

# ОСОБЕННОСТИ ЛЕТНЕГО ПРОСТРАНСТВЕННОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ФОСФОРА, АЗОТА И ХЛОРОФИЛЛА А В КРУПНОМ ЭВТРОФИРУЕМОМ АРКТИЧЕСКОМ ОЗЕРЕ ИМАНДРА (МУРМАНСКАЯ ОБЛАСТЬ) В СВЯЗИ С МАССОВЫМ РАЗВИТИЕМ ФОТОСИНТЕЗИРУЮЩИХ МИКРООРГАНИЗМОВ

Н.А. Кашулин<sup>1\*</sup>, А.К. Беккелунд<sup>2</sup>, В.А. Даувальтер<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт проблем промышленной экологии Севера Кольского научного центра РАН (Апатиты, Российская Федерация); <sup>2</sup> ЗАО «Greek-Bio» (Осло, Норвегия)

\* Эл. почта: n.kashulya@ksc.ru

Статья поступила в редакцию 21.05.2020; принята к печати 24.08.2020

В крупном эвтрофируемом арктическом озере Имандра с начала XXI века наблюдается регулярное массовое размножение (цветение) потенциально токсичных фотосинтезирующих микроорганизмов, вызывающих гибель рыб и представляющих угрозу здоровью населения. Эти явления (Harmful Algal Blooms, HABs) происходят в оз. Имандра при значительно более низких температурах и содержаниях P и N по сравнению с более южными регионами. В связи с этим рассмотрены взаимосвязи и особенности летнего пространственного распределения хлорофилла а и соединений азота и фосфора в поверхностном горизонте вод озера. Сложная пространственная структура водоема, выраженные стоковые течения и мощные точечные антропогенные источники биогенных элементов создают условия для их градиентного распределения по акватории. Результаты их изучения приводят к выводу о совместном лимитировании развития HABs содержанием N и P в воде и их стехиометрическими соотношениями. При суммарных уровнях  $P_{\text{общ}} < 17$  мкг/л и  $N_{\text{общ}} < 150$  мкг/л вероятность HABs невелика. При  $P_{\text{общ}} > 17$  мкг/л фосфор не является лимитирующим элементом, и развитие HABs лимитируют соединения азота. При  $N_{\text{общ}} > 180$  мкг/л вероятность развития HABs повышается. Для большей части акватории характерны нахождение значительной части азота в органической форме и дефицит  $NO_3^-$  на фоне преобладания  $NH_4^+$  среди минеральных форм. Это создает условия доминирования цианобактерий и успешного развития зеленых водорослей. При соотношениях концентраций  $[NO_3^-]:[NH_4^+]$  в диапазоне 0,1-1,0 существует высокая вероятность развития HABs, вызываемых цианобактериями. Развитию HABs будут способствовать концентрации  $NO_3^- > 2,5$  мкг/л при концентрациях  $PO_4^{3-} > 3,1$  мкг/л. При этом индекс N:P должен превышать 9,7. Установленные критические уровни концентраций соединений N и P позволяют прогнозировать развитие HABs и способствуют пониманию механизмов его формирования в арктических водоемах.

**Ключевые слова:** Арктика, хлорофилл а, эвтрофикация, Harmful Algal Blooms (HABs).

## CHARACTERISTICS OF SUMMERTIME SPATIAL DISTRIBUTION OF PHOSPHORUS, NITROGEN AND CHLOROPHYLL-A IN A MAJOR EUTROPHIC ARCTIC LAKE IMANDRA (MURMANSK REGION, RUSSIA) AS ASSOCIATED WITH HARMFUL ALGAL BLOOMS

N.A. Kashulin<sup>1\*</sup>, A.K. Bekkelund<sup>2</sup>, V.A. Dauvalter<sup>1</sup>

Institute of Industrial Environmental Problems of the North, Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences (Apatity, Russia); Greek-Bio Co. (Oslo, Norway)

\* Email: n.kashulya@ksc.ru

The lake Imandra is a major Arctic water basin where harmful algal blooms (HABs) are observed regularly starting from the turn of the 20th and 21st centuries. HABs occur in the lake at significantly lower temperatures and phosphorus (P) and nitrogen (N) levels than in lakes located at lower latitudes. With regard to the above, the interrelationships between and the patterns of the spatial distributions of P, N and chlorophyll-a (Chl-a) in the upper layers of the lake have been considered. The complex outline of and strong gravity currents in the lake combined with potent focal anthropogenic sources of P and N determine the gradients of biogenic elements levels in the lake. Their examination suggest that HABs development is limited mutually by the levels of N and P and by their stoichiometric proportions. At the levels of total P and N ( $P_{\text{tot}}$  and  $N_{\text{tot}}$ ) below

17 µg/L and 150 µg/L respectively, HABs probability is low. At  $P_{tot} > 17$  µg/L, HABs are limited by N rather than P. At  $N_{tot} > 180$  µg/L, HABs probability becomes increased. In the major part of the lake, N is mostly organic and  $NO_3^-$  levels are low,  $NH_4^+$  being predominant among the inorganic forms of N. This makes conditions for the development of green algae and for the predominance of cyanobacteria. At  $[NO_3^-]/[NH_4^+]$  within 0.1 to 1.0, the probability of cyanoHABs is high. HABs development is promoted by  $[NO_3^-] > 2.5$  µg/L upon  $[PO_4^{3-}] > 3.1$  µg/L, the N:P ratio being above 9.7. The ascertaining of the critical levels of N- and P-containing compounds will be useful in HABs forecasting and in understanding of HABs development in Arctic water basins.

Keywords: Arctic, chlorophyll a, eutrophication, Harmful Algal Blooms (HABs).

### Список сокращений и обозначений

- [X] – содержание конкретного иона X в воде  
 $\sum_{\text{ион}}$  – сумма ионов, содержащихся в воде, общая минерализация воды (мг/л)  
 Chl-a – пигмент хлорофилл а (содержание в воде выражено в мг/л)  
 HABs – Harmful Algal Blooms = массовое размножение (цветение) потенциально токсичных фотосинтезирующих микроорганизмов.  
 $N_{\text{общ}}$  – общее содержание азота в воде (мкг/л)  
 PCA – principal component analysis, метод анализа главных компонент  
 $P_{\text{общ}}$  – общее содержание фосфора в воде (мкг/л)
- БаИ – плес Бабинская Имандра  
 БГЭ – биогенные элементы  
 БоИ – плес Большая Имандра  
 ДО – донные отложения  
 ЙоИ – плес Йокостровская Имандра  
 ППП – потеря веса при прокаливании (%)  
 ЦКП ИППЭС КНЦ РАН – центр коллективного пользования, Институт проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН

### Введение

Относительно новым явлением для арктических водоемов является массовое развитие («цветение») фотосинтезирующих микроорганизмов, в том числе видов, потенциально опасных для других гидробионтов и человека (Harmful Algal Blooms, HABs) [1, 2, 9]. Оно приводит к нарушению устойчивости водных экосистем, их деградации, снижению ресурсного потенциала и увеличению рисков для здоровья населения [14, 15, 24, 67]. HABs приобретает глобальный характер, что связывают с повышением температуры среды вследствие глобальных изменений климата и деятельностью человека, изменяющего естественные биогеохимические циклы элементов, гидрологические режимы водоемов, структуру пищевых сетей и способствующего распространению видов, способных вызывать HABs [27, 46, 52, 63, 67, 91]. Многие из них являются инвазивными и/или оппортунистическими видами и способны наиболее эффективно использовать возникающие преимущества в меняющихся условиях обитания [23].

Тем не менее, считается, что основными факторами, определяющими HABs, являются повышенное содержание в воде макробиогенных элементов (БГЭ) и отклонение их стехиометрических соотношений от природных значений [25, 33, 51, 64, 83, 92]. Это взаимодействующие факторы, значимость которых различается для разных видов водорослей. Полагают, что роль P или N как факторов, лимитирующих HABs, может меняться в зависимости от абсолютных значений их содержания в воде, химических форм и их стехиометрии [47]. Вероятно, температурный фактор менее важен для арктических водоемов в сравнении с более низкими широтами, поскольку HABs здесь может развиваться при более низком диапазоне температур.

Структурно-функциональные изменения экосистем, обусловленные эвтрофированием и развитием HABs, рассматриваются как альтернативные стабильные состояния [28, 72, 73], поддерживаемые не только внешними потоками БГЭ, но и рециркуляцией их внутриводоемных пулов – донные отложения (ДО), биота. Эти изменения усиливаются в ответ на гипоксические условия, развитию которых, в свою очередь, способствует эвтрофирование [29].

В настоящее время нет единого мнения о роли всех этих факторов в развитии HABs, что затрудняет выработку стратегий управления качеством поверхностных вод для смягчения последствий эвтрофикации озер и определяет необходимость дальнейшего изучения данного явления [38, 86]. Прежде всего это относится к арктическим озерам, где HABs встречаются при значительно меньших уровнях содержания БГЭ в воде и более низких диапазонах температур, чем это описано для более южных регионов. Неотъемлемой частью устойчивого управления водными ресурсами являются количественные показатели качества вод, что обуславливает необходимость их разработки при новых вызовах [61, 68]. При этом программы мониторинга и мероприятия по уменьшению HABs должны быть адаптированными к конкретным проблемам качества воды и учитывать региональные особенности и видовую специфику доминирующих таксонов [18].

В данной работе мы рассматриваем особенности пространственного распределения хлорофилла а (Chl-a) и макробиогенных элементов (N, P) в оз. Имандра. Это крупный заполярный водоем, который испытыва-

ет мощное многофакторное антропогенное воздействие и где с начала XXI века наблюдаются регулярные НАVs, приводящие к изменениям сообщества гидробионтов [1, 2, 11, 12, 55]. Цветение водорослей в оз. Имандра начинается сразу же после таянья ледового покрова массовым размножением диатомовых водорослей, присутствующих в водной толще круглый год. Во второй половине гидробиологического лета перидиниевые водоросли (динофлагелляты) и цианобактерии формируют НАVs, сопровождающиеся выделением цианотоксинов и гибелью рыб. Оно может продолжаться до поздней осени. Целью работы было изучение взаимосвязей фитопланктона и питательных веществ в оз. Имандра, необходимое для понимания причин НАVs и для научной основы прогноза и установления критических уровней содержания основных биогенных элементов как компонентов управления качеством поверхностных вод, обеспечивающего устойчивое развитие региона.

### Район исследований

Озеро Имандра расположено в центральной части Мурманской области. Оно имеет сложную пространственную структуру и включает три относительно изолированных плеса – Большую (БоИ), Йокостровскую (ЙоИ) и Бабинскую (БаИ) Имандру, которые различаются по гидрологическим и гидрохимическим условиям и степени антропогенной нагрузки. Это водохранилище, аккумулирующее воду для работы каскада ГЭС на р. Нива, впадающей в Белое море. Общая площадь – 876 км<sup>2</sup>, объем – 11,2 км<sup>3</sup>, средняя глубина – 16 м, максимальная – 67 м. На территории водосбора (12342 км<sup>2</sup>) расположен ряд горно-перерабатывающих предприятий (ОАО «Апатит», «Североникель», «Олкон», Ковдорский ГОК) и развитая инфраструктура, включающая крупные населенные пункты, предприятия энергетики, логистики, сельского хозяйства и социального сектора (рис. 1).

Предприятия горной промышленности, в том числе ОАО «Апатит» – крупнейший в мире производитель фосфорного концентрата – мощные источники загрязнения вод соединениями N и P. Дополнительными источниками этих элементов являются сточные коммунальные воды [5]. Результатом продолжающихся с 1930-х годов многофакторных воздействий на оз. Имандра стала трансформация его природного состояния [3, 6, 31, 32]. Помимо гидрохимического режима, нарушен гидрологический режим водоема. Зимние понижения уровня воды приводят к его значительным колебаниям (<3 м) и сезонному осушению литоральной зоны. Пролиты Йокостровский и Широкая Салма частично и Узкая Салма полностью пересыпаны дамбами при строительстве автодорог, что значительно снизило водообмен между тремя плесами. Один из крупнейших заливов, губа Белая,

был отгорожен дамбой и использован для размещения хвостов обогащения апатит-нефелиновых руд. На гидрологический и гидрохимический режимы южной части водоема оказывает влияние перекачка из ЙоИ в БаИ больших объемов воды (в 2018 году – 1229,531 млн м<sup>3</sup> [8]), используемых для нужд технического водоснабжения Кольской АЭС. Регулярные НАVs в БоИ и ЙоИ наблюдаются с 2000 года (рис. 2).

### Материалы и методы

Для анализа пространственного распределения изучаемых параметров были использованы данные, полученные в ходе комплексной полноозерной съемки, проводимой в середине гидробиологического лета (июль) в 2012 и 2013 годах. Точки отбора проб поверхностных вод выбирались для выявления закономерностей распространения загрязняющих веществ по мере движения водного потока от промышленных объектов к стоку из озера (р. Нива), расположенного в южной части водоема. Отбор проб воды (312 проб) проводили в соответствии с п. 4.34 СП 11-102-97. Определение всех основных гидрохимических параметров, включая соединения БГЭ, проводили в стационарных условиях в аккредитованном ЦКП ИППЭС КНЦ РАН (№ РОСС RU.0001.517126) по стандартным сертифицированным методикам. Для определения условно растворимой и взвешенной форм P фильтровали пробы воды через мембранный фильтр с размером пор 0,45 мкм [22]. Катионы Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> определяли на атомно-абсорбционном спектрофотометре Perkin-Elmer-360 в режиме пламенной атомизации. Анионы Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> определяли в фильтрованных пробах воды методом жидкостной хроматографии с кондуктометрическим детектором (Waters HPLC 432). PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, P<sub>общ.</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, N<sub>общ.</sub> и NH<sub>4</sub><sup>+</sup> анализировали фотометрическим методом (фотометр КФК 3-01, спектрофотометр Pharmacia LKB Novaspec II). Расчеты содержания доминирующих физико-химических форм БГЭ в фильтрате выполнены с помощью модели CHEAQS Next.

Образцы донных отложений (ДО) получали отборником колонок открытого гравитационного типа, сделанного из плексигласа (внутренний диаметр 44 мм), с автоматически закрывающейся диафрагмой. Образцы после высушивания при температуре 105 °С обрабатывали концентрированной HNO<sub>3</sub> в автоклаве с тефлоновым вкладышем при 140 °С в течение 4 часов. P определяли фотометрическим методом.

Для определения содержания хлорофиллов фильтровали пробы воды объемом 1–2 л через мембранный фильтр с диаметром пор 0,47 мкм. Экстракцию хлорофиллов проводили раствором ацетона (90%), оптическую плотность экстрактов измеряли на спектрофотометре «Hitachi UV-VIS 181». Концентрацию хлорофилла а (Chl-a) рассчитывали стандартным методом [34].

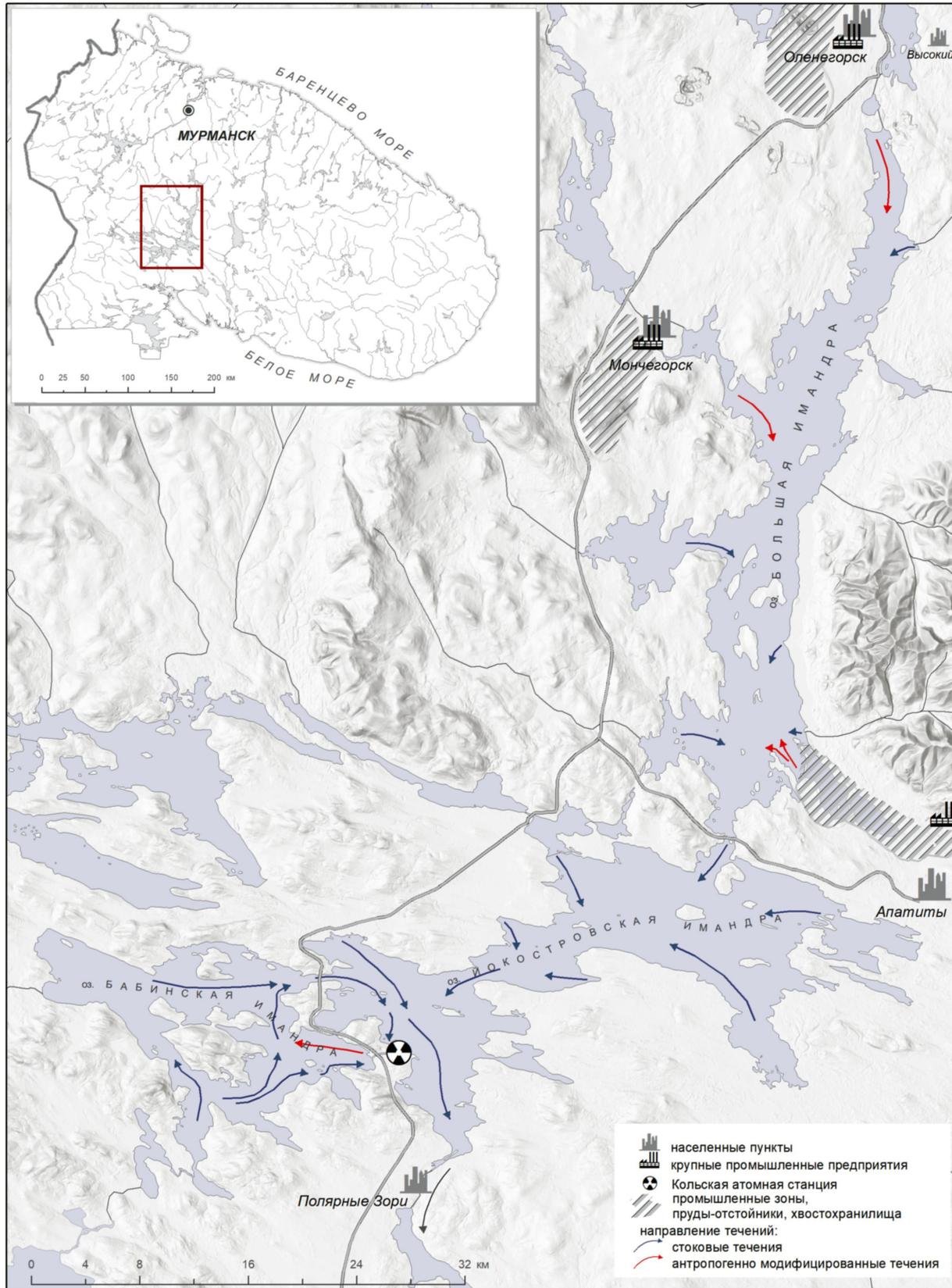


Рис. 1. Озеро Имандра и основные источники его загрязнения, расположенные на территории его водосбора



**Рис. 2.** Разные стадии развития HABs в оз. Имандра (плес Йокостровская Имандра, Йокостровский пролив, июль 2013 года): А) цветение цианобактерии *Dolichospermum lemmermannii*; Б) гибель молоди сига и ряпушки, вызванная цветением токсичных микроорганизмов

Многофакторный статистический анализ и визуализацию результатов выполняли в среде R (версия 3.5.3) [69]. Для выявления различий гидрохимических показателей на участках водной системы использовали метод анализа главных компонент (principal component analysis, PCA) [16]. В ходе анализа всего массива мультивариативных данных были выбраны два наиболее значимых подпространства меньшей размерности, которые были использованы для определения отдельных факторов, обуславливающих различия между частями озера. Анализ связей между факторами выполнен по методу Пирсона, достоверность коэффициентов корреляции была оценена путем определения уровней значимости по методу Арбетнота [16]. Для последующего описания данных использованы коэффициенты корреляции с уровнем значимости  $P \geq 0,95$ . Для выявления критических уровней средовых параметров проводился парный регрессионный анализ.

