково-кустарничковыми ельниками и сосняками, в которых выявлены следующие серьезные нарушения питательного режима (Лукина, Никонов, 1998):

- изменяется состав атмосферных выпадений - источника питания лесов;
- снижается эффективность использования атмосферной составляющей питательного режима в результате выпадения из сообщества лишайников и мохообразных, которые способны концентрировать элементы питания из атмосферы, где они находятся в рассеянном состоянии, и постепенно "передавать" их растениям с корневой стратегией питания при разложении;
- возрастает кислотность почв и почвенных растворов и интенсифицируется выщелачивание элементов питания из органогенных горизонтов почв;
- обеднение почв доступными для растений соединениями элементов питания может быть обусловлено также нарушением микоризы и снижением интенсивности разложения органического вещества в результате ингибирования микроорганизмов (главным образом, грибов) тяжелыми металлами;
- наблюдается дисбаланс в питании ели и сосны, выражающийся в обеднении хвои кальцием, магнием (вплоть до дефицита), марганцем и цинком и обогащении

наиболее мобильными элементами, азотом, калием, фосфором, а также поллютантами - серой, никелем и медью.

Таким образом, в настоящее время специфика функционирования бореальных лесов, широко представленных в субарктической зоне, определяется, с одной стороны, сложившимися природными механизмами, с другой стороны - продолжительным и интенсивным действием кислотообразующих веществ.

К сожалению, информация о воздействии кислот на тундровые экосистемы в других районах Арктической зоны практически отсутствует. Поэтому распространять данные выводы о деградации растительного покрова на всю Арктическую зону нельзя. Необходимы масштабные и столь же детальные исследования, которые охватывали бы все типы арктических биогеоценозов.

Поскольку одной из основных причин повреждения лесов на предельных границах их распространения в условиях распространяющегося аэротехногенного загрязнения является нарушение их питания, необходим поиск путей направленного регулирования питательного режима, позволяющего поддерживать жизнеспособность бореальных лесов России, сохранять сырьевые, природоохранные и социальные функции и предотвращать их деградацию.

4.3.5.5.3. Влияние на водные экосистемы

Выпадения кислотообразующих веществ на водосборы и закисление вод оказывает как прямые, так и опосредованные воздействия на водные экосистемы, вызывая изменения в организмах, сообществах и экосистемах в целом. В настоящее время известно, что основное негативное воздействие на водные организмы непосредственно связано с изменением кислотности вод (рН), включая увеличивающиеся концентрации ионов водорода (H^+), таких катионов, как неорганический (ионный) мономерный алюминий, и тяжелых металлов. Анионы сильных кислот (SO_4^{2-} и Cl^-) отчасти также могут влиять на организмы; нитраты (NO_3^-) и аммоний (NH_4^+) могут наносить ущерб косвенным путем: нитраты - за счет вклада наряду с сульфатами в снижение кислотонейтрализующей способности вод (ANC), а аммоний - путем продуцирования протонов (H^+) при его окислении, а также как дополнительный источник биогенных элементов для первичных продуцентов (Schindler, 1988). Известно, что при закислении вод уровень бактериальных процессов в водных экосистемах снижается, при этом уменьшается количество сапрофитных бактерий, тогда как численность грибов увеличилась, особенно за счет развития розовых дрожжей. Смена доминантных видов в

комплексе грибов на субстратах растительного происхождения происходит в направлении развития ограниченного количества водных гифомицетов (Моисеенко, 2003).

Исследования влияния закисления на водные экосистемы были проведены на озерах Чуна тундр, а также небольших озер тундровой и лесотундровой зон в прибрежной зоне Баренцева моря (Моисеенко и др., 1998; Яковлев, 1998, Ильящук, 1998, Вандыш, 1998; Шаров, 2000). Других работ по влиянию закисления на водные экосистемы Арктики в России нет.

Изменения в составе сообществ фитопланктона и продуктивности в зависимости от уровня рН достаточно хорошо исследованы во многих озерах Кольского Севера. Показано, что закисление вод приводит к снижению биоразнообразия за счет сокращения доли чувствительных к снижению рН видов: в диатомовой флоре - на общем фоне снижения их разнообразия увеличивается доля ацидобионтных и ацидофильных видов (Шаров, 2000).

В таблице 4.3.5.17 представлены показатели различия в состоянии сообществ фитопланктона при различных уровнях рН: количество встреченных видов (N), индекс разнообразия Шеннона по численности (H_N бит.) и состав доминирующих комплексов в различных озерах Кольского Севера (Моисеенко и др., 1999).

Таблица 4.3.5.17. Показатели биоразнообразия (N - количество видов, H_N - индекс Шеннона) и доминирующие виды в сообществах водных экосистем Кольского Севера в условиях закисления

	Ранг рН значений			Доминирующие виды при рН < 5
	> 6.5	5.0 - 6.5	4 - 5	
Фитопланктон				
N	> 25	15 -20	< 15	<i>Aphanothece clathrata</i> , <i>Gloecarsa</i> , <i>Myrocystis</i> , <i>A. distans</i> , <i>Tabellaria</i> <i>quadriseptata</i>
H_N	> 3.5	1.5 - 2.5	1.0 - 2.0	
Зоопланктон				
N	> 30	10 -25	< 10	<i>Holopedium gibberum</i> , <i>Bosmina</i> <i>obtusirostris</i> , <i>Eudiaptomus</i> <i>gracilis</i>
H_N	> 3.5	1.0 - 3.0	< 2.0	

Зообентос				<i>Chironomidae, Asellus aquaticus,</i>
N	>100	20 - 100	< 20	<i>Leptophlebiidae, Nemoura,</i>
H _N	> 3.0	1.5 - 3.5	0.5 -2.0	<i>Polycentropodidae, Dytiscidae</i>
Рыбы				<i>P. fluviatilis</i>
N	> 6	1 - 2	0 - 1	

В ряде северных регионов увеличение кислотности связано с широчайшим распространением сфагнома *Sphagnum* (Grahen, 1986). Сфагновый мох способен активно поглощать катионы, высвобождая в процессе метаболизма протоны H⁺ ионы, что является дополнительным фактором опосредованного закисления (Brakke *et al.*, 1987). Его развитие может приводить к поглощению основных катионов и других металлов и дополнительному поступлению ионов водорода. Продукция мхов в закисленных озерах в несколько раз выше по сравнению с нейтральными озерами, тогда как содержание хлорофилла «а» на порядок ниже (Ильящук, 1998). Это указывает на повышение роли донных растительных сообществ в образовании первичной продукции закисленных водных систем.

В составе зоопланктона озер с низким рН по численности преобладают устойчивые к закислению виды: *H. gibberum*, *B. obtusirostris*, *Eudiaptomus gracilis*. Фильтраторы преобладают над хищными формами. Наиболее чувствительные к закислению крупные планктонные хищники (*Asplanchna*, *Leptodora*, *Bythotrephes*) встречались единично, что характерно и для природных закисленных озер Фенноскандии. (табл. 4.3.5.17)

На примере малых озер горной тундры, испытывающих антропогенное закисление, О.И. Вандыш (2002) было показано, что они имеют бедный видовой состав и низкие количественные показатели зоопланктона (численность – 6.5-12 тыс. экз/м³, биомасса – 0.3-0.5 г/м³), что характерно для экосистем кислых озер. Пределы колебаний разнообразия Н_{бит} 1.4-2.1 бит/экз (среднее 1.7±0.1).

Изменения под воздействием закисления в популяциях моллюсков и ракообразных, а также многочисленных водных насекомых (поденки, веснянки, ручейники, и т.д.) относительно легко выявляются из-за короткого периода их жизненного цикла. Многие из них чувствительны к закислению, в связи с чем используются для биоиндикации изменения кислотности в водоемах. На Европейском Севере из донных организмов лотических и лентических систем наиболее чувствительны к снижению рН воды бокоплав, брюхоногие моллюски *Lymnaea*, *Valvatidae*, нимфы поденки (за исключением *Leptophlebiidae*, *Heptagenia fuscogrisea*, *Caenis horaria*) и веснянок (за исключением *Nemoura spp.*). Бокоплав *Gammarus lacustris* не обнаруживается в воде с рН<6.5. Из

брюхоногих моллюсков только *Gyraulus albus* встречается при pH<6.0. Напротив, олигохеты, водяные ослики *Asellus aquaticus*, моллюски *Pisidium* spp., гидракарини, жуки Dytiscidae, клопы Corixidae, личинки хирономид, стрекоз, вислоккрылок (*Sialis* spp.), поденок Leptophlebiidae, веснянок *Nemoura* spp., ручейников (Phryganeidae, Limnephilidae, *Cyrtus flavidus*, *Polycentropus flavomaculatus*, *Neureclepsis bimaculata*, *Plectrocnemia conspersa*) являются обычными обитателями закисленных озер и ручьев. По мере снижения pH закономерно уменьшается видовое разнообразие моллюсков, поденок и веснянок, изменяются доминирующие комплексы (Яковлев, 1998).

Период кислотного воздействия на донные беспозвоночные различается – от постоянно хронически низких pH до кислотных эпизодов – “pH-шока”, который действует кратковременно, но в сочетании с мобилизацией ионов металлов оказывать губительное действие на водную фауну. К тому же, организмы, живущие на поверхности, в литоральной зоне, более подвержены эпизодическому закислению, чем беспозвоночные организмы, обитающие в донных отложениях, в норах и наиболее глубоких частях озера. В.А. Яковлевым (1998) показано распределение видов донных сообществ для Арктической зоны в зависимости от степени закисления вод (табл. 4.3.5.18).

На рисунке 4.3.5.28 показана обобщенная схема реорганизации водных экосистем под влиянием закисления. На всех уровнях водных экосистем характерно снижение биоразнообразия вследствие элиминации наиболее чувствительных к низким pH видов.

Таблица 4.3.5.18 Распределения видов организмов и таксонов в зависимости от степени закисления поверхностных вод северо-восточной части Фенноскандии и Кольского п-ова (Яковлев, 1998)

Вид, таксон	Закисление
Gastropoda, <i>M. margaritifera</i> , <i>G. lacustris</i> , <i>Baetidae</i> spp. (за исключением <i>B. rhodani</i>), <i>Ephemera</i> spp., <i>Metretopus</i> spp., <i>A. ladogensis</i> , <i>B. minutus</i> , <i>N. ciliaris</i> , <i>Ph. montanus</i> , <i>Tinoedes waeneri</i> , <i>W. Subnigra</i>	Нет или слабое, pH > 6.0 (во время половодья может снижаться кратковременно до 5.5)
Himidinea, <i>Daphnia</i> spp. <i>A. inopinatus</i> , <i>B. rhodani</i> , <i>Caenis horaria</i> , <i>Centroptilum luteolum</i> , <i>Heptagenia</i> spp., <i>Siphonums</i>	Среднее, pH 6.0-5.5 до 5.0 во время половодья или дождя

<i>spp.</i> , <i>Capnia spp.</i> , <i>Diura spp.</i> , <i>Isoperla spp.</i> , <i>L. fusca</i> , <i>L. hippopus</i> , <i>Limnius wolckmari</i> , <i>Apatania spp.</i> , <i>Hydropsyche spp.</i> , <i>L. hirtum</i> , <i>Oxyethira spp.</i>	
<i>Pisidium spp.</i> , <i>Heptagenia fuscogrisea</i> , <i>D. nanseni</i> , <i>Nemoura spp.</i> , <i>Elminrhidae spp.</i> , <i>Limnephilidae spp.</i> , <i>Polycentropodidae spp.</i> , <i>Rh. nubila</i> , <i>Phryganeidae spp.</i>	Значительное (pH 5.5- 4.8, до 4.5 во время половодья или дождя)
<i>A. aquaticus</i> , <i>Leptophlebidae spp.</i> , <i>Odonata spp.</i> , <i>Corixa spp.</i> , <i>Dytiscidae spp.</i> , <i>Sialidae spp.</i> , Diptera	Сильное, pH < 4.7

4.3.5.5. 4. Влияние на животный мир и запасы рыб Арктического бассейна

Важным аспектом оценки негативного влияния закисления на животный мир являются комплексные исследования изменения таких ключевых процессов, как разложение детрита (через угнетение микрофлоры) и изменение биотопов (деградация лесов, изменение растительного покрова) и всей трофической структуры экосистемы (насекомые – птицы – мелкие грызуны – травоядные животные - хищники). Однако конкретных исследований в АЗРФ изменения биоразнообразия, численности и трофической структуры экосистем под влиянием кислых осадков нет. Имеются отдельные исследования по состоянию млекопитающих, птиц и рыб.

Козлов (1997) приводит данные об изменениях в сообществах насекомых: многие виды исчезли или сократили численность в зоне влияния медно-никелевых комбинатов, однако есть данные, что другие виды увеличили численность вблизи функционирования производств.

Млекопитающие. Данные о влиянии кислотных осадков на животный мир Арктической зоны крайне ограничены. В зоне интенсивного влияния медно-никелевых комбинатов были исследованы мелкие грызуны – полевки (Китаев, 1995). Были установлены эффекты негативного влияния на численность популяции и физиологический статус особей: изменены показатели крови, обнаружены патологические изменения печени и селезенки. В популяции снизилась пропорция беременных самок, также было повышено число случаев резорбции эмбрионов по сравнению с мышами из незагрязненных участков.

Птицы. Исследования птиц в районе влияния выбросов Мончегорского комбината, показали, что их численность сократилась в 2-3 раза по сравнению с

контрольными, незагрязненными участками (Жилизов, 1993). Однако эти изменения, скорее всего, связаны с токсичным действием тяжелых металлов. Возможно, нарушение почвенно-растительного покрова под действием кислот, сокращение биоразнообразия и численности почвенных насекомых также влияют на численность птиц. Hansen (1987) показано, что у некоторых видов птиц, живущих и размножающихся на берегах закисленных рек и озер, уменьшается размер когтей и становится тоньше скорлупа; размножение у них происходит позже, сокращается количество отложенных яиц, а молодое потомство менее жизнеспособно и выживает взрослых особей меньше.

Пресноводные рыбы, которые обитают в олиготрофных ручьях, реках и озерах Арктического бассейна, имеют повышенную чувствительность к закислению (табл.4.3.5.19). Достаточно много исследований влияния закисления на популяции рыб в западном секторе Арктики (Норвегия, Финляндия и Кольский Север России). Получено множество примеров исчезновения отдельных видов или изменения соотношения численностей видов в сообществе рыб в водах этих регионов, подверженных воздействию закисления, прослежена зависимость постепенного уменьшения числа видов рыб с увеличением кислотности воды.

Особое внимание в последние годы было уделено резкому сокращению численности атлантического лосося в реках Норвегии, включая арктические регионы. На основе анализа статистики вылова рыб показано, что снижение запасов рыб связано с развитием закисления рек, в которые он заходит на нерест (Krogland *et al.*, 2002).

Таблица 4.3.5.19. Относительная устойчивость различных рыб к кислотным условиям основанная на исследовании 50 озер в Швеции (Almer *et al.*, 1974).

Высокая ↓ Чувствительность ↓ Понижающаяся	<i>Leuciscus rutilus</i> <i>Phoxinus phoxinus</i> <i>Salvelinus alpinus</i> <i>Salmo trutta</i> <i>Coregonus albula</i> <i>Perca fluviatilis</i> <i>Esox lucius</i> <i>Anguilla vulgaris</i>	плотва гольян арктический голец кумжа ряпушка окунь щука угорь
---	---	--

На примере рек Норвегии показано изменение вылова атлантического лосося в зависимости от их кислотонейтрализующей способности вод. Используются официальные статистические данные по вылову рыб и рассчитана кислотонейтрализующая способность вод (ANC) на основе MAGIC модели в ретроспективе. Было доказано, что атлантический лосось исчезает, если рН вод был ниже 5.4, а ручьевая форель, когда уровень рН был ниже 5.1 (Schofield, Driscoll, 1987). Главной причиной деградации популяций рыб в закисленных водных системах является непосредственное воздействие низких рН и Al^{3+} на саму рыбу, вызывающие биохимические и физиологические нарушения в организме. Функциями-мишенями у рыб в закисленных водах являются жабры и сенсорные органы. Наиболее уязвимы стадии личинки и малька.

В закисленных условиях водной среды при низком содержании кальция происходит более активная аккумуляция многих элементов, включая такие высокотоксичные, как Hg, Pb, Cd при их содержании в воде ниже порога аналитического обнаружения, что позволяет использовать рыб как индикаторов опосредованных эффектов закисления вод.

К сожалению, данные как о снижении рН вод в период половодья, так и влиянии закисления на лососевых рыб в АЗРФ отсутствуют. Идентификация возникающих патологий и дисфункций в системах организма рыб важна для понимания причин снижения или исчезновения популяций рыб, прогнозирования будущих изменений в условиях сокращения или увеличения кислотной нагрузки, а также для разработки стратегии и методов сохранения и восстановления рыбных ресурсов.

Таким образом, на всех уровнях экосистем отмечается снижение биоразнообразия вследствие элиминации наиболее чувствительных к низким рН видов. Отмечается подавление численности микробных организмов, снижение деструкционных процессов и развитие грибковых, накопление грубого детрита в донных отложениях. Изменение трофической структуры в донных сообществах идет в направлении преобладания грызущих видов. Увеличение прозрачности вод способствует развитию макрофитов на больших глубинах, среди которых преимущества в развитии получают кислотоустойчивые водные мхи. Изменение продукционных процессов неоднозначно, в одних случаях в сильно закисленных водах происходит их угнетение, но часто увеличивается продукция сообществ, состоящих из рН-устойчивых видов вследствие снижения пресса рыб, ослабления конкуренции с чувствительными видами. Для рыб и амфибий характерно снижение численности.

4.3.5.6. КРИТИЧЕСКИЕ НАГРУЗКИ И ИХ ПРЕВЫШЕНИЯ

В последние годы в мировой науке широко используется концепция критических нагрузок (CL), как научно-обоснованная методология для определения допустимых воздействий кислотообразующих веществ на водосборы (Hettelingh et al., 1995; Calculation and mapping..., 1999; Henriksen et al., 1998). Под *критическими нагрузками* (CL) понимается поток поступления одно или нескольких загрязняющих веществ в экосистему, не вызывающий негативных изменений в наиболее чувствительных их звеньях. Под *критическими уровнями* понимаются такие максимально-допустимые изменения химического состава вод, которые не вызывают нарушений в наиболее чувствительных звеньях водной экосистемы. Если определены критические уровни загрязнения для биологических систем и есть модели связи выбросов (поступлений на водосбор) и формируемых ими концентраций, то исходя из критических уровней одно- или многофакторного загрязнения определяются критические нагрузки и их превышения для конкретных водных объектов.

Наиболее распространенным методом определения CL для поверхностных вод является «The steady-state water chemistry method», принцип которого основан на относительно равновесном состоянии химического состава вод в историческом срезе, если существенно не меняются условия их формирования (Henriksen et al., 1992). Как было показано в предшествующих главах, под воздействием кислотообразующих веществ происходит обеднение почв и подстилающих пород обменными основаниями (BC) за счет сбалансированного к сильным кислотам (AN) их выноса с водосбора, вытеснение слабых кислот (гидрокарбонатов) техногенными сульфатами и, уже как следствие, снижение pH вод. Метод расчета критических нагрузок кислот основан на определении изменения природного насыщения основаниями вод, т.е. снижения их буферной способности. Если способность водосбора к выщелачиванию основных катионов высокая, то закисление может не проявляться, если низкая – то процесс будет развиваться более стремительно. В фокусе метода является определение способности водосбора к нейтрализации сильных кислот. При этом, запас кислотонейтрализующей способности (ANC_{limit}) не должен быть ниже уровня, опасного для водных обитателей.

Критические нагрузки по фактору закисления (CL) определяются как такое количество поступления кислотообразующих агентов на водосборы (в мэкв/м²год), которое не вызывает снижение кислотонейтрализующей способности вод (ANC) в почвах и водах менее критического уровня (ANC_{limit}). Под критическим уровнем снижения буферных свойств вод принимается значение кислотонейтрализующей способности

(мкэкв/л), при минимуме которого водные и наземные экосистемы сохраняют свою структуру и функции.

