

УДК 628.81

## ЭВОЛЮЦИЯ АРКТИЧЕСКИХ ОЗЕР ПОСЛЕ СНИЖЕНИЯ ВЫПАДЕНИЙ КИСЛОТ И В УСЛОВИЯХ ПОТЕПЛЕНИЯ КЛИМАТА

© 2022 г. Член-корреспондент РАН Т. И. Моисеенко<sup>1,\*</sup>, М. М. Базова<sup>1</sup>Поступило 30.06.2022 г.  
После доработки 05.07.2022 г.  
Принято к публикации 06.07.2022 г.

На основе долговременных исследований озер Кольского Севера, много лет подвергавшимся негативным воздействиям атмосферного выпадения техногенных кислот вследствие работы металлургических производств, дана оценка их биогеохимических изменений после снижения антропогенной нагрузки и в условиях сопутствующего потепления климата. Доказаны достоверные тренды изменения ряда гидрохимических показателей 75 озер за последние 30 лет: снижения содержаний техногенных сульфатов и повышения кислотонейтрализующей способности вод (ANC), увеличение концентрации органического вещества (DOC) и биогенных элементов ( $N_{tot}$ ,  $P_{tot}$ ). Приведены доказательства эволюции биогеохимического статуса озер, термин “восстановление” не характеризует те процессы, которые развиваются в индустриально-развитом регионе Арктики в современный период снижения атмосферного загрязнения и сопутствующего потепления климата.

*Ключевые слова:* Кольские плавильни, закисление вод, потепление климата, биогенные элементы, эволюция озер

**DOI:** 10.31857/S2686739722601259

Антропогенная деятельность в прошлом веке привела к развитию ряда неблагоприятных процессов в окружающей среде, что стимулировало работы по сокращению выбросов загрязнений на производствах во всем мире, включая Россию. Состояние природных сред стало улучшаться, однако примеров восстановления исторически загрязненных экосистем к природным показателям практически нет. Поэтому изучение биогеохимических процессов, определяющих дальнейшую траекторию развития природных комплексов после разрушающего загрязнения, является одной из актуальных проблем современной науки. Это подтверждается решением генеральной ассамблеи ООН, которая 2021–2031 гг. объявила десятилетием по восстановлению экосистем. Фундаментальные исследования траектории дальнейшего развития экосистем после прекращения антропогенного загрязнения позволят целенаправленно направить практические действия на скорейшее улучшение состояния природных сред.

Одним из тяжелых последствий антропогенной деятельности в прошлом было огромное ко-

личество 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. Закисление вод проявилось в кислото-чувствительных регионах многих стран к 60-м годам прошлого столетия и продолжало интенсифицироваться до 70–90-х годов. Исследования влияния кислотных осадков на воды и почвы в этот период были проведены в Северной Америке и Европе [1, 2]. Учитывая опасность этого феномена, в 80-е годы была создана Международная программа по изучению влияния выпадения кислот на воды суши [3], которая объединила исследователей по изучению этого феномена [4]. В России в начале 1990-х годов было исследовано закисление вод в ряде регионов – в Мурманской области, Карелии, Архангельской и Вологодской областях, где геологическая структура водосборов уязвима к кислотным выпадениям [5]. В последние годы выбросы диоксида серы Кольскими плавильнями значительно снизились [6]. Исследования вод арктического региона показали, что вследствие высокой буферной способности пород на водосборах Норильского региона закисление вод не развивается, тогда как на Кольском Севере и в арктической зоне Западной Сибири, несмотря на снижение выбросов, критические нагрузки кислот превышены над способностью водосборов к их нейтрализации [7].

<sup>1</sup> Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук, Москва, Россия

