

УДК 556.5:555.5.06

ДВУХКОНТУРНАЯ МОДЕЛЬ ФОРМИРОВАНИЯ И ПРОГНОЗА ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ УСЛОВИЙ В ОЗЕРАХ

**В. С. Валиев, Д. В. Иванов*, А. Б. Александрова, И. И. Зиганшин,
Р. Р. Хасанов**

*Институт проблем экологии и недропользования Академии наук Республики Татарстан
(ул. Даурская, 28, Казань, Россия, 420087), *water-rf@mail.ru*

Пресноводные озера, выступая аккумуляторами вещества, поступающего с водосборных территорий, подвержены риску внутренней биогенной и токсической нагрузки, инициируемой сменой окислительно-восстановительных условий на границе «вода – донные отложения». На основе синхронизированных данных по химическому и гранулометрическому составу почв водосборов, донных отложений, а также гидрохимических характеристик водных масс 38 озер Республики Татарстан предложена и верифицирована двухконтурная модель регуляции окислительно-восстановительного режима водоемов. Модель включает динамический редокс-контур, регулируемый постседиментационными процессами трансформации лабильного органического вещества, и стабилизирующий сорбционный контур, связанный с накоплением в донных отложениях устойчивого органического вещества (гумуса) и тонкодисперсных минеральных частиц терригенного генезиса. С использованием гидрохимических индикаторов (соотношение $\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^-$, ХПК/БПК₅, концентрации O_2 , Fe, Mn, PO_4^{3-}) формализованы четыре фазы (зоны) окислительно-восстановительного состояния системы – от аэробной до сульфат-редукционной. Методом Random Forest установлено, что положение водоема/его участка в описываемом фазовом пространстве с высокой точностью ($R^2 = 0.91$, ассигасу = 0.89) предсказывается всего четырьмя стабильными параметрами: содержанием органического вещества в донных отложениях (вектор активации редокс-процессов), содержанием тонкодисперсных частиц в почвах водосбора (вектор стабилизации), а также содержанием азота в почвах и пелитовой фракции в осадках. Результаты обосновывают переход от реактивного мониторинга качества воды к проактивному управлению факторами водосбора и открывают возможности для количественного прогнозирования устойчивости озерных экосистем к эвтрофированию и вторичному загрязнению.

Ключевые слова: озера; водосбор; окислительно-восстановительный режим; внутренняя биогенная нагрузка; модели; прогнозная оценка

Для цитирования: Валиев В. С., Иванов Д. В., Александрова А. Б., Зиганшин И. И., Хасанов Р. Р. Двухконтурная модель формирования и прогноза окислительно-восстановительных условий в озерах // Труды Карельского научного центра РАН. 2026. № 4. С. 64–78. doi: 10.17076/lim2323

V. S. Valiev, D. V. Ivanov*, A. B. Alexandrova, I. I. Ziganshin, R. R. Khasanov. A TWO-LOOP MODEL FOR THE FORMATION AND PREDICTION OF REDOX CONDITIONS IN LAKES

*Research Institute for Problems of Ecology and Mineral Wealth Use, Tatarstan Academy of Sciences (28 Dauruskaya St., 420087 Kazan, Republic of Tatarstan, Russia), *water-rf@mail.ru*

Freshwater lakes, as accumulators of substances from their catchment areas, are vulnerable to internal nutrient and toxic loads caused by shifts in redox conditions at the water-sediment interface. Based on synchronized data on the chemical and particle size distribution of catchment soils, sediments, and the hydrochemical characteristics of water masses in 38 lakes in the Republic of Tatarstan, a two-loop model for regulating the redox regime of water bodies has been proposed and verified. The model includes a dynamic redox circuit regulated by post-sedimentation processes of transformation of labile organic matter, and a stabilizing sorption circuit associated with the accumulation of stable organic matter (humus) and clay particles of terrigenous genesis in bottom sediments. Using hydrochemical indicators ($\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^-$ ratio, COD/BOD₅, O₂, Fe, Mn, PO₄³⁻ concentrations), four phases (zones) of the oxidation-reduction state of the system were formalized – from aerobic to sulfate-reducing. The Random Forest method established that the position of a reservoir/its section in the described phase space is predicted with high accuracy ($R^2 = 0.91$, accuracy = 0.89) by only four stable parameters: the content of organic matter in bottom sediments (the activation vector of redox processes), the content of fine particles in soils of the catchment area (the stabilization vector), as well as the content of nitrogen in soils and clay particles in sediments. The results substantiate a transition from reactive water quality monitoring to proactive management of catchment factors, and open up opportunities for quantitative prediction of the resilience of lake ecosystems to eutrophication and secondary pollution.

Keywords: lakes; catchment; oxidation-reduction regime; internal nutrient load; models; predictive assessment

For citation: Valiev V. S., Ivanov D. V., Alexandrova A. B., Ziganshin I. I., Khasanov R. R. A Two-loop model for the formation and prediction of redox conditions in lakes. *Trudy Karelskogo nauchnogo tsentra RAN = Transactions of the Karelian Research Centre RAS*. 2026. No. 4. P. 64–78. doi: 10.17076/lim2323

Введение

Пресноводные озера представляют собой достаточно уязвимые компоненты глобальной гидросферы. Одновременно они выполняют важнейшие экосистемные, хозяйственные и рекреационные функции. В условиях многофакторной антропогенной нагрузки одной из наиболее острых и труднорешаемых проблем остается эвтрофикация, сопровождающаяся глубокой трансформацией химического состава воды и структурно-функциональной организации озерных экосистем.

Исследования процессов антропогенного эвтрофирования и химического загрязнения водных экосистем чаще всего фокусируются на оценке показателей внешней биогенной нагрузки, описывающей поступление вещества с водосборных территорий, и отклика экосистемы на эту нагрузку. Вместе с тем к настоящему времени собрано достаточно доказательств, что основной депонирующий компонент

водной экосистемы – донные отложения – выступает не пассивным аккумулятором, а динамичным буферным резервуаром и потенциальным внутренним источником вторичного загрязнения водных масс. Накопление в донных отложениях соединений биогенных элементов (азота и фосфора) и тяжелых металлов чаще всего является следствием долговременного воздействия диффузных и(или) сосредоточенных источников загрязнения и одновременно фактором, способным длительное время поддерживать дестабилизацию водной экосистемы после снижения и даже полной элиминации внешней нагрузки, инициируя процесс так называемого внутреннего (вторичного) эвтрофирования. Ключевым механизмом, запускающим этот процесс, выступает изменение окислительно-восстановительных (редокс) условий на границе раздела фаз «вода – донные отложения».

В аэробных условиях присутствующие в поверхностном слое отложений оксиды и гидро-

оксида железа и марганца выступают мощным геохимическим барьером, прочно сорбируя минеральные формы фосфора и металлы из придонного горизонта вод. При дефиците растворенного кислорода, вызванном разложением периодически обновляемого пула органических веществ, в верхних слоях осадка последовательно активируются микробно-опосредованные процессы восстановления нитратов, марганца (IV), железа (III) и сульфатов. Это приводит к растворению оксидной матрицы донных отложений и лавинообразному выбросу сорбированных форм фосфора и металлов в придонную воду. Таким образом, из долговременного стока загрязняющих веществ седименты способны трансформироваться в активный их источник, формируя трофический статус водоема и токсикологическую напряженность [Redshaw et al., 1990; Мартынова, 2010].

Важнейшим, но часто недооцениваемым фактором, определяющим не только скорость накопления веществ в донных отложениях озер, но и потенциал их ремобилизации, является массоперенос вещества с водосборных территорий. Первичным геохимическим фильтром и барьером на пути миграции химических элементов и соединений в системе «водоем – водосбор» выступает почвенный покров. Гранулометрический состав, уровни содержания и качество органического вещества почв определяют количественное и качественное состояние поступающих в водоем взвешенных частиц и миграционно связанных с ними соединений биогенных элементов и металлов. Следовательно, для понимания функционирования озерной экосистемы и прогнозирования ее отклика на воздействия необходим комплексный анализ триады взаимосвязанных компонентов: почвы водосбора – водные массы – донные отложения.

Следует заметить, что в научной литературе сохраняется определенный дефицит исследований, которые количественно интегрируют данные по этим трем компонентам с целью выявления управляющих факторов и построения диагностических схем, структурирующих причинно-следственные связи между процессами поступления, аккумуляции и ремобилизации элементов и соединений в сопряженных геохимических системах. Особенно актуальной представляется разработка методов, позволяющих не только констатировать текущее состояние, но и прогнозировать устойчивость водных экосистем и(или) риск их перехода в неблагоприятное состояние (например, от аэробного к устойчиво-анаэробному) на основе стабильных и консервативных характеристик, присущих почвам и донным отложениям.