Анализ пространственного распределения веществ, визуализацию полученной информации и подготовку карт-схем проводили в ArcGIS 10.6.1. Весь массив данных о станциях отбора проб и содержании веществ на каждой из станций был собран в базу геоданных. В дальнейшем имеющиеся материалы классифицировались согласно анализируемым параметрам. В качестве топоосновы была использована топокарта Мурманской области (базовый масштаб 1:200000). Оригинальные схемы подготовлены авторами статьи.

### Результаты и обсуждение

До начала интенсивного загрязнения оз. Имандра отходами предприятий горнопромышленного комплекса средняя минерализация воды ( $\Sigma_{\text{ион}}$ ) в ЙоИ, рассчитанная по гидрологическому посту Зашеек (сток из озера) за многолетний период наблюдений (1949–1966 годы), была 27,7 мг/л, что характеризовало

водоем как ультрапресный [10]. Увеличение с 1970-х годов добычи и переработки полезных ископаемых на территории водосбора оз. Имандра вызвало резкое возрастание техногенной нагрузки на водоем и, как следствие, радикальные изменения гидрохимического режима [5, 6].

В настоящее время распределение гидрохимических показателей по различным районам оз. Имандра крайне неравномерно, что определяется характеристиками источников загрязнения, внутриводоемными циклами антропогенно привнесенных элементов и гидрологическими особенностями, в том числе стоковыми течениями, имеющими выраженную направленность север-юг, и техногенными течениями, обусловленными перекачкой вод КАЭС. Периодическое влияние на динамику гидрохимических показателей могут оказывать стратификация или ветровые перемешивания вод.

Наиболее загрязняемым плесом является БоИ, куда поступают сточные промышленные и коммунальные воды Мончегорского, Оленегорского и Кировско-Апатитского районов. Это приводит к повышению значений  $\sum_{\text{ион}}$  (интегральный показатель загрязнения) и содержания БГЭ (табл. 1, рис. 3). Среди главных ионов минерализации доминируют  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{Na}^+$ , основным источником которых является комбинат «Североникель», где перед сбросом в водоем закисленные технологические сульфатсодержащие растворы нейтрализуют с помощью  $\text{NaHCO}_3$ . Лишь в губе Белой среди катионов наряду с повышенными концентрациями  $\text{Na}^+$  доминирует  $\text{Ca}^{2+}$ , выщелачивающийся из горных пород Хибин. В южной части ЙоИ за счет разбавления водами притоков и седиментации малорастворимых сульфатов среди анионов преобладает  $\text{CO}_3^{2-}$  (табл. 1).

Наибольшие величины исследуемых гидрохимических показателей наблюдаются в местах сброса сточных вод – губа Белая и Монче-губа (рис. 3). В плесе БоИ в летний период значения  $\sum_{\text{ион}}$  изменяются от 49,2 до 166,0 мг/л в зависимости от района, что в среднем в 2–4 раза превышает условно-фоновые показатели Бай. По мере продвижения потока показатели  $\sum_{\text{ион}}$  снижаются: в северной части ЙоИ – до 52,0–73,9 мг/л, в районе о. Нестеров и пролива Заячьего Салма – до 60–65 мг/л, в южной части ЙоИ – до 45,1–54,2 мг/л. В относительно мелководном плесе ЙоИ происходит смешивание вод БоИ, Бай и крупных притоков (р. Пиренга, р. Чуна). Узкий пролив Заячьего Салма разделяет плес ЙоИ на северную и южную части, различающиеся условиями формирования гидрохимического режима. Наименее трансформированным является плес Бай. Однако и здесь  $\sum_{\text{ион}}$  (37,6–48,0 мг/л) превышает доиндустриальный уровень.

РСА-анализ по совокупности гидрохимических параметров показывает, что основными факторами, определяющими различия отдельных участков аква-

тории озера, являются компоненты загрязнений, поступающие из основных источников, в том числе БГЭ и формы их нахождения в водной среде (рис. 4). Имеются достоверные различия гидрохимических режимов ( $P > 0,95$ ) плесов Бай и южной части ЙоИ, с одной стороны, и плесов БоИ и северной части ЙоИ – с другой. Причем для плеса БоИ характерна большая гетерогенность этих показателей, что объясняется наличием мощных точечных источников загрязнения и относительно изолированных губ восточного побережья (Витте, Кислая), принимающих чистые воды притоков. Схожесть гидрохимических характеристик Бай и южной части ЙоИ в значительной мере связана с удаленностью от основных источников загрязнения и перекачкой из южной части ЙоИ в Бай значительных объемов вод.

Содержание P и N колеблется в широких пределах (табл. 1), и пространственные распределения их соединений несколько различаются (рис. 5, 8), что определяется не только характеристиками источников загрязнения и особенностями гидрологического режима, но и комплексом абиотических и биотических процессов, формирующих внутриводоемные циклы этих элементов. Имандра в природном состоянии характеризовалась очень низким содержанием БГЭ:  $[\text{NO}_3^-]$  0–35 мкг/л и  $[\text{PO}_4^{3-}]$  0–8 мкг/л, причем в летний период уровни были ниже предела определения [13]. В настоящее время мощными источниками биогенных элементов являются, помимо традиционных (коммунальные, сельскохозяйственные стоки), горнодобывающие предприятия, где различные N-содержащие соединения массово используются при горновзрывных работах, а соединения P выщелачиваются из горных пород Хибин, что усиливается в процессе добычи и переработки апатит-нефелиновых руд. Общее поступление в БоИ составляет: N – 1403,95 т/год, P – 308,5 т/год; со стоком из озера выводится: N – 143 т/год, P – 22,7 т/год [5, 13].

Если раньше считалось, что P является основным элементом, лимитирующим НАVs [76], то недавние исследования различных водных систем по всему миру показали, что N также играет важную роль в поддержании биомассы, видового состава и токсичности НАVs [25, 57]. При этом не только внешняя нагрузка N, но и его химические формы и скорость их круговорота могут влиять на доминантные виды, способные вызывать НАVs [67].

Несмотря на значительные объемы поступления соединений N в оз. Имандра, в летний период экстремально высокие показатели содержания  $N_{\text{общ}}$  (мкг/л) наблюдаются лишь в местах сброса сточных вод – в губах Белой (до 1629,0), Монче (до 322,0) и Молочной (до 318,0). Для остальной акватории БоИ и озера в целом характерно относительно равномерное распреде-

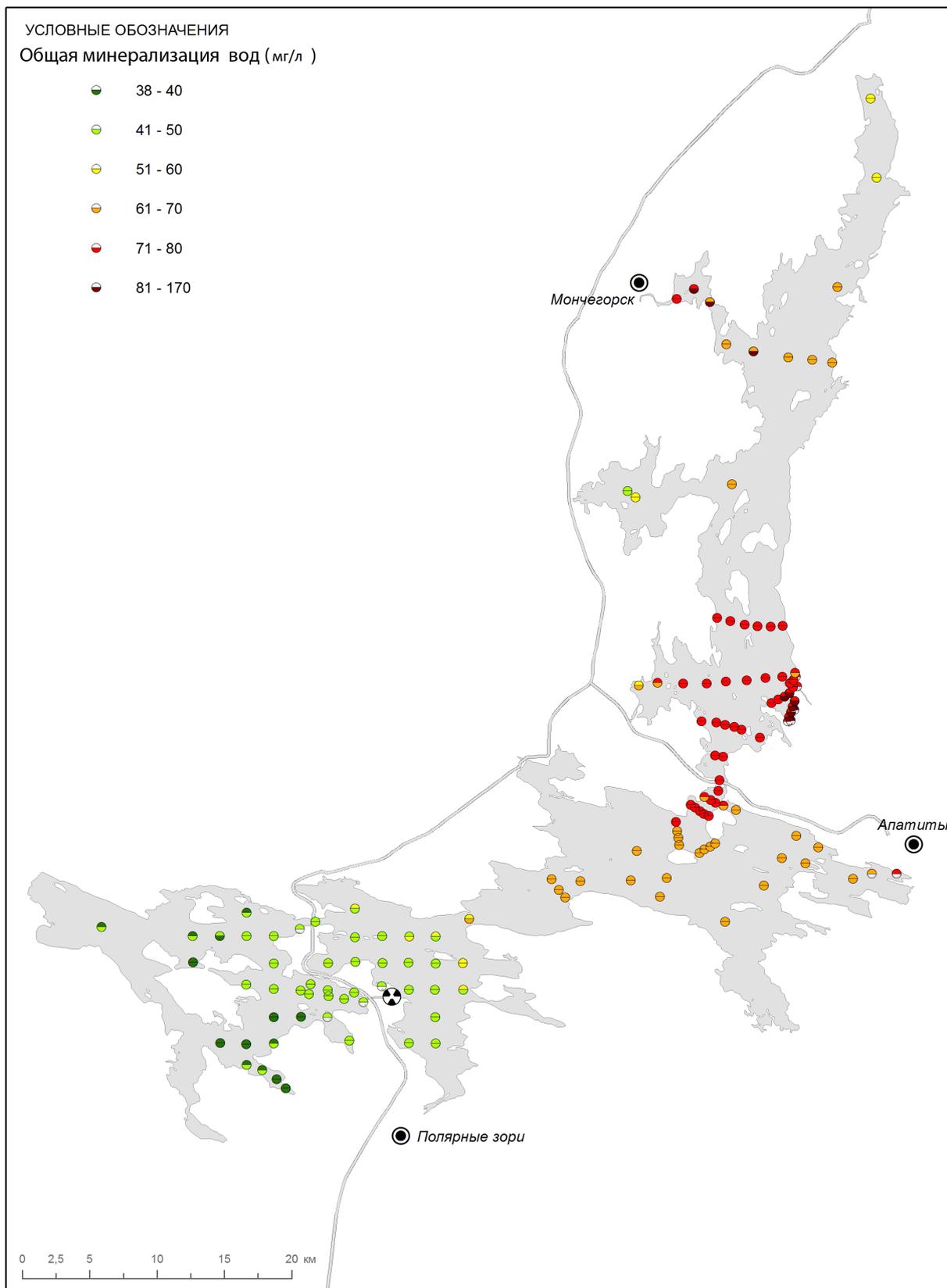
Табл. 1

Основные параметры химического состава поверхностных вод различных участков оз. Имандра  
(числитель: среднее (медиана); знаменатель: диапазон значений)

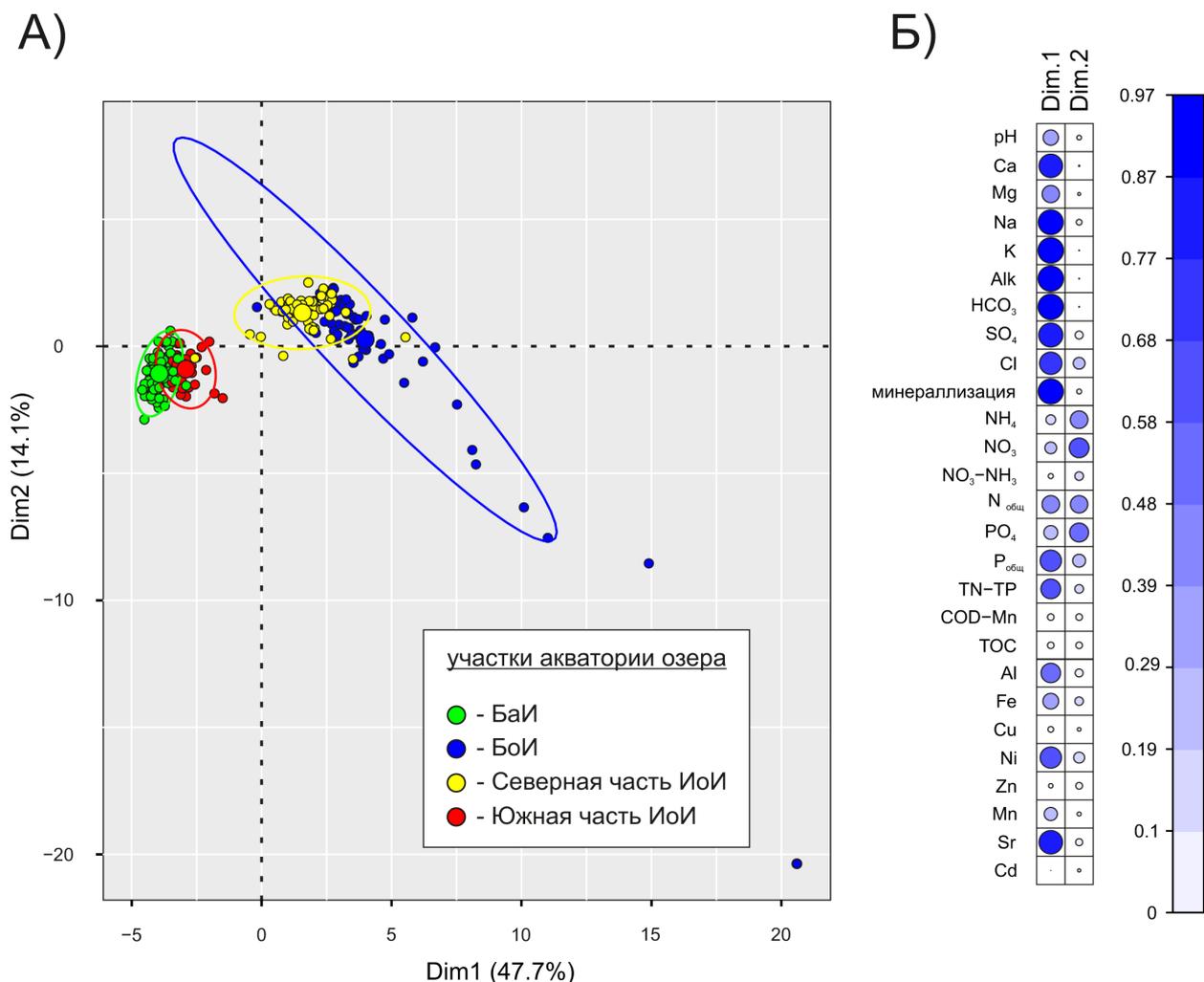
Район исследований	Показатели												Формула ионного состава воды, %-эквивалент
	pH	Алк мкг-экв/л	Сумма ионов мг/л	NH <sub>4</sub> мкг/л <sup>-1</sup>	NO <sub>3</sub> мкг/л	[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]: [NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ]	N <sub>общ</sub> мкг/л	N <sub>орг</sub> мкг/л	[PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ] мкг/л	P <sub>общ</sub> мкг/л	N:P	Chl-a мг/м <sup>3</sup>	
Большая Имандра (n=103)	7,4(7,5) 6,8-8,4	393,5(395,0) 285,0-734,0	73,2(72,8) 49,2-166,0	13,7(7,0) 1,0-114,0	52,6(5,0) 0-1156,0	3,4 0-39,0	253,7(196,0) 119,0-1629,0	187,4 117-365	6,6(3,0) 1,0-153,0	36,0(27,0) 7,0-251,0	8,4 2,5-18,9	4,3 (4,3) 0,4-7,6	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> (72) Cl (26) HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (2) Na+K (73) Ca (19) Mg (7)
Губа Белая	7,6 7,4-8,4	447,1 383,0-734,0	79,0 68,7-111,8	15,5 1,0-108,0	153,0 2,0-1156,0	9,5 0,4-39,0	391,8 168,0-1629,0	214,6 135-365	12,6 2,0-153,0	54,9 22,0-251,0	7,8 4,9-15,6	6,7(7,5) 4,9-7,6	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> (73) Cl (23) HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (3) Ca (73) Mg (26)
Губа Монче	7,2 6,9-7,3	333,6 288,0-469,0	75,9 64,0-166,0	19,9 2,0-114,0	4,4 0,0-27,0	0,2 0-1,6	191,3 124,0-322,0	166,9 120-303	7,6 1,0-66,0	27,1 13,0-129,0	9,1 2,5-16,9	6,3	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> (70) Cl (28) HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (3) Na+K (73) Ca (18) Mg (9)
Йокостровская Имандра, северная часть (n=73)	7,4(7,4) 7,2-7,5	383,9(380,0) 321,0-473,0	68,1(67,6) 52,0-73,9	10,1(7,0) 1,0-37,0	2,0(1,0) 0,0-9,0	0,3 0-3,0	181,5(174,0) 140-327,0	169,4 103-281	1,5(2,0) 0-3,0	15,7(13,0) 8,0-72,0	13,2 3,3-22,8	2,9 (2,6) 1,97-4,55	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> (43) HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (42) Cl (15) Na+K (70) Ca (21) Mg (9)
Йокостровская Имандра, южная часть (n=39)	7,3(7,3) 7,1-7,4	304,0(302,5) 292,0-326,0	48,2(47,6) 45,1-54,2	11,7(10,0) 1,0-58,0	5,5(2,0) 0-30,0	1,0 0-12,0	154,3(151,5) 111,0-259,0	137,7 84-199	1,0(1,0) 0-2,0	7,3(7,0) 5,0-12,0	21,6 14,7-34,0	3,13 (3,7) 1,0-4,1	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (47) SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> (40) Cl (13) Na+K (62) Ca (25) Mg (13)
Бабинская Имандра (n=77)	7,3(7,3) 7,0-7,5	283,2(278,0) 262,0-320,0	40,9(40,3) 37,6-48,0	10,0(9,0) 2,0-22,0	21,4(7,0) 0-78,0	2,8 0-21,7	158,0(156,0) 66,0-318,0	126,2 44-250	1,3(1,0) 0-3,0	5,7(5,0) 3,0-22,0	30,6 5,7-63,6	2,57 (2,68) 0,69-3,79	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> (74) Cl (23) HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (3) Na+K (54) Ca (30) Mg (16)

ление этого показателя: в среднем 253,7 в плесе БоИ, 181,5 в северной ЙоИ, 154,3 в южной ЙоИ и 158,0 в БаИ (рис. 5). В толще воды и ДО эвтрофируемых водоемов отмечается высокая изменчивость содержания N и его форм, поскольку он может быстро циркулировать через несколько состояний окисления и активно используется микроорганизмами [85]. Например, в озерах Эри и Гранд-Лейк-Сент-Мэрис (Огайо, США) уровни NO<sub>3</sub><sup>-</sup> в воде варьируют от >100 мкМ до пределов обнаружения из-за ассимиляции и активной денитрификации [25]. Полагают, что в озерных экосистемах устьевые экотоны играют важную роль в поддержании многочисленных путей трансформации N антропогенного происхождения, выносимых реками с территории водосбора [57]. Вероятно, первично-техногенный нитратный азот, поступающий в губу Белая БоИ, быстро и практически полностью ассимилируется продуцентами, и содержание NO<sub>3</sub><sup>-</sup> в остальных частях озера определяется внутриводоемными биогеохимическими циклами N.