\*E-mail: moiseenko.ti@gmail.com

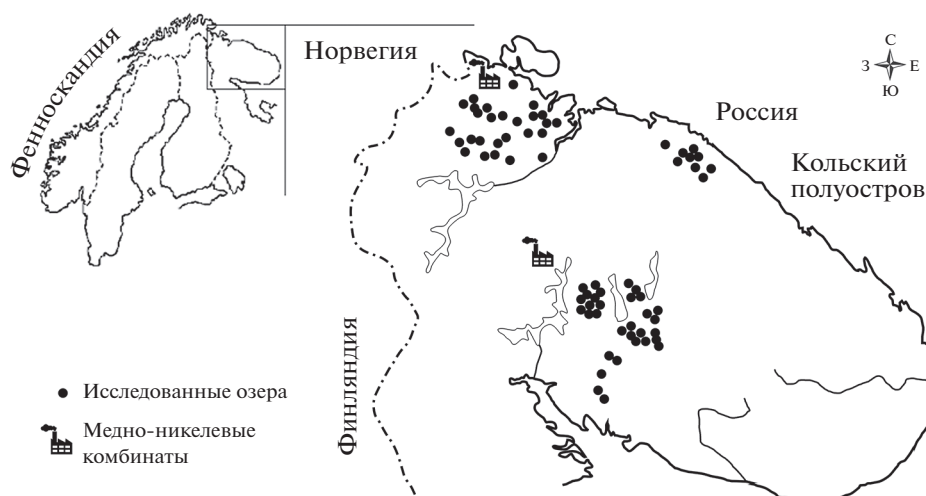


Рис. 1. Карта-схема точек исследованных озер Кольского региона, которые повторялись раз в 4–5 лет.

Целью работы являлось выявить долговременные изменения химического состава вод после снижения выпадений кислот на примере 75 малых озер Кольского региона и в условиях наметившегося потепления климата в последние 30 лет, обосновать ведущие факторы изменчивости, определяющие механизм биогеохимических изменений в водах региона, а также оценить влияние многофакторного воздействия на эволюцию озер.

В основу работы легло обобщение результатов гидрохимического исследования малых озер с 1990 по 2018 г., которые повторялись раз в 4–5 лет (рис. 1). Исследованные озера не испытывали непосредственного загрязнения со стороны какой-либо антропогенной деятельности, что позволило соотнести их изменчивость за счет вариабельности температуры и атмосферных выпадений. Определение химического состава вод выполняли по единым методикам в соответствии с рекомендациями [8]. Показатель кислотнейтрализующей способности вод (ANC) рассчитывался без коррекции ионов на морские соли по следующей формуле:

$$\text{ANC} = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] + [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + [\text{NH}_4^+] - [\text{SO}_4^{2-}] - [\text{NO}_3^-] - [\text{Cl}^-]. \quad (1)$$

Для оценки содержания антропогенной серы ( $\text{SO}_4^*$ ) общая концентрация сульфатов в озерах была откорректирована на устранение доли сульфатов морского происхождения по формуле:

$$\text{SO}_4^* = \text{SO}_{4\text{общ}}^{2-} - 0.103[\text{Cl}^-]. \quad (2)$$

Содержания основных катионов и анионов, ANC представлены в микроэквивалентах (мк-экв/л). Результаты аналитических измерений выполнены в

Институте проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН, который ежегодно участвовал в международных интеркалибрациях. Более детально принципы и методы исследований изложены в работе [5]. Для оценки вариаций климата были использованы доступные данные по температуре за 28-летний период наблюдений [9] в период открытой воды (июнь, июль, август и сентябрь) по четырем станциям, расположенным в северо-западной части региона, на севере (побережье Баренцева моря), в центральной части региона (водораздел между собственно п-ов) и на юге Кольского п-ова (побережье Белого моря).

Статистическая обработка данных осуществлялась с использованием компьютерной программы “Statistica 10”. Для выявления трендов основных показателей химического состава вод в долговременном ряду наблюдений (1990–2018) был использован непараметрический тест Манна-Кендалля (SKT).

*Гидрохимические изменения.* Основные показатели химического состава вод представлены в табл. 1. В ответ на снижение эмиссии антропогенной серы Кольскими плавильнями, содержания техногенных сульфатов ( $\text{SO}_4^*$ ) в воде исследуемых озер снизились с 121 до 41 мк-экв/л (по медианным значениям). В 1990-х годах было отмечено 34% озер, в воде которых среди анионов доминировали сульфаты, к 2010 г. их количество снизилось до 25%, к 2018 г. – до 8%.