Для расчетов этих параметров необходимы, прежде всего, масштабные территориальные исследования основных показателей состояния почв и вод. В отчете АМАР (2006) приводятся данные о распределении показателя СЛ для наземных экосистем в арктических регионах Канады, Севера Фенноскандии, включая Кольского Север, а также северные регионы России на восток до 60° восточной долготы. Сложно оценивать точность этих определений, однако в той или иной степени они подтверждают высокую уязвимость арктических регионов к кислотным нагрузкам. Оценка превышений дается на основе модельных расчетов с использованием трех сценариев эмиссии кислотообразующих веществ: 1990 г., а также 2010 г. и 2020 г. при сохранившихся тенденциях снижения кислотообразующих веществ. Показано, что при уровне выпадений кислот 1990 г. будет наблюдаться превышения в регионах Кольского Севера и Архангельской области (АМАР assessment..., 2007).

Детальные широкомасштабные исследования состояния поверхностных вод велись на Кольском Севере в 1990, 1995, 2000 и 2005 годах. На основе этих данных были рассмотрены критические нагрузки и их превышения для поверхностных вод Кольского Севера в динамике. Результаты этих исследований в АЗРФ ниже рассмотрены более детально.

4.3.5.6.1. Критические нагрузки и тенденции их изменения

Наиболее распространенным методом определения СЛ для поверхностных вод является «The steady-state water chemistry method», принцип которого основан на относительно равновесном состоянии химического состава вод в историческом срезе, если существенно не меняются условия их формирования. Под воздействием кислотообразующих веществ происходит обеднение почв и подстилающих пород обменными основаниями за счет сбалансированного к сильным кислотам их выноса с водосбора, вытеснение слабых кислот (гидрокарбонатов) техногенными сульфатами и, уже как следствие, снижение рН вод. Метод расчета СЛ основан на определении изменения природного насыщения основаниями вод, т.е. снижения их буферной способности. Если способность водосбора к выщелачиванию основных катионов высокая, то закисление может не проявляться, если низкая – то процесс будет развиваться более стремительно. В фокусе метода находится определение способности водосбора к нейтрализации сильных кислот. При этом запас кислотонейтрализующей способности

(ANC_{limit}) не должен быть ниже уровня, опасного для водных обитателей (Henriksen et al., 1992).

Содержание основных катионов в водоеме (BC_t), обеспечивающих буферные свойства вод, - результат баланса между их химическим выветриванием (BC_w), ионообменными процессами (BC_i), атмосферным выпадением (BC_{dep}) и биологическим поглощением (BC_u)

$$BC_t = BC_w + BC_i - BC_u + BC_{dep}$$

Природное поступление (в доиндустриальный период) основных катионов в водные системы обеспечивалось преимущественно за счет $BC_w + BC_{dep}$, а BC_i имели относительную стабильность во времени. Значения BC_u в низкоминерализованных и низкопродуктивных уязвимых к закислению водах крайне незначительны. Поэтому CL , определяемые как численное значение природной буферной емкости для конкретных озер, находятся как химическое выветривание катионов с водосбора до значений, обеспечивающих ANC_{limit} :

$$CL = ([BC_o^*] - [ANC_{limit}]) Q - BC_d^*$$

где: BC_o^* - суммарная катионов (природное содержание) с коррекцией на концентрацию морской соли, Q – сток с водосбора, BC_d^* - выпадение катионов.

Все показатели определяются как поступления элементов в мэкв/м²год. Для исключения влияния морских аэрозолей в прибрежных зонах содержание основных катионов и сульфатов корректируется для устранения влияния морских аэрозолей в морских водах. Принимается, что хлор в пресных водах, уязвимых к закислению, имеет преимущественно морское происхождение. С целью устранения доли морских аэрозолей концентрации основных ионов корректируются по уравнениям, приведенным в разделе 4.3.5.4.2.

В природных условиях поступление сульфатов пропорционально потоку катионов, поэтому для восстановления содержания последних в водах доиндустриального периода рассчитываются зависимости между компонентами химического состава вод в фоновых районах, где влияние техногенных источников поступления сульфатов минимально. Для Норвегии была получена зависимость:

$$[SO_4^*]_o = 15 + 0,16 \times [BC^*]_t \text{ (Henriksen et al. 1992).}$$

Сходная зависимость была получена для зон тундры и лесотундры Кольского Севера:

$$[\text{SO}_4^{2-*}]_o = 15,3 + 0,02 \times [\text{BC}^*]_t, r= 71, p=0.001$$

Природное насыщение вод катионами конкретного водоема в естественном состоянии может быть определено, исходя из современного их содержания с учетом изменения BC_i и снижения насыщения вод обменными основаниями (ΔBC) под воздействием долговременного поступления сильных техногенных кислот на водосборы:

$$\begin{aligned} \text{BC}_o^* &= [\text{BC}^*]_t - F \Delta([\text{SO}_4^*] + [\text{NO}_3]) = \\ &= [\text{BC}^*]_t - F ([\text{SO}_4^*]_t + [\text{NO}_3]_t - [\text{SO}_4^*]_o + [\text{NO}_3]_o). \end{aligned}$$

Скорость изменения природного насыщения вод катионами под влиянием длительного поступления техногенных кислот определяется фактором - $F = \Delta\text{BC}/\Delta\text{AN}$, т.е. как соотношение изменения содержания катионов на увеличение поступления сильных кислот (ΔAN). Этот фактор может варьировать от близких к нулю значений (для слабонасыщенных основаниями вод) до единицы (для вод с высоким содержанием катионов).

Приемлемый алгоритм для выражения F предложен в работе (Brakke, Landers, 1988):

$$F = \sin(\pi/2) [\text{BC}]_t / S,$$

где S - концентрация катионов в озерах, при которой вынос катионов с водосбора пропорциональна потоку сульфатов, и принята, ориентируясь на средние содержания 400 мкэкв/л для зон тундры и тайги.

Определение критического уровня снижения кислотонейтрализующей способности вод ($\text{ANC}_{\text{limit}}$), предотвращающего экосистемы от деградации, - ключевой этап при расчете CL . Как отмечалось выше, ANC отражает запас или дефицит буферной емкости вод, т.е. способность водной системы к нейтрализации техногенных кислот. Этот показатель определяется согласно уравнениям, приведенным в разделе 4.3.5.4.2 .

Мнения о критическом значении $\text{ANC}_{\text{limit}}$ для водной фауны в мировой науке различны. В качестве биологического критерия норвежскими специалистами предлагается использовать показатель состояния популяций рыб, а именно факт наличия или отсутствия рыб в озерах. Результаты исследований 1095 озер в Норвегии показали, что при $\text{ANC} = 20$ мкэкв/л популяции рыб исчезают (Henriksen et al., 1992). Для озер

Финляндии в качестве критического уровня рекомендовано ANC мкэкв/л (Nenonen, 1989).

В условиях высоких кислотных нагрузок, каковые наблюдаются на Кольском Севере и в Норильском промышленном районе, более стремительно исчерпывается буферная емкость вод, поэтому ANC_{limit} должны иметь более высокие значения. На примере развития «рН-шока» на малых ручьях Кольского п-ова выявлено стремительное исчерпывание буферной емкости вод. В короткий период снеготаяния в течение 5-7 дней ANC снижается с 140 мкэкв/л до 0 при рН 4.4 –4.7. Несмотря на кратковременность, столь резкое снижение рН может иметь губительные последствия для субарктической фауны.

Анализ критериев оценки влияния закисления вод на водные сообщества позволяет рекомендовать в качестве лимитирующего уровня сохранение ANC ≥ 50 мкэкв/л. Очевидно, что если в расчеты CL для Норвегии, где воды имеют крайне низкую природную буферную емкость, ввести ANC_{limit}=50 мкэкв/л, то CL будут слишком низкими практически для всей страны. Это обусловит абсолютную недопустимость поступлений техногенных сульфатов на водосборы, что не реально. Поэтому, в более поздней работе A. Henriksen (1995) предложен дифференцированный подход к определению ANC_{limit}, когда его значение - функция объема атмосферного выпадения SO₄²⁻. В случае, если поступление из атмосферы SO₄²⁻ низкое, то ANC_{limit} может быть близким к 0, и повышаться пропорционально кислотности осадков.

Таким образом, определены необходимые условия оценки поступления потока катионов в водные системы, обеспечивающих нейтрализацию техногенных кислот, при наличии полной и корректно полученной гидрохимической информации. Полученные результаты могут выражаться в мэкв/м²год, а также пересчитываться в гS/м²год (если сера является основным кислотообразующим агентом).

На рисунке 4.3.5.29 представлена визуализация значения распределения CL на территории Кольского Севера, которое отражает динамику изменений этого показателя за 20 лет. Области, в которых озера характеризуются чрезвычайно низкими значениями CL (красный, желтый и зеленый цвета < 50 мкэкв/л), приурочены к обнажениям кислых пород.

4.3.5.6.2. Превышения критических нагрузок

Показатель превышения критических нагрузок отражает степень необходимого снижения уровня выпадения кислотообразующих веществ. Его расчеты позволяют

определить численные значения допустимых выпадений кислотообразующих веществ на конкретные водосборы, выявить наиболее уязвимые из них и обосновать необходимый уровень снижения выбросов соединений серы и азота в атмосферу.

Превышение критической нагрузки (CL_{ex}) рассчитывается как разница между объемом выпадения техногенных сульфатов $SO_4^*_{dep}$ и значениями критических нагрузок для данного водосбора с учетом BC^*_{dep} в составе пылевой эмиссии:

$$CL_{ex} = CL - SO_4^*_{dep} - NO_3_{dep} + BC^*_{dep} - , \text{ где}$$

$SO_4^*_{dep}$ - выпадения техногенных сульфатов, NO_3_{dep} – нитратов,

BC^*_{dep} - выпадения катионов, способных нейтрализовать кислотообразующие агенты.

Данные величины могут быть выражены как в мэкв/м²год, так и в гS/м²год. В настоящее время сложно найти данные по выпадениям техногенной серы для каждого водосбора. Для Европы используются данные ЕМЕР в укрупненном масштабе (ЕМЕР/MSC-W, 2000).

В случае, когда выпадения техногенных кислот превышают критические нагрузки, создаются условия для развития закисления вод. Апробирование методики для водных систем Кольского Севера России показывало, что в тундровой зоне процент озер, которые имеют потенциал к закислению, максимален – почти 60%. По мере движения к югу, в зоне тайги превышения CL характерны только для 10%. Это показывает, что самые уязвимые – это тундровые водные системы. Визуализация распределения показателя превышения критических нагрузок (CL_{ex}) для озер на территории Кольского Севера отражает позитивный тренд в состоянии озер в ответ на снижение потока кислот на водосборы (рис.4.3.5.30), как следствие снижения эмиссии кислотообразующих агентов от медно-никелевых плавлен на Кольском Севере. Достаточно критическая ситуация с закислением вод характерна для озер, расположенных в северо-восточных тундровых регионах, где выпадения кислот за счет местных источников антропогенной эмиссии кислотообразующих веществ не столь существенны, но уязвимость территории очень высока вследствие обнажения кислых пород гранитовых формаций. Очевидно, что в этих зонах сказывается влияние трансграничных потоков в Арктику. Эти материалы убедительны для развития исследований уязвимых тундровых почв, вод и в целом экосистем в отдаленных тундровых регионах, которые чрезвычайно уязвимы к кислотным нагрузкам и подвержены влиянию глобальных потоков кислотообразующих веществ, как ранее показано (см. раздел 4.3.5.1).

4.3.5.6.3. Восстановление озер

Длительный период кислотной нагрузки мог привести к необратимым геохимическим изменениям как на водосборе, так и в водоеме (Wright, Dillon, 2008). Снижение объемов выпадения кислот на водосборы Кольского Севера отразилось на гидрохимическом статусе озер. Восстановление озер не означает простое возвращение озер к доиндустриальному состоянию. Под восстановлением качества вод понимается сложный процесс, происходящий на водосборе и в водоеме в результате уменьшения потока анионов сильных кислот, приводящий к повышению щелочности и увеличению кислотонейтрализующей способности вод (Wright et al., 2008). В этом контексте закисленные водные объекты стали восстанавливаться, что проявилось в снижении содержания сульфатов и повышении кислотонейтрализующей способности вод.

Схематическое представление об изменении химического состава вод при снижении поступления антропогенных кислот дает рисунок 4.3.5.31. Показано, что в ответ на снижение потока кислот увеличивается ANC за счет увеличения HCO_3^- и снижения H^+ и Al^{3+} , при этом снижается насыщение вод обменными основаниями в соответствии с законами формирования растворов (Evans et al., 2001). Вместе с тем, протекающие в природе процессы после длительной нагрузки кислотообразующих веществ не всегда укладываются в эту теоретическую схему.

Процесс восстановления закисленных водных систем различается между отдельными регионами, внутри регионов в зависимости от ландшафтных характеристик водосборов и сопутствующих факторов. В арктических регионах, где озера приурочены к гляциальным регионам с обнаженными породами, формирование вод которых обусловлено атмосферным выпадением, то их восстановление может проявляться более быстро. Примером может служить озеро Сторгама в Норвегии. В период с 1980 - 2001гг. годовое мокрое выпадение сульфатов снизилось с 1.1 до 0.35 гS/м²год, концентрация сульфатов в осадках снизилась с 60 до 19 мкэкв/л., в водах озера с 75 до 22 мкэкв/л. Такое снижение потока сульфатов на водосбор привело к увеличению ANC, которое в 1980 г. имело отрицательные значения (- 46 мкэкв/л) и к 2000 г. стало положительным (+2 мкэкв/л), pH возросло с 4.49 до 4.81 и снизились содержания лабильного алюминия (Al^{3+}) со 115 до 22 мкг/л (Skjelkvale et al., 2003).

Однако другие примеры показывают, что механизм восстановления достаточно сложен. Если на водосборе почвы за длительный период являлись буферным барьером для кислот и претерпели изменения, восстановление будет медленным процессом и протекать нелинейно. В этих случаях обеднение почв обменными основаниями или круговорот серы

в системе «водосбор-водоем» является причиной отсрочки восстановления. Многие скрытые факторы могут лежать в основе задержки восстановления.

На Кольском Севере в последние десятилетия значительно сократились выбросы сульфатов и соответственно – нагрузка кислотообразующих веществ на водосборы региона. Данные по изучению ответных изменений химического состава вод в регионе с 1990 г. прерывисты, но они позволяют выявить тенденции процесса восстановления. В таблице 4.3.5.20 представлено изменение основных показателей для 8 типичных озер, на основе которых можно сделать заключение о процессах восстановления.

Рассмотрим изменение химического состава вод трех озер, расположенных вблизи выбросов плавильных комбинатов концерна «Никель», в ответ на снижение антропогенной эмиссии серы. Озеро Монче находится вблизи комбината «Североникель» и имеет достаточно большой водосбор. Содержания сульфатов в период 1990–2005 гг. снизились в 3 раза, содержания катионов снизились на ~30%. Увеличилась кислотонейтрализующая способность (ANC) вод (~ на 30%). Если в 1990 г. критические нагрузки были превышены, то с 1995 г. – превышений не наблюдается. Все показатели указывают на восстановление качества вод этого озера. Аналогичное протекание процесса восстановления отражает и озеро Кеудшеръур, имеющее меньший водосбор и расположенное на юг от комбината «Печенганикель». Хотя озеро из сульфатного класса восстановилось по анионному составу до гидрокарбонатного и критические нагрузки кислот в 2005 г. были не превышены, щелочность вод в этом озере продолжает снижаться и, как следствие, – ANC не восстанавливается, что свидетельствует о замедлении процессов восстановления. Еще более отстают восстановление озера с малым водосбором (озеро без названия, площадью 0.06 км²). Несмотря на снижение содержания сульфатов в воде почти в 2 раза, критические нагрузки превышены. Вместе с тем обозначилась тенденция увеличения pH, щелочности и ANC. Эти три примера показывают, что вблизи выбросов плавильных комбинатов изменение химического состава вод происходит существенно в ответ на снижение выбросов кислотообразующих газов. Снижение содержания основных катионов обусловлено, прежде всего, уменьшением пылевой эмиссии, сопровождающей уменьшения выбросов кислотообразующих газов в этой зоне, что, как и в случае с озерами в Садбери (Канадские медно-никелевые плавильни), не позволяет восстановиться кислотонейтрализующей способности вод и замедляет процесс восстановления (Jeffries et al., 2003).

Протекание процессов восстановления озер в зоне от 30 до 100 км от плавильных цехов протекает по-другому. Рассмотрим характеристики 5 озер, отличающихся по литологическим условиям водосбора и морфометрии. Озеро Светлое, расположенное в

гранито-гнейсовых формациях, по всем критериям крайне уязвимо к кислотным нагрузкам. Несмотря на снижение содержаний сульфатов в воде почти в три раза, ANC остается очень низкой и CL сохраняют отрицательные значения. Этот феномен отсрочки закисления объясняется пропорциональным к снижению содержаний сульфатов сокращением потока основных катионов, как следствие снижения интенсивности выщелачивания катионов сильными кислотами, что хорошо объясняется рассмотренной выше схемой Evans *et al.* (2001).

Аналогично протекают процессы в озере Глубоком и другом небольшом закисленном озере. Содержания в воде этих озер сульфатов снизились на 30%, пропорционально уменьшилось на ~30% и содержания катионов. Для данного типа уязвимых озер с нулевой или очень низкой щелочностью существующая нагрузка сульфатов достаточна, чтобы критические нагрузки были превышены и период восстановления озер был очень длительным. В других двух типах озер с более высокими природными буферными свойствами повысилась доля гидрокарбонатов в ионной композиции, снизились показатели критических нагрузок. Протекающие изменения химического состава вод в зоне влияния плавильных комбинатов концерна «Никель» аналогичны таковым в Садбери вокруг Канадских медно-никелевых плавилен (Keller *et al.*, 2003). Общей чертой является снижение сульфатов и основных катионов, а также, в большинстве случаев - показателей критических нагрузок и их превышений. Восстановление pH, щелочности и ANC не всегда однозначно – зависит как от природных характеристик озера, так и от степени удаленности и существующей нагрузки по сульфатам. Для уязвимых озер с низкой щелочностью процессы замедленны, как следствие пропорционального к сульфатам снижению потока катионов с водосбора; для озер с более высокой буферной способностью – восстановление происходит более быстро. Следует отметить, что в ряде озер (в 6 из рассмотренных 8) наблюдается увеличение содержаний алюминия в воде, более значимо - в наиболее малых трех озерах (площадью 0.05-0.06 м²). Повышение содержаний алюминия не согласуется со схемой восстановления озер по Evans *et al.* (2001). Можно было бы предположить, что алюминий вовлекается в миграционные потоки органическим анионом, но увеличение содержаний такового наблюдается только в озере Кеудшерьяур.

Много внимания уделяется в последние годы влиянию потепления климата на антропогенно-обусловленные процессы, развивающиеся в Арктике. Анализ литературных данных позволил сфокусировать внимание на трех феноменах. При продолжающемся потеплении климата процессы восстановления озер могут быть отсрочены вследствие негативного влияния 3 основных факторов: 1) увеличится частота и масштаб влияния

эффектов морских аэрозолей в связи с участвовавшими случаями дождей и штормовых ситуаций в прибрежных зонах Арктики; 2) ускорится круговорот органического углерода в наземных и водных экосистемах субарктических регионов; 3) повысится скорость минерализации органического вещества и высвобождение азота и более кислых фракций органического вещества. Таким образом, ряд факторов будет влиять на процесс восстановления озер после их закисления, вызывая отсрочку вследствие следующих причин: изменение в насыщении катионами водосбора за период длительной нагрузки кислот и накопление сульфатов в экосистемах, снижение выпадения катионов за счет сокращения пылевой эмиссии, а также климатические вариации в последние годы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И РЕКОМЕНДАЦИИ

Индустриальная деятельность на планете привела к огромному количеству выбросов в атмосферу кислотообразующих газов (SO_2 , NO_x , NH_3), способных конвертироваться как в атмосфере, так и в экосистемах в кислоты, приводя к антропогенному закислению почв и вод. В последние годы в Европе и Северной Америке наметилась тенденция к снижению эмиссии SO_2 , однако выбросы NO_x в мире или сохраняются на прежнем уровне или увеличиваются. В развивающихся странах (Китай, страны южной Азии и Америки) резко возрастает эмиссия кислотообразующих газов, поэтому проблема закисления в глобальном масштабе по-прежнему остается актуальной в 21 веке. Имеющиеся научные факты подтверждают, что кислые осадки наносят вред водам суши, лесам, почвам, искусственным сооружениям, здоровью людей.