В поверхностных горизонтах содержание N, как правило, ниже, чем в придонных. Большая часть N в оз. Имандра находится в связанной органической форме, что свидетельствует об активном вовлечении его в биогеохимические циклы. Содержание основных минеральных форм NH<sub>4</sub><sup>+</sup> и NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (мкг/л по азоту) и их соотношение изменяются в широких диапазонах и определяются источниками происхождения азотных соединений, дифференцированным потреблением этих форм N фитопланктоном и интенсивностью процессов деструкции органического вещества (табл. 1). Преобладание в летний период в губе Белой ионов NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (до 1156,0 мкг/л) над NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (до 108 мкг/л) (рис. 6) указывает, что основным источником N являются взрывчатые вещества, используемые в горном деле, а преобладание NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (до 114 мкг/л) над NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (< 27 мкг/л) в Монче-губе свидетельствует о коммунально-бытовом происхождении соединений N. В летний период для центральной части акватории БоИ и в целом для ЙоИ характерно доминирование



**Рис. 3.** Пространственное распределение показателей общей минерализации (мг/л) вод оз. Имандра (здесь и далее на картосхемах: верхний полукруг – поверхностный горизонт, нижний полукруг – придонный горизонт)



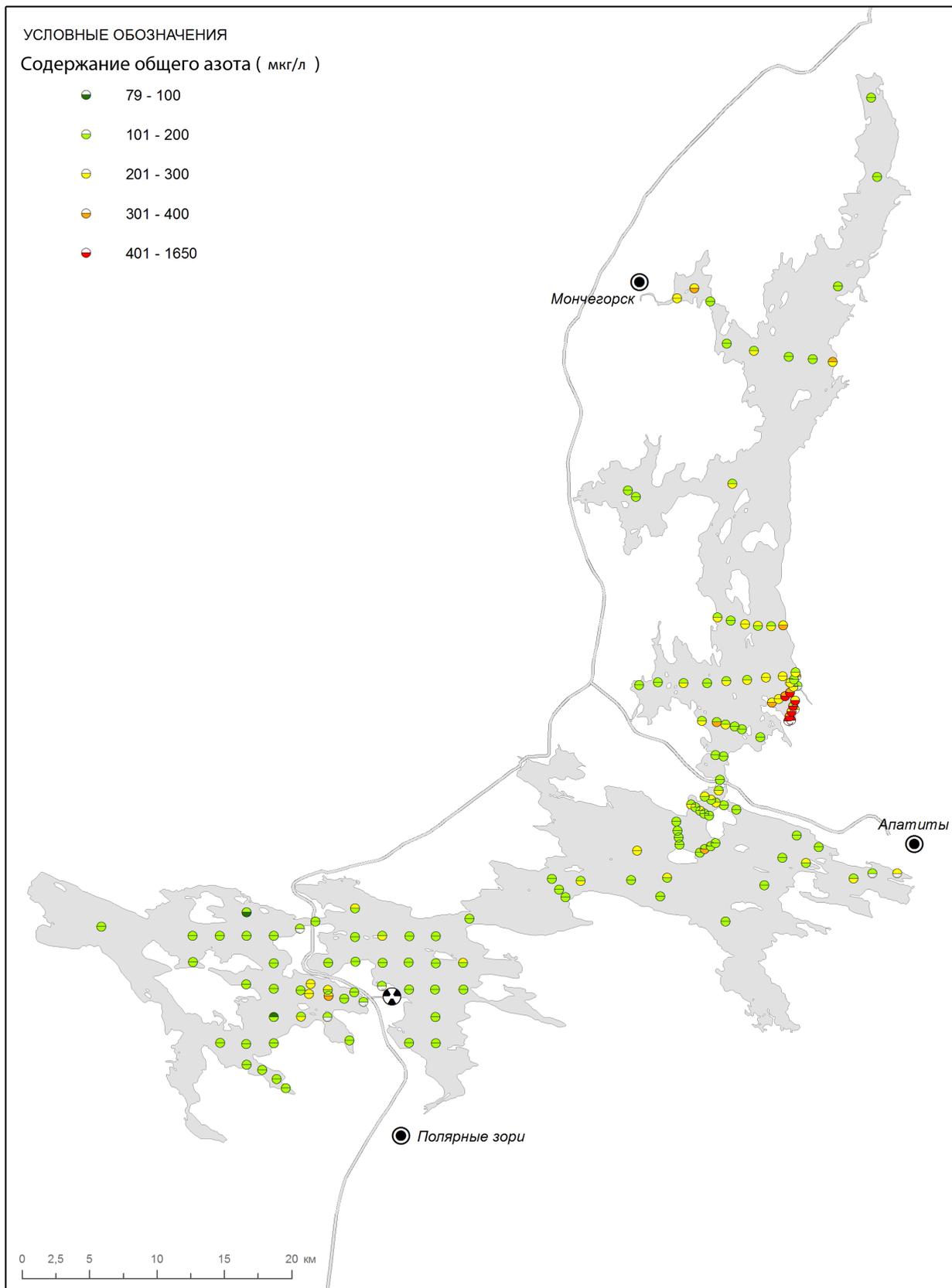
**Рис. 4.** PCA-анализ гидрохимических данных (А) и индивидуальный вклад отдельных гидрохимических параметров при формировании пространственного положения точек в системе ортогональной проекции двух подпространств меньшей размерности (Б): А) овалы соответствуют границам доверительных эллипсоидов для совокупного значения гидрохимических показателей, принадлежащих к одному району отбора проб; центр эллипсоида соответствует медианным значениям для соответствующего района отбора проб; Б) размер и цвет окружности соответствуют значению, определяющему индивидуальный вклад отдельных гидрохимических параметров при формировании пространственного положения точек

NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (в среднем 12 мкг/л) над NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (<12,0 мкг/л) (рис. 6), что не соответствует классическому сезонному распределению этих форм для водоемов со сбалансированной экосистемой, для которого характерны минимальные значения [NH<sub>4</sub><sup>+</sup>] в вегетационный период [7].

Это свидетельствует об интенсивности деструктивных процессов и преобладающем значении NO<sub>3</sub><sup>-</sup> в продукционных процессах. Нередко в вегетационный период концентрации NO<sub>3</sub><sup>-</sup> в поверхностном слое БоИ и ЙоИ имеют нулевые значения (NO<sub>3</sub><sup>-</sup> полностью ассимилируется продуцентами), тогда как в БаИ, где продуктивные процессы менее интенсивны, преобладает NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Ранее было показано, что в ЙоИ содержа-

ние NO<sub>3</sub><sup>-</sup> достигает максимума в зимний период, но с началом вегетации (июнь-июль) снижается до минимальных значений и с сентября вновь увеличивается [5]. Более высокие показатели ассимиляции NO<sub>3</sub><sup>-</sup> и диссимиляционных потоков NH<sub>4</sub><sup>+</sup> в плесах БоИ и ЙоИ соответствуют более высокому трофическому уровню по сравнению с БаИ. Аналогичные явления наблюдаются в оз. Эри [19].

Основными резервуарами, накапливающими и, соответственно, являющимися автохтонными источниками N в озерах, являются ДО (органическое вещество) и биота. Как косвенный показатель содержания органического материала в ДО используется показатель потери веса при прокаливании (ППП) [49].



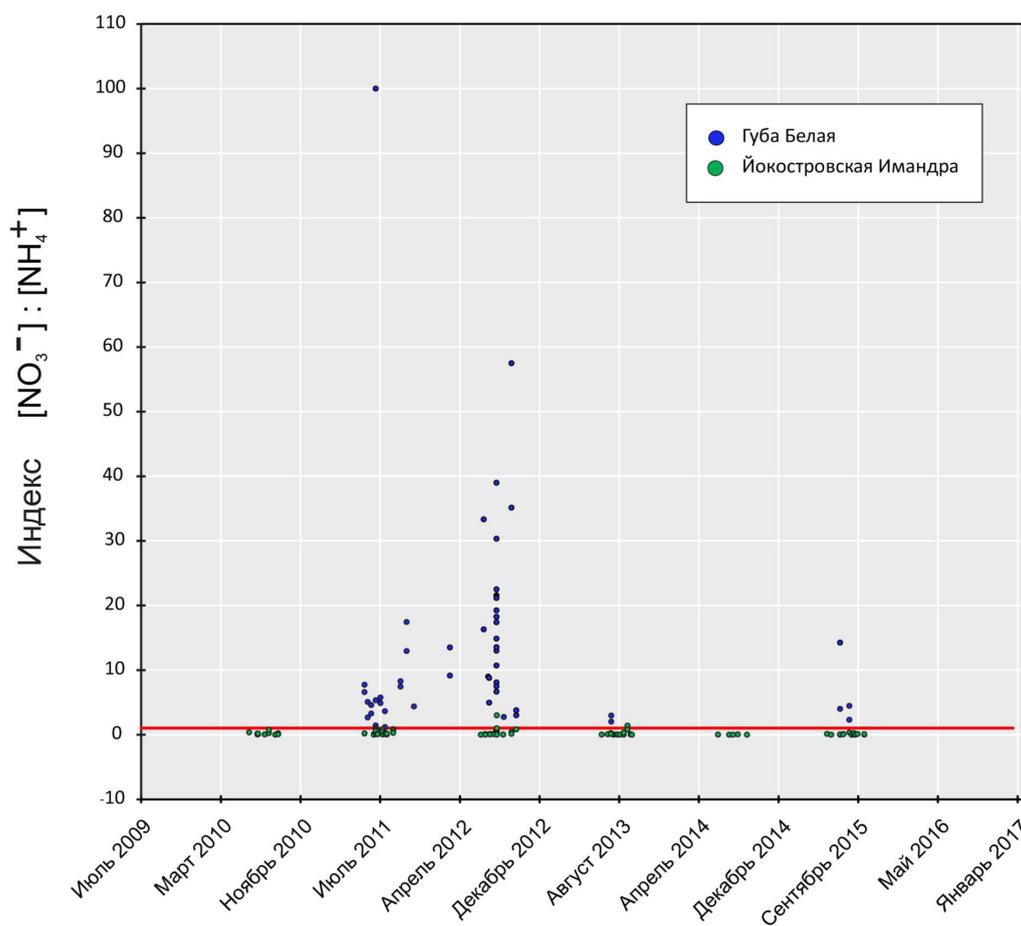
**Рис. 5.** Пространственное распределение показателей содержания общего азота (мкг/л) в водах оз. Имандра

В поверхностном слое ДО исследованных районов оз. Имандра значения ППП изменяются от 12 до 34%, что обусловлено различными факторами (рис. 7). В БоИ наблюдается уменьшение значений ППП (до 14%) по мере приближения к губе Белой – месту поступления сточных вод ОАО «Апатит», несущих большее количество взвешенных минеральных частиц, интенсивное осаждение которых снижает относительное содержание органического материала в ДО. В Монче-губе отмечается увеличение ППП (диапазон значений 29–34%), что связано с высокой трофностью этой акватории озера и поступлением большого количества органического материала в ДО после отмирания фито- и зоопланктона. Интенсивное развитие водорослей (повышение биомассы зеленых и криптофитовых) и зоопланктона (главным образом коловраток) наблюдается в районах смешения озерной воды и коммунальных стоков в Монче-губе.

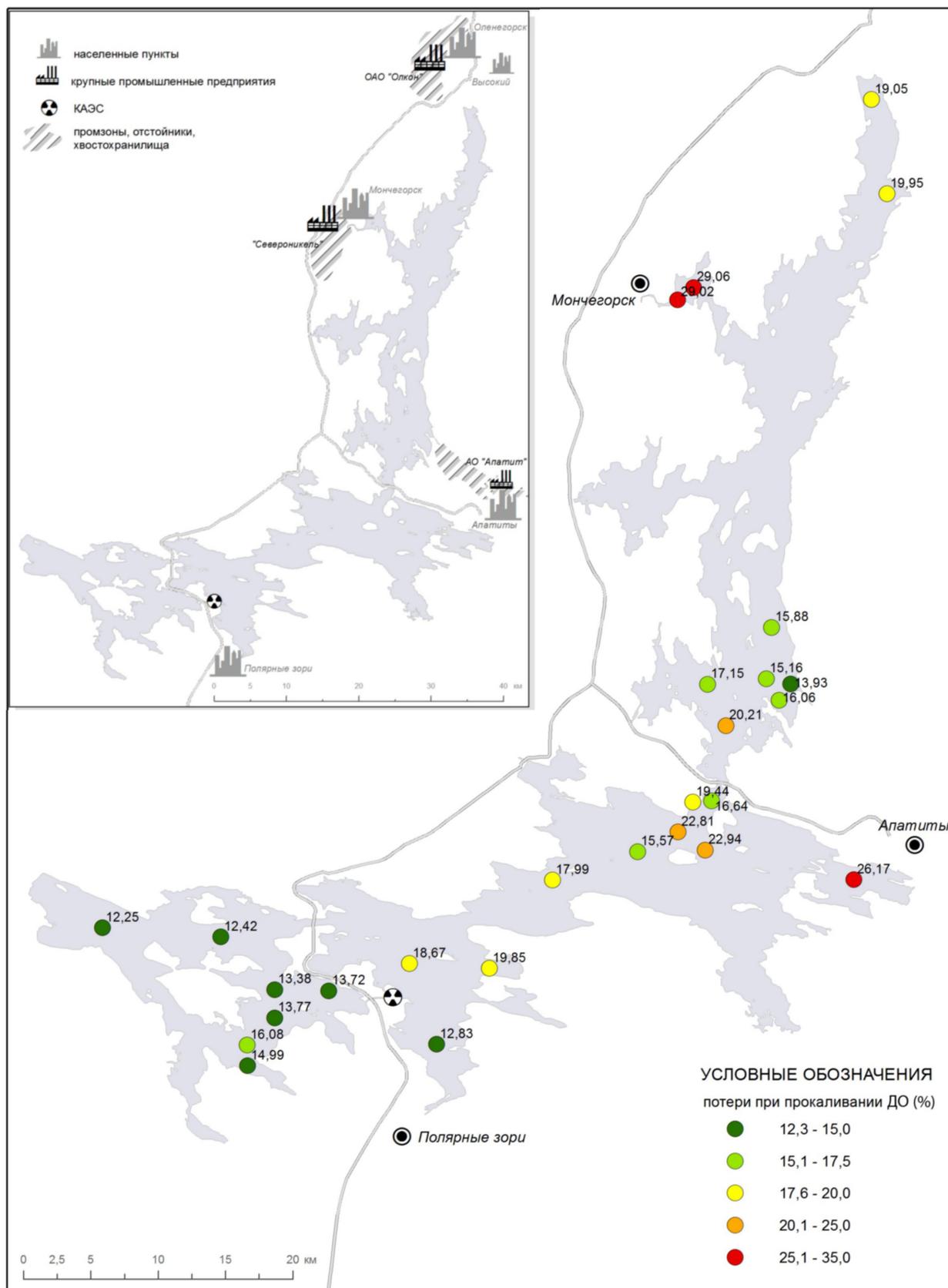
В ЙоИ главным фактором являются гидрологические показатели, определяющие условия седиментации. На отдельных участках акватории (отсутствие течений, заливы, скопление островов и т. д.) созда-

ются благоприятные условия для седиментации, и тогда величина ППП больше. По мере удаления от Йокостровского пролива с выраженными течениями ППП увеличивается до 26% (в мелководной Тик-губе). В БаИ развитие фито- и зоопланктона значительно меньше, чем в БоИ и ЙоИ [6], что отразилось в значительном уменьшении поступления органического вещества в ДО после отмирания гидробионтов и снижении величин ППП (до 12%).

Пулы БГЭ, накапливаемые в ДО, являются источником внутриводоемных циклов этих элементов. Считается, что цикл N является наиболее сложным из биогеохимических циклов Земли. Он состоит из чрезвычайно разнообразного набора преобразований, многие из которых осуществляются отдельными группами специализированных микроорганизмов, и его условно разделяют на две категории: ассимиляция (продуцирование органического вещества, формирующего биомассу) и диссимилиация (получение энергии из окружающей среды) [89]. Циркулирующий в водоеме связанный N может быть различного происхождения: аллохтонный, большей частью антропогенно-



**Рис. 6.** Многолетняя динамика индекса  $[\text{NO}_3^-]:[\text{NH}_4^+]$  за вегетационный период в губе Белой и ЙоИ. Сплошная красная прямая линия: уровни = 1



**Рис. 7.** Распределение ППП (%) в поверхностном слое (1 см) донных отложений оз. Имандра в 2000-е годы

го происхождения, или автохтонный – образованный фиксацией  $N_2$  микроорганизмами и выделяющийся гидробионтами в среду  $NH_4^+$  как конечный продукт обмена N или выделяющийся при разложении органического вещества. Хотя в озерах содержание N в воде может резко снижаться за счет биотического поглощения и микробиологической денитрификации, по существу только денитрификация и вынос N со стоком уменьшают его общеводоемный пул. Ассимилированный биотой N остается в экосистеме и может многократно рециркулировать даже на протяжении одного сезона. При этом важную роль играют процессы нитрификации – аэробного окисления  $NH_4^+ \rightarrow NO_2^- \rightarrow NO_3^-$ , выполняемого на каждом этапе специализированной группой бактерий. Субстратом нитрификации в озерах служат восстановленные формы N (аммонийный и/или органический N) в воде [53, 77, 85]. Противоположный процесс микробиологической диссимиляции, способствующий уменьшению в водной среде связанного N, – денитрификация. Это поэтапное анаэробное восстановление  $NO_3^- \rightarrow NO_2^- \rightarrow NO \rightarrow N_2O \rightarrow N_2$  за счет окисления органических веществ, водорода,  $Fe^{2+}$  или  $SH_2$ , осуществляемое многими видами прокариот и грибов [90]. Таким образом, существует множество путей внутриводоемного цикла N, что может приводить к значительным изменениям как суммарных уровней  $N_{общ.}$  в воде, так и соотношения его восстановленных и окисленных форм, что будет определять сценарии развития НАВс.