Снижение концентрации  $\text{SO}_4^*$  в воде озер за 28-летний период подтверждается достоверным непараметрическим статистическим коэффициентом теста Кендалля ( $\text{SKT} = -5.85, p < 0.001$ ). Содержания основных катионов (BC) в воде озер за исследуемый период также имеют достоверную

**Таблица 1.** Основные показатели химического состава вод малых озер Кольского Севера за 28-летний период (1990–2018) (в числителе – медиана, в знаменателе – пределы содержания) и результаты непараметрического теста Манна-Кендалля (в числителе – уклон, в знаменателе –  $p$  – достоверность)

Параметр	1990	1995	2000	2005	2010	2014	2018	Уклон $p$
pH	$\frac{6.79}{4.32-7.18}$	$\frac{6.7}{4.64-7.59}$	$\frac{6.85}{4.85-7.45}$	$\frac{6.41}{4.64-7.21}$	$\frac{6.58}{4.99-7.33}$	$\frac{6.55}{4.49-7.34}$	$\frac{6.6}{4.55-7.23}$	$\frac{-1.07}{0.29}$ $\diamond$
ANC мк-экв/л	$\frac{89}{[-23]-410}$	$\frac{128}{[-10]-648}$	$\frac{140}{[-10]-682}$	$\frac{128}{[-11]-843}$	$\frac{143}{[-4]-789}$	$\frac{170}{16-856}$	$\frac{168}{11-724}$	$\frac{+7.15}{<0.001}$ ***
BC мк-экв/л	$\frac{305}{137-527}$	$\frac{319}{57-717}$	$\frac{309}{54-629}$	$\frac{280}{53-646}$	$\frac{293}{51-695}$	$\frac{290}{47-634}$	$\frac{299}{54-602}$	$\frac{-3.45}{<0.001}$ ***
SO <sub>4</sub> <sup>*</sup> мк-экв/л	$\frac{121}{48-158}$	$\frac{65}{22-239}$	$\frac{49}{13-209}$	$\frac{46}{15-199}$	$\frac{45}{0-192}$	$\frac{44}{0-198}$	$\frac{41}{11-246}$	$\frac{-5.85}{<0.001}$ ***
Cl мк-экв/л	$\frac{46}{8-290}$	$\frac{38}{14-307}$	$\frac{37}{7-287}$	$\frac{36}{11-270}$	$\frac{40}{12-265}$	$\frac{37}{7-281}$	$\frac{42}{11-274}$	$\frac{+7.86}{<0.001}$ ***
Color <sup>0</sup> Pt-Co	$\frac{49}{0-88}$	$\frac{35}{0-156}$	$\frac{27}{0-143}$	$\frac{28}{3-123}$	$\frac{19}{3-165}$	$\frac{24}{2-128}$	$\frac{20}{3-136}$	$\frac{-0.88}{0.38}$ $\diamond$
DOC мгС/л	$\frac{4.9}{1.2-8.9}$	$\frac{5.6}{2.6-15.1}$	$\frac{5.9}{1.6-14.5}$	$\frac{6.9}{2.4-18.7}$	$\frac{7.4}{2.2-22.5}$	$\frac{6.4}{2.2-20.6}$	$\frac{5.2}{2.6-19.3}$	$\frac{+2.29}{<0.05}$ *
N <sub>tot</sub> мкгN/л	$\frac{184}{55-376}$	$\frac{202}{33-216}$	$\frac{170}{57-484}$	$\frac{223}{87-429}$	$\frac{214}{70-428}$	$\frac{220}{94-639}$	$\frac{304}{108-836}$	$\frac{+2.42}{<0.05}$ *
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> мкгN/л	$\frac{1}{0-3}$	$\frac{1}{0-23}$	$\frac{1}{0-17}$	$\frac{2}{1-17}$	$\frac{2}{0-30}$	$\frac{1}{0-31}$	$\frac{1}{0-28}$	$\frac{+1.00}{0.32}$ $\diamond$
P <sub>tot</sub> мкгP/л	$\frac{2}{0-12}$	$\frac{4}{1-39}$	$\frac{8}{1-54}$	$\frac{9}{2-258}$	$\frac{5}{2-230}$	$\frac{10}{5-76}$	$\frac{8}{4-93}$	$\frac{+2.74}{<0.05}$ *
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> мкгP/л	$\frac{4}{2-10}$	$\frac{1}{0-29}$	$\frac{1}{0-34}$	$\frac{1}{0-98}$	$\frac{2}{1-36}$	$\frac{4}{0-41}$	$\frac{2}{0-38}$	$\frac{+0.56}{0.58}$ $\diamond$

Примечание. Статистические данные (значения  $p$ , основанные на критериях  $\chi^2$ ) получены из анализа дисперсии Z-показателей тренда и представляют собой тест однородности тренда за весь период. Статистически значимые тренды выделены жирным шрифтом: \* $p < 0.05$ ; \*\* $p < 0.01$ ; \*\*\* $p < 0.001$ ;  $\diamond$  тренд неоднородный.