Целью исследования являлась разработка концептуальной и количественной модели, связывающей характеристики почв водосбора, геохимический состав и свойства донных отложений и гидрохимический режим озер для оценки состояния и прогнозирования риска внутренней биогенной и токсикологической нагрузки на водные экосистемы.

Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:

- провести комплексный анализ взаимосвязей между гранулометрическим и химическим составом почв водосбора, донных отложений и химическим составом придонной воды;
- на основе гидрохимических и редокс-индикаторов выделить и формализовать типичные состояния (зоны) озерной экосистемы, отражающие различную степень активации восстановительных процессов на границе «вода – донные отложения»;
- оценить роль почв как фактора, регулирующего поступление вещества и предопределяющего соотношение стабилизирующих (сорбционных) и дестабилизирующих (редокс) внутриводоемных процессов;
- разработать подход к прогнозной оценке состояния качества вод на основе показателей состава и свойств почв и донных отложений озер с применением методов многомерной статистики и машинного обучения.

Материалы и методы

В основу построения модели легли данные комплексных исследований физико-химического состава воды, донных отложений и почв водосборных территорий 38 озер Республики Татарстан, имеющих статус особо охраняемых природных территорий, расположенных в различных физико-географических регионах республики: Предкамье (южная тайга и лесостепь), Предволжье и Закамье (северная лесостепь) (рис. 1). Отбор проб исследуемых сред выполнен в июне–июле 2019 г. и был полностью синхронизирован, что позволило получить достоверный геохимический срез системы «водоем – водосбор».

По генезису котловин преобладающая часть озер (29) имеют суффозионно-карстовое и карстовое происхождение, по четыре – искусственное (копани) и старичное, одно озеро является «окном» в болоте. Озера отличаются высокая вариабельность морфометрических показателей, отражающая их разнообразное происхождение. Доминируют озера с площадью водного зеркала от 1 до 10 га с малыми (5–10 м) и очень малыми (<5 м) глубинами и малым объемом (до 0,5 км³).

В пробах гумусовых горизонтов почв и поверхностных (0–10 см) слоях донных отложений определяли гранулометрический состав пипет-методом (ГОСТ 12536-2014), содержание органического вещества (в донных отложениях – по потерям при прокаливании, в почвах – по Тюрину (ГОСТ 26213-91)), реакцию среды (ГОСТ 26423-85), азот (ГОСТ 26107-84) и фосфор (ГОСТ 26261-84) валовые. Металлы (Cd, Pb, Co, Cu, Ni, Zn, Cr, Mn, Fe) из почв и донных отложений извлекали 5н HNO₃ (РД 52.18.191-89). Гидрохимические показатели озерных вод анализировали общепринятыми методами по аттестованным методикам. Концентрацию металлов в растворе определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе AAnalyst 400 (Perkin Elmer).

Показатели, сформировавшие аналитический кортеж данных, представлены на рис. 2. Основные закономерности взаимосвязей и особенности их распределения получены в результате оценки 99 полных кортежей данных. Верификация построенной модели осуществлялась на примере пяти водных объектов (15 кортежей), не вошедших в основной аналитический набор.

Результаты и обсуждение

В качестве одного из ведущих факторов, определяющих характер накопления и свойства донных отложений, рассматривался почвенный покров водосборных территорий озер.

Почвенный покров Республики Татарстан отличается выраженная широтная зональность. В северной ее части – Предкамье (рис. 1) – преобладают дерново-подзолистые почвы на делювиальных суглинках и древнеаллювиальных отложениях. Характерной их особенностью является светло-серый или серый гумусовый горизонт мощностью до 25 см; содержание органического вещества редко превышает 4 %. В гранулометрическом спектре преобладают легкосуглинистые разновидности. Реакция среды кислая или слабокислая.

В Предкамье и в северной части Предволжья и Закамья значительные площади занимают серые лесные почвы. Материнскими породами для них служат делювиальные и лессовидные суглинки, реже древнеаллювиальные отложения. Мощность гумусового горизонта варьирует от 20 до 30 см у светло-серых и серых и до 30–40 см у темно-серых лесных почв.

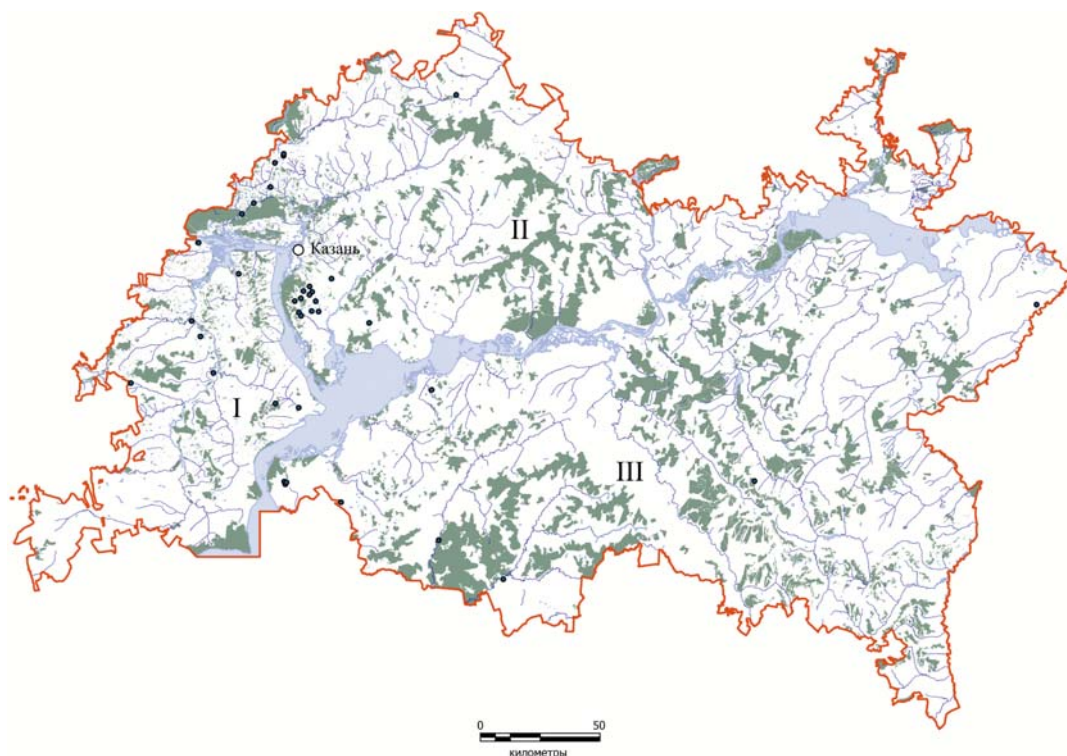


Рис. 1. Расположение исследуемых озер на карте Республики Татарстан.

Физико-географические регионы: I – Предволжье, II – Предкамье, III – Закамье

Fig. 1. Location of the studied lakes on the map of the Republic of Tatarstan.