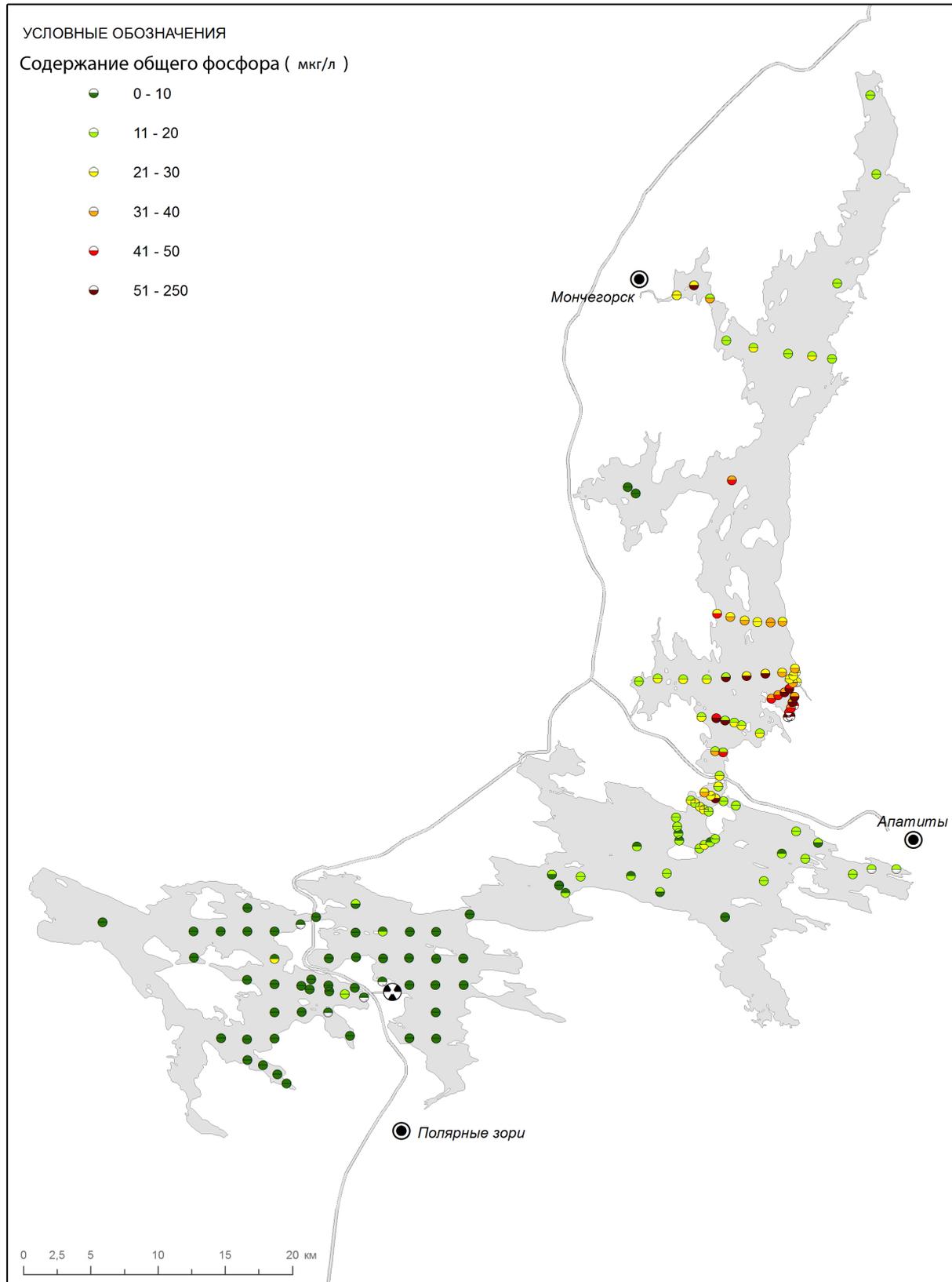
Пространственное распределение соединений P в водах оз. Имандра более близко к распределению показателей  $\sum_{ион}$  (рис. 8) и прежде всего в районе губы Белой. Это, вероятно, связано с низкой миграционной способностью P и меньшей скоростью поглощения его микробиотой, поскольку большая часть P поступает в труднодоступных формах, и требуется время для его «освоения» микроорганизмами и вовлечения в внутриводоемные биогеохимические циклы (табл. 2). Значительную роль в этих циклах играют процессы седиментации и ремобилизации P из ДО и взвешенных частиц.

Хотя наибольшие абсолютные значения соединений P наблюдаются в губе Белой (до 251,0 мкг(P)/л), 81% представлены малорастворимыми соединениями  $(Ca_2(HPO_4)(OH)_2)$ . Напротив, в губе Монче, где основными источниками поступления P являются коммунальные стоки и сельское хозяйство, P находится в растворимых формах. И это соотношение растворимых и нерастворимых форм сохраняется для всей акватории озера, хотя абсолютные значения  $P_{общ.}$  меняются в широком диапазоне. Среди производных ортофосфорной кислоты преобладают  $H(PO_4)^{2-}$ , что характерно для нейтральных или слабощелочных (губа Белая) значений pH. Необходимо заметить, что малорастворимые формы P, поступающие в губу Белую в

значительной доле, довольно быстро переходят в растворимые подвижные формы, что приводит к повышенным концентрациям  $P_{общ.}$  в центральной и южной частях БоИ и северной части ЙоИ (рис. 8). Снижению концентраций P в воде способствуют процессы седиментации, разбавление и ассимиляция биотой.

ДО являются важнейшей средой накопления внутриводоемных запасов P, которые могут быть вовлечены в биогеохимические циклы. Полагают, что критическим фактором при развитии НАВс являются показатели (интенсивность, направленность) внутриводоемных потоков питательных веществ, а не абсолютная концентрация, которая может поддерживать цветение. При этом пул P, накопленный в ДО, играет чрезвычайно важную роль. P, выделяемый с поверхности ДО в бескислородных условиях, часто представляет собой основную летнюю нагрузку P для озер и водохранилищ и может оказать огромное влияние на качество их воды [62]. Так, считают [26], что 56% P, отложившегося в ДО оз. Харингвлит (Нидерланды), ремобилизуется в водные слои путем диффузии и биоирригации (перекачка поровой воды донными макробеспозвоночными через их норы). И хотя экзогенные питательные вещества часто необходимы для достижения высокой биомассы во время цветения, НАВс может поддерживаться за счет питательных веществ, которые регенерируются и рециркулируют после первоначальной аллохтонной дозы БГЭ, то есть за счет внутренней нагрузки [52]. Было показано, что при ветровом перемешивании мелководных участков суспендированные седименты выносятся в верхние аэробные слои, где небольшое количество P также может переходить в воду [65]. Однако ресуспендирование обеспечивает лишь незначительный вклад P в толщу воды. Кроме того, при оксигенации водного столба образуются оксигидроксиды Fe, которые сорбируют фосфаты и возвращают их в ДО [58]. Считается что основной вклад в ремобилизацию P вносит деградация органического вещества в анаэробном осадке, приводящая к высвобождению растворенного биодоступного P в поровые воды ДО и далее в водную толщу. Общепринято, что большая часть P высвобождается в форме ортофосфата, который полностью биологически доступен и потенциально может использоваться фито- и бактериопланктоном [62].

Наибольшие концентрации P в поверхностном слое ДО оз. Имандра наблюдаются в плесе БоИ (рис. 9). В губе Белой и южной части БоИ содержание P (1,06–1,53%) на порядок больше среднего фонового значения. В БоИ в северном направлении происходит уменьшение содержания P. Снижение содержания P в ДО отмечается и в ЙоИ, где происходит разбавление загрязненных вод, поступающих из БоИ, с наименьшим содержанием в Тик-губе, которая лежит за пределами потока распространения загрязняющих веществ.



**Рис. 8.** Пространственное распределение показателей содержания общего фосфора (мкг/л) в водах оз. Имандра

Модель распределения физико-химических форм нахождения фосфора в фильтрате (менее 0,45 мкм) вод различных участков оз. Имандра

Показатель	Район оз. Имандра													
	БоИ							ЙоИ					БаИ	
	Северная часть	Центральная часть	Губа Монче	Губа Вите	Центральная часть	Центральная часть	Губа Белая	Южная часть	Йок-остров	Центральная северная часть	о. Нестеров	Зайчья Салма	Южная часть	Центральная часть
$P_{\text{tot}}$ , мкг/л	15	14	25	9	36	27	48	16	29	12	8	10	9	4
Суммарно, %														
Растворенный [ $PO_4^{3-}$ ]	99,98	99,98	99,98	99,97	99,99	99,98	18,91	99,98	99,98	99,98	99,98	99,98	99,98	99,97
Нерастворимый ( $PO_4$ )							81,08							
Связанный с органикой ( $PO_4$ )	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,03
Общий ( $PO_4$ )	100	99,99	99,99	99,99	100	100	100	99,99	99,99	99,99	99,99	100	100	100
Детали, %														
Свободный [ $PO_4^{3-}$ ]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$[H(PO_4)^2]$	50,76	53,97	47,87	49,68	57,36	63,26	14,49	67,61	63,21	60,13	62,72	59,20	54,27	56,96
$[H_2(PO_4)^-]$	42,23	39,86	44,94	43,73	36,79	31,41	3,43	27,24	31,41	34,37	32,03	35,10	39,72	37,40
$[NaH(PO_4)^-]$	0,22	0,30	0,32	0,19	0,33	0,40		0,42	0,38	0,33	0,33	0,23	0,20	0,16
$MgH(PO_4)_{(aq)}^*$	1,26	1,01	0,95	0,86	1,05	1,12	0,25	1,17	1,10	1,06	1,05	1,35	1,12	1,18
$Al(PO_4)_{(aq)}$	3,62	3,04	4,38	3,94	2,44	1,62		1,14	1,62	2,03	1,69	2,14	2,98	2,50
$[Ca(PO_4)^-]$					0,11	0,15		0,20	0,15	0,12	0,14	0,11		
$CaH(PO_4)_{(aq)}$	1,66	1,56	1,28	1,38	1,76	1,88	0,46	2,06	1,95	1,79	1,88	1,72	1,49	1,57
$Ca_2(HPO_4)(OH)_2^{**}$							81,08							

\*<sub>aq</sub> – aquated (гидратированный).

\*\*<sub>s</sub> – solid (твердая фаза)

Наименьшее содержание Р зафиксировано в поверхностном слое ДО БаИ, расположенном вне зоны прямого поступления загрязнений апатитонепелинового производства. В целом по акватории озера распределение Р соответствует закономерности снижения содержания этого элемента от максимальных значений вблизи основного источника загрязнения (АО «Апатит», губа Белая БоИ), где зафиксировано наибольшее среднее содержание, до минимальных концентраций в ЙоИ и БаИ (табл. 3).

Основными потребителями соединений N и P в северных водоемах являются фотосинтезирующие микроорганизмы, большая часть которых представлена планктонными формами. Их фотосинтетические пигменты позволяют оценивать биомассу, структурные особенности и функциональное состояние фитопланктона. Распределение Chl-a в оз. Имандра носит сложный неоднозначный характер (рис. 10).

Хотя наибольшие уровни Chl-a приурочены к районам сброса сточных вод, здесь же встречаются точки с относительно низкими уровнями. В период съемки выраженные проявления цветения (образования поверхностных пленок) не наблюдались, то есть численность фитопланктона не достигла максимума, и не было максимальной ассимиляции БГЭ, что позволяет оценить их роль в развитии НАВс.

РСА-анализ показателей содержания БГЭ и Chl-a подтвердил их достоверные различия ( $p < 0,05$ ) в северной и южных частях оз. Имандра и доминирующую роль P в увеличении содержания Chl-a (рис. 11).

В то же время весьма велика роль минеральных форм N. При этом значимость различных показателей разная для отдельных районов озера. К группе факторов относятся компоненты загрязнения (dim 1) и минеральные формы N как компоненты внутриводоемного цикла (dim 2). Парный корреляционный анализ дан-

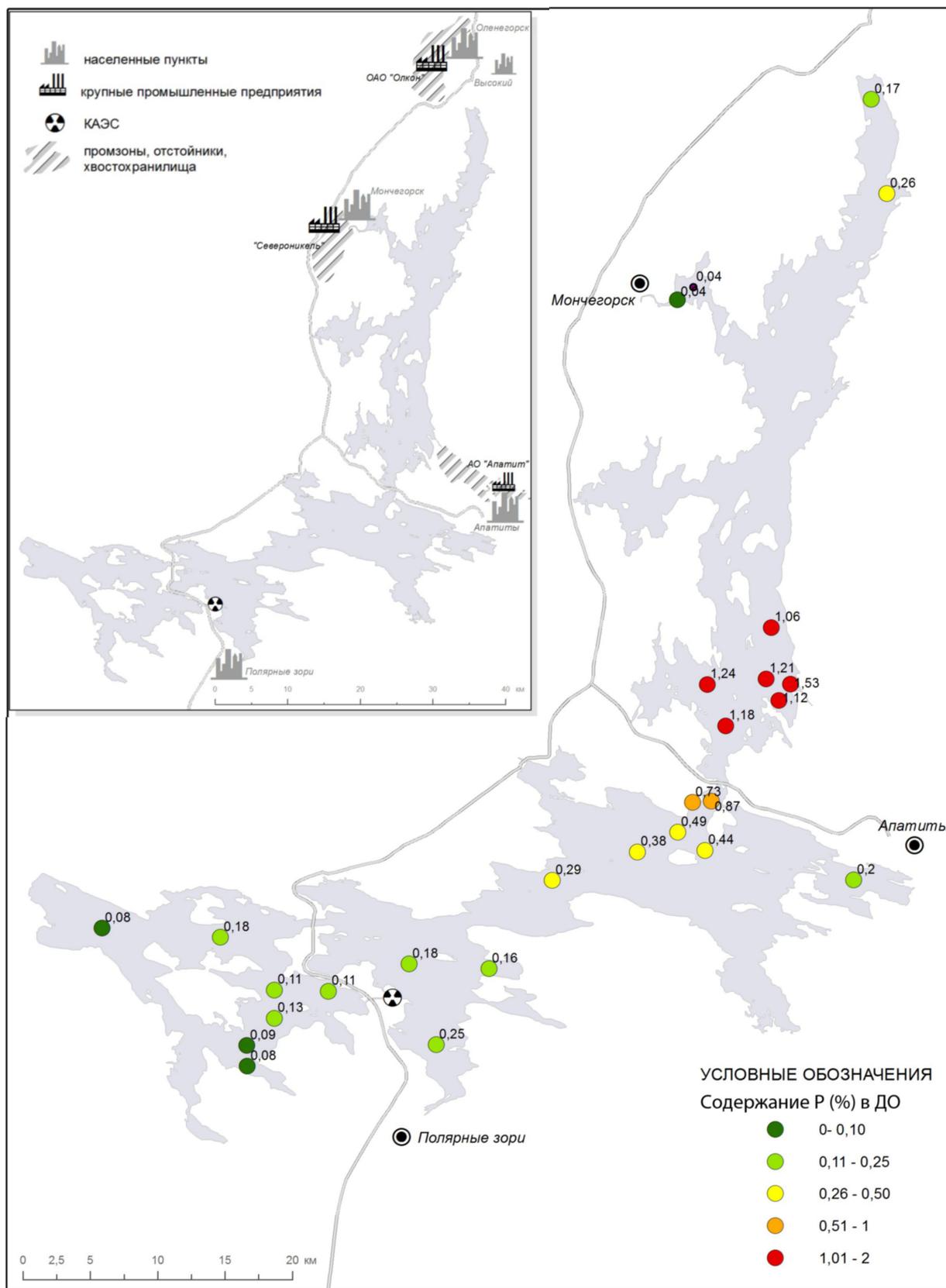


Рис. 9. Распределение содержания фосфора (%) в ДО оз. Имандра по данным 2007–2012 годов

## Содержание фосфора в поверхностных ДО различных плесов оз. Имандра за последние 50 лет

Плес озера	Годы	Р (мкг на г сухого веса)		
		Минимум	Максимум	Среднее
Большая Имандра <sup>1</sup>	1966–1968	<0,10	6,50	1,00
Большая Имандра <sup>2</sup>	2007–2012	0,02	1,53	0,72
Монче-губа <sup>2</sup>	2007–2012	0,02	0,04	0,04
Белая губа <sup>1</sup>	1981–1984	0,78	0,84	0,82
Белая губа <sup>2</sup>	2007–2012	1,12	1,53	1,25
Йокостровская Имандра <sup>2</sup>	2007–2012	0,16	0,87	0,44
Бабинская Имандра <sup>2</sup>	2007–2012	0,08	0,18	0,11

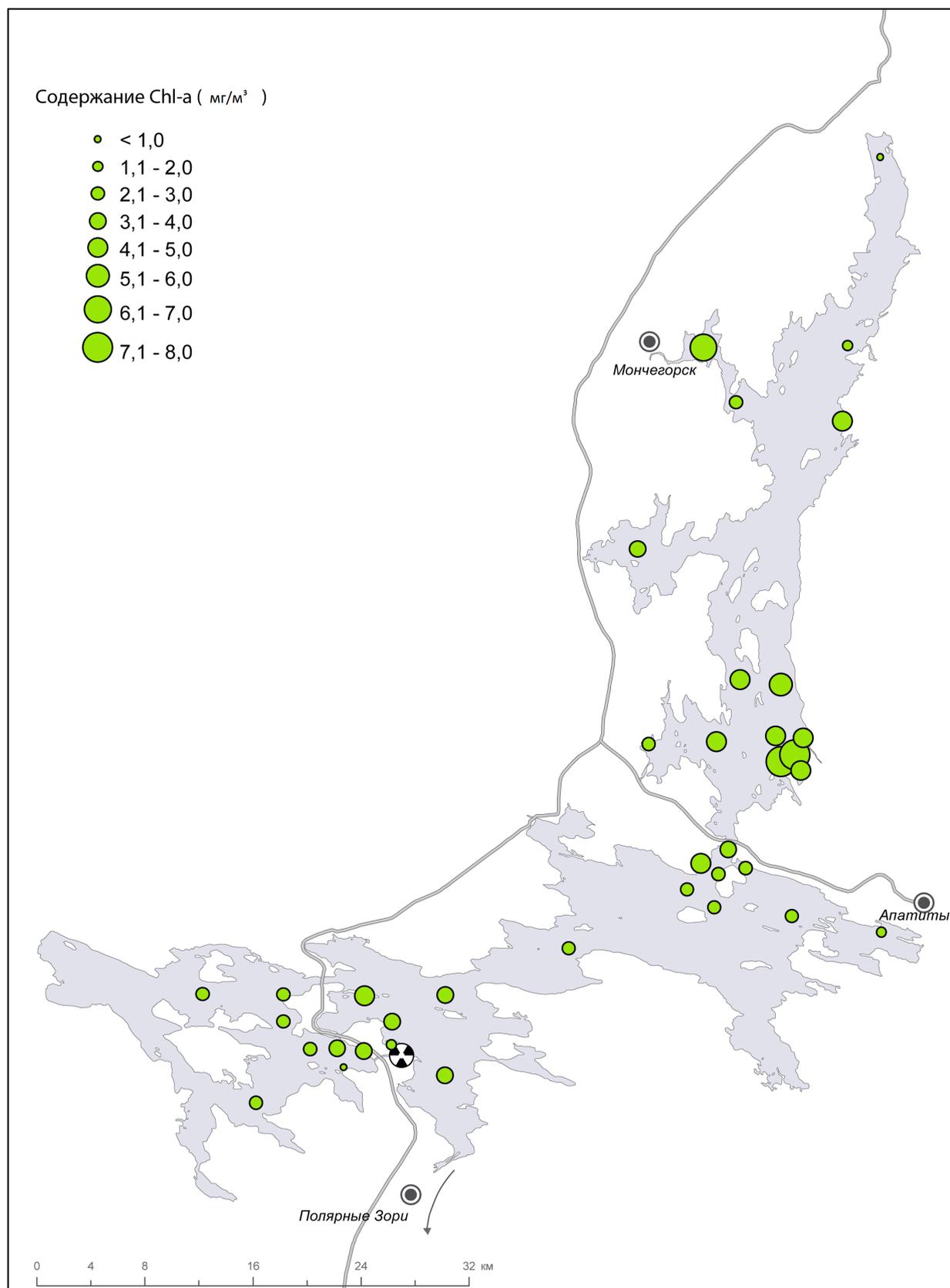
Примечания: <sup>1</sup> – архивные данные ИППЭС КНЦ РАН, <sup>2</sup> – исследования ИППЭС КНЦ РАН последних лет.