Длительное время Арктический регион считался исключительно чистым. Исследованиями в рамках программы АМАР доказано, что в результате дальнего межконтинентального и трансграничного переноса загрязняющих веществ кислотообразующие вещества привносятся в Арктический регион. В этом регионе существуют крупные локальные источники эмиссии SO_2 в атмосферу вследствие функционирования медно-никелевых плавильных производств на Кольском Севере и в Норильском промышленном районе, а также более мелкие тепловые станции в промышленных и урбанизированных центрах - Печора, Воркута, Надым, Норильск, Депутатский, Валькумей, Анадырь. Ожидается, что намечаемый рост промышленного производства в более южных азиатских регионах России, Казахстана, Монголии и Китая будет также формировать трансграничные переносы кислотообразующих агентов в Арктику, которые именно здесь проявятся в закислении почв и вод.

Появление арктического тумана является следствием переноса загрязняющих веществ из более южных регионов в Арктику. Арктический туман представляет собой смесь сульфатов и органических веществ, в меньшей степени содержит аммоний, нитраты, пыль и частицы сажи, обогащен также тяжелыми металлами, появляется эпизодически зимой и ранней весной в различных регионах Арктики. В весенне-летний период интенсивной солнечной радиации многократно усиливается образование серной кислоты в арктической атмосфере за счет переносимых кислотообразующих газов из более южных регионов. Фотохимический механизм становится критическим звеном в образовании кислотных выпадений и приобретает максимум опасности в летний период в арктических широтах. Выпадения кислотных соединений из атмосферы в арктических районах, даже в местах, удаленных от источников, происходит вследствие мокрого выпадения кислот, сухого осаждения газов и в виде образования арктического тумана с низкими скоростями осаждения, но высокими содержаниями серы и других загрязняющих веществ.

Выпадения кислотных осадков с высоким содержанием серы локальны. В Кольском и Норильском районах, где функционируют медно-никелевые плавильни, они могут достигать 3000-4000 кг/км²/год, при выпадения в фоновых районах от менее 100 до 150 кг/км²/год. Вместе с тем доказано, что и в других удаленных от них районах в АЗРФ выпадение кислых осадков с повышенными содержаниями антропогенной серы и азота происходит вследствие трансграничного переноса кислотообразующих веществ из южных регионов. ТЭЦ и локальные котельные вносят также определенный вклад в формирование кислотности осадков в Арктике.

Исследования процессов закисления почв и вод детально рассмотрены на примере Кольского региона, включающего материковую часть и собственно полуостров. Эти исследования дали понимание механизмам развития процесса закисления в почвах и водах, а также негативным экологическим последствиям закисления арктических и субарктических регионов. По остальным регионам АЗРФ данные очень ограничены или отсутствуют, особенно в высокоширотной Арктике.

Закисление почв является сложным процессом, обусловленным как прямым, так и опосредованным действием сильных кислот. Выпадения кислот на подстилающую поверхность приводят к следующим эффектам: а) потери основных катионов из почвы, вызывающие дефицит этих элементов питания для лесных деревьев, особенно магния; б) высвобождение растворимого токсичного алюминия, оказывающего отрицательное влияние на рост тонких корней, ингибирующее поглощение основных катионов; в) снижение рН, что может влиять на процессы минерализации и, следовательно, на доступность элементов питания. В процессе техногенной сукцессии северо-таежных

лесов, вызванной воздушным промышленным загрязнением медно-никелевых производств, в почвах происходит увеличение кислотности вод и возрастание концентраций в них органического вещества, интенсивный вынос соединений алюминия и железа с органическим веществом, а также основных катионов и анионов минеральных кислот, что приводит к обеднению почв обменными основаниями и формированию токсичных свойств. Изменения кислотности твердых и жидких фаз Al-Fe-гумусовых подзолов носят зачастую нелинейный характер по отношению к количеству кислотообразующих веществ, выпадающих из атмосферы. Это обусловлено формированием веществ кислой природы в биогеоценозах, т.е. аутогенным кислотообразованием, наиболее ярко выраженным на стадии интенсивной дефолиации лесов (20-100км от источника выбросов SO₂).

Защеление вод зависит от сложных биогеохимических процессов и баланса процессов продуцирования и поглощения водородных ионов в наземных и водных экосистемах. Защелению подвержены преимущественно малые озера и ручьи, водосборы которых формируются на кислых коренных породах с тонким почвенным слоем, которые широко распространены к АЗРФ. Исследования 2005 г. показали, что в тундрово-таежном регионе на Кольском Севере доля сильно защеленных озер с рН менее 5 и цветностью менее 30 °Pt-Co шкалы была 3,9 % от 100 обследованных. В целом 10.6 % озер в тундрово-таежном приарктическом регионе в настоящее время можно отнести к антропогенно-защеленным озерам, тогда как в 1995 г. этот процент был выше - озера с рН<6 составили 26%, 11% имели значения рН<5 из 460 обследованных озер. Это свидетельствует о снижении количества антропогеннозащеленных озер, которое может быть обусловлено снижением выбросов SO₂ медно-никелевыми производствами на Кольском Севере России.

Серьезные экологические последствия может иметь резкое кратковременное снижение рН вод на ручьях в периоды дождевых паводков и весеннего половодья, когда накопленные на водосборе в период полярной длительной зимы кислотообразующие агенты стремительно поступают в водосборные бассейны. Этот феномен получил название «рН-шок» вследствие крайне негативного влияния на водную фауну. Общей закономерностью сопряженного с защелением поведения металлов является увеличение их содержания, перераспределение в наиболее токсичную ионную форму, появление феномена "пульса" металлов в периоды гидрологических событий и развитие эпизодического защеления. Для Кольского Севера в период половодья объем поступления металлов с водосбора в озера в течение снеготаяния (2-3 недели) может достигать 70% от годового, что усиливает стресс для водной фауны в сочетании с резким

снижением рН.

Механизм развития кислотного эпизода определяется комбинацией нескольких факторов, которые взаимно могут усиливать действие друг друга. Среди факторов, контролирующих кратковременное снижение кислотонейтрализующей способности вод, выделяются основные: разбавление более кислыми атмосферными осадками в период дождевого паводка или весеннего половодья; поступление серной кислоты из природных и антропогенных источников (приоритет последних очевиден), включая потоки из атмосферы и их аккумуляцию на водосборе; поступление азотной кислоты с осадками или высвобождение ее из верхнего органогенного слоя почв; поступление органических кислот (наиболее подвижной фракции) из почв и болот, расположенных на водосборе; высвобождение соляной кислоты вследствие ионно-обменных превращений морских аэрозолей на прибрежных арктических водосборах.

Во временном интервале, на основе диатомового анализа донных отложений озер горной тундры на Кольском Севере показано, что развитие антропогенного закисления в Арктике вод проявилось в конце 18-го - начале 19 веков, когда началось интенсивное использование ископаемого топлива и в Европе и загрязненные воздушные массы стали переноситься в арктические регионы. Благодаря снижению уровня выбросов кислотообразующих веществ в последние 20 лет на Кольском Севере наметились позитивные тенденции восстановления качества вод, которое проявляется в уменьшении концентраций в воде сульфатов и повышении кислотонейтрализующей способности вод. Однако этот процесс протекает неравномерно в различных озерах при идентичных условиях снижения нагрузки кислотообразующих веществ на водосборы, что связано с глубокими преобразованиями всей водосборной системы за период более чем полувековой интенсивной нагрузки на водосборы.

Выпадения кислотообразующих веществ на водосборы и закисление вод оказывают как прямые, так и опосредованные воздействия на биологические системы, вызывая изменения в организмах, сообществах и экосистемах в целом.

Из комплекса факторов, которые воздействуют на *лесные экосистемы* арктической и субарктической зон, можно выделить прямое и опосредованное влияние. Сильные минеральные кислоты повреждают листовую кутикулу и таким образом вызывают повреждение деревьев. Подкисление почв вследствие выпадений серы и азота опосредованно влияет через: а) потери основных катионов из почвы, вызывающие дефицит этих элементов питания для лесных деревьев, особенно магния; б) высвобождение растворимого токсичного алюминия, оказывающего влияние на рост тонких корней и ингибирующего поглощение основных катионов; в) снижение рН, что

может влиять на процессы минерализации и, следовательно, на доступность элементов питания. Предполагается, что повреждение лесов связано с подкислением почв, поскольку Al^{3+} токсичен для растений (повреждает тонкие корни).

Известно, что кроны хвойных деревьев, которые доминируют в лесах Севера (субарктические регионы), характеризуются значительной сорбирующей поверхностью, что способствует осаждению сульфатов, в том числе и на значительных расстояниях от источников загрязнения. В подкороновых пространствах и на лесных территориях в целом наблюдается существенная интенсификация потоков кислотообразующих агентов. Это приводит к активному выносу из почв основных катионов, что свидетельствует о возрастании уровня кислотности почв. В результате обеднения почв элементами питания нарушается питательный режим лесов, наблюдается дефолиация ели и сосны. Интенсификация потока кислотообразующих веществ также приводит к нарушению функционирования важнейшего компонента лесов Севера - зеленомошно-лишайникового покрова. В результате дефолиации деревьев и отмирания лишайников и мхов увеличивается количество опада. На этой стадии трансформации в процесс подкисления наземных экосистем включается более интенсивное биогенное кислотообразование. Снижаются значения рН почвенных вод, в которых обнаруживаются повышенные концентрации органического углерода. Наблюдаются существенные изменения состава органического вещества органогенных горизонтов почв. Интенсификация потока протонов из верхних горизонтов приводит к увеличению подвижности алюминия в минеральной толще почв.

На всех уровнях *водных экосистем* отмечается снижение биоразнообразия сообществ вследствие элиминации наиболее чувствительных к низким рН видов. Отмечается подавление численности микробных организмов, снижение деструкционных процессов и развитие грибковых, накопление грубого детрита в донных отложениях. Преимущества в развитии получают кислотоустойчивые водные мхи. Изменение продукционных процессов неоднозначно, в одних случаях в сильно закисленных водах происходит их угнетение, но часто увеличивается продукция сообществ, состоящих из рН-устойчивых видов вследствие снижения пресса рыб, ослабления конкуренции с чувствительными видами. Для рыб характерно снижение численности. Главной причиной деградации популяций рыб является непосредственное воздействие низких рН и Al^{3+} на саму рыбу, вызывающие биохимические и физиологические нарушения в организме. Функциями-мишенями у рыб в закисленных водах являются жабры и сенсорные органы. Наиболее уязвимы стадии личинки и малька. Для анадромных видов рыб серьезную

опасность представляют зоны смешения кислых речных вод с морскими водами, когда растворенный алюминий коагулируется на жабрах, вызывая гибель взрослых особей.

Определение критических нагрузок (CL) кислотообразующих веществ основано на принципе равновесного состояния химического состава вод и определении поступления основных катионов в водные системы, обеспечивающего сохранение кислотонейтрализующей способности вод выше критических уровней для водной фауны. Под критическими нагрузками (CL) понимается максимально допустимое поступление кислот на водосборы (в мэкв/м²год), которые не вызывает снижение кислотонейтрализующей способности вод (ANC) в почвах и водах менее критического уровня (ANC_{limit}). Под критическим уровнем снижения кислотообразующих агентов принимается такое значение, при котором водные и наземные экосистемы сохраняют свою структуру и функции.

С использованием опубликованных данных и результатов исследований реакции биологических сообществ на закисление вод установлено, что при ANC_{limit} < 50 мэкв/л развиваются деградационные процессы в водных экосистемах, предшествующие исчезновению рыб в водоемах, что позволяет рекомендовать в качестве лимитирующего уровня сохранение ANC ≥ 50 мэкв/л. Анализ распределения значений критических нагрузок на Кольском Севере показал, что наиболее низкие значения CL приурочены к северо-восточным регионам, которые по геологическим условиям формирования вод (обнажения кислых гранито-гнейсовые формаций) являются чрезвычайно уязвимыми к кислотным нагрузкам.

Превышение критических нагрузок (CL_{ex}) определяется как разница между выпадением кислот на водосборы и значением CL, т.е. является показателем насколько выпадения кислот превышают способность водосбора к их нейтрализации. Максимальные превышения характерны для озер, расположенных в очень уязвимых регионах: на возвышенностях Сальных, Чуна и Волчьих тундр, а также на больших территориях северо-восточной части Кольского п-ова. Во временном интервале за последние 20 лет показатели критических нагрузок CL повысились, что связано с восстановлением кислотонейтрализующей способности вод, показатели CL_{ex} синхронно снизились как следствие снижения выбросов SO₂ медно-никелевыми производствами на Кольском Севере России - комбинатами «Североникель» и «Печенганикель».

Выделим основные особенности негативного влияния переноса кислотообразующих газов и выпадения кислых осадков в арктических уязвимых регионах:

- *появление арктического тумана с высоким содержанием сульфатов, нитратов, органического вещества и других микрочастиц, которое*

приводит к изменению альбедо в высотной Арктике и формированию локального закисления;

- изменение биогеохимических циклов в наземных экосистемах, приводящие к усилению аутогенного закисления почв, обеднению их питательными элементами и формированию токсичности вследствие кислотного выщелачивания алюминия, что в совокупности приводит к деградации наземных экосистем;*
- формирование кислотного импульса в сочетании с резким повышением содержания лабильных форм металлов в период весеннего половодья, приводящее к формированию «ударной» дозы токсичного воздействия на ослабленную водную фауну после полярной зимы;*
- гибель проходных арктических видов рыб в зонах смешения низкоминерализованных кислых речных вод с морскими вследствие осаждения Al на жабрах рыб и нарушения дыхательного аппарата;*
- снижение биоразнообразия и численности наземных и водных организмов, нарушения их воспроизводства в закисленных условиях с высокими содержаниями токсичного алюминия и других металлов.*

Рекомендации. Приведенные материалы показывают, что проблема закисления почв и вод актуальна для АЗРФ, требует развития дальнейших исследований в этой области. Арктические регионы подвержены воздействию как локальных, так и трансграничных потоков кислотообразующих агентов, уязвимы к их воздействию более половины АЗРФ. Ожидается увеличение выбросов (SO_2 , NO_x , NH_3) в развивающихся странах Азии и более южных регионах России, что усилит трансграничные потоки в Арктику. Имеется детальная информация о влиянии кислотных выпадений на Кольском Севере, остальные регионы изучены слабо.

Необходимо усилить исследования о влиянии кислотообразующих веществ на территорию АЗРФ, включая тундровые почвы и воды, экосистемы и животных мир. Наряду с организацией мониторинга на ключевых территориях компонентов природной среды в соответствии с международными требованиями, необходимы территориальные съемки по сокращенной программе.

В проблеме трансграничного переноса загрязняющих веществ можно выделить три аспекта: экологический, экономический и политический. Негативное влияние переносимых загрязняющих веществ при трансграничном переносе может охватывать огромные пространства. Хотя, как правило, при переносе на большие расстояния

концентрации загрязняющих веществ невелики, экологический ущерб в масштабах страны может быть огромным. С точки зрения экономики необходимо принимать во внимание не только потери от экологического ущерба, но и возможность потерь от необоснованного снижения выбросов в тех случаях, когда необходимость снижения диктуется политическими обстоятельствами при недостаточной научной проработке вопроса. В случае трансграничного переноса загрязняющих веществ с сопредельных территорий, только усилиями по снижению выбросов в Арктике нельзя достичь ее безопасности. Например, на западе России основными поставщиками массовых загрязнений, в первую очередь диоксида серы и окислов азота, а также аммиака, служат страны Восточной и Центральной Европы, где производственная нагрузка выше, чем в России.

При наличии веских доказательств негативного влияния трансграничного переноса кислотообразующих агентов на арктическую природу России необходимо координировать свои действия по ограничению выбросов с другими странами, в особенности с Казахстаном, Китаем и Монголией, увеличивающими свои выбросы кислотообразующих газов в атмосферу.

Рисунки
к разделу 4.3.5.
Кислотное загрязнение

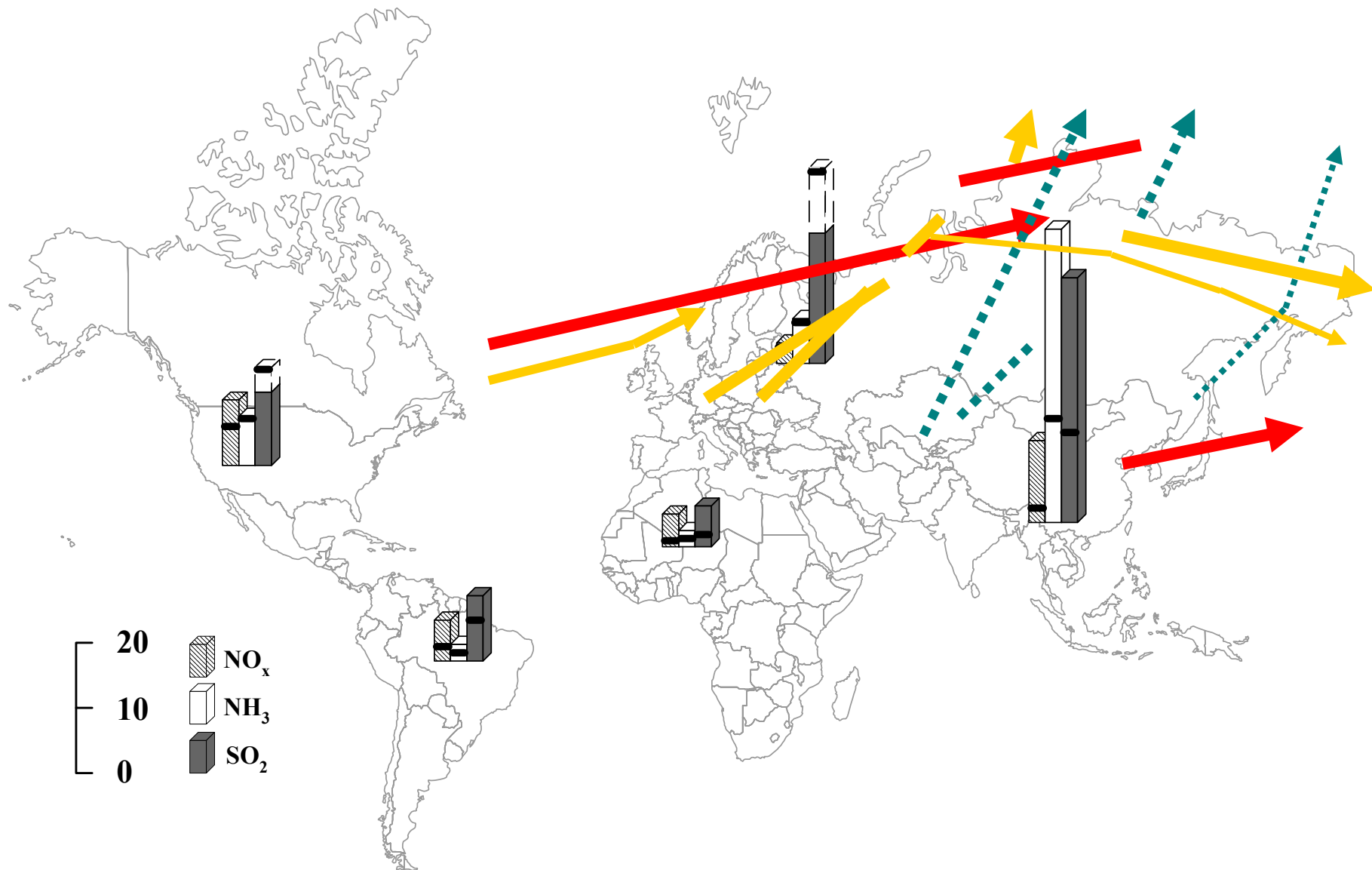


Рисунок 4.3.5.1. Прогнозные значения эмиссии газов к 2020 году диоксида серы, млн.тS/год, нитратов и аммония, млн.тN/год на континентах по отношению к выбросам в 1990г. (черная черта). Штрихом показано снижение, сплошными линиями – увеличение (Gallowey, 1995). На картосхему нанесены линии, отражающие трансграничный перенос загрязняющих веществ в Арктику из индустриально-развитых регионов: Красная линия – показывает перенос в слоях атмосферы выше 3км; желтая – ниже 3км. Транспортные потоки перенесены из картосхем, представленных в отчете “Hemispheric Transport of Pollution..., 2007”. Зеленая штриховая линия нанесена, основываясь на анализе литературных данных, представленных в отчете “AMAP assessment..., 2006”