Physical-geographical regions: I – Pre-Volga region, II – Pre-Kama region, III – Trans-Kama region

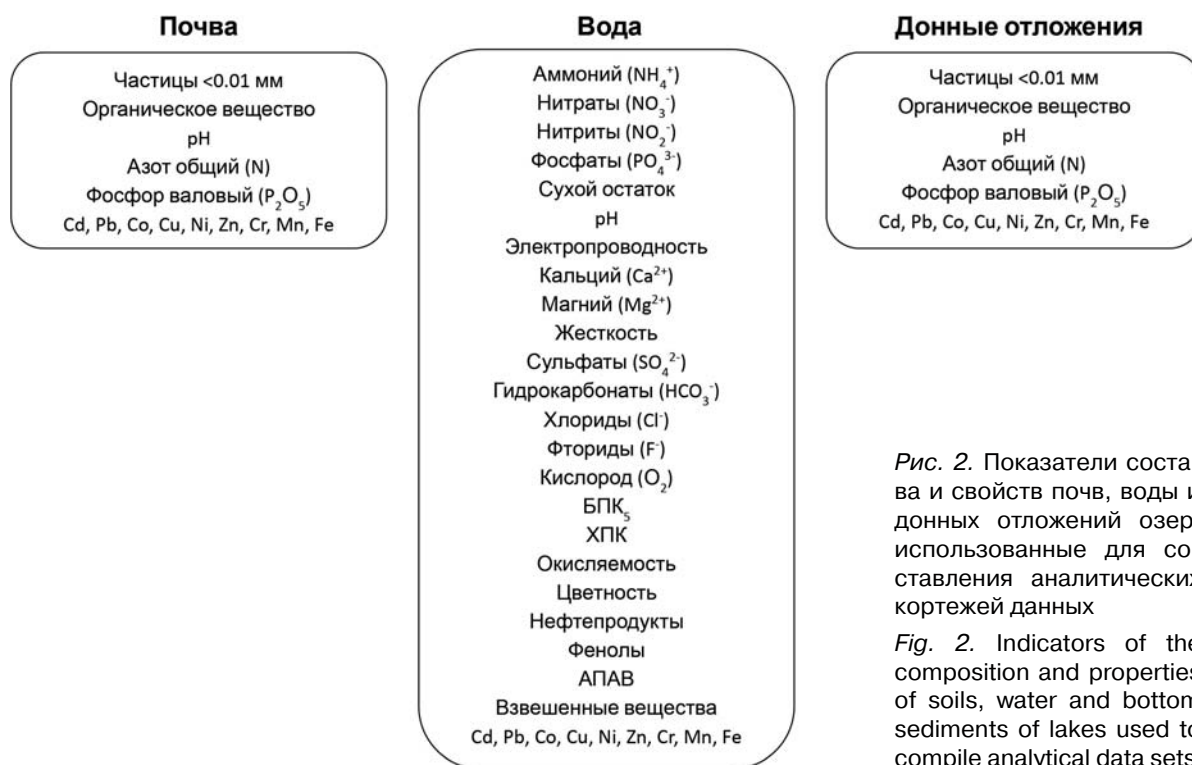


Рис. 2. Показатели состава и свойств почв, воды и донных отложений озер, использованные для составления аналитических кортежей данных

Fig. 2. Indicators of the composition and properties of soils, water and bottom sediments of lakes used to compile analytical data sets

Характеризуются средне- и тяжелосуглинстым гранулометрическим составом. Содержание гумуса варьирует от 4 до 6 %, реакция среды слабокислая.

Черноземы (оподзоленные, выщелоченные и типичные) – доминирующий тип почв в структуре почвенного покрова – распространены в Предволжье и Закамье. Формируются на элювиальных и делювиальных отложениях тяжелосуглинистого и глинистого гранулометрического состава. Мощность гумусового горизонта превышает 40 см. Содержание гумуса – 6 % и выше; реакция среды близкая к нейтральной, слабокислая (у оподзоленных и выщелоченных черноземов).

По химическому составу среди исследованных водных объектов преобладают озера с минерализацией от 38 до 624 мг/дм³ и гидрокарбонатно-кальциевым типом вод, на втором месте по распространенности – гидрокарбонатно-сульфатно-кальциевые воды. Содержание в воде (мг/дм³) гидрокарбонат-ионов варьирует от 9 до 389, сульфатов – от 1 до 298, кальция – от 5 до 97, магния от 0,2 до 69. Диапазон изменения реакции среды также достаточно широк: от 6,2 до 9,5 ед. pH. Ниже приведены диапазоны варьирования ключевых, в контексте решаемых задач, измеренных и расчетных гидрохимических показателей (мг/дм³): растворенный кислород 0,01–12,4;

БПК₅ 1,0–15,4, ХПК 6–104 (ХПК/БПК₅ 3–3); окисляемость 0,7–33,1; аммоний 0,07–8,75; нитриты 0–0,21, нитраты 0,01–54 (NH₄⁺/NO₃⁻ 0,002–41); фосфаты 0–3,5; железо 0,06–4,72; марганец 0,002–0,177.

Поверхностные слои донных отложений исследуемых озер представлены различными минеральными типами: песками (1 %), илистыми песками (20 %), песчанистыми (41 %) и глинистыми илами (38 %). Содержание органического вещества в них варьирует от 0,1 до 22,5 % (при среднем значении 4,2 %), плотность сложения – от 0,1 до 1,6 г/см³ (средн. 0,5 г/см³). Для Предкамья и Предволжья характерно относительное накопление частиц пелитовой (глинистой) размерности в донных отложениях в сравнении с их содержанием в почвах водосборных бассейнов. Эта разница достигает 12–16 % и обусловлена поверхностным стоком в водоемы частиц с наименьшей гидравлической крупностью. В Закамье эти различия нивелированы в силу того, что в выборке представлены в основном озера, где аллохтонный привнос слабовыражен.

Результаты статистической обработки данных, характеризующих средние показатели гранулометрического состава, содержания органического вещества, азота и фосфора, реакцию среды донных отложений озер и почв их водосборных бассейнов, представлены в табл. 1.

Таблица 1. Средние показатели состава и свойства почв водосборных территорий (числитель) и донных отложений озер (знаменатель), $M \pm m$

Table 1. Average indicators of the composition and properties of soils of catchment areas (numerator) and bottom sediments of lakes (denominator), $M \pm m$

Регион Region	<0,01 мм, %	Орг. в-во, % Org. matter, %	Азот, % Nitrogen, %	Фосфор, % Phosphorus, %	pH
Предволжье Pre-Volga region	$42,1 \pm 3,8$ 58,6 ± 6,1	$5,8 \pm 0,4$ 7,2 ± 0,7	$0,28 \pm 0,05$ 0,38 ± 0,06	$0,14 \pm 0,01$ 0,28 ± 0,03	$6,9 \pm 0,3$ 6,4 ± 0,2
Предкамье Pre-Kama region	$27,5 \pm 1,6$ 39,9 ± 4,2	$3,6 \pm 0,2$ 4,0 ± 0,5	$0,14 \pm 0,01$ 0,28 ± 0,04	$0,11 \pm 0,01$ 0,15 ± 0,02	$6,3 \pm 0,1$ 6,3 ± 0,1
Закамье Trans-Kama region	$32,7 \pm 4,5$ 30,0 ± 4,9	$4,9 \pm 0,8$ 6,1 ± 1,3	$0,20 \pm 0,03$ 0,29 ± 0,07	$0,17 \pm 0,03$ 0,30 ± 0,07	$6,8 \pm 0,3$ 6,5 ± 0,3

В озерах кроме аллохтонного привноса значимую роль начинает играть автохтонная составляющая, поэтому в донных отложениях в среднем аккумулируется на 10–20 % больше углерода, чем в почвах питающих их бассейнов. В поверхностных горизонтах отложений активно идут процессы диагенеза органического вещества, поэтому со временем его концентрации могут достигать значений, соответствующих уровню содержания в гумусовых горизонтах почв.

Для азота и фосфора также характерно относительное накопление в донных отложениях. При этом оно более контрастно, чем у органического вещества, что указывает на потоки минеральных форм соединений биогенных элементов, формируемые диффузным поверхностным и внутрипочвенным стоком, а для карстовых озер – подземными водами.

Кислотно-щелочные условия, которые формируются в почвах и донных отложениях озер, расположенных в различных физико-географических регионах, также имеют заметные отличия (табл. 1). В величину реакции среды донных отложений зональные условия вносят существенно меньший вклад, чем у почв. По этой причине показатели кислотности донных отложений не показывают большого разброса значений.

Окислительно-восстановительный потенциал донных отложений – один из ключевых факторов, регулирующих внутриводоемные геохимические процессы, которые в конечном итоге определяют качество воды, ее эвтрофирующий и токсический потенциал. Известно, что растворимость марганца, железа, фосфатов, процессы нитрификации и денитрификации управляются окислительно-восстановительными условиями на границе раздела фаз «вода – донные отложения», которые, в свою очередь, определяются доступностью кислорода и легкоокисляемого органического вещества.

При этом в придонном горизонте вод азотный цикл выступает в роли редокс-индикатора, отражающего состояние всей каскадной системы анаэробных процессов, включая критически важную ремобилизацию железа, фосфора и ряда металлов из донных отложений. В частности, соотношение аммония и нитратов ($\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^-$) отражает установившееся равновесие окислительно-восстановительного состояния, являясь прямым следствием микробной сукцессии: оно фиксирует анаэробность условий, а также активность и фазы их формирования [Бикбулатов, 2009]:

Фаза 0. Аэробные условия (норма)

Растворенный кислород: в достатке.