ных показал незначимые связи между содержанием Chl-a и минеральными формами N ( $r_{\text{NO}_3} = 0,22$ ;  $r_{\text{NH}_4} = -0,15$ ) и Si ( $r = -0,27$ ), а также выраженные достоверно положительные корреляции с другими компонентами загрязнений, прежде всего с  $P_{\text{общ.}}$  ( $r = 0,71$ ) и его некоторыми формами ( $r_{\text{PO}_4} = 0,63$ ) (рис. 12). Слабовыраженные зависимости между Chl-a и содержанием в поверхностном водном горизонте  $N_{\text{мин.}}$  объясняются интенсивным их поглощением в период развития водорослей, дефицитом нитратных форм в этот период и нулевыми показателями его содержания во многих апробированных точках. Показано, что разительное снижение неорганических форм N и P до уровней ниже пределов определения в озерах в период активного роста микробов и водорослей делает нефункциональными модели, основанные на концентрациях неорганических питательных веществ [48]. Поэтому показатели содержания неорганических форм N и P, полученные в период цветения, часто не могут адекватно отражать продукционные процессы и служить основой для прогноза. Скорость регенерации питательных веществ в арктических водах также может быть медленной из-за низких температур. В этих условиях быстро развивается сильный дефицит N, уменьшающийся с прекращением стратификации [48].

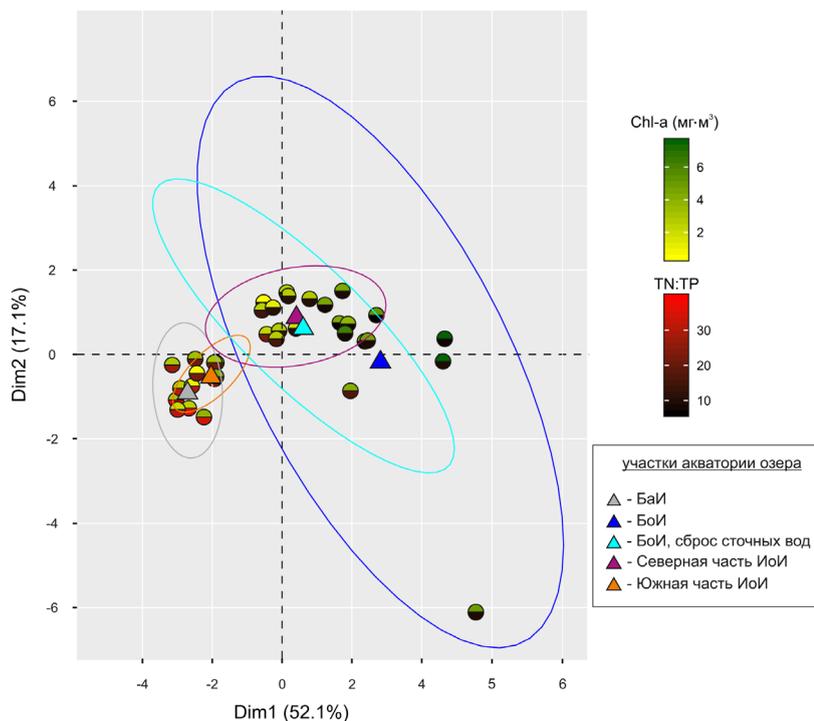
Регрессионный анализ связей между Chl-a и  $N_{\text{общ.}}$ , выполненный для озера в целом, показал, что между этими факторами существует положительная корреляционная зависимость средней силы ( $r = 0,62$ ; рис. 12), однако показатель коэффициента детерминации ( $R^2 = 0,38$ ) в целом свидетельствует о комплексной связи между параметрами, не подходящей под описание простой линейной моделью (рис. 13). При этом значительная часть N связана тем или иным образом с живыми фотосинтезирующими клетками и/или продуктами их жизнедеятельности, на что указывает схожая положительная корреляция между  $N_{\text{орг.}}$  и Chl-a ( $r = 0,61$ ; рис. 12).

Различные виды водорослей имеют многочисленные физиологические приспособления, которые позволяют им по-разному использовать доступные ресурсы среды, в том числе питательные вещества, и адаптироваться к существующему температурному режиму. Разные группы видов проявляют свои предпочтения в отношении конкретных режимов питания, включая соотношение или форму питательных веществ [40, 43, 79–82]. Анализ эмпирически полученных взаимосвязей между Chl-a и макроБГЭ позволял полагать, что, в отличие от наземных и морских экосистем, в озерах Р является основным питательным веществом, лимитирующим биомассу фитопланктона, а N занимает второстепенную роль [14, 74, 86]. Вместе с тем, в настоящее время широко признана необходимость комбинированных источников N, включая минеральные ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) и органические (например,  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ) формы, для поддержания НАVs, вызываемых цианобактериями, и для выработки токсинов ими [67]. Причем во внешнем источнике N нуждаются даже  $\text{N}_2$ -фиксирующие виды, поскольку он энергетически более выгоден [37]. Фиксация  $\text{N}_2$  обеспечивает только поддержание относительно низкого роста в условиях, лимитированных по N, и не может быть альтернативой  $\text{NH}_4^+$  для развития таких НАVs [93]. Например, diaзотрофные цианобактерии *Cylindrospermopsis raciborskii* преимущественно используют  $\text{NH}_4^+$ , и при этом их темпы роста более высокие [87].

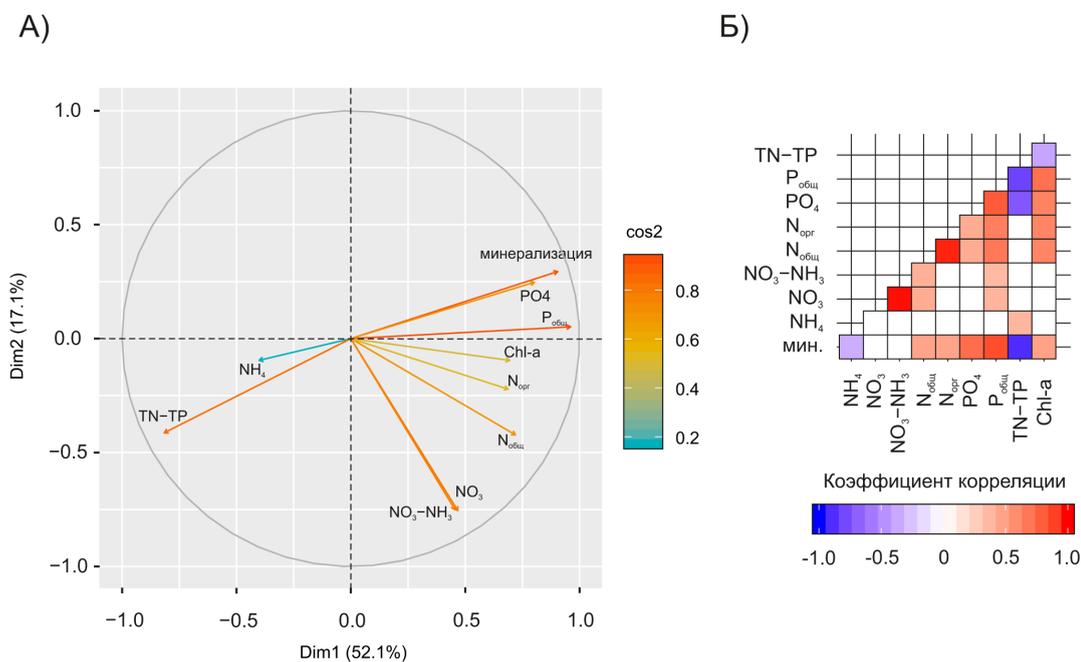
Минеральные формы N или/и  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$  могут влиять на количество цианобактерий, способных продуцировать N-содержащие цианотоксины [21, 36, 39, 60]. Данные, представленные в [51], показали значимость  $\text{NH}_4^+$ , наряду с  $P_{\text{общ.}}$ , для стимулирования видов цианобактерий, вызывающих НАVs и способных продуцировать цианотоксины, концентрации которых обратно пропорциональны индексу  $[\text{NO}_3^-]: [\text{NH}_4^+]$ . Было пока-



**Рис. 10.** Пространственное распределение показателей содержания Chl-a (мг/л) в водах оз. Имандра



**Рис. 11.** PCA-анализ показателей содержания БГЭ и Chl-a (А) и индивидуальный вклад отдельных форм N, P при формировании пространственного положения точек в системе ортогональной проекции двух подпространств меньшей размерности (Б): А) овалы соответствуют границам доверительных эллипсоидов для совокупного значения гидрохимических показателей, принадлежащих к одному району отбора проб; центр эллипсоида соответствует медианным значениям для соответствующего района отбора проб; Б) размер и цвет окружности соответствуют значению, определяющему индивидуальный вклад отдельных гидрохимических параметров



**Рис. 12.** Тип и сила взаимных связей между гидрохимическими показателями и концентрацией Chl-a, спроецированные на выбранные подпространства меньшей размерности (а), и коэффициенты корреляции Пирсона  $r$  для этих же параметров (б). Цветовая гамма соответствует характеру связи: голубой – полная отрицательная, красный – полная положительная. Приведены значения коэффициента корреляции Пирсона с уровнем значимости  $P \geq 95\%$ . Незначимые ячейки выделены белым

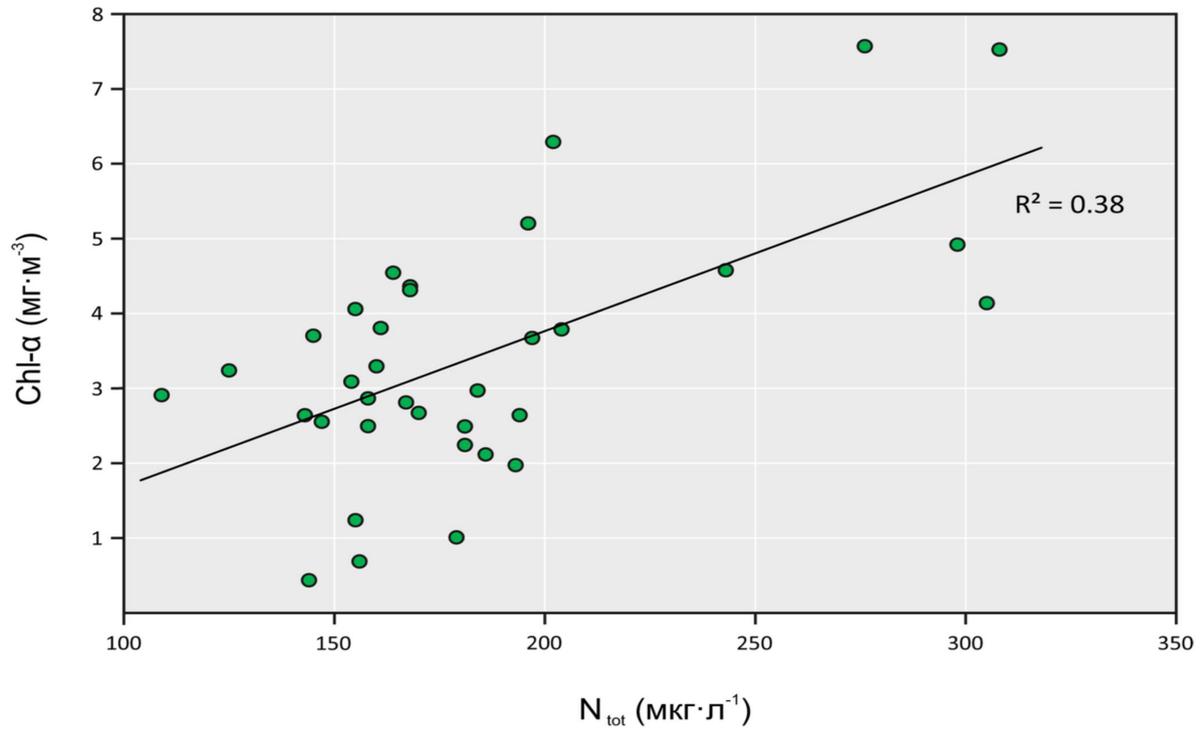


Рис. 13. Зависимость содержания Chl-a от N<sub>общ.</sub> в водах оз. Имандра

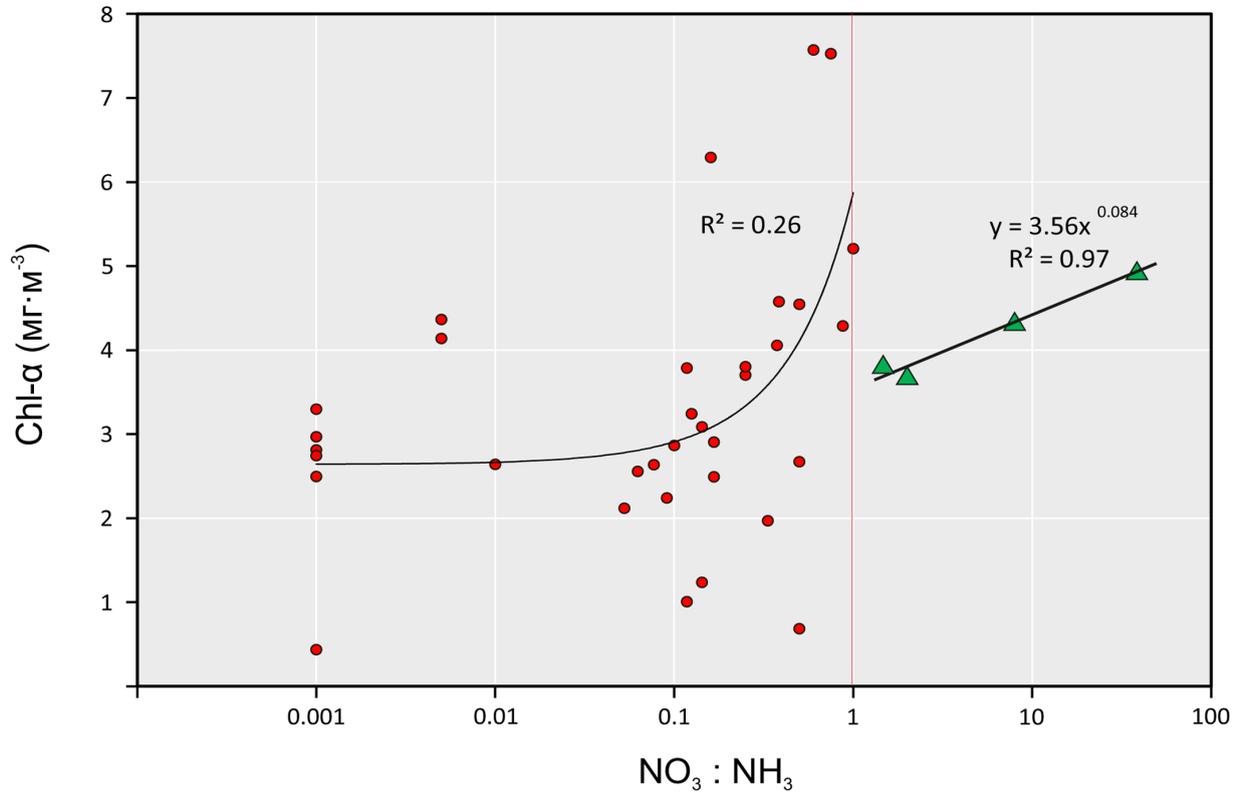


Рис. 14. Зависимость содержания Chl-a от индекса [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]:[NH<sub>4</sub><sup>+</sup>]

зано, что  $\text{NO}_3^-$  стимулирует рост *Microcystis aeruginosa*, но без увеличения продукции токсинов [87].  $\text{NH}_4^+$  способствует выработке токсина цианобактериями, и его высокие концентрации необходимы для экспрессии генов продукции токсина [66, 67].

Степень стимуляции/подавления роста фитопланктона под влиянием  $\text{NH}_4^+$  может варьировать в зависимости от концентрации и состава сообщества фитопланктона и факторов окружающей среды. В частности, она может зависеть от температуры, что будет проявляться в различные сезоны [88]. Было установлено [35], что увеличение  $[\text{NH}_4^+]$  стимулирует рост зеленых водорослей и цианобактерий, но может подавлять диатомовые водоросли и динофлагелляты. Причем для зеленых водорослей  $\text{NH}_4^+$  был явно предпочтительным, но и  $\text{NO}_3^-$  также ими использовался при сильном ограничении по N (<20 мкМ). Цианобактерии предпочитали в качестве источника N только  $\text{NH}_4^+$ . Диатомеи демонстрируют увеличение роста при возрастании содержания  $\text{NO}_3^-$  [43, 44]. Доступность N также играет ключевую роль в цветении динофлагеллят и выработку ими токсинов, причем наиболее эффективно увеличивали концентрацию внутриклеточного токсина ионы  $\text{NH}_4^+$ , и за ними по силе эффекта следовали  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$  и  $\text{NO}_3^-$ , то есть популяции, растущие в среде с высокой концентрацией  $\text{NH}_4^+$ , могут быть более токсичными, чем популяции, растущие на  $\text{NO}_3^-$  или  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$  [56]. Поэтому при развитии динофлагеллят в БОИ и ЙОИ высока вероятность проявления их токсичных свойств.