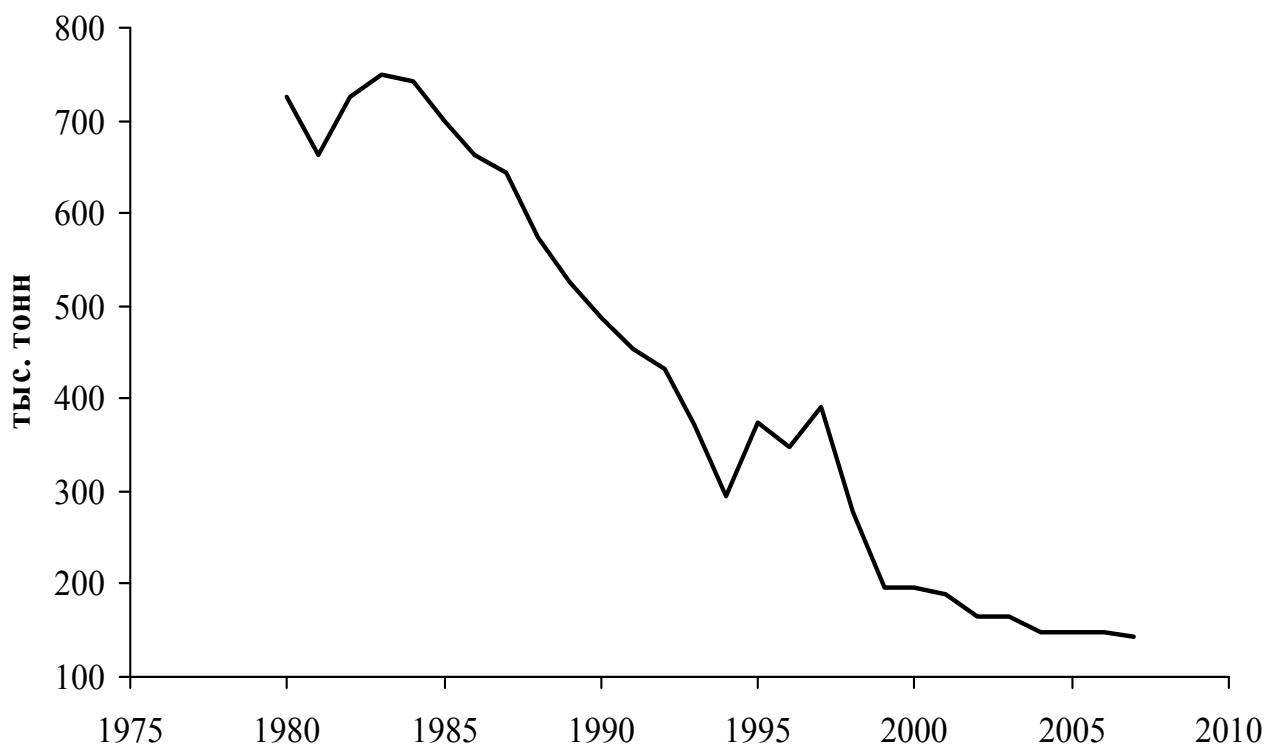


Рис. 4.5.3.2. Снижение эмиссии антропогенной серы комбинатами концерна «Никель» на Кольском Севере с 1980г.

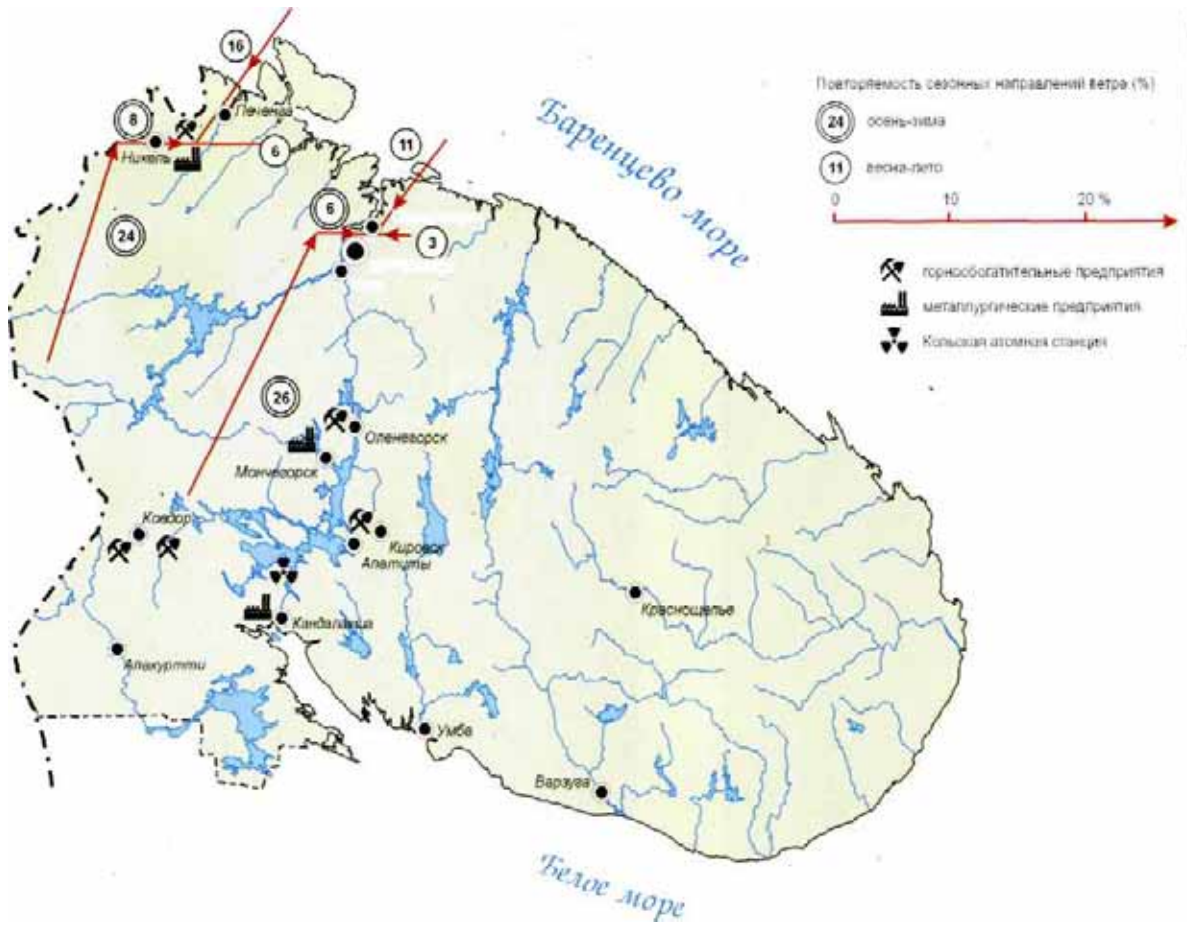


Рис. 4.3.5.3. Характеристика сезонного распределения повторяемости ветров на территории Мурманской области (Калабин, 2000)

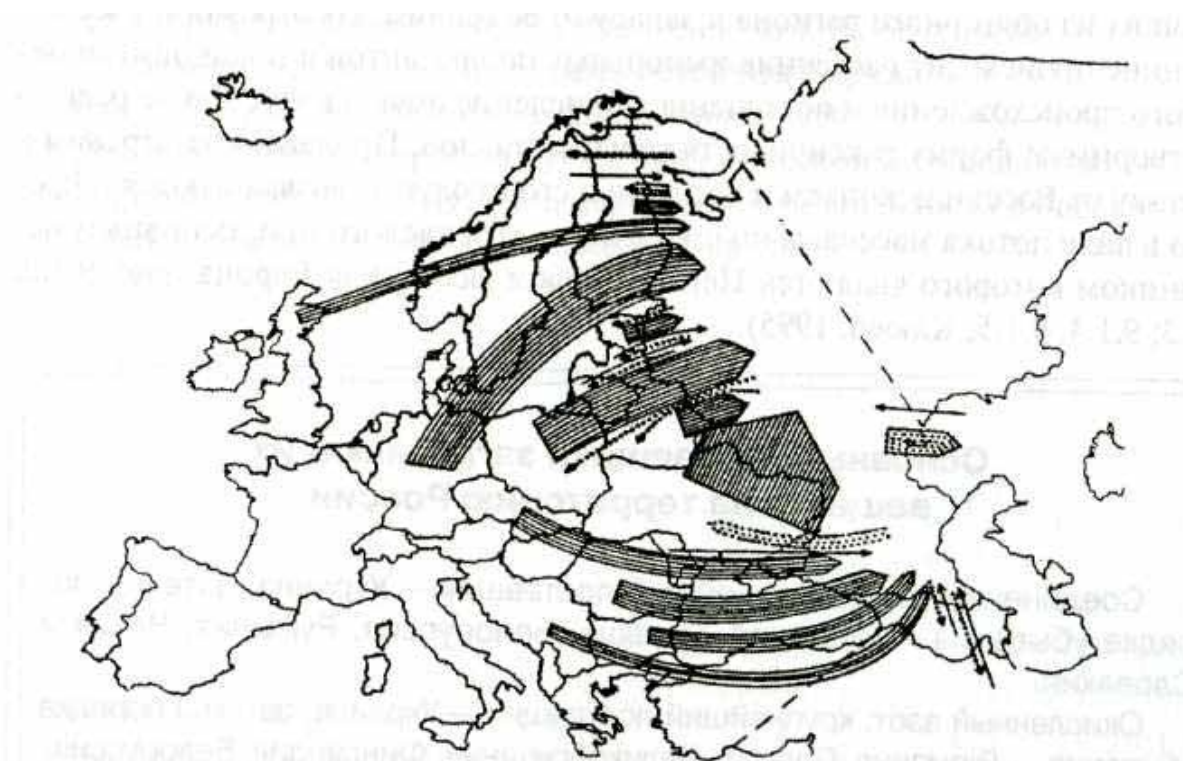


Рис.4.3.5.4. Трансграничные потоки соединений серы, выброшенного в атмосферу: поток загрязнителя, поступающий на территорию России (= “импорт”), поток загрязнителей, поступающий с европейской части России (...”экспорт”). Кратность линий и точек соответствуют величине трансграничных потоков загрязнителей (Клюев,1996).

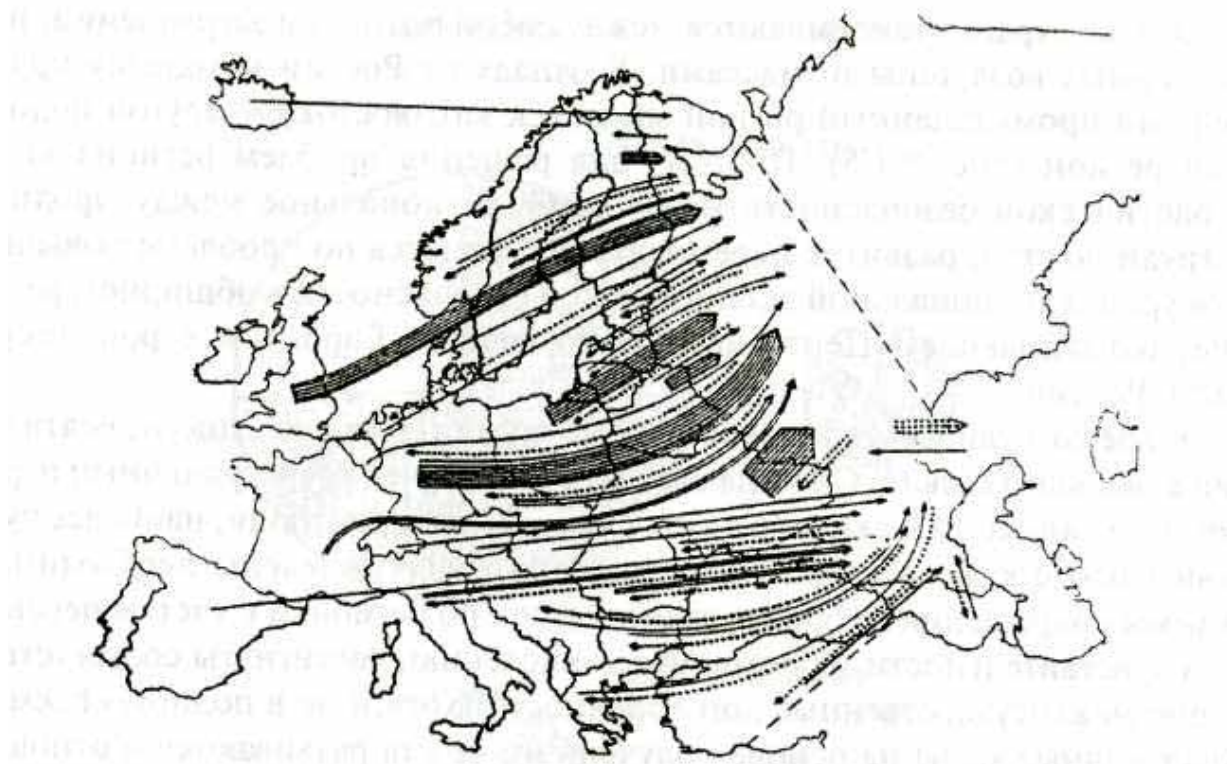


Рис.4.3.5.5. Трансграничные потоки окисленного азота, выброшенного в атмосферу: поток загрязнителя, поступающий на территорию России (= “импорт”), поток загрязнителей, поступающий с европейской части России (...”экспорт”). Кратность линий и точек соответствуют величине трансграничных потоков загрязнителей (Клюев,1996) .

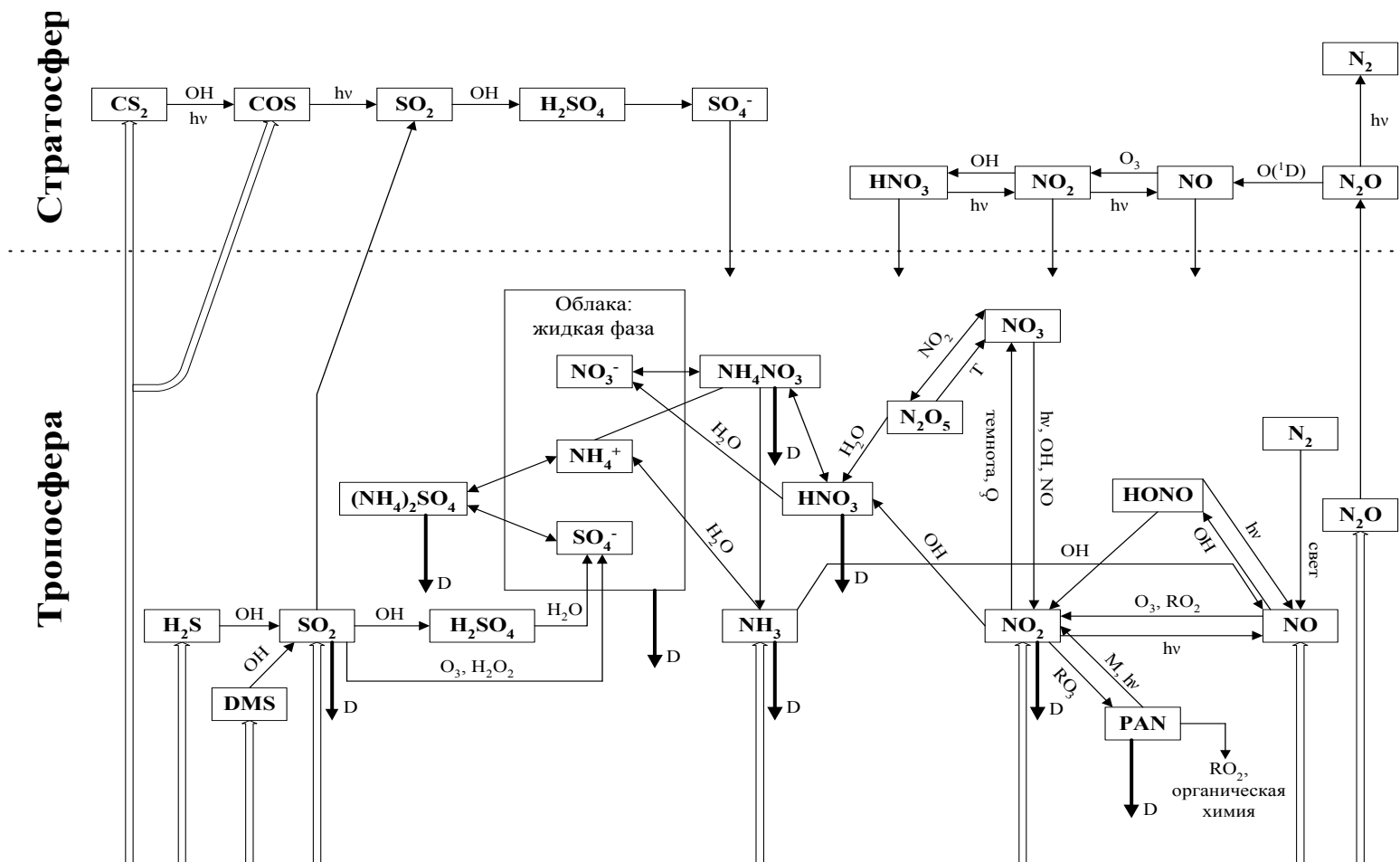
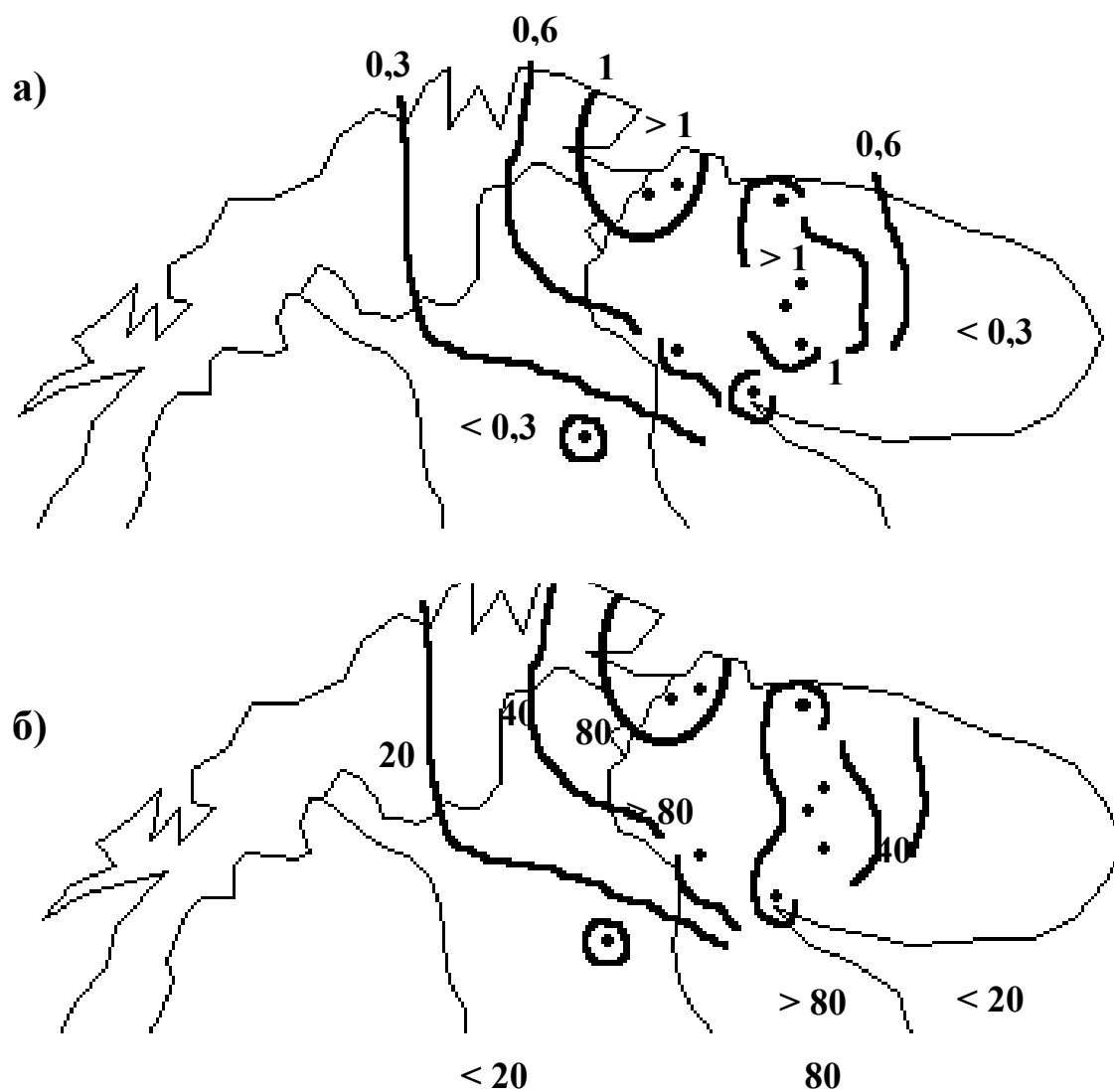


Рис. 4.3.5.6. Превращения химических элементов в тропосфере и стратосфере арктических регионов, определяющие формирование кислых выпадений (Joffe et al., 1990).