Азотный цикл: доминирует нитрификация $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$ (бактерии *Nitrosomonas*, *Nitrobacter*).

Железо и марганец: присутствуют в виде нерастворимых оксидов/гидроксидов (Fe^{3+} , Mn^{4+}) на поверхности тонкодисперсных частиц донных отложений. Фосфаты (PO_4^{3-}) прочно сорбированы на этих оксидах.

Соотношение $\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^-$: низкое ($\ll 1$).

Фаза 1. Нарастание гипоксии (концентрация $\text{O}_2 < 2 \text{ мг/л}$)

Растворенный кислород: концентрация становится лимитирующим фактором.

Азотный цикл: нитрификация тормозится первой, так как нитрификаторы – строгие аэробы. Скорость поступления NH_4^+ из разлагающейся органики начинает превышать скорость его окисления. Денитрификация (восстановление NO_3^-) может идти в микрониахах.

Железо и марганец: начало микробной редукции лабильных оксидов Mn (IV) и Fe (III). Марганец восстанавливается раньше железа (при более высоком редокс-потенциале).

Фосфаты: десорбция с восстанавливающимися оксидами Mn.

Соотношение $\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^-$: растёт (≥ 1).

Фаза 2. Устойчивая анаэробность ($O_2 \rightarrow 0$)

Растворенный кислород: отсутствует.

Азотный цикл: нитрификация полностью остановлена; накопленные нитраты в ходе денитрификации превращаются в газообразный азот. Аммоний становится конечным продуктом разложения органики в анаэробных условиях (аммонификаторы, сульфатредукторы). NH_4^+ накапливается, NO_3^- исчезает.

Железо и марганец: в результате активно идущих процессов Fe- и Mn-редукции в воду поступают ионы Fe^{2+} и Mn^{2+} .

Фосфаты: массовое растворение оксидов железа приводит к лавинообразному выбросу сорбированных фосфатов в воду. Рост внутренней биогенной нагрузки.

Соотношение NH_4^+/NO_3^- : очень высокое (> 10).

Фаза 3. Глубокая сульфатредукция (при наличии SO_4^{2-})

После истощения запасов оксидов Fe и Mn начинается восстановление сульфатов до сероводорода с участием сульфатредуцирующих бактерий. H_2S связывает Fe^{2+} , образуя нерастворимый гидротроилит ($FeS \cdot nH_2O$). Условия среды – сверхвосстановительные.

Процессы разложения легкоокисляемого органического вещества в донных отложениях в анаэробных условиях приводят к накоплению NH_4^+ и одновременно служат донором электронов для бактерий – редукторов железа и марганца [Заdereев и др., 2014]. Процессы идут в строгой последовательности по мере падения Eh (от окисления к восстановлению): аэробная зона (нитрификация) → анаэробная зона (денитрификация) → восстановление Mn (IV) → восстановление Fe (III) → сульфатредукция → метаногенез [Cangemi et al., 2010; Рубан и др., 2021].

В связи с тем, что показатели БПК₅ и ХПК отражают наличие в воде разного по биодоступности растворенного органического вещества (лабильное и рефрактерное), их соотношение (ХПК/БПК₅) предоставляет прямую информацию о его качестве и подвижности (доступности), выделяя долю труднорастворимой органики, что напрямую связано с процессами на границе «вода – донные отложения». Высокое значение этого соотношения (6–10 и выше) указывает на доминирование рефрактерного (устойчивого) органического вещества, что особенно характерно для гумифицированного вещества почвенного стока. Такое органическое вещество меньше влияет на быстрый расход O_2 , но может активно связывать металлы (особенно Cu, Pb, Co, Cr) за счет хелатных свойств гуминовых

веществ [Лапин, Красюков, 1986; Линник и др., 2005].

Таким образом, можно выделить два основных контура регулирования особенностей протекания окислительно-восстановительных реакций в донных отложениях:

- 1) динамический редоксный контур;
- 2) стабилизирующий сорбционный контур.

Редоксный контур обусловлен поступлением в донные отложения и последующим разложением лабильного, легкоокисляемого органического вещества за счет активного микробного дыхания: быстрое истощение $O_2 \rightarrow$ аноксия → совместное восстановление и растворение Fe-Mn-оксидов и связанных с ними P, Zn, Cu → вынос элементов в воду.

Сорбционный контур обусловлен накоплением в донных отложениях рефрактерного, гумифицированного органического вещества, как правило, терригенного происхождения, и сопровождается сорбцией и хелатированием катионов металлов (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+}) гуминовыми веществами с образованием прочных, малорастворимых комплексов, а также накоплением Mn^{4+} в устойчивых оксидах.

На описанные выше фазы окислительно-восстановительных реакций и контуры их регулирования накладывается аллохтонное поступление в озера почвенного гумуса и тонкодисперсных частиц в результате поверхностного стока. Последние выступают в роли пассивной матрицы-носителя, аккумулирующей и консервирующей продукты реакций обоих контуров. Таким образом, часто констатируемая связь матрицы (размерности частиц отложений) с содержанием органического вещества, биогенных элементов, металлов в донных отложениях является в первую очередь следствием сорбции. Если принять, что редоксный контур – это основной драйвер, переводящий систему из одной фазы окислительно-восстановительных условий в другую, то сорбционный контур обеспечивает буферность и модификацию процессов, определяющих интенсивность и длительность фаз, при этом тонкодисперсные частицы ($< 0,01$ мм) формируют фоновую матрицу для реализации описываемых процессов.

Таким образом, дисперсное и гумусное состояние почв водосборных территорий является основным фактором, управляющим направлением и интенсивностью окислительно-восстановительных процессов, происходящих на границе фаз «вода – донные отложения» и обуславливающих в конечном итоге формирование фоновых гидрохимических характеристик озер при отсутствии прямого антропогенного воздействия.

Проведенный статистический анализ позволил верифицировать описанные выше закономерности на фактическом материале.

Так, при высоких значениях молярного отношения Fe/P в донных отложениях и $\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^-$ в воде исследуемых озер отмечена положительная корреляционная взаимосвязь между концентрациями железа и фосфатов в воде ($r = 0,47$; $p < 0,01$). Это указывает на то, что основным источником PO_4^{3-} в водных массах является не равновесная десорбция, а растворение железо-фосфатных агрегатов.

При высоком отношении Fe/P в осадках сохранился запас фосфора, который надежно связан гидроксидами железа, однако при наступлении аноксии (на что указывает расширенное отношение $\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^-$) происходит их совместное восстановление и растворение. Железо (Fe^{2+}) и фосфор (PO_4^{3-}) высвобождаются в воду одновременно и в пропорциях, определяемых вещественным составом минеральной фазы отложений.

В отложениях с низким значением Fe/P запас фосфора в железо-оксидной фазе незначителен. Тем не менее фосфор может поступать в воду и из других источников (разложение органического вещества, десорбция с CaCO_3 , диффузия из глубоких слоев отложений) [Мартынова, 2010], не связанных напрямую с железом, поэтому корреляция с ним отсутствует.

Высокие значения ХПК/БПК₅ – маркер рефрактерного, гумифицированного органического вещества, которое накапливается в донных отложениях. Значения ХПК/БПК₅ прямо коррелируют с органическим веществом донных отложений озер ($r = 0,36$; $p < 0,001$) и обратно ($p < 0,05$) – с концентрацией Cd ($r = -0,27$), Cu ($r = -0,22$) и Cr ($r = -0,37$) в воде. Обратная корреляционная взаимосвязь с металлами в воде является свидетельством сорбционно-иммобилизирующей роли гумифицированного органического вещества отложений. Гуминовые кислоты обладают высокой хелатирующей способностью, особенно по отношению к катионам Cu^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} . Они прочно удерживают их в донных отложениях, предотвращая ремобилизацию в воду.

Значения перманганатной окисляемости прямо и статистически значимо ($p < 0,01$) коррелировали с концентрацией фосфатов в воде ($r = 0,51$), с редокс-металлами Fe и Mn ($r = 0,29$ и $0,49$ соответственно), с редокс-индикатором $\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^-$ ($r = 0,39$) и с органическим веществом донных отложений ($r = 0,42$). Таким образом, перманганатная окисляемость ведет себя не как классический индикатор

легкоокисляемой органики, а как интегральный показатель «редокс-лабильного пула». По всей видимости, она отражает окисление не только органического вещества, но и закисных форм железа и марганца (Fe^{2+} , Mn^{2+}), которые в избытке появляются в воде при аноксии.