Таким образом, наиболее важными источниками N для роста фитопланктона являются  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{NH}_4^+$ . Дифференцированная утилизация неорганических азотистых соединений фитопланктоном может оказывать существенное влияние на первичную продуктивность и изменение их соотношения в локальных масштабах [35]. Для оз. Имандра слабо выражена зависимость содержания Chl-a от индекса  $[\text{NO}_3^-]:[\text{NH}_4^+]$  при его значениях <1 и выраженная линейная зависимость при доминировании  $\text{NO}_3^-$  (рис. 14). Вместе с тем, именно при  $0,1 < [\text{NO}_3^-]:[\text{NH}_4^+] <$  наблюдаются наибольшие значения Chl-a, и в целом по оз. Имандра случаев доминирования  $\text{NH}_4^+$  намного больше.

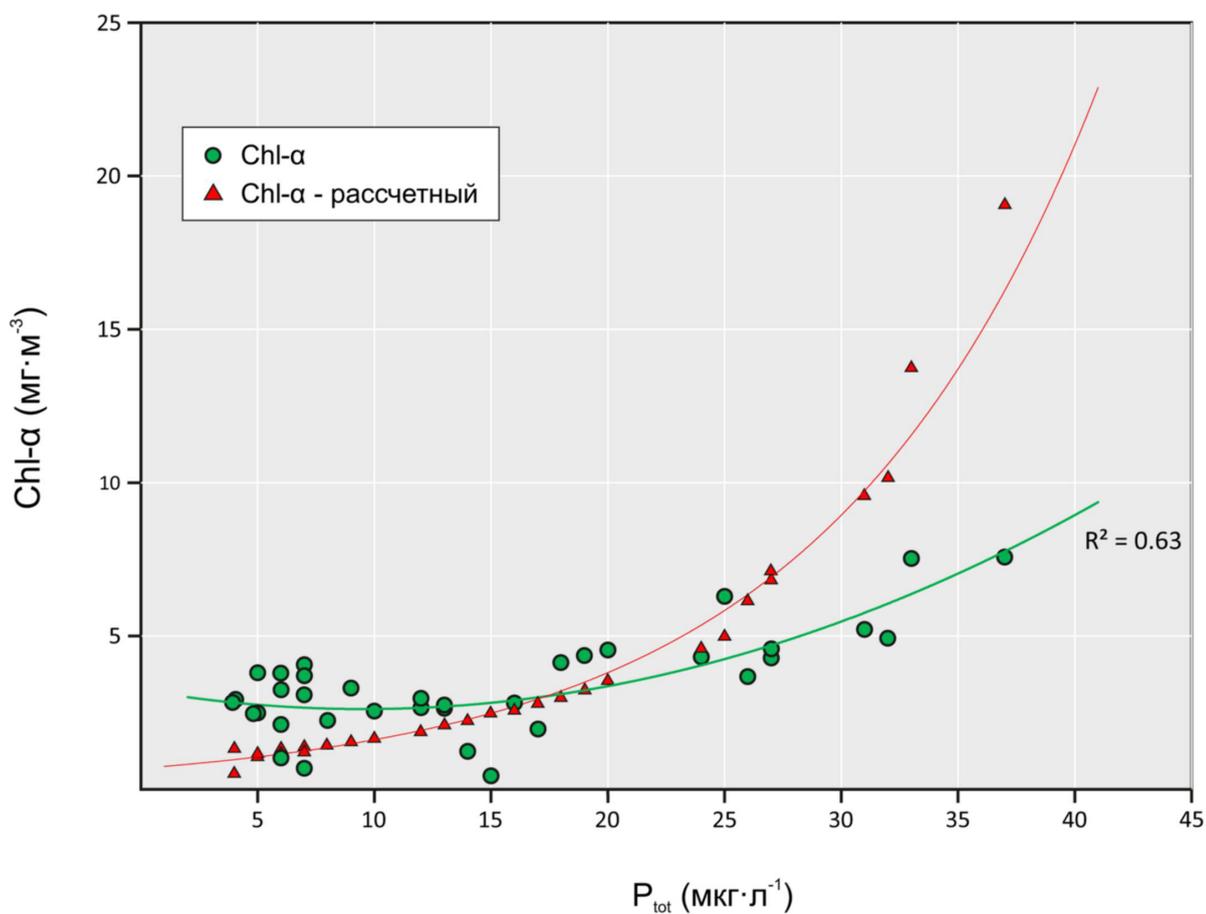
Сообщалось [45, 51], что поскольку окисленные ( $\text{NO}_3^-$ ) и восстановленные ( $\text{NH}_4^+$ ) формы N имеют различные, в зависимости от таксона, скорости ассимиляции и связанные с ними энергетические затраты в клеточном метаболизме, соотношение  $[\text{NO}_3^-]:[\text{NH}_4^+]$  может вызывать изменения в структуре сообщества фитопланктона. При этом снижение значений индексов N:P и  $[\text{NO}_3^-]:[\text{NH}_4^+]$  потенциально может создать условия, способствующие НАВs, вызываемых цианобактериями, и повышению содержанию токсинов в воде. Отдельные таксоны демонстрируют высокую вариабельность индивидуальных ответов на измене-

ния соотношений N:P, и поэтому цианобактерии не следует рассматривать в качестве единой группы при оценках потенциальных последствий изменений нагрузки БГЭ на структуру сообщества фитопланктона. Вероятно, доминирование  $\text{NH}_4^+$  над  $\text{NO}_3^-$  в плесах БОИ и ЙОИ является решающим фактором, определяющим динамику цианобактериальных НАВs.

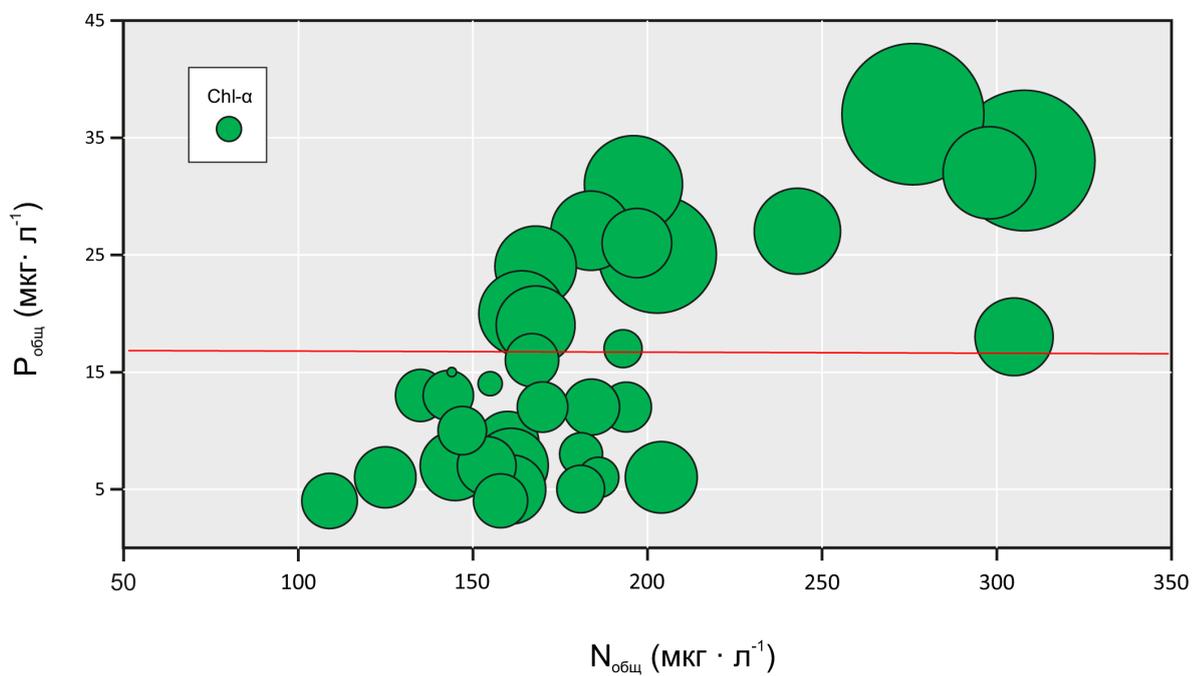
Наши результаты показывают, что корреляция содержания Chl-a с  $P_{\text{общ.}}$  более значима, чем с  $N_{\text{общ.}}$  (рис. 12). При этом кривая тренда для оз. Имандра несколько отличается от прогностической кривой, рассчитанной по модели Джонса и Бахмана [54] для существующих значений  $P_{\text{общ.}}$  (рис. 15). Эта модель исходит из того, что первичную продукцию в водоемах лимитирует P и хорошо предсказывает содержание Chl-a в озерах умеренных широт при низких концентрациях  $P_{\text{общ.}}$  (2–50 мкг/л). Однако она завышает Chl-a при высоких значениях  $P_{\text{общ.}}$  (50–1000 мкг/л) [38, 59]. Все исследованные районы оз. Имандра, за исключением зоны непосредственного влияния стоков ОАО «Апатит», относятся к категории «низкий уровень фосфора». Но даже при таких уровнях мы наблюдаем, что при  $P_{\text{общ.}} < 17$  мкг/л содержание Chl-a выше предсказанного, но при  $P_{\text{общ.}} > 17$  мкг/л оно, как правило, ниже. В умеренных широтах подобное наблюдается при значительно более высоких уровнях  $P_{\text{общ.}}$  (50–1000 мкг/л). Этот эффект можно объяснить зависимостью содержания Chl-a не только от концентраций  $P_{\text{общ.}}$ , но и от других физических (температура, стратификация, турбулентность, освещенность и др.), химических (содержание N и его форм, других БГЭ) и биотических (видовое разнообразие продуцентов, адаптации и видовая специфичность к различным факторам, межвидовые отношения, включая пресс консументов и др.) факторов.

Анализ зависимости содержания Chl-a от  $N_{\text{общ.}}$  и  $P_{\text{общ.}}$  (рис. 16) показывает, что хотя Chl-a коварирует как с  $N_{\text{общ.}}$ , так и с  $P_{\text{общ.}}$ , при  $P_{\text{общ.}} > 17$  мкг/л существует высокая вероятность развития НАВs в степени, определяемой другими взаимосвязанными факторами (содержание N, формы нахождения БГЭ, индекс N:P, температура и др.). Согласно [48], при  $P_{\text{общ.}} > 0,62$  мкмоль/л (19,2 мкг/л) в озерах не наблюдается дефицит P.

При таких значениях полученная нами кривая зависимости содержания Chl-a от  $P_{\text{общ.}}$  существенно отстает от теоретической кривой роста (рис. 15). Рост содержания Chl-a в этих условиях будет лимитироваться содержанием  $N_{\text{общ.}}$ , и при  $N_{\text{общ.}} > 180$  мкг/л будет наблюдаться взрывной рост Chl-a по мере роста концентрации  $P_{\text{общ.}}$ . Полученные результаты совпадают с выводами [38] о том, что  $N_{\text{общ.}}$  оказывает незначительное влияние на Chl-a при низком  $P_{\text{общ.}}$ , но оказывает все более сильное влияние в озерах, богатых  $P_{\text{общ.}}$ . Однако применительно к арктическим водоемам это происходит при более низких уровнях. Этим можно



**Рис. 15.** Зависимость содержания Chl-a от  $P_{\text{общ}}$  в водах оз. Имандра (зеленая линия) и теоретическая кривая, рассчитанная по модели Джонса и Бахмана [54] (красная линия)



**Рис. 16.** Зависимость содержания Chl-a (диаметр окружности) от уровней  $N_{\text{общ}}$  и  $P_{\text{общ}}$  в водах оз. Имандра в летний период и предлагаемый критический уровень содержания  $P_{\text{общ}}$  (красная линия)

объяснить низкую продуктивность БаИ ( $P_{\text{общ.}}$  в среднем 5,7 мкг/л), выраженное лимитирование со стороны N в БоИ ( $P_{\text{общ.}}$  в среднем 36,0 мкг/л) и промежуточное состояние в северной части ЙоИ ( $P_{\text{общ.}}$  в среднем 15,7 мкг/л), когда оба этих элемента могут оказываться в дефиците в процессе развития НАVs.

Индикаторная роль индекса N:P также велика. Его использование значительно улучшает прогноз содержания Chl-a при больших градиентах концентраций этих элементов в водоеме и служит основой прогностической классификации озер относительно возможного развития НАVs [94]. При индексе N:P > 29 в эпилимнетическом слое встречаемость цианобактерий невелика, а при более низких величинах этого соотношения они доминируют [84]. Но уже при N:P < 30 в воде обнаруживаются токсины цианобактерий [51]. Различный характер пространственного распределения основных БГЭ по акватории оз. Имандра определяет вариабельность индекса N:P. В основном его динамика определяется изменчивостью содержания  $P_{\text{общ.}}$ . При N:P < 9,8 можно прогнозировать рост концентраций Chl-a с одновременным возрастанием  $N_{\text{общ.}}$  до >150 мкг/л (рис. 17). Однако случаи N:P < 5 нами не наблюдались.

Современные данные убедительно подтверждают совместное лимитирование со стороны N и P первичной продуктивности в большинстве озер и синергетические реакции фитопланктона на двойное (N + P) обогащение вод ими [67, 78]. Считают, что оптимальные величины N:P близки к 16:1 (отношение Редфилда [71]), при них в клетках водорослей поддерживаются минимальные квоты N и P [43]. Также считается, что при N:P < 9 строго лимитирующим элементом является N, а при N:P > 23 лимитирует P [48].

На основании предложенных в [67] представлениях о совместной роли N и P в развитии НАVs можно предполагать, что при N:P < 9 развитие фитопланктона будет строго лимитировано со стороны N, если поступление N (внешние и внутренние источники и азотфиксация) меньше его потребления/изъятия (денитрификация, ассимиляция и включение в долговременные циклы). Если поступление N и его потребление/изъятие примерно равны, рост фитопланктона либо ограничен со стороны N, либо демонстрирует сбалансированный рост в зависимости от краткосрочных флюктуаций поступления N. Следует также учитывать, что в оз. Имандра большая часть N находится в органической форме, а содержание  $[\text{NO}_3^-]$  часто доходит до нулевого. В этих условиях преимущество получают виды, способные либо накапливать N в клетках (например, диатомовые), либо способные к альтернативным путям компенсации дефицита N (например, биологическая фиксация N, гетеротрофия), что свойственно большинству видов, вызывающих НАVs. В то же время необходимо иметь в виду, что лимити-

рование по N, предполагаемое на основании индекса N:P, может быть следствием истощения N (истинное лимитирование по N) или увеличения P без соответствующего уменьшения N [43]. Этим, вероятно, можно объяснить наблюдаемые максимальные значения Chl-a, наблюдаемые при N:P < 9 (рис. 17).

Анализ многолетней динамики баланса N относительно P для первичных продуцентов, рассчитанного по [78], показывает, что он преимущественно находится в отрицательной зоне и демонстрирует для оз. Имандра дефицит N, что лимитирует рост продуцентов (рис. 18).

Анализ многолетней динамики индекса N:P оз. Имандра также показывает, что значительное время он находится в диапазоне лимитирования со стороны N, и P не препятствует развитию НАVs (рис. 19).

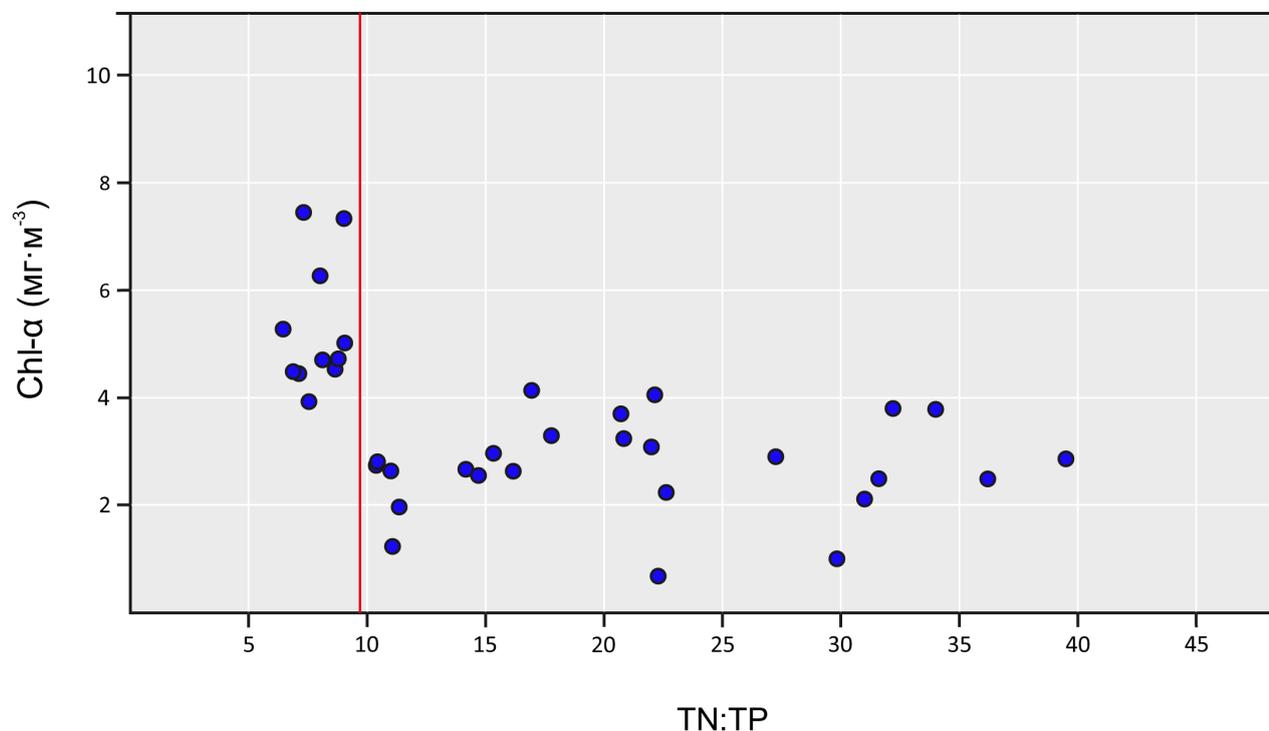
Считается, что хотя индексы N:P могут дать полезную информацию, они не дают полного представления о доступности питательных веществ. Различные формы БГЭ могут иметь видоспецифичную доступность, что позволяет отдельным видам процветать в условиях, где соотношение N:P не в пропорции Редфилда [43]. При этом велико значение соотношения форм основных БГЭ. В БаИ при средних значениях  $P_{\text{общ.}} = 5,7$  мкг/л и при доминировании  $\text{NO}_3^-$  среди минеральных форм N большие значения индекса N:P определяют большие значения Chl-a, что демонстрирует лимитирующую роль P. В то же время в основной части акватории оз. Имандра, для которой характерно доминирование  $\text{NH}_4^+$ , при  $P_{\text{общ.}} > 7$  мкг/л и N:P < 20 наблюдается лимитирование со стороны  $\text{NO}_3^-$ .