тенденцию к снижению (SKT =  $-3.45$ ,  $p < 0.001$ ), что может свидетельствовать об изменениях в поступлении катионов с водосборов. Закисление вод не только проявляется в снижении pH вод, но и в геохимических изменениях всей водосборной системы [1, 2].

*Показатель кислотонейтрализующей способности вод (ANC)* показал достоверные тенденции нарастания этого показателя: медианные значения увеличились с 89 до 168 мк-экв/л, минимальные значения также возросли. Тренд нарастания ANC характеризуется высокой степенью достоверности (SKT =  $+7.15$ ,  $p < 0.001$ ). В ряде озер на кислотоуязвимых территориях, где геологическая структура водосборов представлена гранитными и песчаными формациями, ANC характеризуются критическими значениями для водной фауны (от  $-23$  мк-экв/л до 11 мк-экв/л). Низкие значения ANC в ряде озер объясняются сложными биогеохимическими процессами, которые произошли в период высоких антропогенных нагрузок,

в частности, накоплением на водосборах кислотообразующих агентов, которые под влиянием потепления способны к вторичной эмиссии, как показано в работе [10].

*Биогеохимические показатели.* Следует отметить неоднозначную динамику растворенного органического вещества (DOC, мгС/л), медианные значения в водах озер закономерно увеличивались до 2010 г., в последующие 8 лет значения DOC стабилизировались или немного понижались. Общая тенденция для всех исследованных озер показала возрастающий тренд (SKT =  $+2.29$ ,  $p < 0.05$ ). Содержания общего фосфора и азота за прошедшие 28 лет достоверно возросли в водах озер, при этом их биодоступные формы – PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> и NO<sub>3</sub><sup>-</sup> как в природном состоянии, так и во всем исследуемом периоде находились в крайне низких значениях, что свидетельствует об их быстрой утилизации в продукционных процессах арктических озер.

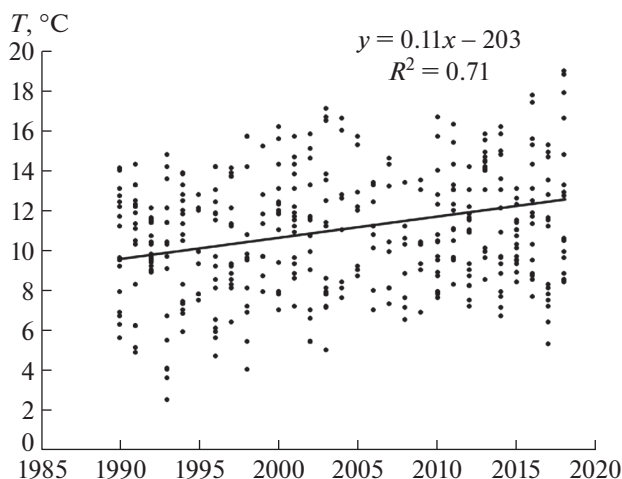


Рис. 2. Среднемесячные температуры приземного слоя воздуха в летне-осенний период (июнь–сентябрь) с 1990 по 2018 г. (построено по данным [9]).

*Влияние температуры на воды арктических регионов.* Анализ температурных трендов приземного слоя воздуха в период открытой воды представлен на рис. 2. При высокой вариабельности температур воздуха летнего периода наблюдается достоверный тренд повышения температуры в период открытой воды ( $SKT = +4.71$ ,  $p < 0.001$ ).