Следует особо отметить, что содержание исследованных металлов в почвах прямо коррелирует с содержанием в них частиц $< 0,01$ мм ($r = 0,31-0,85$; $p < 0,01$), при этом тонкодисперсная фракция связана с содержанием гумуса ($r = 0,78$). Отмечены следующие важные, статистически подтвержденные корреляции содержания в почвах гумуса с величиной pH донных отложений ($r = 0,35$; $p < 0,01$), БПК₅ ($r = -0,31$; $p < 0,01$), концентрациями нитратов ($r = 0,43$; $p < 0,001$), Fe ($r = -0,33$; $p < 0,05$) и Cu ($r = -0,21$; $p < 0,01$) в воде. С содержанием Cd, Pb, Ni, Co и Zn в воде также отмечены отрицательные взаимосвязи, однако статистически не подтвержденные ($p > 0,05$).

Общий азот почв прямо коррелирует с органическим веществом ($r = 0,31$) и азотом ($r = 0,27$) донных отложений, концентрацией нитрат-ионов в воде ($r = 0,31$; $p < 0,01$), а содержание частиц $< 0,01$ мм – с аналогичным показателем донных отложений ($r = 0,34$; $p < 0,001$).

Содержание частиц $< 0,01$ мм в поверхностном слое донных отложений озер определяет только вариации анализируемых показателей самих осадков (органическое вещество, азот, фосфор, металлы), а с сопряженными гидрохимическими показателями (ХПК, БПК₅, минеральные формы азота, фосфаты, растворенные формы металлов) статистически значимых корреляций отмечено не было ($p > 0,05$). Следовательно, можно предположить, что гидрохимический режим водных масс озер определяется не столько уровнями накопления тех или иных химических веществ в донных отложениях, сколько природой и составом органического вещества в поверхностном их слое.

Таким образом, результаты статистического анализа указывают на то, что с водосбора в водный объект поступает полидисперсная, органо-минеральная матрица-носитель разнообразных элементов и соединений, геохимический, в том числе эвтрофирующий и токсический, потенциал которых при попадании в водную экосистему может быть реализован в различных направлениях в зависимости от редокс-условий, которые периодически формируются в водоеме на границе сред.

Причинно-следственные связи между уровнем содержания органического вещества в почвах и характером течения геохимических процессов в водных массах и донных отложениях

озер схематически можно представить следующим образом:

1) для бедных гумусом почв: усиленный вынос тонкодисперсного материала и растворимых (подвижных) форм элементов → инициация «редоксного контура» в озере лабильной органикой и металлами → высокий риск эвтрофикации и загрязнения;

2) для богатых гумусом почв: минимальный вынос, удержание загрязнителей → создание предпосылок для стабильности, доминирование «сорбционного» контура за счет поступления стабильного гумусового вещества → накопление металлов в донных отложениях и риск вторичного загрязнения.

Предлагаемая схема подтверждается результатами факторного анализа (табл. 2). В нем четко выделяются три фактора.

Фактор 1 (почвенный) объединяет переменные, характеризующие почвы водосбора: гумус, азот, частицы < 0,01 мм, металлы.

Фактор 2 (донные отложения) объединяет частицы < 0,01 мм и металлы в составе донных отложений. Это промежуточное звено, пассивный аккумулятор. Он сильно зависит от Фактора 1 (поступления с водосбора), но слабо связан с гидрохимическими показателями (Фактор 3), что подтверждает вывод о консервативной роли донных отложений.

Фактор 3 (водный) характеризует интегральный отклик системы и объединяет ключевые индикаторы активных процессов: перманганатная окисляемость (лабильный восстановленный пул), фосфаты (продукт ремобилизации), $\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^-$ (редокс-индикатор), Mn (редокс-чувствительный металл). Ортогональность этого

Таблица 2. Результаты факторного анализа

Table 2. Results of factor analysis

Переменные Variables	Фактор 1 Factor 1	Фактор 2 Factor 2	Фактор 3 Factor 3
Почвы Soils			
Гумус Humus	<i>0,836</i>	0,018	-0,126
N	<i>0,744</i>	-0,063	0,045
<0,01 мм	<i>0,874</i>	0,157	-0,053
Pb	<i>0,773</i>	0,021	0,066
Co	<i>0,804</i>	0,085	0,119
Cu	<i>0,914</i>	0,074	-0,034
Ni	<i>0,863</i>	-0,016	-0,003
Zn	<i>0,821</i>	-0,005	-0,038
Cr	<i>0,944</i>	0,113	0,076
Fe	<i>0,808</i>	0,087	0,091
Донные отложения Bottom sediments			
<0,01 мм	0,260	<i>0,809</i>	-0,003
Co	0,061	<i>0,833</i>	-0,035
Cu	0,078	<i>0,907</i>	0,028
Ni	0,231	<i>0,862</i>	-0,082
Zn	-0,307	<i>0,711</i>	0,103
Cr	-0,009	<i>0,890</i>	-0,086
Fe	-0,033	<i>0,760</i>	0,008
Вода Water			
Окисляемость перманганатная Permanganate oxidizability	-0,031	-0,042	<i>0,755</i>
Фосфаты Phosphates	-0,001	0,025	<i>0,841</i>
Mn	0,092	-0,073	<i>0,868</i>
$\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^-$	-0,019	-0,017	<i>0,721</i>

Примечание. Курсивом выделены переменные с наибольшими факторными нагрузками.

Note. Variables with the highest factor loadings are given in italics.

фактора позволяет утверждать, что текущее качество воды определяется не общим запасом веществ в донных отложениях, а активными процессами на границе раздела.

Геохимическое состояние практически любого пресноводного водного объекта (в нашем случае – озера) является отображением двух параллельно идущих в его экосистеме процессов:

1) долгосрочного, консервативного процесса (Факторы 1 и 2), который обеспечивается выносом почвенного материала, седиментацией взвешенных частиц и накоплением донных отложений, где направление и скорость химических процессов зависят от стабилизирующей роли почвенного гумуса;

2) кратковременного, динамического процесса (Фактор 3), который является следствием внутриводоемных биогеохимических процессов (химических реакций) на границе «вода – осадок», управляемых окислительно-восстановительными условиями и лабильной органикой.

Почвенный гумус выступает здесь в роли основного триггера переключения состояния: с одной стороны, он ограничивает поступление лабильных загрязнителей, ослабляя «редоксный контур», а с другой – поставляет стабильный органический материал, питая «сорбционный» контур в самом озере.

Наложение контуров регуляции окислительно-восстановительных условий на фазы трансформации соединений азота позволяет выделить четко разделяемые геохимические условия (зоны), формирующиеся на границе фаз «вода – донные отложения».

Зона 0. Аэробные условия (сорбционный контур)

Редоксный контур подавлен, доминирует сорбционный контур, стабилизирующий систему. Лабильная органика (низкое отношение $\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^-$) быстро окисляется, не успевая создать дефицит O_2 . Гуминовые вещества придонных вод (высокое отношение ХПК/БПК₅) прочно хелатируют и удерживают металлы (Cu, Pb, Cd) в осадке. Оксиды Fe и Mn, стабилизированные в окислительной среде, эффективно сорбируют фосфаты. Поддерживается высокий редокс-потенциал, фракция < 0,01 мм является основной матрицей для накопления и стабилизации Fe-Mn-оксидов и гуминовых комплексов. Гидрохимическими признаками зоны являются высокая концентрация O_2 (выше медианного уровня всех наблюдений), низкое отношение $\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^-$ (ниже медианы), низкая перманганатная окисляемость (ниже медианы), высокое отношение ХПК/БПК₅ (выше медианы).

Зона 1. Нарастание гипоксии (триггер перехода)

Редоксный контур активируется и становится доминирующим процессом. Поступление и накопление лабильной органики постепенно приводит к росту БПК₅ и падению концентрации O_2 . Падение O_2 инициирует восстановление Fe-Mn-оксидов. Гуминовые вещества пока устойчивы, но их буферная роль ослабевает. В этих условиях частицы < 0,01 мм начинают играть не только депонирующую роль, но и роль источника для ремобилизации, так как с их поверхности начинают десорбироваться фосфаты и восстанавливаться Mn. Гидрохимическими признаками зоны являются низкая концентрация O_2 (ниже медианного уровня), низкое отношение $\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^-$ (ниже медианы), высокая перманганатная окисляемость (выше медианы), высокая концентрация фосфатов (выше медианы).