Если исходить из полученных эмпирических моделей, развитию НАVs в оз. Имандра будет способствовать  $[\text{NO}_3^-] > 2,5$  мкг/л при  $[\text{PO}_4^{3-}] > 3,1$  мкг/л. При этом индекс N:P должен быть < 9,7 (рис. 20). При  $[\text{NO}_3^-] < 2,5$  мкг/л увеличение  $P_{\text{общ.}}$  не ведет к быстрому увеличению содержания Chl-a даже при высоких уровнях  $N_{\text{общ.}}$  и  $\text{NH}_4^+$ , несмотря на теоретические преимущества последнего в азотном обмене с энергетической точки зрения.

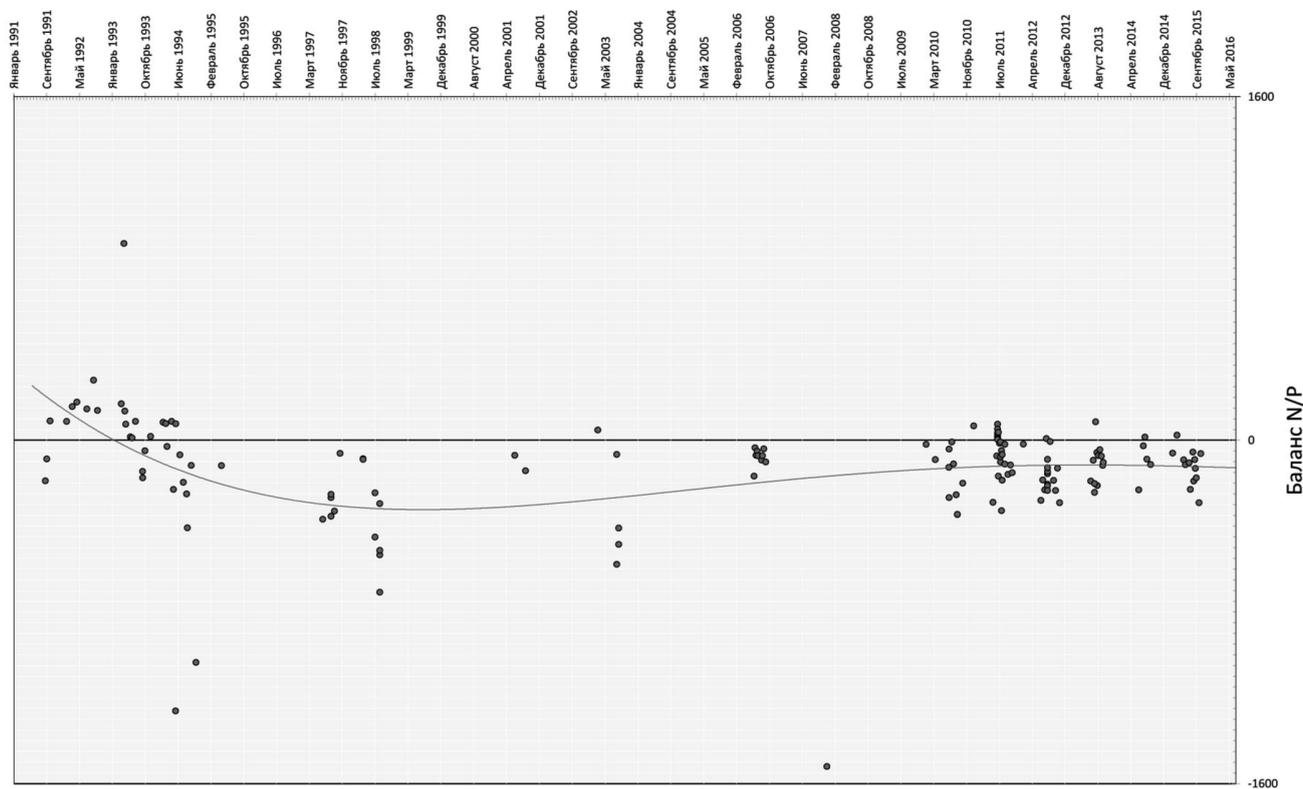
## Заключение

Изучение взаимозависимостей между содержанием N, P и Chl-a в поверхностном горизонте водных масс оз. Имандра в середине лета на основании их пространственного распределения позволяет сделать следующие выводы.

1. Сложная пространственная структура водоема, выраженные стоковые течения и мощные точечные антропогенные источники биогенных элементов создают условия для их градиентного распределения по акватории, что свидетельствует о быстром вовлечении аллохтонных БГЭ во внутриводоемные биогеохимические циклы.



**Рис. 17.** Зависимость содержания Chl-a от индекса N:P в водах оз. Имандра в летний период и предлагаемый критический уровень индекса (красная линия)



**Рис. 18.** Многолетняя динамика баланса N относительно P для первичных продуцентов по [78] в поверхностном горизонте вод Йокостровской Имандры

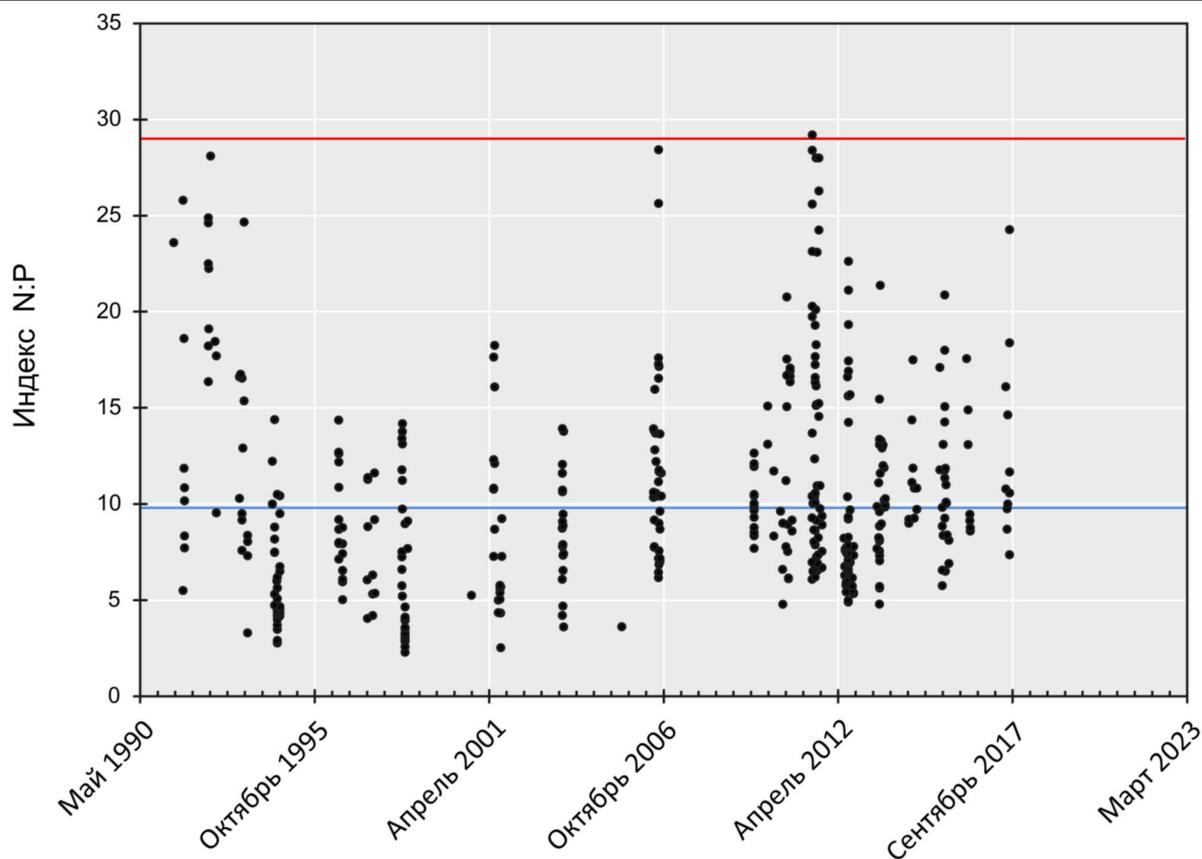


Рис. 19. Многолетняя динамика индекса N:P (вся Имандра)

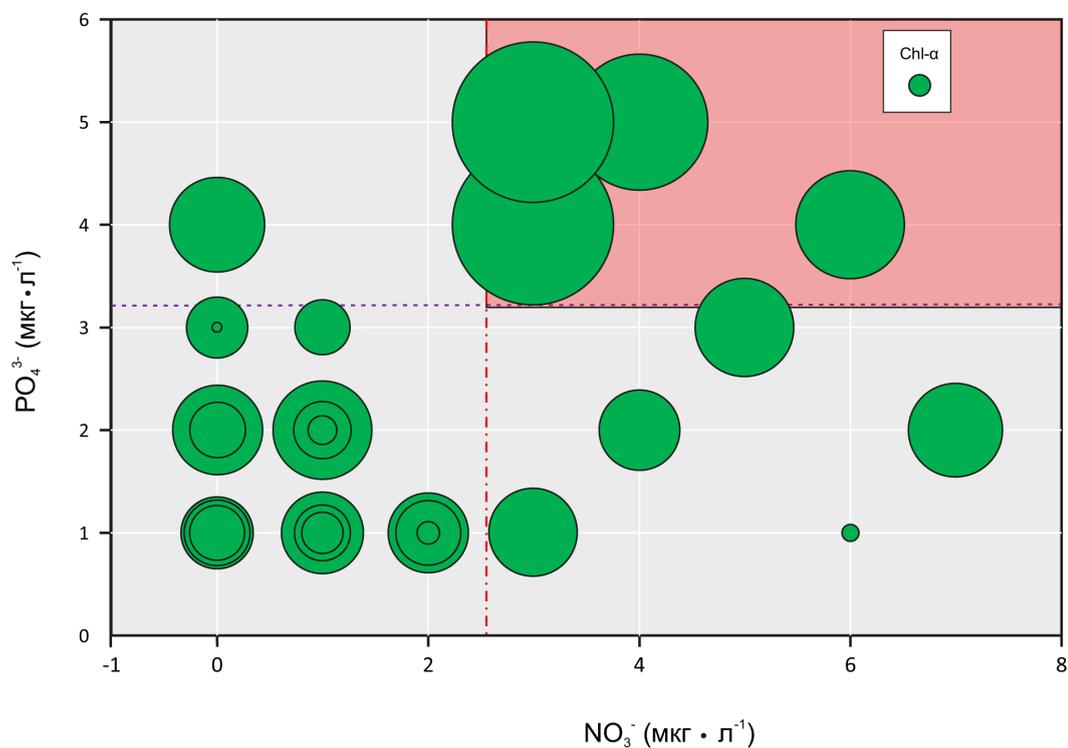


Рис. 20. Зависимость содержания Chl-a от концентраций ионов  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{PO}_4^{3-}$  в водах оз. Имандра в летний период (диаметр окружности – значение Chl-a) и предлагаемая зона критических уровней этих показателей (красная заливка)

2. НАVs в арктическом оз. Имандра происходят при значительно более низких содержаниях  $P_{\text{общ.}}$  и  $N_{\text{общ.}}$  по сравнению с более южными регионами, но превышающих фоновые уровни.

3. Развитие НАVs в оз. Имандра определяется динамикой содержания минеральных форм N и P.

4. Для большей части акватории оз. Имандра характерно нахождение значительной части N в органической форме и дефицит  $[\text{NO}_3^-]$  на фоне преобладания  $[\text{NH}_4^+]$  среди его минеральных форм, что создает условия для доминирования цианобактерий и успешного развития зеленых водорослей.

5. В результате исследования установлены критические уровни концентраций соединений N и P, позволяющие прогнозировать развитие НАVs в оз. Имандра:

–  $P_{\text{общ.}} < 17$  мкг/л и  $N_{\text{общ.}} < 150$  мкг/л лимитируют развитие НАVs.

– При  $P_{\text{общ.}} > 17$  мкг/л P не является лимитирующим элементом, и при  $N_{\text{общ.}} > 180$  мкг/л существует высокая вероятность развития НАVs по мере роста  $P_{\text{общ.}}$ .

– Развитию НАVs в оз. Имандра будут способствовать  $[\text{NO}_3^-] > 2,5$  мкг/л при  $[\text{PO}_4^{3-}] > 3,1$  мкг/л. При этом индекс N:P должен иметь значения  $< 9,7$ .

– При  $[\text{NO}_3^-] < 2,5$  мкг/л увеличение  $P_{\text{общ.}}$  не ведет к быстрому увеличению содержания Chl-a даже при высоких уровнях  $N_{\text{общ.}}$  и  $[\text{NH}_4^+]$ .

– При  $5 < \text{N:P} < 9,8$  можно прогнозировать рост уровня Chl-a при одновременном возрастании  $N_{\text{общ.}}$  до  $> 150$  мкг/л.

– При  $0,1 < [\text{NO}_3^-]:[\text{NH}_4^+] < 1$  существует высокая вероятность развития цианобактерий, вызывающих НАVs.

### Благодарности

Авторы благодарят сотрудников лаборатории водных экосистем ИППЭС КНЦ РАН за выполнение полевых работ и химических анализов и особенно О.В. Петрову за подготовку карт.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект 18-05-60125 «Крупные озера Арктики в условиях глобальных и региональных изменений окружающей среды и климата») в рамках проекта 0226-2019-0045 программы ФНИ государственных академий наук.*

### Литература

#### Список русскоязычной литературы

1. Денисов Д, Кашулин Н. Цианопрокариоты в составе планктона озера Имандра (Кольский полуостров). Труды Кольского научного центра РАН. 2014;4(7):40-57.
2. Денисов ДБ, Кашулин НА. Современное состояние водорослевых сообществ планктона в зоне влияния Кольской АЭС (оз. Имандра). Труды Кольского научного центра РАН. 2013;3(3):68-93.
3. Кашулин Н, Даувальтер В, Денисов Д, Валькова С, Вандыш О, Терентьев П. Комплексные исследования пресноводных экосистем Фенноскандии. Труды Кольского научного центра РАН. 2018;9(6):34-86.
4. Кашулин Н, Даувальтер В, Котельников В. Поверхностные воды Евро-Арктического региона в условиях глобальных изменений климата. Анализ, прогноз и управление природными рисками с учетом глобального изменения климата. ГЕОРИСК-2018; 2018.
5. Кашулин НА, Беккелунд А, Даувальтер ВА, Петрова ОВ. Апатитовое горно-обогатительное производство и эвтрофирование арктического озера Имандра. Арктика: экология и экономика. 2019(3):16-34.
6. Моисеенко Т, Даувальтер В, Лукин А, Кудрявцева Л и соавт. Антропогенные модификации экосистемы озера Имандра. М.: Наука; 2002.
7. Никаноров А. Гидрохимия. СПб.: Гидрометеодат; 2001.
8. Росэнергоатом. Отчет об экологической безопасности за 2018 год: Кольская АЭС. <https://rosatom.ru/upload/iblock/d68/d68934ec26c9a5d00078147b911cf8ba.pdf>
9. Патова Е. Цианопрокариоты, вызывающие «цветение» воды в Харбейских озерах Большеземельской тундры. Журнал Сибирского федерального университета Сер. биол. 2014;7(3):282-90.
10. Елшин ЮА, Куприянов ВВ, ред. Ресурсы поверхностных вод СССР. Том 1. Кольский полуостров. Л.: Гидрометиздательство; 1970.
11. Терентьев П, Кашулин Н, Зубова Е. Роль европейской корюшки *Osmerus eperlanus* (Linnaeus) в структуре ихтиофауны бассейна оз. Имандра (Мурманская область). Труды Зоологического института РАН. 2017;321(2):228-43.
12. Терентьева ИА, Кашулин НА, Денисов ДБ. Оценка трофического статуса субарктического озера Имандра. Вестник Мурманского государственного технического университета. 2017;20(1-2):197-204.

13. Шаров АН. Фитопланктон холодноводных озерных экосистем под влиянием природных и антропогенных факторов. Автореф дисс. ... докт. биол. наук. СПб.; 2020.