Рис. 4.3.5.7. Выпадение техногенной серы: **а** - суммарная, гS/м²год и **б** – доля в ней сухого поглощения (%) на территории Кольского Севера (Tuovinen et al., 1993). Максимально высокие выпадения и наибольший процент сухого поглощения вблизи медно-никелевых производств.



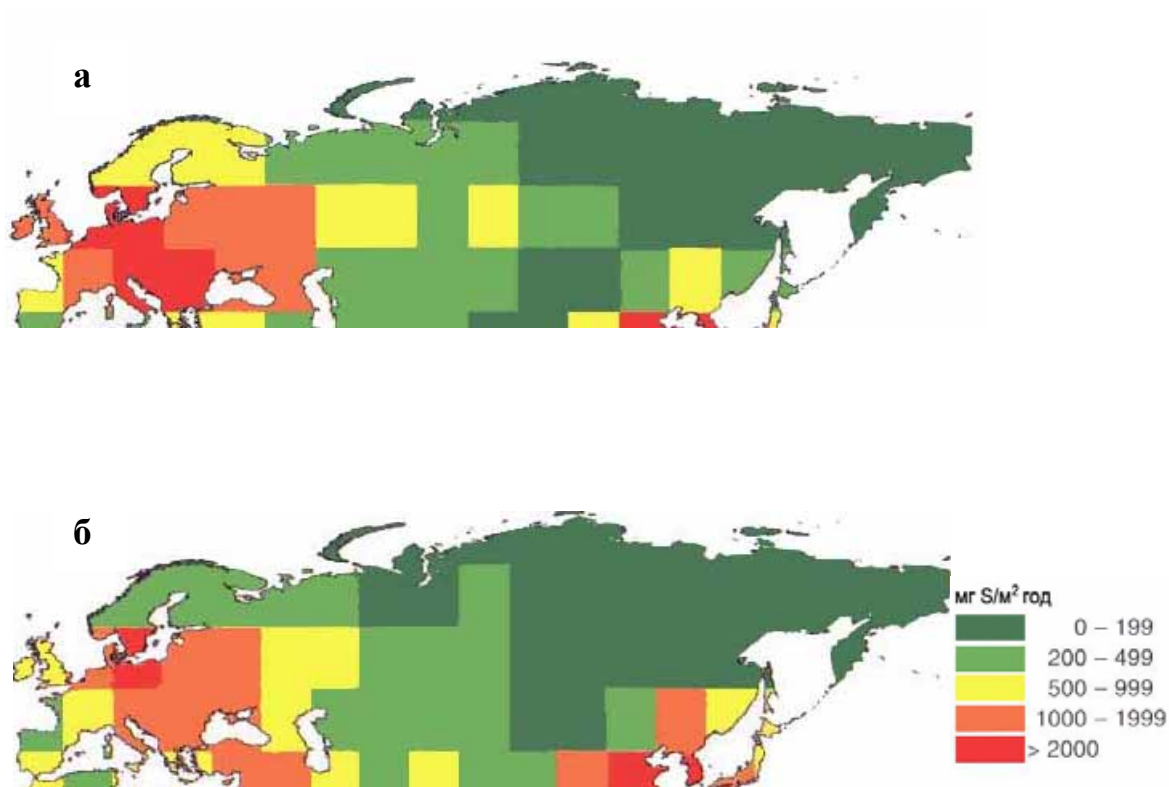


Рис.4.3.5.8. Выпадение антропогенной серы на севере Евро-Азиатского региона (а) ($\text{mgS}/\text{m}^2\text{год}$) в 1990 г. и прогнозные значения к 2020 г. рассчитанные по модели MOGUNTIA (в $10^0 \cdot 10^0$ разрешении) (Kuulenstierna et al., 2001). Эти приближенные данные отражают, что если в зоне медно-никелевых плавлен (Кольский регион и Норильск) ожидается снижение выпадений, то усилится нагрузка на север центральной Сибири).

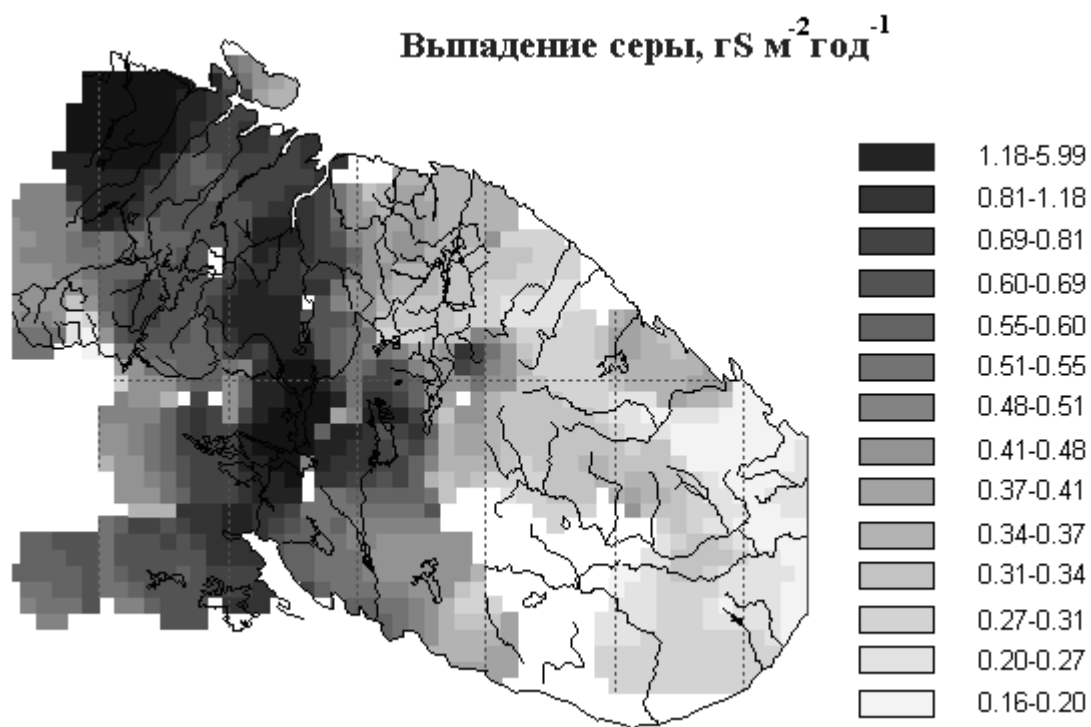


Рис.4.3.5.9. Выпадения техногенной серы ($\text{гS м}^{-2} \text{год}^{-1}$) в пределах Кольского полуострова, определенные на основе модели взаимосвязи между выпадениями и стоком с водосбора (Моисеенко, 1997).

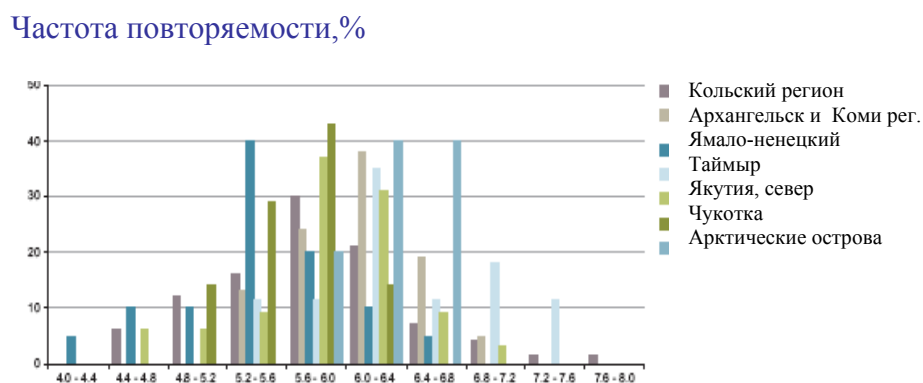


Рис. 4.3.5.10. Частота встречаемости pH в снеговых пробах (%). Приведены осредненные значения (pH) в различных регионах на территории Российской Арктики ((по данным снеговых съемок в течение 2001-2004 гг., приведенных в отчете АМАР, 2006)

Рис. 4.3.5.12. Схематическая иллюстрация системы почвенных реакций на поступление серной кислоты: **а** – в высоко насыщенных основаниями почвах; **б** – в отсутствии ионно-обменных оснований (Cosby et al., 2001).

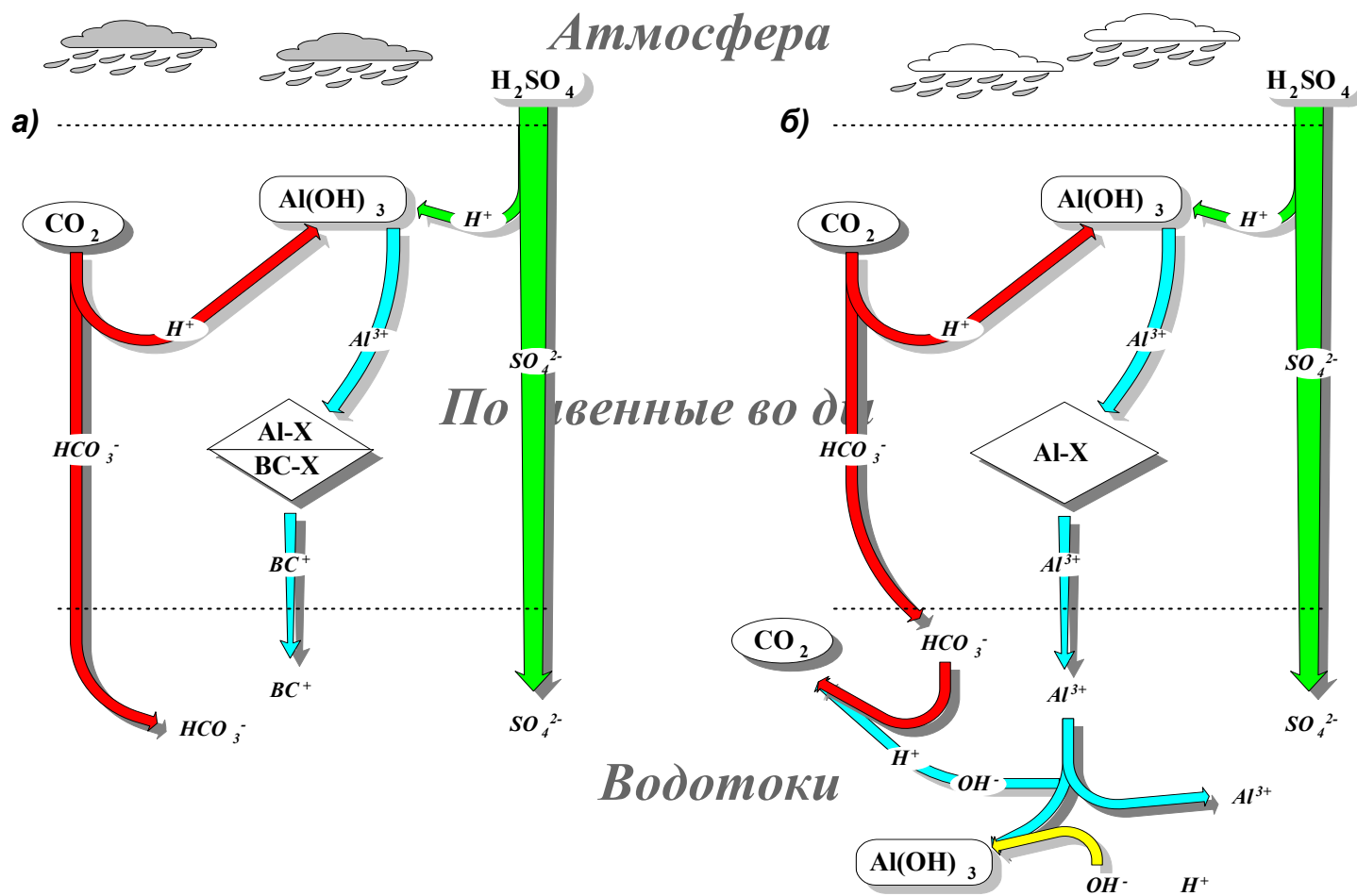
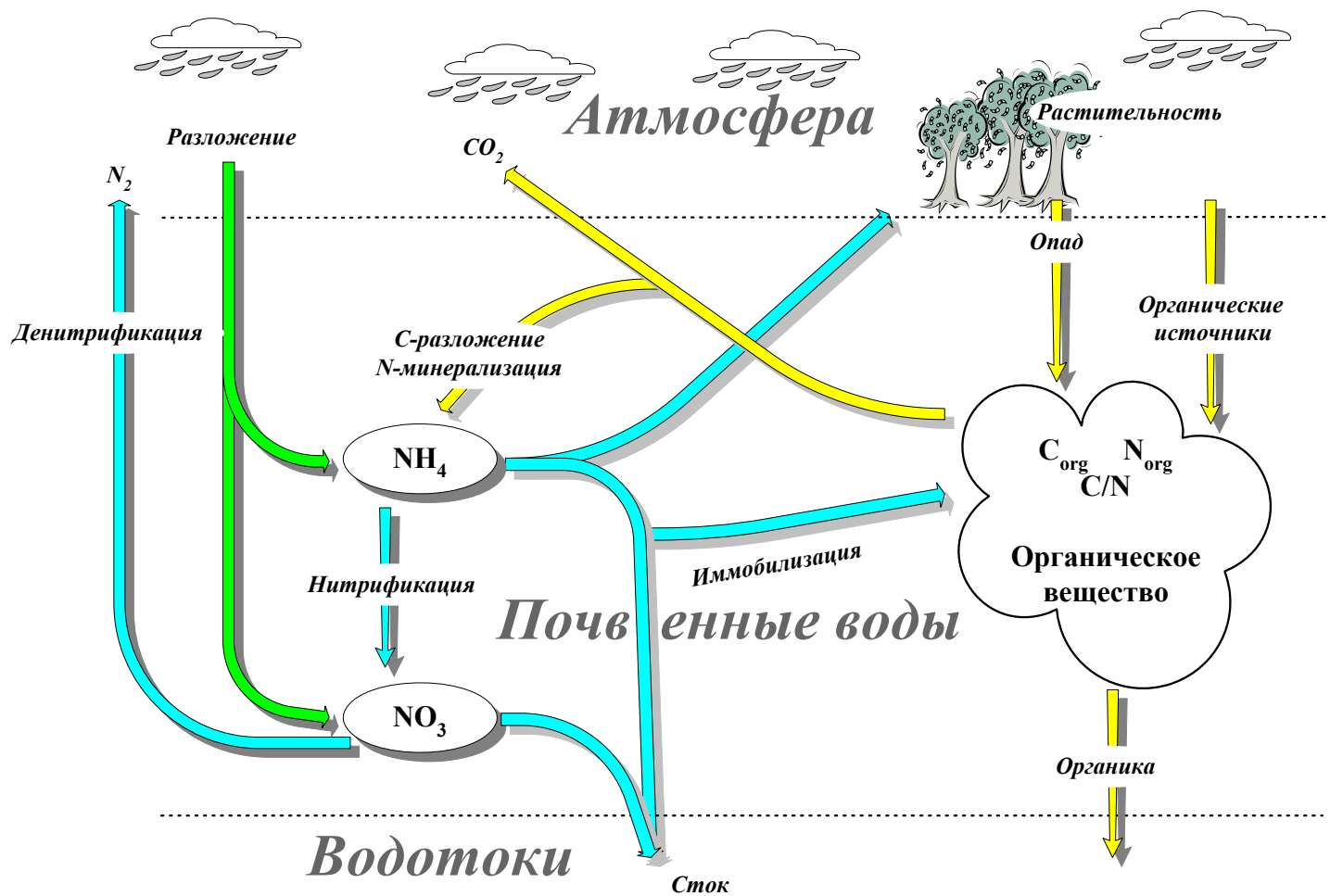


Рис. 4.3.5.13. Схематическая иллюстрация системы почвенных превращений запаса и поступления неорганического и органического азота (Cosby et al., 2001).