Зона 2. Устойчивая анаэробность (редоксный контур)

Редоксный контур доминирует, а сорбционный подавлен и трансформируется. Продукты разложения лабильного органического вещества (NH_4^+) и сопутствующей этому редукции (Fe^{2+} , Mn^{2+} , PO_4^{3-}) определяют трансформацию химического состава вод. Некоторые гуминовые комплексы в восстановительных условиях начинают разрушаться и превращаются во вторичный источник металлов при изменении pH или редокс-потенциала. Тем не менее большая часть рефрактерного органического вещества сохраняется, выступая в роли инертной матрицы. Частицы < 0,01 мм в таких условиях активно отдают накопленные P, Fe, Mn в воду через процесс восстановления. Их связь с трансформацией химического состава воды становится прямой и негативной (источник загрязнения). Гидрохимическими признаками зоны являются низкая концентрация O_2 (ниже медианного уровня), высокое отношение $\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^-$ (выше медианы), низкое отношение ХПК/БПК₅ (ниже медианы) при высоком значении БПК₅ (выше медианы), высокая перманганатная окисляемость, высокие концентрации фосфатов (PO_4^{3-}), железа (Fe^{2+}) и марганца (Mn^{2+}) (все выше медианы).

Зона 3. Глубокая сульфатредукция

Редоксный контур достигает максимального развития. Истощив энергетически более выгодные акцепторы (O_2 , NO_3^- , Mn^{4+} , Fe^{3+}), он переключается на сульфаты. В результате образующийся сероводород (H_2S) осаждает металлы в виде сульфидов (FeS , CuS), что формирует новую форму их иммобилизации, конкурирующую с гуминовой. Возникает химическая конкуренция между сульфидным и органическим

связыванием металлов, и фракция < 0,01 мм в этих условиях становится средой для диагнeза, сорбционный контур перезапускается в новой форме. Гидрохимическими признаками зоны являются отсутствие кислорода ($O_2 \rightarrow 0$), низкие значения железа (Fe^{2+}) и фосфатов (ниже медианы).

При самых низких значениях редокс-потенциала ($Eh < -200$ мВ) в условиях полного отсутствия O_2 , NO_3^- , Mn^{4+} , Fe^{3+} и истощения сульфатов получают преимущество строго анаэробные археи-метаногены, использующие в качестве источника энергии простейшие соединения (водород, углекислоту, ацетат). Метаногенез реализуется различными путями: через реакции ацетогенеза Вуда – Люнгаля [Ragsdale, 2008], водородотрофным (автотрофным) и метилтрофным способом [Lupa et al., 2008; Watkins et al., 2014]. Метаногенез – это завершающий, терминальный этап редоксного контура, реализующийся в условиях очень низких значений отношения ХПК/БПК₅ и высоких значений перманганатной окисляемости (крайне восстановительные условия). Однако в зонах с выраженным сорбционным контуром и, как следствие, потенциально высоким содержанием сульфатов (например, из-за разложения органики, содержащей серу), метаногенез будет подавлен. Зоны с высоким отношением ХПК/БПК₅ и высокой концентрацией сульфатов в воде, высоким содержанием органического вещества природного и техногенного генезиса в донных отложениях исключают появление очагов активного метаногенеза. Высокая доля пелитовой фракции является признаком потенциального метаногенеза, так как при этом реализуется вертикальный градиент процессов: у поверхности донных отложений может идти сульфатредукция, а на глубине 10–50 см, где сульфаты исчерпаны, начинается активный метаногенез [Hu et al., 2015; Гарькуша, Федоров, 2022].

Таким образом, двухконтурная схема, дополненная фазовой моделью азотного цикла, позволяет объяснить, почему в одних геохимических условиях (зонах) водная экосистема легко скатывается в аноксию (преобладание лабильной органики и редокс-контур), а в других – устойчиво сохраняет окислительные условия (доминирование гумусового сорбционного контура).

Цикличность и пространственная мозаика функционирования двухконтурной схемы обусловлена, с одной стороны, сезонными изменениями: окислительно-восстановительные условия в водоемах могут колебаться между фазой 0 (или 1) (весна/осень, перемешивание)

и фазой 2 (или 3) (лето/зима, стратификация), при этом сорбционный контур стабилизирует систему в окислительных фазах, а редоксный нарушает эту стабильность в восстановительных. С другой стороны, пространственной неоднородностью условий в водоемах с глубоководными гипolimническими ямами может устанавливаться фаза 2 (или 3) (доминирует редокс-контур), а в мелководных водоемах, где нет устойчивой стратификации, может сохраняться фаза 0 с доминированием сорбционного контура. Активная роль фракции < 0,01 мм на глубоководных участках акватории озер (фазы 1–3) сменяется ролью пассивного геохимического архива на мелководьях (фаза 0).

Используя гидрохимические признаки выделенных зон, мы построили дерево условий, по которому осуществлялось кодирование каждого наблюдения по порядковому номеру соответствующей этому наблюдению зоны {0,1,2,3}. Дискриминантный анализ показал хорошую степень разделения наблюдений при использовании дерева гидрохимических условий (рис. 3).

С целью перехода от диагностики следствия (гидрохимический состав вод) к прогнозу по причинам и условиям (почва, донные отложения), а также проверки и формализации гипотезы о том, что состояние водных экосистем определяется характеристиками их водосборов и накопленными донными отложениями, нами была построена ML-модель взаимосвязи, где предикторами являлись характеристики почв (содержание органического вещества, массовая доля азота, содержание частиц < 0,01 мм), донных отложений (органическое вещество, содержание частиц < 0,01 мм) и такой морфометрический признак, как глубина в точке отбора пробы, а в качестве целевой переменной – выделенная по гидрохимическим признакам зона.

В качестве метода ML-моделирования использовался устойчивый к переобучению на малых выборках метод Random Forest [Летова, 2017; Осколков и др., 2017].

Гиперпараметры модели подбирались методом Grid Search по сетке их возможных значений, оценка обобщающей способности модели осуществлялась методом K-блочной кросс-валидации (K-Fold CV) с использованием 5 блоков и расчетом разброса среднеквадратичной ошибки (MSE). В связи с тем, что значения классифицирующих меток (целевой переменной) не произвольны, а имеют направленность (от 0 к 3), использован как классифицирующий, так и регрессионный вариант моделирования. Выборка данных разделялась на обучающую и тестовую в соотношении 90 и 10 %.

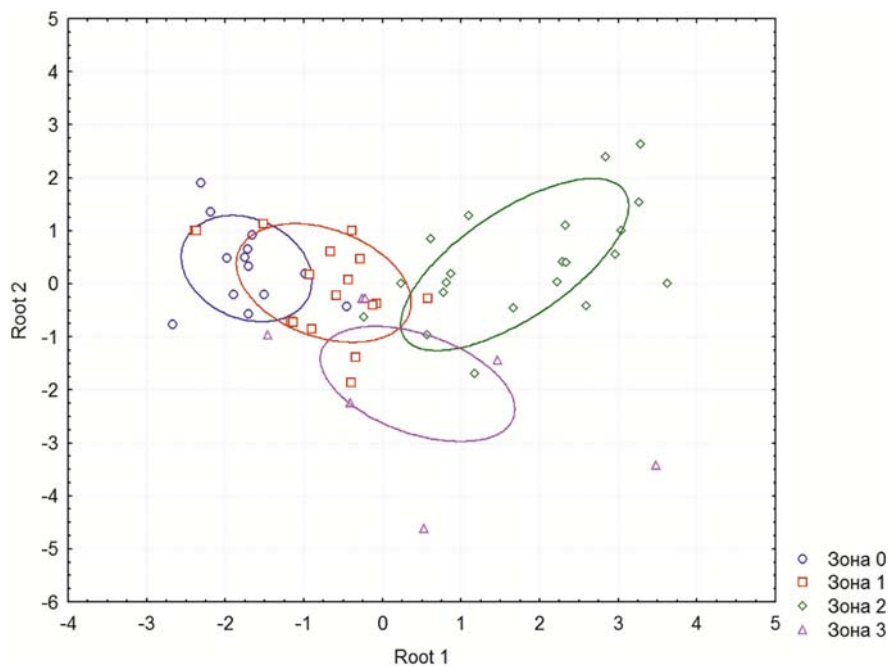


Рис. 3. Дискриминирование геохимических условий донных отложений (зон) по совокупности выделенных гидрохимических признаков

Fig. 3. Discrimination of geochemical conditions of bottom sediments (zones) based on a set of identified hydrochemical features

Важность показателя оценивалась пермутационным способом как разница между значениями MSE модели до и после перемешивания значений показателя. Оценка важности показателей позволила сократить число предикторов до 4 по убыванию важности: содержание органического вещества в донных отложениях, содержание частиц < 0,01 мм в почвах, содержание азота в почвах, содержание частиц < 0,01 мм в донных отложениях.