#### Общий список литературы/Reference List

1. Denisov D, Kashulin N. [Cyanoprokaryotes in the plankton of Lake Imandra (Kola Peninsula)]. *Trudy Kol'skogo Nauchnogo Tsentra RAN*. 201;4(7):40-57. (In Russ.)
2. Denisov DB, Kashulin NA. [The current state of algal plankton communities in the zone of influence of the Kola NPP (Lake Imandra)]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo tsentra RAN*. 2013;3(3):68-93. (In Russ.)
3. Kashulin N, Dauval'ter V, Denisov D, Val'kova S, Vandysh O, Terent'yev P et al. [Comprehensive studies of freshwater ecosystems of Fennoscandia]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo tsentra RAN*. 2018;9(6):34-86. (In Russ.)
4. Kashulin N, Dauval'ter V, Kotel'nikov V. [Surface waters of the Euro-Arctic region under conditions of global climate change. analysis, forecast and natural risk management taking into account the global change of climate]. "GEORISK-2018"; 2018. (In Russ.)
5. Kashulin NA, Bekkelund A, Dauval'ter VA, Petrova OV. [Apatite mining and enrichment production and eutrophication of the arch of the Imandra lake]. *Arktika: ekologiya i ekonomika*. 2019(3):16-34. (In Russ.)
6. Moiseyenko T, Dauval'ter V, Lukin A, Kudryavtseva L, Ilyashuk B, Ilyashuk Ye, et al. *Antropogennye Modifikatsii Ekosistemy Ozera Imandra. [Anthropogenic Modifications of the Ecosystem of the Lake Imandra]*: Moscow: Nauka; 2002. (In Russ.)
7. Nikanorov A. *Gidrokimiya. [Hydrochemistry]*. Saint Petersburg: Gidrometeoizdat; 2001. (In Russ.)
8. Rosenergoatom. *Otchet ob Ekologicheskoy Bezopasnosti za 2018 god: Kolskaya AES. [Environmental Safety Report for 2018: Kolskaya Nuclear Power Plant]*. <https://rosatom.ru/upload/iblock/d68/d68934ec26c9a5d00078147b911cf8ba.pdf> (In Russ.)
9. Patova Ye. [Cyanoprokaryotes causing water "bloom" in Harbey lakes of Bolshezemelskaya tundra]. *Zhurnal Sibirskogo Federalnogo Universiteta Biologiya*. 2014;7(3):282-90. (In Russ.)
10. Yelshin YuA, Kupriyanov VV, Eds. *Resursy Poverkhnostnykh Vod SSSR. Tom 1. Kolskiy Poluoostrov. [Resources of Surface Waters of the USSR. Volume 1 Kola Peninsula]*. Leningrad: Gidrometizdatel'stvo; 1970. (In Russ.)
11. Terentyev P, Kashulin N, Zubova Ye. [Role of the European smelt *Osmerus eperlanus* (Linnaeus) in the structure of ichthyofauna of Lake Imandra basin. (Murmansk region)]. *Trudy Zoologicheskogo Instituta RAN*. 2017;321(2):228-43. (In Russ.)
12. Terentyeva IA, Kashulin NA, Denisov DB. [Assessment of the trophic status of the subarctic lake Imandra]. *Vestnik Murmanskogo Gosudarstvennogo Tekhnicheskogo Universiteta*. 2017;20(1-2):197-204. (In Russ.)
13. Sharov AN. [Phytoplankton of cold-water lake ecosystems under influence of natural and anthropogenic factors]. PhD Theses. Saint Petersburg; 2020. (In Russ.)
14. Abell JM, Özkundakci D, Hamilton DP, Jones JR. Latitudinal variation in nutrient stoichiometry and chlorophyll-nutrient relationships in lakes: a global study. *Fundamental and Applied Limnology. Arch für Hydrobiologie*. 2012;181(1):1-14.
15. Anderson DM, Cembella AD, Hallegraeff GM. Progress in understanding harmful algal blooms: paradigm shifts and new technologies for research, monitoring, and management. *Annu Rev Marine Sciee*. 2012;4:143-76.
16. Balakrishnan N. *Methods and Applications of Statistics in the Life and Health Sciences*. John Wiley & Sons; 2009.
17. Beall B, Twiss M, Smith D, Oyserman B, Rozmarynowycz M, Binding C, et al. Ice cover extent drives phytoplankton and bacterial community structure in a large north-temperate lake: implications for a warming climate. *Environ Microbiol*. 2016;18(6):1704-19.
18. Beaver JR, Tausz CE, Scotese KC, Pollard AI, Mitchell RM. Environmental factors influencing the quantitative distribution of microcystin and common potentially toxigenic cyanobacteria in US lakes and reservoirs. *Harmful Algae*. 2018;78:118-28.
19. Berges JA, Jiang Y, Sterner RW, Bullerjahn GS, Ivanikova NA, McKay RM. Identification of factors constraining nitrate assimilation in Lake Superior, Laurentian Great Lakes. *Hydrobiologia*. 2014;731(1):81-94.
20. Beversdorf LJ, Chaston SD, Miller TR, McMahon KD. Microcystin *mcyA* and *mcyE* gene abundances are not appropriate indicators of microcystin concentrations in lakes. *PLoS One*. 2015;10(5).
21. Beversdorf LJ, Miller TR, McMahon KD. Long-term monitoring reveals carbon-nitrogen metabolism key to microcystin production in eutrophic lakes. *Front Microbiol*. 2015;6:456.
22. Broberg O, Persson G. Particulate and dissolved phosphorus forms in freshwater: composition and analysis. *Hydrobiologia*. 1988;170(1):61-90.

23. Brooks BW, Grover JP, Roelke DL. *Prymnesium parvum*: an emerging threat to inland waters. *Environ Toxicol Chem*. 2011;30(9):1955-64.
24. Brooks BW, Lazorchak JM, Howard MD, Johnson MVV, Morton SL, Perkins DA, et al. Are harmful algal blooms becoming the greatest inland water quality threat to public health and aquatic ecosystems? *Environ Toxicol Chem*. 2016;35(1):6-13.
25. Bullerjahn GS, McKay RM, Davis TW, Baker DB, Boyer GL, D'Anglada LV, et al. Global solutions to regional problems: Collecting global expertise to address the problem of harmful cyanobacterial blooms. A Lake Erie case study. *Harmful Algae*. 2016;54:223-38.
26. Canavan R, Slomp C. Phosphorus cycling in the sediment of a coastal freshwater lake and response to salinization. In: *Biogeochemical Cycling of Nutrients and Trace Metals in the Sediment of Haringvliet Lake: Response to Salinization*; 2006. P. 95-113.
27. Carmichael WW, Boyer GL. Health impacts from cyanobacteria harmful algae blooms: Implications for the North American Great Lakes. *Harmful Algae*. 2016;54:194-212.
28. Carpenter SR, Cole JJ, Pace ML, Batt R, Brock W, Cline T, et al. Early warnings of regime shifts: a whole-ecosystem experiment. *Science*. 2011;332(6033):1079-82.
29. Conroy JD, Edwards WJ, Pontius RA, Kane DD, Zhang H, Shea JF, et al. Soluble nitrogen and phosphorus excretion of exotic freshwater mussels (*Dreissena* spp.): potential impacts for nutrient remineralisation in western Lake Erie. *Freshwater Biol*. 2005;50(7):1146-62.
30. Conroy JD, Kane DD, Dolan DM, Edwards WJ, Charlton MN, Culver DA. Temporal trends in Lake Erie plankton biomass: roles of external phosphorus loading and dreissenid mussels. *J Great Lakes Res*. 2005;31(Suppl 2):89-110.
31. Dauvalter V, Kashulin N. Assessment of the ecological state of the Arctic Freshwater system based on concentrations of heavy metals in the bottom sediments. *Geochem Internat*. 2018;56(8):842-56.
32. Dauvalter VA, Kashulin NA. Mercury pollution of Lake Imandra sediments, the Murmansk Region, Russia. *Int J Environ Res*. 2018;12(6):939-53.
33. Davis TW, Gobler CJ. Preface for Special Issue on "Global expansion of harmful cyanobacterial blooms: Diversity, ecology, causes, and controls". *Harmful Algae*. 2016;100(54):1-3.
34. Determination of Photosynthetic Pigments in Seawater. UNESCO; 1966.
35. Domingues RB, Anselmo TP, Barbosa AB, Sommer U, Galvão HM. Nutrient limitation of phytoplankton growth in the freshwater tidal zone of a turbid, Mediterranean estuary. *Estuarine Coastal Shelf Sci*. 2011;91(2):282-97.
36. Donald DB, Bogard MJ, Finlay K, Leavitt PR. Comparative effects of urea, ammonium, and nitrate on phytoplankton abundance, community composition, and toxicity in hypereutrophic freshwaters. *Limnol Oceanogr*. 2011;56(6):2161-75.
37. Duval S, Danyal K, Shaw S, Lytle AK, Dean DR, Hoffman BM, et al. Electron transfer precedes ATP hydrolysis during nitrogenase catalysis. *Proc Natl Acad Sci USA*. 2013;110(41):16414-9.
38. Filstrup CT, Downing JA. Relationship of chlorophyll to phosphorus and nitrogen in nutrient-rich lakes. *Inland Waters*. 2017;7(4):385-400.
39. Finlay K, Patoine A, Donald DB, Bogard MJ, Leavitt PR. Experimental evidence that pollution with urea can degrade water quality in phosphorus-rich lakes of the Northern Great Plains. *Limnol Oceanogr*. 2010;55(3):1213-30.
40. Glibert P, Burkholder J. The complex relationships between increases in fertilization of the earth, coastal eutrophication and proliferation of harmful algal blooms. In: *Ecology of Harmful Algae*: Springer; 2006. P. 341-54.
41. Glibert P, Legendre C. The diverse nutrient strategies of harmful algae: focus on osmotrophy. In: *Ecology of Harmful Algae*: Springer; 2006. P. 163-75.
42. Glibert PM, Burkholder JM, Parrow MW, Lewitus AJ, Gustafson DE. Direct uptake of nitrogen by *Pfiesteria piscicida* and *Pfiesteria shumwayae*, and nitrogen nutritional preferences. *Harmful Algae*. 2006;5(4):380-94.
43. Glibert PM, Burkholder JM. Harmful algal blooms and eutrophication: "strategies" for nutrient uptake and growth outside the Redfield comfort zone. *Chinese J Oceanol Limnol*. 2011;29(4):724-38.
44. Glibert PM, Fullerton D, Burkholder JM, Cornwell JC, Kana TM. Ecological stoichiometry, biogeochemical cycling, invasive species, and aquatic food webs: San Francisco Estuary and comparative systems. *Rev Fisheries Sci*. 2011;19(4):358-417.
45. Glibert PM, Wilkerson FP, Dugdale RC, Raven JA, Dupont CL, Leavitt PR, et al. Pluses and minuses of ammonium and nitrate uptake and assimilation by phytoplankton and implications for productivity and community composition, with emphasis on nitrogen-enriched conditions. *Limnol Oceanogr*. 2016;61(1):165-97.
46. Glibert PM. Harmful algae at the complex nexus of eutrophication and climate change. *Harmful Algae*. 2020;91:101583.

47. Gobler CJ, Burkholder JM, Davis TW, Harke MJ, Johengen T, Stow CA, et al. The dual role of nitrogen supply in controlling the growth and toxicity of cyanobacterial blooms. *Harmful Algae*. 2016;54:87-97.
48. Guildford SJ, Hecky RE. Total nitrogen, total phosphorus, and nutrient limitation in lakes and oceans: is there a common relationship? *Limnol Oceanogr*. 2000;45(6):1213-23.
49. Håkanson L, Jansson M. *Principles of Lake Sedimentology*. Berlin: Springer-Verlag; 1983.
50. Harke MJ, Steffen MM, Gobler CJ, Otten TG, Wilhelm SW, Wood SA, et al. A review of the global ecology, genomics, and biogeography of the toxic cyanobacterium, *Microcystis* spp. *Harmful Algae*. 2016;54:4-20.
51. Harris TD, Smith VH, Graham JL, Van de Waal DB, Tedesco LP, Clercin N. Combined effects of nitrogen to phosphorus and nitrate to ammonia ratios on cyanobacterial metabolite concentrations in eutrophic Midwestern USA reservoirs. *Inland Waters*. 2016;6(2):199-210.
52. Heisler J, Glibert PM, Burkholder JM, Anderson DM, Cochlan W, Dennison WC, et al. Eutrophication and harmful algal blooms: a scientific consensus. *Harmful Algae*. 2008;8(1):3-13.
53. Humbert S, Tarnawski S, Fromin N, Mallet M-P, Aragno M, Zopfi J. Molecular detection of anammox bacteria in terrestrial ecosystems: distribution and diversity. *ISME J*. 2010;4(3):450-4.
54. Jones JR, Bachmann RW. Prediction of phosphorus and chlorophyll levels in lakes. *J Water Pollut Contr Federat*. 1976;2176-82.
55. Kashulin NA, Dauvalter VA, Denisov DB, Valkova SA, Vandysh OI, Terentjev PM, et al. Selected aspects of the current state of freshwater resources in the Murmansk region, Russia. *J Environ Sci Health. Pt A. Toxic/Hazardous Substances Environ Engineer*. 2017;52(9):921-9.
56. Leong SCY, Murata A, Nagashima Y, Taguchi S. Variability in toxicity of the dinoflagellate *Alexandrium tamarense* in response to different nitrogen sources and concentrations. *Toxicon*. 2004;43(4):407-15.
57. Loken LC, Small GE, Finlay JC, Sterner RW, Stanley EH. Nitrogen cycling in a freshwater estuary. *Biogeochemistry*. 2016;127(2-3):199-216.
58. Matisoff G, Kaltenberg EM, Steely RL, Hummel SK, Seo J, Gibbons KJ, et al. Internal loading of phosphorus in western Lake Erie. *J Great Lakes Res*. 2016;42(4):775-88.
59. McCauley E, Downing JA, Watson S. Sigmoid relationships between nutrients and chlorophyll among lakes. *Can J Fisheries Aquat Sci*. 1989;46(7):1171-5.
60. Monchamp M-E, Pick FR, Beisner BE, Maranger R. Nitrogen forms influence microcystin concentration and composition via changes in cyanobacterial community structure. *PloS One*. 2014;9(1).
61. Nojavan F, Kreakie BJ, Hollister JW, Qian SS. Rethinking the lake trophic state index. *PeerJ*. 2019;7:e7936.
62. Nürnberg GK. Assessing internal phosphorus load—problems to be solved. *Lake Reservoir Manag*. 2009;25(4):419-32.
63. O’Neil J, Davis T, Burford M, Gobler C. The rise of harmful cyanobacteria blooms: the potential roles of eutrophication and climate change. *Harmful Algae*. 2012;14:313-34.
64. Okolodkov YB. The global distributional patterns of toxic, bloom dinoflagellates recorded from the Eurasian Arctic. *Harmful Algae*. 2005;4(2):351-69.
65. Orihel DM, Schindler DW, Ballard NC, Graham MD, O’Connell DW, Wilson LR, et al. The “nutrient pump”: Iron-poor sediments fuel low nitrogen-to-phosphorus ratios and cyanobacterial blooms in polymictic lakes. *Limnol Oceanogr*. 2015;60(3):856-71.
66. Paerl HW, Gardner WS, Havens KE, Joyner AR, McCarthy MJ, Newell SE, et al. Mitigating cyanobacterial harmful algal blooms in aquatic ecosystems impacted by climate change and anthropogenic nutrients. *Harmful Algae*. 2016;54:213-22.
67. Paerl HW, Scott JT, McCarthy MJ, Newell SE, Gardner WS, Havens KE, et al. It takes two to tango: When and where dual nutrient (N & P) reductions are needed to protect lakes and downstream ecosystems. *Environ Sci Technol*. 2016;50(20):10805-13.
68. Parparov A, Gal G, Hamilton DP, Kasprzak P, Ostapenia A. Water quality assessment, trophic classification and water resources management. *J Water Resource Protection* 2010;2:907-915.
69. R Development Core Team. *R: A language and environment for statistical computing*. Vienna: R Foundation for Statistical Computing; 2011.
70. Rai H. *Methods involving the determination of photosynthetic pigments using spectrophotometry: With 4 figures and 9 tables in the text*. Internationale Vereinigung für Theoretische und Angewandte Limnologie: Verhandlungen. 1973;18(3):1864-75.
71. Redfield AC. The biological control of chemical factors in the environment. *Amer Sci*. 1958;46(3):230A-21.
72. Scheffer M, Carpenter SR. Catastrophic regime shifts in ecosystems: linking theory to observation. *Trends Ecol Evolut*. 2003;18(12):648-56.
73. Scheffer M, Straile D, van Nes EH, Houser H. Climatic warming causes regime shifts in lake food webs. *Limnol Oceanogr*. 2001;46(7):1780-3.

74. Schindler D. Evolution of phosphorus limitation in lakes. *Science*. 1977;195(4275):260-2.
75. Schindler DW, Carpenter SR, Chapra SC, Hecky RE, Orihel DM. Reducing Phosphorus to Curb Lake Eutrophication is a Success. ACS Publications; 2016.
76. Schindler DW, Hecky RE, Findlay D, Stainton M, Parker B, Paterson M, et al. Eutrophication of lakes cannot be controlled by reducing nitrogen input: results of a 37-year whole-ecosystem experiment. *Proc Natl Acad Sci*. 2008;105(32):11254-8.
77. Schubert CJ, Durisch-Kaiser E, Wehrli B, Thamdrup B, Lam P, Kuypers MM. Anaerobic ammonium oxidation in a tropical freshwater system (Lake Tanganyika). *Environ Microbiol*. 2006;8(10):1857-63.
78. Scott JT, McCarthy MJ, Paerl HW. Nitrogen transformations differentially affect nutrient-limited primary production in lakes of varying trophic state. *Limnol Oceanogr Lett*. 2019;4(4):96-104.
79. Smayda TJ, Reynolds CS. Community assembly in marine phytoplankton: application of recent models to harmful dinoflagellate blooms. *J Plankton Res*. 2001;23(5):447-61.
80. Smayda TJ, Reynolds CS. Strategies of marine dinoflagellate survival and some rules of assembly. *J Sea Res*. 2003;49(2):95-106.
81. Smayda TJ. Novel and Nuisance Phytoplankton Blooms in the Sea: Evidence for a Global Epidemic. RWS-North Sea Directorate; 1990.
82. Smayda TJ. What is a bloom? A commentary. *Limnol Oceanogr*. 1997;42(5, Pt 2):1132-6.
83. Smith VH. Effects of eutrophication on maximum algal biomass in lake and river ecosystems. *Inland Waters*. 2016;6(2):147-54.
84. Smith VH. Low nitrogen to phosphorus ratios favor dominance by blue-green algae in lake phytoplankton. *Science*. 1983;221(4611):669-71.
85. Sterner RW, Anagnostou E, Brovold S, Bullerjahn GS, Finlay JC, Kumar S, et al. Increasing stoichiometric imbalance in North America's largest lake: nitrification in Lake Superior. *Geoph Res Lett*. 2007;34(10).
86. Sterner RW. On the phosphorus limitation paradigm for lakes. *Int Rev Hydrobiol*. 2008;93(4-5):433-45.
87. Stucken K, John U, Cembella A, Soto-Liebe K, Vásquez M. Impact of nitrogen sources on gene expression and toxin production in the diazotroph *Cylindrospermopsis raciborskii* CS-505 and non-diazotroph *Raphidiopsis brookii* D9. *Toxins*. 2014;6(6):1896-915.
88. Swarbrick VJ, Simpson GL, Glibert PM, Leavitt PR. Differential stimulation and suppression of phytoplankton growth by ammonium enrichment in eutrophic hardwater lakes over 16 years. *Limnol Oceanogr*. 2019;64(S1):S130-S49.
89. Thamdrup B. New pathways and processes in the global nitrogen cycle. *Annu Rev Ecol Evolut Systemat*. 2012;43:407-28.
90. Tomasek A, Staley C, Wang P, Kaiser T, Lurndahl N, Kozarek JL, et al. Increased denitrification rates associated with shifts in prokaryotic community composition caused by varying hydrologic connectivity. *Front Microbiol*. 2017;8:2304.
91. Visser PM, Ibelings BW, Bormans M, Huisman J. Artificial mixing to control cyanobacterial blooms: a review. *Aquat Ecol*. 2016;50(3):423-41.
92. Wells ML, Trainer VL, Smayda TJ, Karlson BS, Trick CG, Kudela RM, et al. Harmful algal blooms and climate change: learning from the past and present to forecast the future. *Harmful Algae*. 2015;49:68-93.
93. Willis A, Chuang AW, Burford MA. Nitrogen fixation by the diazotroph *Cylindrospermopsis raciborskii* (Cyanophyceae). *J Phycol*. 2016;52(5):854-62.
94. Yuan LL, Pollard AI. Classifying lakes to improve precision of nutrient-chlorophyll relationships. *Freshwater Sci*. 2014;33(4):1184-94.