На основе анализа данных показано, что наряду со снижением атмосферных выпадений кислот намечилось повышение температуры, что в совокупности привело не только к возрастанию органического вещества в водах озер, но и общих форм биогенных элементов. В то же время активное потребление в продукционных процессах биодоступных форм  $PO_4^{3-}$  и  $NO_3^-$  свидетельствует об их активном использовании в продукционных процессах, как наземными растениями на водосборе, так и в озерах. Наши выводы подтверждаются достоверной зависимостью содержания в воде DOC и общих форм азота и фосфора от температурных условий в регионе:

$$DOC = 1.6 \times T - 11.6 \quad (3)$$

$$(r = 0.71, n = 75, p < 0.001),$$

$$P_{tot} = 3.3 \times T - 28 \quad (r = 0.79, n = 75, p < 0.001), \quad (4)$$

$$N_{tot} = 49 \times T - 322 \quad (r = 0.71, n = 75, p < 0.001). \quad (5)$$

Тенденции повышения ANC после подкисления сопряжены с нарастанием концентраций DOC в водах озер, которые наблюдались на всей восточной территории США и Северной Европы. Исследователи в работах [11, 12] этот феномен объяснили в первую очередь тенденцией восстановления концентраций гумусовых кислот природного происхождения в водах озер и рек в ответ на уменьшение выпадения кислот на водосборы. Этот феномен получил название “brownification”.

Известно, что поступление сильных кислот приводит к окислению органических веществ на водосборе и в водоеме, закисленные озера характеризуются низкой цветностью и высокой прозрачностью вод. Однако в более поздних исследованиях приводятся доказательства влияния также и климатических факторов на повышения органического вещества в озерах и реках [13, 14]).

Выявленное потепление климата наряду со снижением антропогенной нагрузки привело к нарастанию содержаний в водах арктического бассейна биогенных элементов и органического вещества, что может свидетельствовать о повышении их трофического статуса. В работе [15] отмечены повсеместное увеличение фосфора и повышение трофического статуса озер в Северной Америке, которые не испытывают никакого прямого влияния человеческой деятельности. Таким образом, в холодных климатических условиях северных территорий обозначилась тенденция эволюции озер к более высокому трофическому статусу при уменьшении кислотных выпадений и в условиях потепления климата.

В работе [16] приведены доказательства, что экосистемы исторически загрязненных заливов озер не способны вернуться к природным условиям: пройдя через критическое состояние под влиянием загрязнения формируется новое биогеохимическое состояние, которое характеризуется более высокой продуктивностью и соответственно - изменениями структуры фауны и флоры. Поэтому термин “восстановление” не отражает те процессы, которые развиваются в водах суши после интенсивного загрязнения.

Для Кольского Севера доказано увеличение содержания в водах озер DOC. Наряду с повышением температуры синхронно возрастали содержания биогенных элементов ( $N_{tot}$  и  $P_{tot}$ ) из года в год. Два фактора могут контролировать указанные процессы: 1) снижение поступления сильных кислот; 2) влияние потепления климата, который стимулирует продукционные процессы в озерах на фоне снижения загрязнения. Анализ наших данных, как и научной литературы, показывает эволюцию озер, которая проявляется с разной степенью интенсивности в изменениях: катионно-анионного состава, потоков гумусовых веществ с водосбора, круговорота органического вещества и биогенных элементов внутри водоема. Дискуссионным вопросом является – возможно ли восстановление озер к природным показателям? Нам представляется, что биогеохимические циклы и в дальнейшем могут трансформироваться, но возврата к природным показателям не будет в условиях продолжающегося потепления климата и при изменяющихся антропогенных нагрузках, как в сторону их увеличения, так и снижения.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Л.П. Кудрявцевой, выполнившей химический анализ исследованных озер с 1990 по 2018 г. в рамках международной программы ICP-Water.

## ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследования выполнены за счет средств Российского научного фонда, проект № 22-17-00061.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Galloway J.N. Acid deposition: perspectives in time and space // *Water, Air, Soil & Pollution*. 1995. V. 85. P. 15–24.
2. Henriksen A., Kämäri I., Posh, M., Wilander A. Critical loads of acidity: Nordic surface waters // *AMBIO*. 1992. V. 21. P. 356–363.
3. ICP-waters 2010 Waters Programme Manual. Report 105/2010, International cooperative programme on assessment and monitoring effects of air pollution on rivers and lakes. <https://niva.brage.unit.no/niva-xm-lui/handle/11250/215220?locale-ttribute=en>
4. Kvaeven B., Ulstein M.J., Skjelkvåle B.L. ICP Waters – An international program for surface water monitoring // *Water, Air, Soil Pollution*. 2001. V. 130. P. 775–780.
5. Moiseenko T.I., Dinu M.I., Bazova M.M., Heleen A. de Wit. Long-term changes in the water chemistry of sub-arctic lakes as a response to reduction of air pollution: case study in the Kola North, Russia // *Water, Air, & Soil Pollution*. 2015. V. 226 № 98. P. 1–12.
6. Reports on the state and protection of the environment of the Murmansk region for 1990–2018. 2019.
7. Moiseenko T.I., Gashkina N.A., Dinu M.I., Kremleva T.A., Khoroshavin V.Yu. Water Chemistry of Arctic Lakes under Airborne Contamination of Watersheds // *Water*. 2020. V. 12. P. 1659.
8. ICP-water report: Acidification of surface water in Europe and North America: Trends, biological recovery and heavy metals. NIVA-report water. 2007. 115 p.
9. Архив погоды: Мурманская область. Справочно-информационный портал “Погода и климат”. 2019. <http://www.pogodaiklimat.ru/archive.php?id=ru&region=51>.
10. Watmough S.A., Eimers C., Baker S. Impediments to recovery from acid deposition Atmospheric. *Environment*. 2016. V. 146. P. 15–27.
11. Monteith D.T., Stoddard J.L., Evans C.D., et al. Dissolved organic carbon trends resulting from changes in atmospheric deposition chemistry // *Nature*. 2007. V. 450. P. 537–539.
12. Driscoll C.T., Driscoll K.M., Fakhraei H., Civerolo K. Long-term temporal trends and spatial patterns in the acid-base chemistry of lakes in the Adirondack region of New York in response to decreases in acidic deposition // *Atmospheric Environment*. 2016. V. 146. P. 5–14.
13. De Wit H.A., Valinia S., Weyhenmeyer G.A., Futter M.N., Kortelainen P., Austnes K., Hessen D.O., Råike A., Laudon H., Vuorenmaa J. Current browning of surface waters will be further promoted by wetter climate // *Environmental Science and Technology Letters*. 2016. V. 3. P. 430–435.
14. Gavin A.L., Nelson S.J., Klemmer A.J., Fernandez I.J., Strock K.E., McDowell W.H. Acidification and climate linkages to increased dissolved organic carbon in high elevation lakes // *Water Resources Research*. 2018. V. 54. P. 5187–5877.
15. Stoddard J.L., Van Sickle J., Herlihy A.T., Brahney J., Paulsen S., Peck D.V., et al. Continental-scale increase in lake and stream phosphorus: Are oligotrophic systems disappearing in the United States? // *Environmental Science and Technology*. 2016. V. 50. P. 3409–3415.
16. Moiseenko T., Sharov A. Large Russian lakes Ladoga, Onega, and Imandra under strong pollution and in the period of revitalization: a review // *Geosciences*. 2019. V. 9 (12). P. 492.

## EVOLUTION OF ARCTIC LAKES AFTER A DECREASE IN ACID DEPOSITION AND UNDER CONDITIONS OF CLIMATE WARMING

Corresponding member of the RAS T. I. Moiseenko<sup>a,#</sup> and M. M. Bazova<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

#E-mail: moiseenko.ti@gmail.com

On the basis of long-term studies of the Kola North small lakes, which has been exposed to the negative effects of atmospheric precipitation technogenic acids for many years due to the operation of metallurgical industries, an assessment of biogeochemical changes in lakes after a decrease in anthropogenic load and under conditions of concomitant climate warming is given. Reliable trends in changes in a number of hydrochemical parameters of 75 lakes over the past 30 years have been proven: a decrease in the content of technogenic sulfates and an increase in the acid-neutralizing capacity of water (ANC), an increase in the concentration of organic matter (DOC) and nutrients (P<sub>tot</sub>, N<sub>tot</sub>) in lake waters. Evidence of the evolution of the biogeochemical status of lakes is given, and the term “recovery” does not characterize the processes that are developing in the industrially developed region of the Arctic in the modern period of decreasing atmospheric pollution and concomitant climate warming.

**Keywords:** Kola smelters, water acidification, climate warming, nutrients, lake evolution