Особую роль здесь играют два противоположно направленных процесса: рост содержания органического вещества в донных отложениях увеличивает редокс-зону ($r = 0,34$, $p < 0,01$), а повышение количества частиц < 0,01 мм в почве снижает ее ($r = -0,31$, $p < 0,01$).

Лучшие параметры модели Random Forest для регрессии: {'max_depth': 15, 'min_samples_split': 2, 'n_estimators': 100}; для классификации: {'class_weight': 'balanced', 'max_depth': 15, 'min_samples_split': 2, 'n_estimators': 100}. Качество регрессионной модели оценивалось по значению коэффициента детерминации (R^2) и средней абсолютной ошибке (MAE), качество классификации – по доле правильных прогнозов (accuracy и F1-score).

В результате и регрессионная, и классифицирующая модели продемонстрировали на тестовой выборке хороший результат.

Регрессионная модель: MAE = 0,13, $R^2 = 0,91$; классифицирующая модель: accuracy = 0,894, F1-score = 0,889. Верификацию моделей осуществляли на 15 наблюдениях, не вошедших в обучающую выборку (рис. 4).

Регрессионная модель позволяет количественно оценить потенциал развития редокс-зоны по легко определяемым консервативным параметрам, а классификационная модель с высокой достоверностью относит водоем к одному из диагностированных состояний (от аэробного до сульфатредуцирующего) на основе данных по характеристикам почв и донных отложений. Успешная верификация на независимой выборке подтвердила робастность моделей и их применимость для диагностики водных объектов.

Заключение

Настоящее исследование позволило разработать и количественно обосновать модель двухконтурной регуляции окислительно-восстановительного режима озерной экосистемы, связывающую почвенные характеристики водосбора, состав донных отложений и гидрохимические характеристики водных масс.

Методы машинного обучения (Random Forest) выявили, что состояние системы с высокой точностью предсказывается всего четырьмя

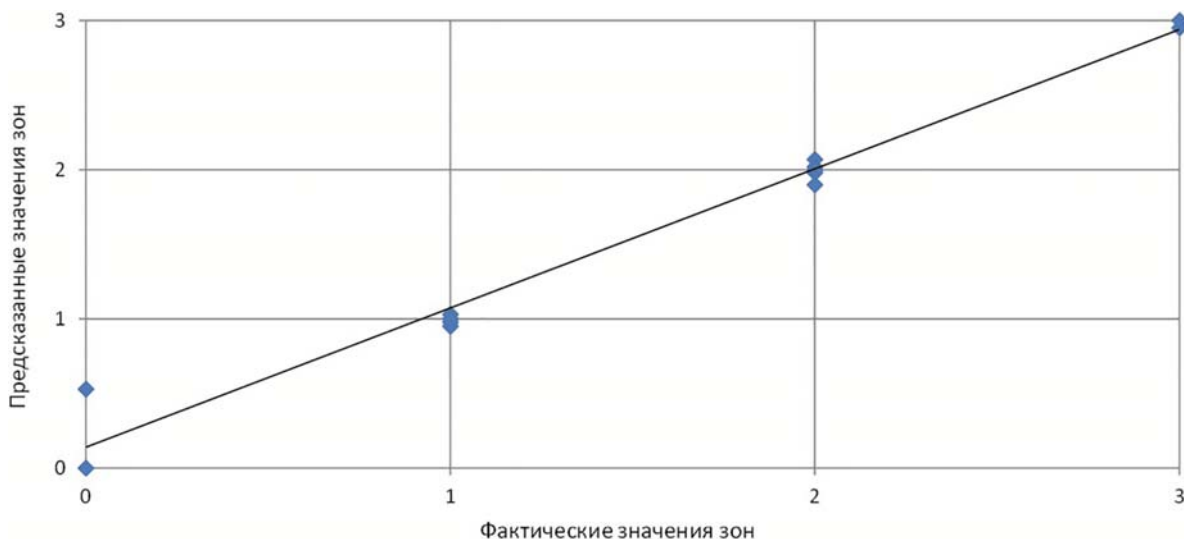


Рис. 4. Сопоставление предсказанных и реальных значений редокс-зон (регрессия) по верифицирующей выборке значений, не используемых в обучении модели

Fig. 4. Comparison of the predicted and actual values of redox zones (regression) based on a verification sample of values not used in model training

стабильными параметрами, образующими два противоположно направленных вектора влияния. Вектор активации редокс-контура формируется за счет роста содержания органического вещества в поверхностном слое донных отложений, которое является ведущим предиктором формирования обширных аноксических зон, что указывает на центральную роль накопленной автохтонной и аллохтонной органики как источника для процессов микробного дыхания и последующей редукции оксидов. Вектор стабилизации (сорбционный барьер) обусловлен ростом содержания тонкодисперсных фракций в почвах водосбора, которые выступают фактором, снижающим вероятность и выраженность аноксических условий. Это подтверждает роль почвенного гумусово-глинистого комплекса как геохимического барьера, ограничивающего вынос лабильных форм химических элементов и модулирующего поступление материала в водоем. Важная роль в модели двух показателей – содержания азота в почвах и фракции < 0,01 мм в донных отложениях – подчеркивает необходимость учета полного пути миграции вещества от его источника на водосборе до конечного аккумулятора.

Полученные результаты предлагают статистическое обоснование роли почв как регулятора внутриводоемных процессов. Экосистема озера предстает не как изолированный объект, а как интегратор ландшафтно-геохимических процессов своего водосбора, где

баланс между двумя векторами – активации и стабилизации – определяет ее устойчивость.

В прикладном аспекте разработанный метод открывает путь к превентивному выявлению и картографированию зон риска эвтрофирования и загрязнения водоемов тяжелыми металлами. Мониторинг и управление, таким образом, могут быть смещены со стандартно применяемого реактивного контроля гидрохимических показателей на проактивное управление факторами водосбора (например, на сохранение и увеличение пула почвенного органического вещества, противодействие эрозии) и учет геохимического потенциала донных отложений.

Таким образом, полученные результаты помогают перевести понимание механизмов действия внутренней химической нагрузки на водоем из области качественных описаний в область количественного прогнозирования. Установленная взаимосвязь «почва → донные отложения → окислительно-восстановительный режим воды» формирует научную основу для разработки территориальных схем охраны водных объектов, где меры на водосборе становятся главным инструментом обеспечения экологической устойчивости водной экосистемы. Описанная в работе методология позволяет моделировать возможные состояния системы «почвы водосбора – донные отложения – вода», прогнозируя типичное или наиболее вероятное его геохимическое состояние в условиях, способствующих стратификации/аноксии.

Литература

Бикбулатов Э. С. Биоэлементы и их трансформация в водных экосистемах. Рыбинск: Рыбинский дом печати, 2009. 289 с.

Гарькуша Д. Н., Федоров Ю. А. Метан и сероводород в донных отложениях водохранилищ и прудов бассейна Азовского моря // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. 2022. № 3. С. 45–61. doi: 10.18522/1026-2237-2022-3-45-61

Заdereев Е. С., Толмеев А. П., Дроботов А. В., Колмакова А. А. Влияние погодных условий на пространственную и сезонную динамику растворенных и взвешенных биогенных элементов в водной толще меромиктического озера Ширы // Сибирский экологический журнал. 2014. Т. 21, № 4. С. 515–530.

Лапин И. А., Красюков В. Н. Роль гумусовых веществ в процессах комплексообразования и миграции металлов в природных водах // Водные ресурсы. 1986. № 1. С. 134–144.

Летова М. С. Реализация регрессионных и классификационных задач с помощью метода Random Forest // E-Scio. 2017. № 8. С. 15–21.

Линник П. Н., Зубко А. В., Зубенко И. Б., Малиновская Л. А. Адсорбция тяжелых металлов донными отложениями в присутствии гумусовых веществ // Гидробиологический журнал. 2005. Т. 41, № 3. С. 104–119.

Мартынова М. В. Донные отложения как составляющая лимнических экосистем. М.: Наука, 2010. 243 с.