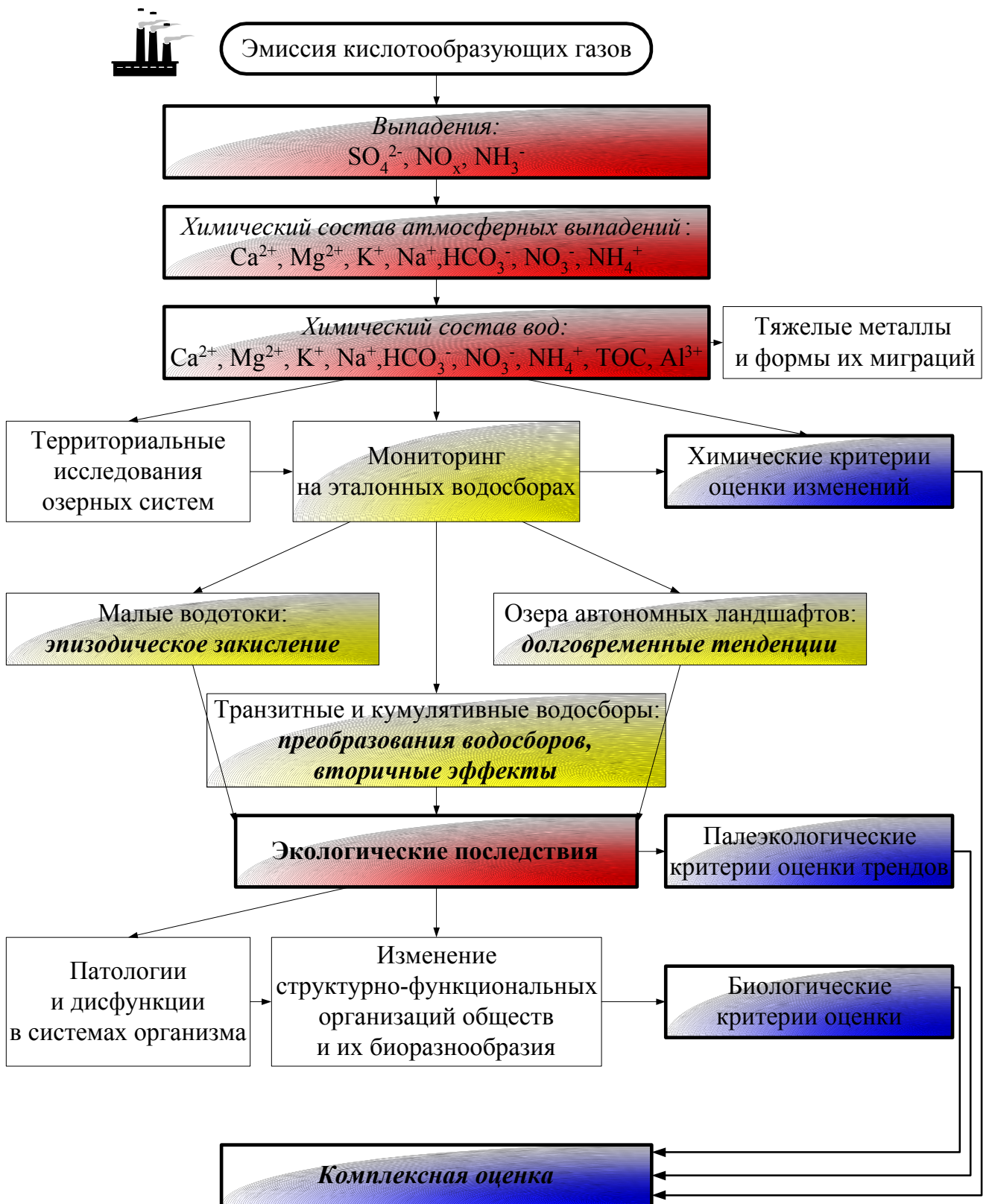
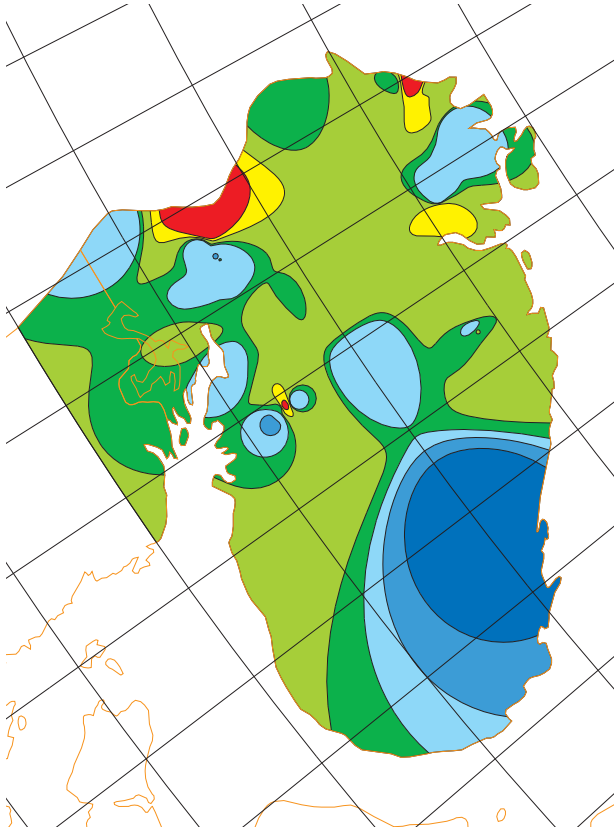
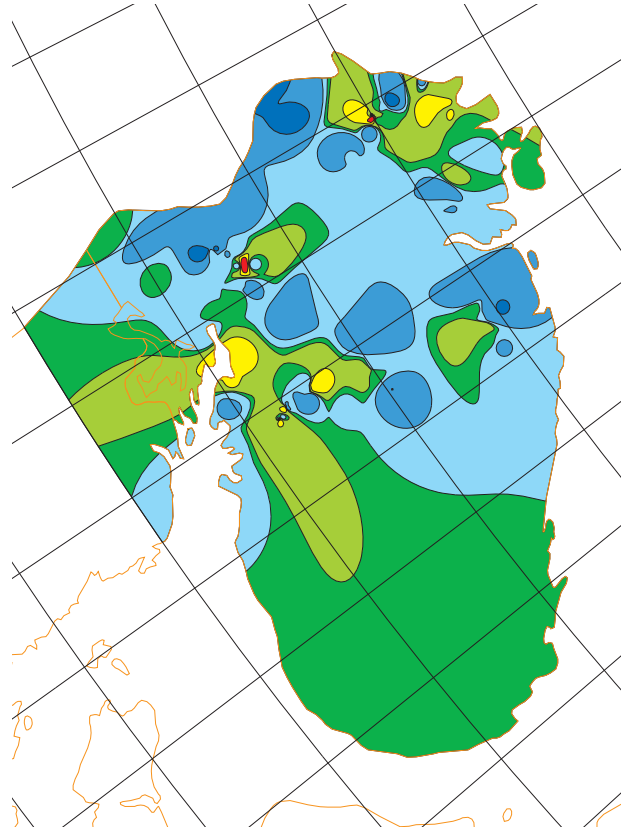


Рис. 4.3.5.15. Методы

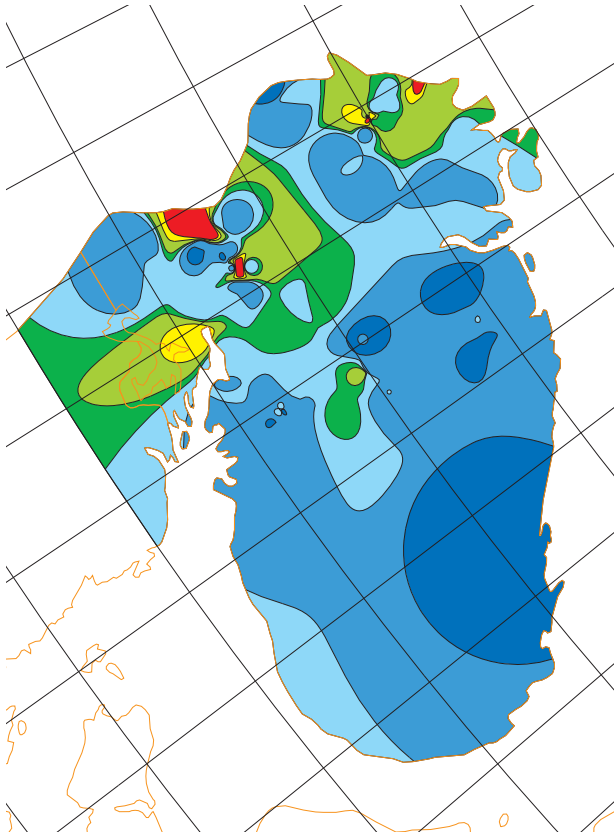
1990



1995



2000



2005

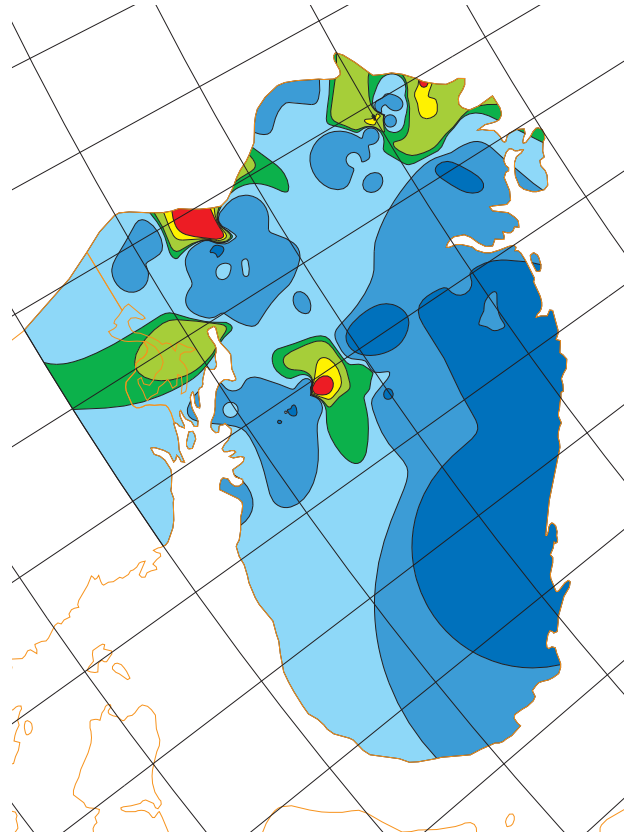
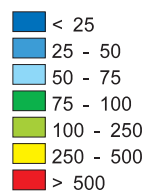
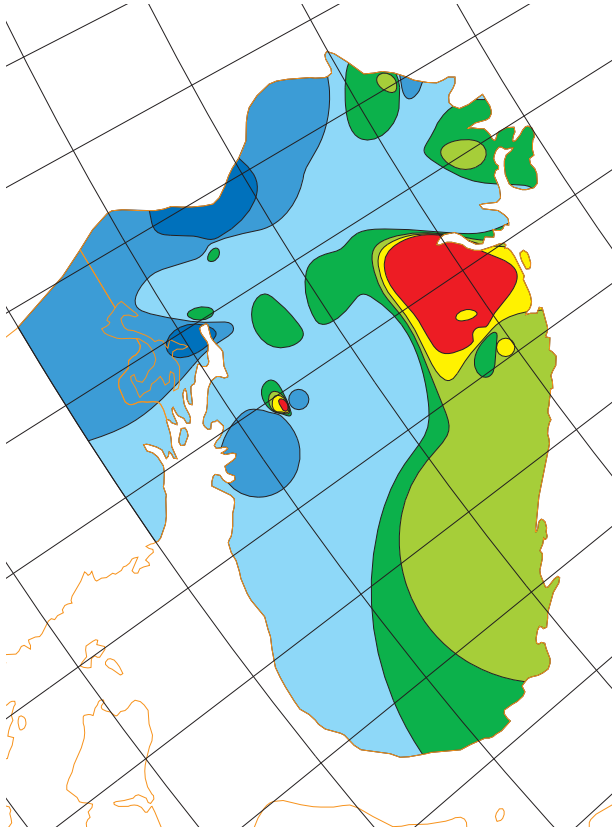


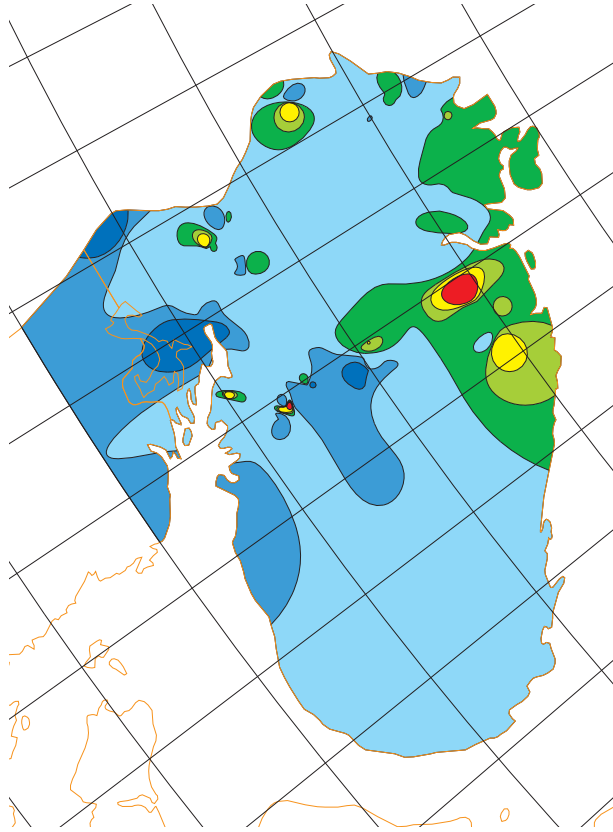
Рисунок 4.3.5.16. Визуализация распределения содержаний техногенных сульфатов (SO_4^* , мкэкв/л, после коррекции на устранение доли сульфатов морского происхождения) в водах озер на территории Кольского Севера по годам (1990, 1995, 2000 и 2005 гг.).



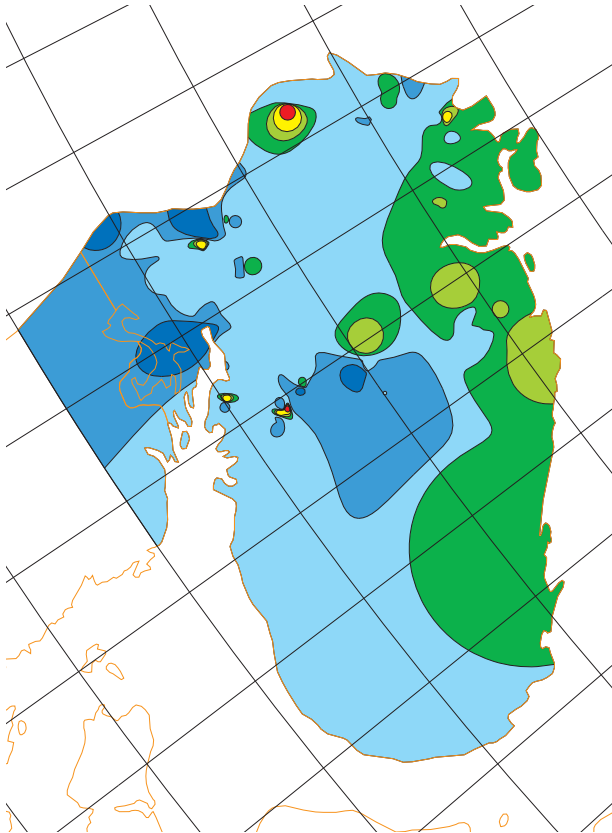
1990



1995



2000



2005

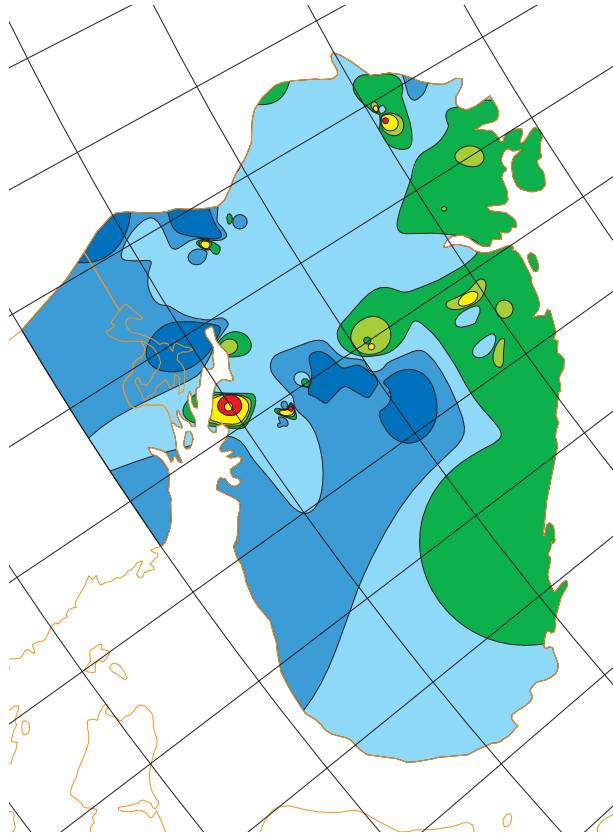


Рисунок 4.5.5.18. Визуализация распределения кислотнейтрализующей способности вод (ANC, мкэкв/л) в водах озер на территории Кольского Севера по годам (1990, 1995, 2000 и 2005 гг.).

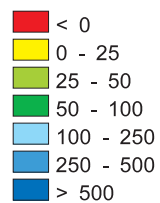




Рисунок 4.3.5.25. Расположение и отбор проб на горном озере в Чуна тундрах



фоновый



Рис. 4.3.5.27. Стадии деградационной сукцессии лесов в зоне деятельности медно-никелевых плавильных производств: фоновый (>100 км от источников выбросов) → дефолирующий (от 20 до 100 км) → техногенные пустоши (до 10км).



дефолирующий



техногенные пустоши

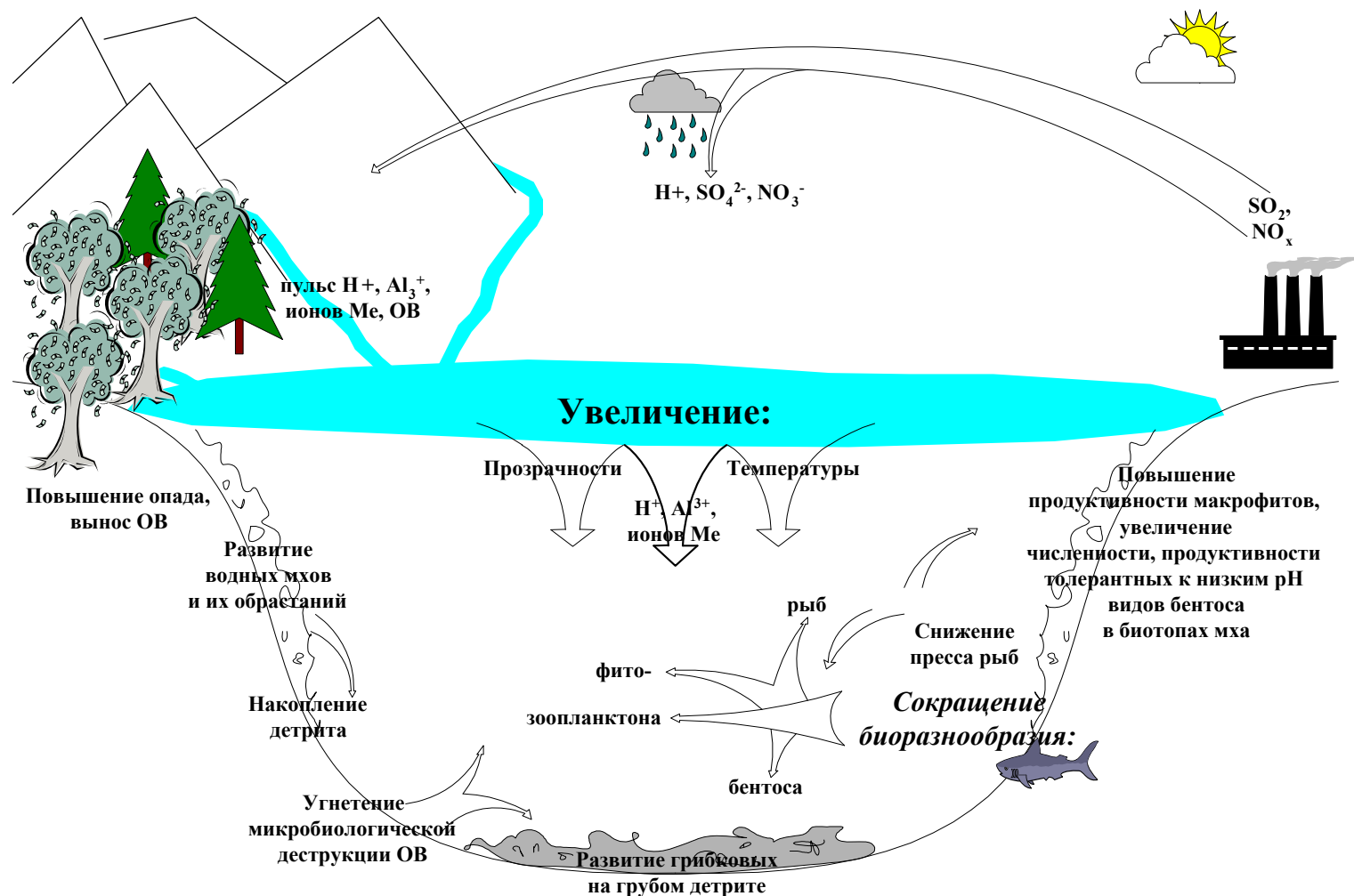
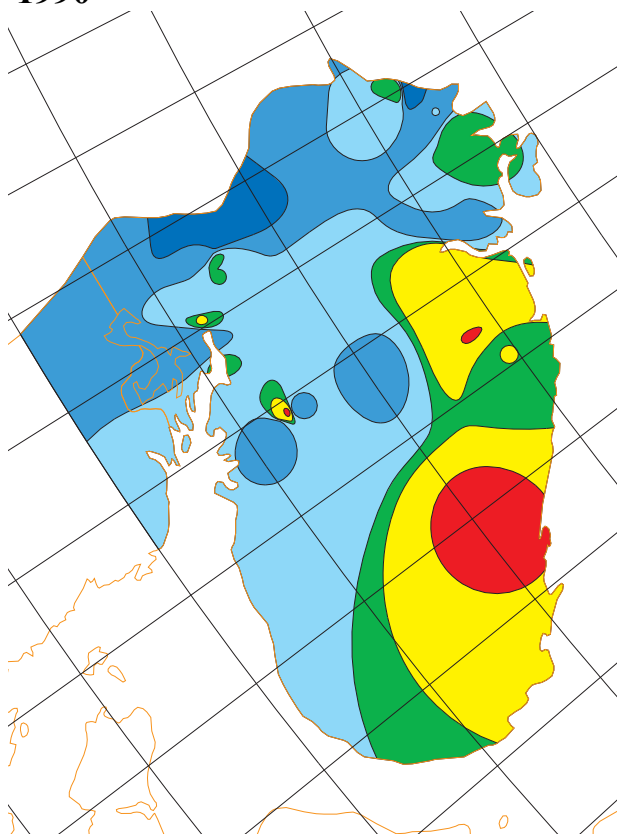
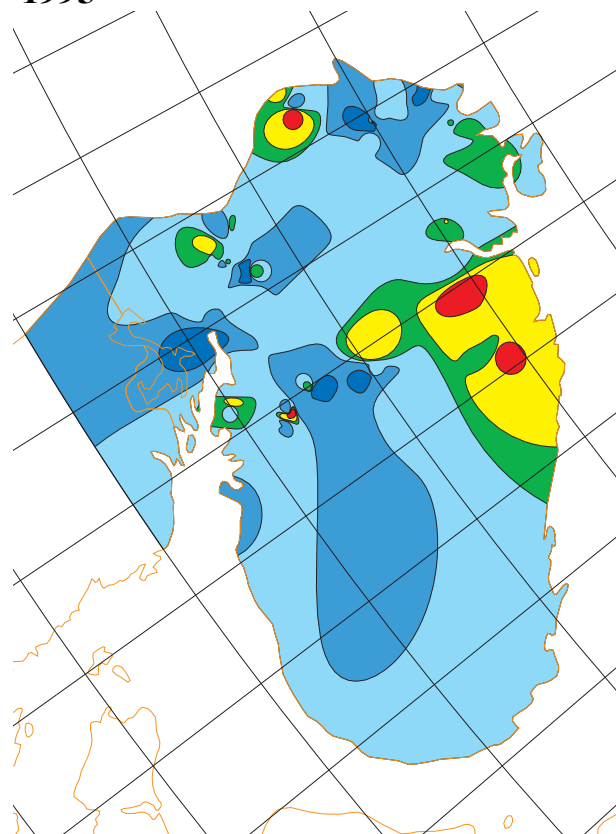


Рисунок 4.3.5.28. Обобщенная схема влияния закисления на водные экосистемы

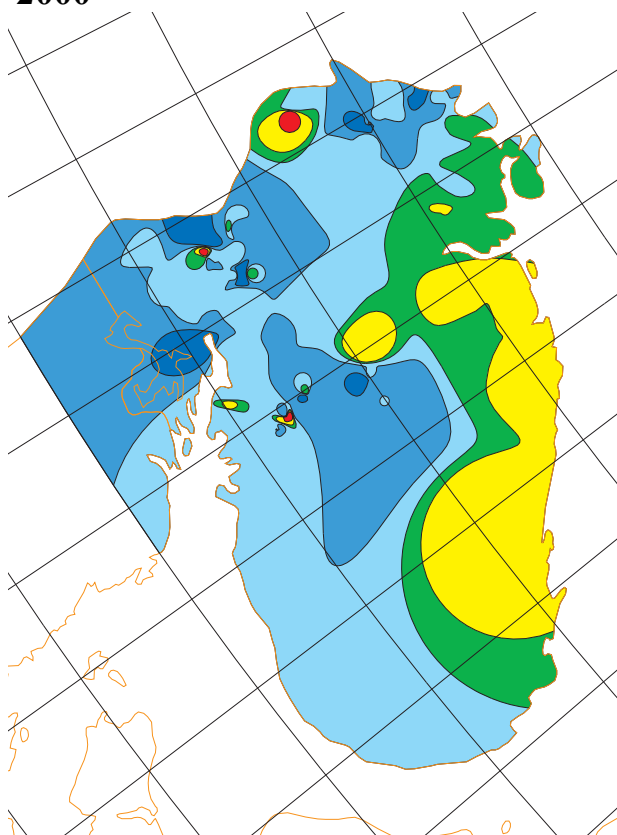
1990



1995



2000



2005

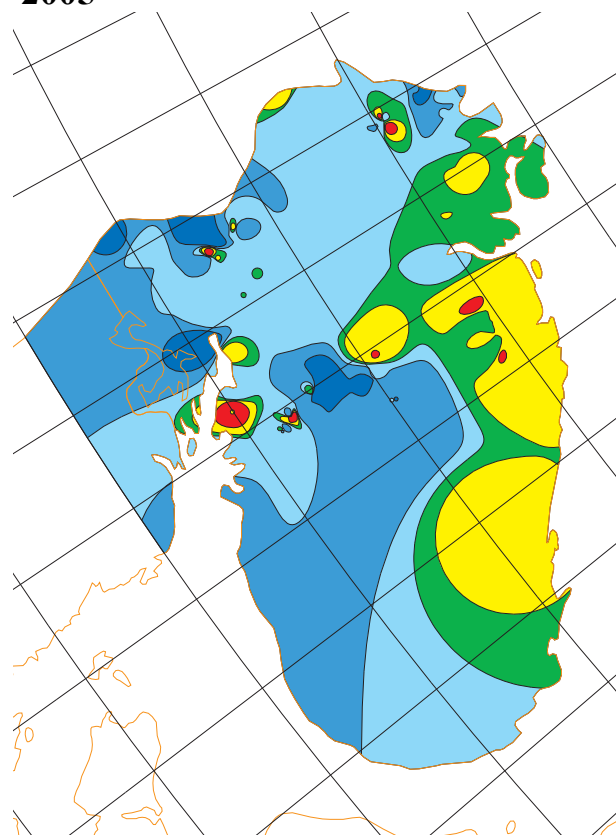
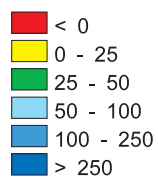
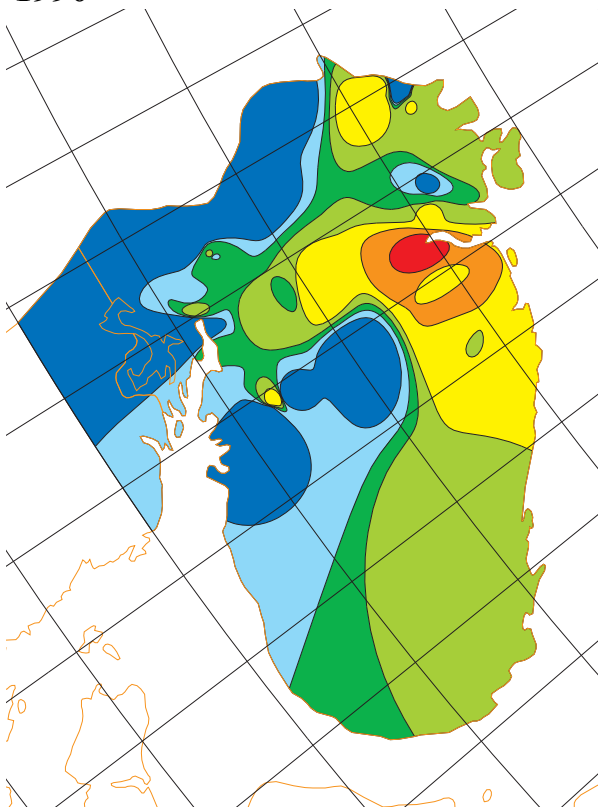


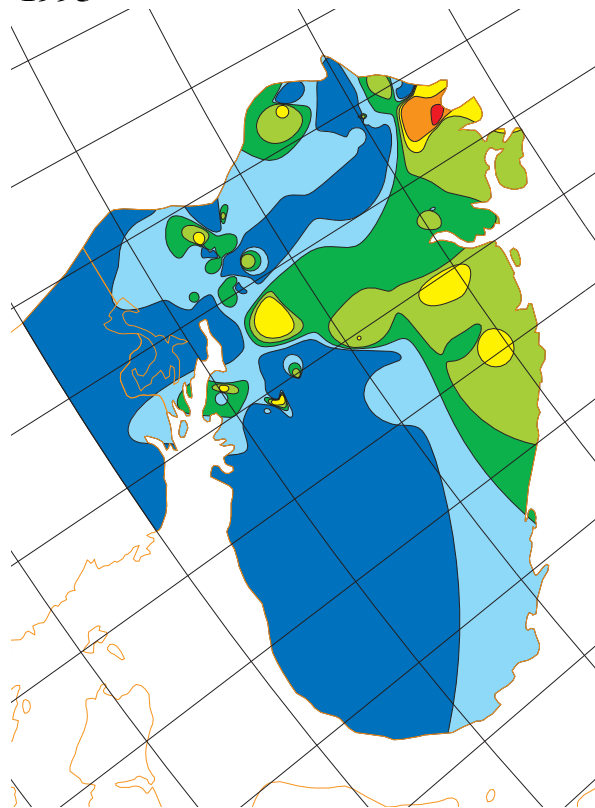
Рисунок 4.3.5.29. Визуализация распределения критических нагрузок (CL, мэкв/м²год) для вод озер на территории Кольского Севера по годам (1990, 1995, 2000 и 2005 гг.).



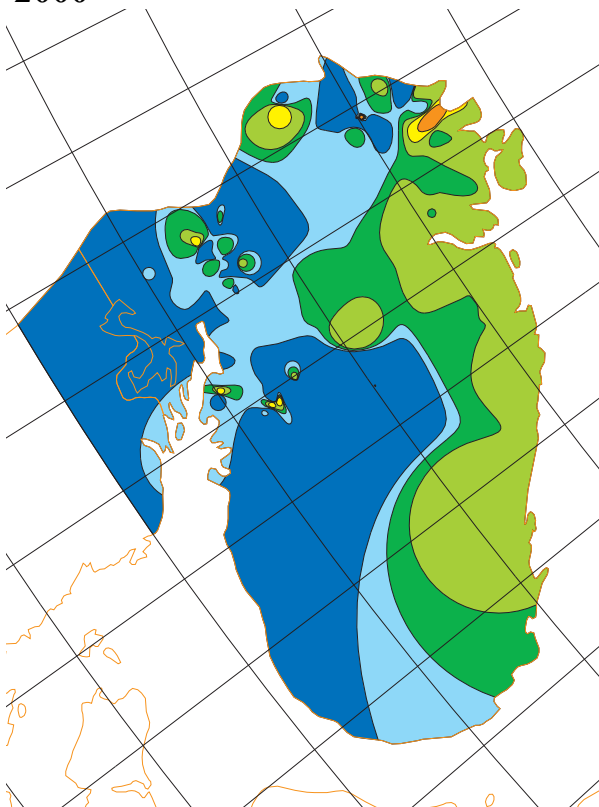
1990



1995



2000



2005

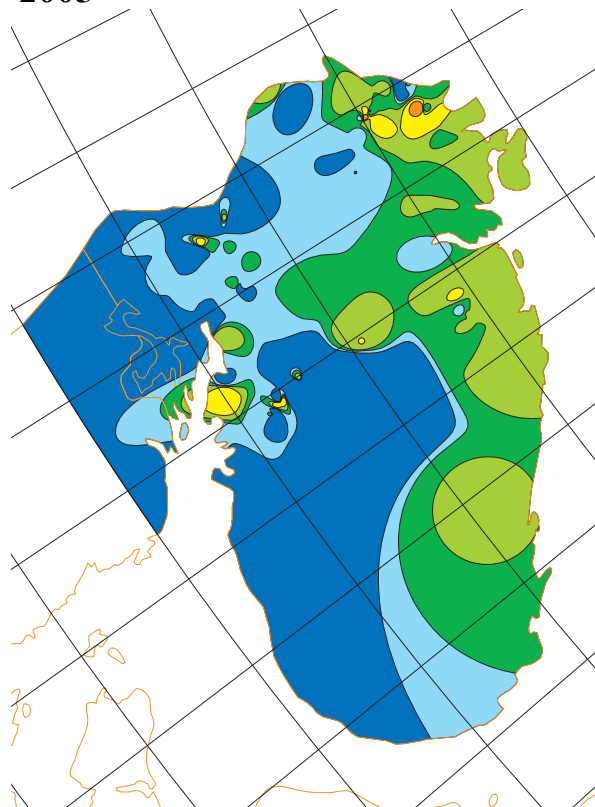
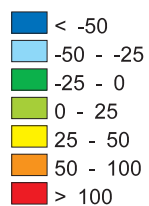


Рисунок 4.3.5.30. Визуализация распределения превышений критических нагрузок (CLEx, мэкв/м²год) в водах озер на территории Кольского Севера по годам (1990, 1995, 2000 и 2005 гг.).



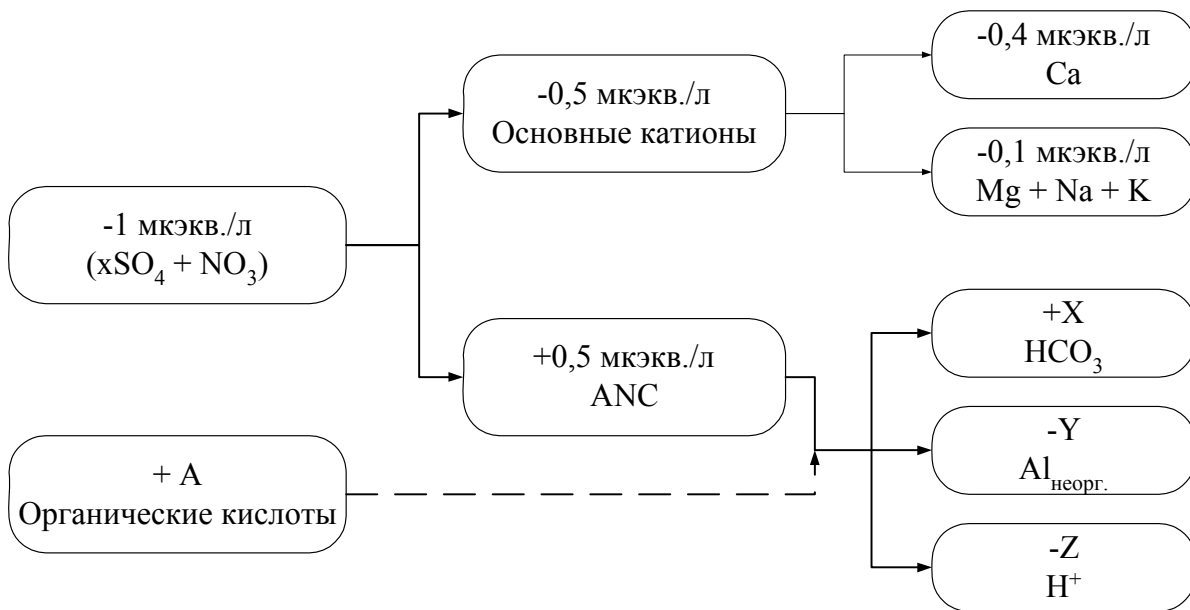


Рис. 4.3.5.31. Схематическая иллюстрация изменений химического состава вод при сокращении нагрузки кислотообразующих веществ на водосборы. Показаны средние значения изменений концентраций в воде при снижении поступления на 1 мкЭкв/л сильных кислот ($\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$) (Evans *et al.*, 2001).

Таблицы
к разделу 4.3.5.
Кислотное загрязнение

Таблица 4.3.5.3. Тенденции изменения выбросов в атмосферу загрязняющих веществ, отходящих от стационарных источников, по субъектам Российской Федерации, тысяча тонн, значение показателя за год (Государственные доклады по состоянию окружающей среды РФ (1993-2007))

	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006
Российская Федерация	28207.6	24788.3	21929.1	21269.6	20274.1	19332.9	18661.82	18539.67	18819.82	19123.55	19481.2	19829.4	20491.33	20425.36	20580.13
1. Снижение выбросов загрязняющих веществ в атмосферу с последующим увеличением выбросов															
Архангельская область	506	457	395	358	357	342	348.23	338.5	290.2	296.18	275.6	295.7	335.6	314.46	334.71
Ненецкий авт.округ		50	44.5	24	24	8	7.91	8.15	21.92	17.76	15.1	36.8	62.96	55.87	65.34
Республика Саха (Якутия)	178	136	134	120	141	129	135.31	124.46	134.2	130.32	131	134.3	154.21	162.61	159.84
2. Снижение выбросов загрязняющих веществ в атмосферу															
Мурманская область	617	539	469	543	505	557	448.44	367.86	373.25	369.42	332.5	317.6	315.51	301.11	292.56
Красноярский край	2810	2515	2431	2526	2634	2688	2636.2	2666.8	2659.45	2589.23	2471.6	2480.1	2550.01	2542.81	2469.56
Таймырский (Долгано-Ненецкий) авт.округ		25	21.4	22	17.7	18	18.5	15.35	15.97	12.36	12.1	14.7	15.13	11.64	8.35
Чукотский авт.округ		97	70	72	67	56	50.94	40.56	35.52	31.88	28.4	38.2	38.13	32.38	30.37
3. Увеличение выбросов загрязняющих веществ в атмосферу															
Ямало-Ненецкий авт.округ		536	560.4	757	617.2	505	525.44	539.56	575.93	586.63	725.5	913.8	1088.33	1071.07	918.67
4. Увеличение выбросов загрязняющих веществ в атмосферу с последующим снижением выбросов															
Республика Коми	782	754	989	945	928	874	891.43	835.94	685.43	688.33	663.8	630.6	659.85	670.54	670.11

Таблица 4.3.5.8. Сопоставительные значения содержаний сульфатов (мг/л), азота (мг/л) и значений pH в мокрых выпадениях на фоновых станциях мониторинга в Российской Арктике, 1990-2004 (Hole et al., 2006)

	Сера (SO ₄)			Азот окисл. (NO ₃)			Азот вост. (NH ₄)			ΣN	N _{NH₄} N _{NO₃}	S/ ΣN	pH		
	Средн. знач.	Мин.	Макс.	Средн. знач.	Мин.	Макс.	Средн. знач.	Мин.	Макс.				Средн. знач.	Мин	Макс.
<i>Зима</i> (декабрь, январь, февраль)															
Атлантический	0.43	0.020	1.40	0.16	0.01	0.68	0.35	0.03	1.21	0.51	2.19	0.84	5.70	4.35	6.60
Сибирский	0.60	0.120	2.49	0.13	0.01	0.61	0.55	0.02	3.20	0.68	4.23	0.88	6.10	4.90	7.10
Тихоокеанский	0.68	0.230	2.23	0.14	0.01	0.67	0.56	0.04	2.62	0.70	4.00	0.97	6.50	5.10	7.50
<i>Лето</i> (Июнь, июль, август)															
Атлантический	0.41	0.040	1.67	0.07	0.00	0.42	0.28	0.04	1.25	0.35	4.00	1.17	5.63	4.64	6.59
Сибирский	0.40	0.130	1.49	0.12	0.01	0.34	0.35	0.01	1.70	0.47	2.92	0.85	6.20	5.20	7.20
Тихоокеанский	0.84	0.200	4.00	0.10	0.02	0.33	0.37	0.06	1.62	0.47	3.70	1.79	6.40	5.60	7.10
<i>Годовые значения(12 мес.)</i>															
Атлантический	1.10	0.02	1.78	0.40	0.00	0.59	0.80	0.00	1.36	1.20	2.00	0.92	5.50	4.20	7.10
Сибирский	0.70	0.12	2.65	0.20	0.01	0.68	0.30	0.01	3.20	0.50	1.50	1.40	6.00	4.70	7.30
Тихоокеанский	0.80	0.20	3.88	0.25	0.01	1.73	0.80	0.03	2.62	1.05	3.20	0.76	6.40	5.00	7.70

Таблица 4.3.5.10. Состав почвенных вод по стадиям деградационной сукцессии и парцеллам (по данным 1999 г.): ИД – интенсивной дефолиации; ЗД – затухающей дефолиации; Р – техногенного редколесья.