Осколков В. М., Шаханов Н. И., Варфоломеев И. А., Юдина О. В., Виноградова Л. Н., Ершов Е. В. Применение параллельных вычислений для прогнозирования на основе алгоритма машинного обучения Random Forest // Оптико-электронные приборы и устройства в системах распознавания образов, обработки изображений и символьной информации (Распознавание – 2017): Сб. мат-лов XIII Междунар. науч.-техн. конф. Курск, 2017. С. 267–269.

Рубан А. С., Рудмин М. А., Мазуров А. К., Милевский Я. В., Семилетов И. П., Гершелис Е. В., Дударев О. В. Геохимические особенности донных осадков в области разгрузки метан-содержащих флюидов на внешнем шельфе моря Лаптевых // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2021. Т. 332, № 12. С. 76–89. doi: 10.18799/24131830/2021/12/3374

Cangemi M., Di Leonardo R., Bellanca A., Cundy A., Neri R., Angelone M. Geochemistry and mineralogy of sediments and authigenic carbonates from the Malta Plateau, Strait of Sicily (Central Mediterranean): relationships with mud/fluid release from a mud volcano system // Chem. Geol. 2010. Vol. 276. P. 294–308. doi: 10.1016/j.chemgeo.2010.06.014

Hu Y., Feng D., Liang Q., Xia Z., Chen L., Chen D. Impact of anaerobic oxidation of methane on the geochemical cycle of redox-sensitive elements at cold-seep sites of the northern South China Sea // Deep-Sea Research II. 2015. Vol. 122. P. 84–94. doi: 10.1016/j.dsr2.2015.06.012

Lupa B., Hendrickson E. L., Leigh J. A., Whitman W. B. Formate-dependent H₂ production by the mesophilic methanogen *Methanococcus maripaludis* // Appl. Environ. Microbiol. 2008. Vol. 74, no. 21. P. 6584–6590. doi: 10.1128/AEM.01455-08

Ragsdale S. W. Enzymology of the Wood-Ljungdahl pathway of acetogenesis // Annals of the New York Academy of Sciences. 2008. Vol. 1125. P. 129–136. doi: 10.1196/annals.1419.015

Redshaw C. J., Mason C. F., Hayes C. R., Roberts R. D. Factors, influencing phosphate exchange across the sediment-water interface of eutrophic reservoirs // Hydrobiologia. 1990. Vol. 192. P. 233–245.

Watkins A. J., Watkins A. J., Roussel E. G., Parkes R. J., Sass H. Glycine betaine as a direct substrate for methanogens (*Methanococoides* spp.) // Appl. Environ. Microbiol. 2014. Vol. 80, no. 1. P. 289–293. doi: 10.1128/AEM.03076-13

References

Bikbulatov E. S. Bioelements and their transformation in aquatic ecosystems. Rybinsk: Rybinskii dom pechati; 2009. 289 p. (In Russ.)

Cangemi M., Di Leonardo R., Bellanca A., Cundy A., Neri R., Angelone M. Geochemistry and mineralogy of sediments and authigenic carbonates from the Malta Plateau, Strait of Sicily (Central Mediterranean): relationships with mud/fluid release from a mud volcano system. *Chem. Geol.* 2010;276:294–308. doi: 10.1016/j.chemgeo.2010.06.014

Gar'kusha D. N., Fedorov Yu. A. Methane and hydrogen sulfide in bottom sediments of reservoirs and ponds of the Azov Sea basin. *Izvestiya vuzov. Severo-Kavkazskii region. Estestvennye nauki = Bulletin of Higher Education Institutes. North Caucasus Region. Natural Sciences.* 2022;3:45–61. (In Russ.). doi: 10.18522/1026-2237-2022-3-45-61

Hu Y., Feng D., Liang Q., Xia Z., Chen L., Chen D. Impact of anaerobic oxidation of methane on the geochemical cycle of redox-sensitive elements at cold-seep sites of the northern South China Sea. *Deep-Sea Research II.* 2015;122:84–94. doi: 10.1016/j.dsr2.2015.06.012

Лапин И. А., Красюков В. Н. Роль гумусовых веществ в процессах комплексообразования и миграции металлов в природных водах. *Vodnye resursy = Water resources.* 1986;1:134–144. (In Russ.)

Letova M. S. Implementation of regression and classification problems using the Random Forest method. *E-Scio.* 2017;8:15–21. (In Russ.)

Линник П. Н., Зубко А. В., Зубенко И. Б., Малиновская Л. А. Adsorption of heavy metals by bottom sediments in the presence of humic substances. *Gidrobiologicheskii zhurnal = Hydrobiological Journal.* 2005;41(3):104–119. (In Russ.)

Lupa B., Hendrickson E. L., Leigh J. A., Whitman W. B. Formate-dependent H₂ production by the mesophilic methanogen *Methanococcus maripaludis*. *Appl. Environ. Microbiol.* 2008;74(21):6584–6590. doi: 10.1128/AEM.01455-08

Мартынова М. В. Bottom sediments as a component of limnic ecosystems. Moscow: Nauka; 2010. 243 p. (In Russ.)

Oskolkov V. M., Shakhanov N. I., Varfolomeev I. A., Yudina O. V., Vinogradova L. N., Ershov E. V. Application of parallel computing for forecasting based on the Random Forest machine learning algorithm. *Optiko-elektronnye pribory i ustroystva v sistemakh raspoznavaniya obrazov, obrabotki izobrazhenii i simvol'noi informatsii (Raspoznavanie – 2017): Sb. mat-lov XIII Mezhdunar. nauch.-tekhn. konf. = Optical-electronic devices and instruments in image recognition systems, image and symbolic information processing (Recognition – 2017): Proceed. of the XIII int. scientific and technical conf. Kursk; 2017. P. 267–269.* (In Russ.)

Ragsdale S. W. Enzymology of the Wood-Ljungdahl pathway of acetogenesis. *Annals of the New York Academy of Sciences.* 2008;1125:129–136. doi: 10.1196/annals.1419.015

Redshaw C. J., Mason C. F., Hayes C. R., Roberts R. D. Factors, influencing phosphate exchange across the sediment-water interface of eutrophic reservoirs. *Hydrobiology.* 1990;192:233–245.

Ruban A. S., Rudmin M. A., Mazurov A. K., Milevskii Ya. V., Semiletov I. P., Gershelis E. V., Dudarev O. V. Geochemical features of bottom sediments in areas of methane-containing fluid discharge on the outer shelf of the Laptev Sea. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. Inzhiniring georesursov = Bulletin of Tomsk Polytechnic University. Georesources Engineering.* 2021;332(12):76–89. (In Russ.). doi: 10.18799/24131830/2021/12/3374

Watkins A. J., Watkins A. J., Roussel E. G., Parkes R. J., Sass H. Glycine betaine as a direct substrate for methanogens (*Methanococoides* spp.). *Appl. Environ. Microbiol.* 2014;80(1):289–293. doi: 10.1128/AEM.03076-13

Zadereev E. S., Tolomeev A. P., Drobotov A. V., Kolmakova A. A. The influence of weather conditions on the spatial and seasonal dynamics of dissolved and suspended biogenic elements in the water column of meromictic Lake Shira. *Sibirskii ekologicheskii zhurnal = Siberian Ecological Journal.* 2014;21(4):515–530. (In Russ.)

Поступила в редакцию / received: 03.03.2026; принята к публикации / accepted: 11.03.2026.
Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов / The authors declare no conflict of interest.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ:

Валиев Всеволод Сергеевич

старший научный сотрудник

e-mail: podrost@mail.ru

Иванов Дмитрий Владимирович

д-р. геогр. наук, заместитель директора по научной работе

e-mail: water-rf@mail.ru

Александрова Асель Биляловна

канд. биол. наук, старший научный сотрудник

e-mail: adabl@mail.ru

Зиганшин Ирек Ильгизарович

канд. геогр. наук, доцент, старший научный сотрудник

e-mail: Irek.Ziganshin@tatar.ru

Хасанов Рустам Равилевич

научный сотрудник

e-mail: rustamkhasanov88@gmail.com

CONTRIBUTORS:

Valiev, Vsevolod

Senior Researcher

Ivanov, Dmitry

Dr. Sci. (Geog.), Deputy Director

Alexandrova, Asel

Cand. Sci. (Biol.), Senior Researcher

Ziganshin, Irek

Cand. Sci. (Geog.), Associate Professor, Senior Researcher

Khasanov, Rustam

Researcher