Стадия сукцессии	Глубина отбора, см	рН	мкэкв/л											С, мг/л	АNC, мкэкв/л
			H ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Al ³⁺	Fe ³⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻		
Органогенный горизонт, древесная парцелла															
Фон, n=4	5	4,95	36	252	95	215	39	767	74	24,0	165	66	107	115,0	1029
ИД, n=8		3,84	184	1134	343	158	183	898	135	12,5	1623	15	315	174,3	763
ЗД, n=4		3,43	402	237	80	70	75	208	75	8,6	684	26	103	40,0	-143
Р, n=4		3,52	316	210	69	51	38	121	97	8,7	603	5	100	21,7	-219
Органогенный горизонт, межкروновая парцелла															
Фон, n=4	5	4,40	52	17	6	46	8	212	24	5,3	25	14	27	34,4	224
ИД, n=8		3,78	194	138	57	15	23	413	69	13,7	49	2	75	55,8	520
ЗД, n=4		3,87	148	113	47	6	16	253	39	9,7	115	3	62	47,0	256
Р, n=4		3,91	131	219	99	27	24	155	83	7,8	484	8	84	18,5	-54
Иллювиальный горизонт В, древесная парцелла															
Фон, n=2	20	4,97	23	136	72	129	33	105	23	2,9	307	20	76	25,5	73
ИД, n=6		4,56	38	467	208	208	159	202	126	17,3	869	6	208	52,0	161
ЗД, n=4		4,17	75	282	124	150	111	94	208	8,4	685	23	152	37,6	-99
Р, n=2		4,57	27	180	103	37	125	91	63	2,0	412	110	168	20,0	-155
Иллювиальный горизонт В, межкروновая парцелла															
Фон	20	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
ИД, n=7		4,40	94	90	50	6	35	176	45	8,2	62	3	42	29,9	250
ЗД, n=4		4,94	12	62	26	28	31	15	19	2,8	123	3	30	13,1	6
Р, n=2		4,32	53	185	75	17	27	77	44	3,2	260	125	64	16,9	-68

Окончание таблицы 4.3.5.10.

Стадия сукцессии	Глубина отбора, см	pH	мкЭКВ/л										С, мг/л	ANC мкЭКВ/л	
			H ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁼	Al ³⁺	Fe ³⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻			Cl ⁻
Горизонт ВС, древесная парцелла															
Фон, n=2	30	5,44	10	76	46	19	43	76	8	1,3	221	7	37	8,2	-3
ИД, n=7		4,59	27	154	104	71	123	161	72	2,6	412	3	202	27,1	-3
ЗД, n=2		4,24	110	193	106	79	89	78	108	3,5	485	5	102	17,8	-47
Р, n=4		4,49	34	180	86	30	65	100	153	1,7	394	73	131	20,6	-137
Горизонт ВС, межкروновая парцелла															
Фон, n=2	30	5,07	24	10	4	4	18	44	4	2,6	27	2	21	6,1	28
ИД, n=4		4,71	23	41	24	5	36	59	13	4,6	60	2	47	14,8	57
ЗД, n=2		4,95	29	78	35	7	44	5	19	2,0	115	5	35	29,2	15
Р, n=3		4,19	79	249	100	21	33	64	97	3,8	326	168	67	14,9	-95

Таблица 4.3.5.12. Значения основных критериев химического состава вод, по которым оценивается их закисление: в числителе среднее значения, в знаменателе - пределы варьирования.

Параметры, мкэкв/л		Alk.	H ⁺	Σ Кат.	HCO ₃ /(SO ₄ + NO ₃ ⁻)	ANC*	A ⁿ⁻	SO [*]	NO ₃ ⁻
pH и цветность		Тундра							
pH<6	Цв. <10	12	2.2	188	0.4	15	6.8	15,1	0.07
	Цв. 10 - 100	<u>14.5</u> 6-23	<u>2.1</u> 1.3-3.0	<u>261</u> 236-287	<u>0.35</u> 0.1-0.6	<u>38.5</u> 30-47	<u>28.8</u> 19.4-38.3	<u>23.2</u> 13,5-33	<u>0.07</u> 0,07-0,14
pH 6 - 8	Цв.<10	<u>73</u> 50-99	<u>0.2</u> 0.1-0.4	<u>333</u> 263-517	<u>0.9</u> 0.7-1.4	<u>75</u> 48-98	<u>7.7</u> 6,1-10,3	<u>81</u> 50-128	<u>0.41</u> 0.07-1.1
	Цв. 10 - 100	<u>69</u> 35-135	<u>0.5</u> 0.2-0.8	<u>310</u> 206-617	<u>1.5</u> 0.5-4.7	<u>81</u> 47-146	<u>21.4</u> 7.3-49.0	<u>51</u> 21-90	<u>0.13</u> 0.07-0.7
		Северная тайга							
pH<6	Цв.<10	<u>56</u> 0-400	<u>96</u> 1.1-457	<u>285</u> 56-1026	<u>0.4</u> 0-1,7	<u>67</u> -51-413	<u>11</u> 3,6-25,6	<u>78</u> 23-230	<u>2.19</u> 0.07-10.6
	Цв. 10 - 100	<u>139</u> 0-600	<u>32.7</u> 1-295	<u>345</u> 53-1200	<u>1.1</u> 0-3.4	<u>159</u> 0-799	<u>38.1</u> 15-70	<u>78</u> 14-166	<u>6.84</u> 0.07-42.0
	Цв.>100	<u>121</u> 0-400	<u>34.1</u> 1.1-173	<u>412</u> 157-1007	<u>1.2</u> 0-2.3	<u>212</u> 59-468	<u>103</u> 77-142	<u>77</u> 18-174	<u>4.6</u> 0.14-15
pH 6 - 8	Цв.<10	<u>160</u> 48-233	<u>0.3</u> 0.1-0.7	<u>241</u> 130-350	<u>3.7</u> 1.6-7.0	<u>164</u> 58-235	<u>7.5</u> 1.2-11	<u>38</u> 26-62	<u>11.50</u> 0.07-34.3
	Цв. 10 - 100	<u>216</u> 35-839	<u>0.2</u> 0-0.9	<u>359</u> 115-1213	<u>3.9</u> 0.4-7.7	<u>242</u> 54-910	<u>35</u> 70-11.4	<u>65</u> 16-254	<u>0.50</u> 0.07-4.8
	Цв. >100	<u>213</u> 136-269	<u>0.3</u> 0.1-0.7	<u>404</u> 273-568	<u>6.6</u> 1.9-12.4	<u>286</u> 198-375	<u>76</u> 64-117	<u>30</u> 0.2-67	<u>1.30</u> 0.21-5

Таблица. 4.3.5.13. Характеристика химического состава снежного покрова и вод ручьев Кольского Севера: **а)** снежный покров, **б)** вода ручья до начала половодья снеготаяния на водосборе, **в)** вода ручья в период половодья и максимального снижения pH.

Ручей		pH	H ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Alk	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	A ⁿ⁻	XПК _{Mn}	Si
								МКЭКВ/л %ЭКВ					МГО/л	МГ/л
Горный	а	4,8	<u>15.8</u> 23.5	<u>4.0</u> 5.8	<u>9.0</u> 13.2	<u>5.0</u> 7.3	<u>0</u> 0	<u>0</u> 0	<u>22.0</u> 32.1	<u>2.6</u> 3.8	<u>9.0</u> 13.9	<u>0.8</u> 1.2	0	0
	б	7,2	<u>0.1</u> 0	<u>30.0</u> 7,0	<u>7.0</u> 1,6	<u>157</u> 37,0	<u>18.0</u> 4,2	<u>140</u> 33,0	<u>20.0</u> 4.7	<u>15.0</u> 3.5	<u>25.1</u> 5.8	<u>2.5</u> 0.6	0.7	2.6
	в	4,7	<u>20.0</u> 10.9	<u>2.0</u> 0.8	<u>4.0</u> 2.2	<u>53</u> 29.0	<u>15.0</u> 9.4	<u>0</u> 0	<u>39,0</u> 21.3	<u>10,0</u> 5.4	<u>38,5</u> 20.7	<u>1,2</u> 0.6	0.2	1.3
Лесной	а	4,8	<u>15.8</u> 15.2	<u>7.0</u> 6.7	<u>5.0</u> 4.8	<u>17.0</u> 16.8	<u>3.0</u> 2.3	<u>0</u> 0	<u>30.0</u> 23.8	<u>15.0</u> 24.4	<u>6.0</u> 5.7	<u>4.9</u> 4.4	1.5	0
	б	6,8	<u>0.2</u> 0	<u>233</u> 26,2	<u>88.0</u> 9,9	<u>104</u> 11,7	<u>24.0</u> 2,7	<u>201</u> 22,6	<u>187</u> 21,0	<u>28.0</u> 3,2	<u>6.0</u> 0,7	<u>19.1</u> 2,1	5.1	5.5
	в	5,7	<u>2.0</u> 0,4	<u>120</u> 25,4	<u>40.0</u> 8,6	<u>45.0</u> 9,7	<u>14.0</u> 3,3	<u>18.0</u> 10,9	<u>137</u> 23,5	<u>15.0</u> 3,2	<u>37.0</u> 8,0	<u>58.2</u> 12,5	15.0	2.2
Тундровый	а	4,7	<u>20.0</u> 1.4	<u>34.0</u> 2.4	<u>104</u> 7.3	<u>536</u> 37.9	<u>23.0</u> 1.6	<u>0</u> 0	<u>62.0</u> 4.4	<u>581</u> 41.0	<u>53.0</u> 3.7	<u>3.1</u> 0.2	0.91	0
	б	5,5	<u>3.2</u> 0.4	<u>63.0</u> 8.6	<u>72.0</u> 9.8	<u>204</u> 27.8	<u>53.0</u> 7.2	<u>7.0</u> 1.0	<u>82.0</u> 11.2	<u>231</u> 31.4	<u>3.4</u> 0.5	<u>16.6</u> 2.3	4.5	1.2
	в	4,4	<u>39.8</u> 4.2	<u>52.0</u> 9.0	<u>73.0</u> 7.9	<u>217</u> 23.7	<u>20.0</u> 1.9	<u>0</u> 0	<u>71.0</u> 7.7	<u>372</u> 40.6	<u>12.0</u> 1.3	<u>28.6</u> 3.0	7.3	0.2

Таблица 4.3.5.14. Распределение анионов в водах озер со значениями $pH < 6$ и $Na^+ < 0.858$ Cl, которое указывает на относительный вклад различных анионов в закисление вод: число озер с указанным соотношением анионов (левый столбец) в зонах тундры и тайги от общего числа озер, в которых наблюдается дефицит натрия по отношению к их пропорциональному содержанию в морских аэрозолях.

Соотношение анионов, %-экв	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	A ⁻	n, %
<i>Тундра (69,62° – 68,52° с.ш.)</i>						
Cl>SO ₄ >A>Alk>NO ₃	7.8	36.7	3.2	0.02	1.8	33.3

Тайга (69,27° – 60,79° с.ш.)

SO ₄ >Cl>Alk>A>NO ₃	20.2	7.7	4.7	0.24	1.8	10
SO ₄ >Cl>A>NO ₃ >Alk	30.2	15.9	0.0	0.05	3.2	5
SO ₄ >Cl>A>Alk>NO ₃	17.7	17.5	4.8	0.04	11.6	2,5
SO ₄ >Alk>Cl>A>NO ₃	18.6	6.6	14.4	0.75	3.0	15
SO ₄ >Alk>A>Cl>NO ₃	13.7	6.7	12.5	0.35	10,.	2.5
SO ₄ >A>Alk>Cl>NO ₃	26.3	4.5	6.9	0.10	13.7	2,5
A>SO ₄ >Alk>Cl>NO ₃	12.0	4.2	9.5	1.03	13.5	12.5
A>SO ₄ >Cl>NO ₃ >Alk	16.2	12.7	0.0	0.06	23.5	2.5
A>SO ₄ >Cl>Alk>NO ₃	9.6	7.6	7.5	0.04	23.7	5
A>Cl>SO ₄ >NO ₃ >Alk	9.1	17.4	0.0	0.06	24.7	5
A>Alk>SO ₄ >Cl>NO ₃	7.3	6.0	13.5	0.04	21.3	2.5
A>Alk>Cl>SO ₄ >NO ₃	5.8	7.0	10.2	0.05	27.8	12.5
Alk>SO ₄ >Cl>A>NO ₃	16.9	6.2	26.6	0.87	4.5	5
Alk>SO ₄ >A>Cl>NO ₃	15.6	5.1	23.6	1.81	1.5	5
Alk>A>Cl>SO ₄ >NO ₃	8.3	8.6	22.4	0.02	11.3	2.5
Cl>SO ₄ >A>NO ₃ >Alk	19.5	21.8	2.9	0.06	8.3	2.5
Cl>Alk>SO ₄ >A>NO ₃	7.9	19.7	18.7	0.37	6.4	2.5
Cl>A>SO ₄ >NO ₃ >Alk	16.2	19.5	0.0	0.07	16.6	2.5

Таблица 4.3.5.15. Изменение концентраций металлов в воде ручьев до начала и в половодье при снижении pH: 1 – общее содержание; 2 – ионная форма и 3 – связанная с органическими комплексами. Показан процент изменчивости в пик половодья по отношению к начальным значениям.

Ручьи Формы металлов	Горный					Лесной					Тундровый				
	pH 7.1 – 6.8		pH 4.7 – 5.5		%	pH 6.5 – 7.0		pH 5.5 – 6.4		%	pH 5.1 – 6.0		pH 4.4 – 5.0		%
	М	±m	М	±m		М	±m	М	±m		М	±m	М	±m	
	Al														
1	5.95	2.72	49.20	26.96	+88	53.80	7.44	108.14	4.16	+50	71.67	12.67	265.17	146.56	+73
2	2.92	0.88	6.62	1.10	+56	24.40	11.92	33.43	4.65	+27	21.50	9.67	174.17	52.97	+88
3	0.32	0.32	1.82	1.63	+83	30.60	8.32	74.00	5.43	+59	43.50	5.83	8.00	12.00	-444
	Fe														
1	4.38	1.13	10.93	3.09	+60	52.29	13.18	95.80	1.92	+45	59.17	10.94	113.83	29.50	+48
2	0.13	0.09	5.88	2.88	+98	0.90	0.69	5.80	2.16	+84	3.33	3.11	61.10	26.04	+95
3	2.28	0.61	2.30	0.50	+1	48.00	10.57	85.80	2.72	+44	47.00	12.00	15.43	23.52	-205
	Cu														
1	0.66	0.09	1.00	0.16	+34	3.20	0.33	5.34	0.49	+40	1.15	0.37	6.77	1.63	+83
2	0.22	0.07	0.36	0.19	+39	0.47	0.24	2.42	0.18	+81	0.35	0.22	5.88	1.38	+94
3	0.36	0.13	0.48	0.18	+25	2.72	0.39	2.66	0.25	-2	0.70	0.63	0.42	0.09	-68
	Ni														
1	0.77	0.11	1.22	0.34	+37	2.48	0.26	3.95	0.60	+37	2.72	0.56	11.38	2.28	+76
2	0.35	0.18	0.86	0.27	+59	1.48	0.50	2.80	0.17	+47	2.07	0.59	11.07	2.50	+81
3	0.17	0.07	0.16	0.09	-4	0.80	0.40	0.67	0.21	-20	0.58	0.18	0.10	0.00	-483
	Mn														
1	1.10	0.34	2.77	1.90	+60	1.53	0.24	4.52	0.82	+66	5.76	1.77	21.71	4.33	+73
2	1.90	0.51	4.23	1.70	+55	0.93	0.28	4.15	0.73	+78	6.16	1.95	21.40	3.77	+71
3	0.26	0.08	0.31	0.08	+18	0.50	0.10	0.32	0.08	-58	0.32	0.35	0.03	0.04	-1020
	Sr														
1	3.70	0.60	4.04	0.59	+8	20.25	3.13	25.40	2.08	+20	7.77	1.96	28.67	12.00	+73
2	3.70	0.77	3.96	0.66	+7	18.58	2.89	23.38	2.30	+21	7.82	1.92	28.23	11.57	+72
3	0.13	0.15	0.21	0.17	+39	0.90	0.15	1.42	0.26	+37	0.33	0.10	0.43	0.72	+23

Таблица 4.3.5.20. Основные гидрохимические показатели восстановления озер после снижения кислотной нагрузки на водосборы Кольского Севера.

Водные объекты	Год	pH	Alk	SO ₄ *	A	NO ₃	Alk (SO ₄ +NO ₃)	∑Кат.	ANC*	CL	CLex	Al
			мкэкв/л						мкэкв/л		мэкв/м ² год	
<30 км от плавилен												
оз. б/названия лесотундра, сланцы, Fоз=0,06 км ² , Fвод=1,3 км ²	1995	5,65	16	253	20,0	0,07	0,06	447	47	49,4	124,2	64
	2000	5,86	20	185	15,3	0,07	0,10	317	15	39,5	90,6	145
	2005	6,24	73	158	22,8	0,07	0,43	383	86	70,0	43,0	178
оз. Кеудшерьяур тайга, базальты Fоз=4,7 км ² , Fвод=10,3 км ²	1990	6,39	128	168	18,9	0,00	0,73	329	84	65,3	48,1	16
	1995	6,55	75	68	26,4	0,14	1,02	221	99	57,6	-4,5	24
	2000	6,53	66	54	26,9	0,07	1,14	195	95	51,2	-6,9	39
	2005	6,19	60	45	36,0	0,07	1,19	183	81	40,4	-1,1	41
оз. Монче тайга, джеспелиты, трапповые базальты, Fоз=38,6 км ² , Fвод=590 км ²	1990	7,10	133	182	9,5	0,21	0,71	334	96	61,3	45,6	6
	1995	6,90	135	98	9,8	0,79	1,32	289	152	80,3	-17,4	92
	2000	6,95	126	78	13,2	0,21	1,54	241	130	66,7	-14,0	27
	2005	6,57	141	67	9,4	0,07	1,98	256	147	72,7	-25,7	25
>30 км от плавилен												
оз. Светлое тайга, гранитогнейсы, Fоз=0,29 км ² , Fвод=1,8 км ²	1992	4,32	0	69	40,1	0,50	0	144	-15	-1,1	44,2	144
	1995	4,66	0	45	8,5	0,07	0	68	-21	-11,7	43,8	135
	1998	4,87	0	33	7,8	0,07	0	49	-14	-13,1	40,1	65
	2005	4,78	0	23	25,6	0,07	0	63	-5	-13,7	36,1	160
оз. б/названия тайга, диориты, Fоз=0,05 км ² , Fвод=0,8 км ²	1995	4,65	0	30	70,4	0,43	0	183	30	4,7	23,3	41
	2000	4,85	0	27	70,4	0,50	0	149	41	8,9	17,2	165
	2005	4,74	0	20	70,3	0,21	0	157	45	7,8	14,8	208
оз. Курозеро тайга, сланцы, Fоз=0,96 км ² , Fвод=8,5 км ²	1995	6,53	164	72	60,6	2,43	2,13	347	239	130,5	-78,9	160
	2000	6,63	100	45	41,6	0,14	2,10	207	139	67,7	-30,7	165
	2005	6,75	143	35	24,6	0,07	3,81	217	157	74,3	-43,0	52
оз. Курасьярви тундра, сланцы, Fоз=0,32 км ² , Fвод=17,3 км ²	1995	6,52	68	82	14,5	0,14	0,71	312	84	56,3	8,0	16
	2000	6,82	86	72	16,5	0,07	1,01	315	103	64,2	-6,4	39
	2005	6,62	87	52	19,6	0,07	1,27	322	99	55,4	-10,1	43
оз. Глубокое тайга, гранитогнейсы, Fоз=1,7 км ² , Fвод=99,2 км ²	1992	5,90	13	75	8,3	0,36	0,16	137	16	11,9	32,7	38
	1995	5,73	9	57	6,5	0,07	0,15	97	14	5,9	30,8	7
	1998	6,05	13	56	3,0	0,07	0,22	92	11	4,5	31,6	3,5
	2005	5,80	6	50	3,6	0,07	0,11	92	12	3,1	30,7	10