ISSN 2411-3336; e-ISSN 2541-9404

ЗАПИСКИ ГОРНОГО ИНСТИТУТА
Journal of Mining Institute
Сайт журнала: pmi.spmi.ru

Научная статья
Геотехнология и инженерная геология

Статистическое моделирование миграции металлов в почвах нефтегазоконденсатных месторождений севера Западной Сибири

А.Ю.Опекунов✉, М.Г.Опекунова, С.Ю.Кукушкин
Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

***Как цитировать эту статью*:** Опекунов А.Ю., Опекунова М.Г., Кукушкин С.Ю. Статистическое моделирование миграции металлов в почвах нефтегазоконденсатных месторождений севера Западной Сибири // Записки Горного института. 2026. Т. 281. Вып. 1. С. 36-54. EDN WRFRIU

Аннотация
В статье рассматриваются механизмы миграции и иммобилизации металлов в почвах субарктики Западной Сибири в результате загрязнения при разработке месторождений углеводородного сырья. Исследования базируются на результатах анализа 106 проб почв и почвенных растворов на содержание металлов (Na, Ca, K, Fe, Mn, Cd, Cr, Zn, Sr, Cu, Ni, Ba, Pb, Co, V), а также нефтяных углеводородов в почве, отобранных на месторождениях и фоновых участках Надым-Пур-Тазовского междуречья. На основе геохимических данных проведено статистическое моделирование с использованием методов многомерной статистики. На первом этапе выполнены факторизация данных и интерпретация факторов с выявлением основных источников загрязнения, к которым отнесены буровые шламы, пластовые воды и работа автотранспорта. Дискриминантный анализ позволил сгруппировать пробы по характеру воздействия. Многомерный дисперсионный анализ дал возможность выделить ведущие факторы потенциала подвижности металлов в почвах, использованных при выполнении множественного регрессионного анализа (МРА) в качестве предикторов. МРА выявил основные механизмы мобилизации металлов в раствор: конкурентная сорбция (Mn, Sr, Co, Pb, Cr, Ca, Ba, Zn), ионная сила раствора (Na, Mn, Zn), подщелачивание почв (Cr, V) и гидрофобизация нефтяными углеводородами (Sr, Zn). Установлено, что иммобилизация наиболее эффективна в процессах ионообменной сорбции на аморфных оксигидроксидах Fe (Na, Ca, Mn, Sr, Zn), Mn (Ba, Co, Cr, Pb), органическом веществе гумусового ряда (Sr, Ba). Дана подробная характеристика поведения металлов в условиях загрязнения. Показано, что латеральная миграция металлов в изученных условиях составляет 150-200 м. Проведены оценка достоверности множественных регрессионных моделей и внутренняя валидация на экспериментальных данных. На основе анализа механизмов мобилизации и иммобилизации металлов даны рекомендации по снижению миграционного потенциала поллютантов.

Ключевые слова
буровые шламы; пластовые воды; конкурентная сорбция металлов; гидрофобизация почв; мобилизация металлов; иммобилизация металлов

Финансирование
Работа выполнена при поддержке СПбГУ (проект ID 159084796).

Поступила: 31.03.2026 ***Принята: 25.06.2026*** ***Онлайн: 01.10.2026*** ***Опубликована: 30.10.2026***

Введение

Проблема загрязнения северных территорий при разработке нефтегазовых месторождений относится к наиболее острым, учитывая высокую степень уязвимости природно-территориальных комплексов Арктики. Север Западной Сибири не является исключением. На территории Ямало-Ненецкого автономного округа (ЯНАО) более полувека идет добыча углеводородного сырья. Ее доля в общем промышленном производстве округа составляет 98 %. Государственным балансом запасов полезных ископаемых на территории округа учтено 60 разрабатываемых и 36 разведываемых месторождений углеводородов*. Такой масштаб добычи оказывает существенное влияние на окружающую среду. Особенно это касается строительства скважин, сопровождаемого образованием большого объема буровых отходов (шламов) и загрязнением ландшафтов при нарушении

* Доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Ненецкого автономного округа в 2024 году». Нарьян-Мар, 2025. 132 с.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

требований обращения с отходами и рекультивации шламовых амбаров. Не исключены случаи, когда буровые отходы сбрасываются на почвы, что приводит к загрязнению нефтепродуктами и металлами [1]. Масштаб загрязнения зависит от миграционной способности поллютантов, а эффективность природоохранных мероприятий – от понимания механизмов их мобилизации и иммобилизации, изучение которых проводится с использованием математического моделирования [2-4].

В настоящее время имеется большой опыт моделирования миграции в почве нефтяных углеводородов и их отдельных фракций [5, 6]. Модели мобилизации тяжелых металлов при разработке нефтегазовых месторождений встречаются реже [7, 8], хотя загрязнение металлами актуально при разливе буровых шламов и сбросе на рельеф пластовых вод, особенно в условиях субарктики. Металлы легко включаются в латеральную миграцию в составе почвенных растворов и грунтовых вод в сезонно-талом слое (СТС) [1].

Шламы представляют сложную смесь буровых растворов и выбуриваемой породы, включают твердые вещества, неорганические и органические соединения, растворенные или диспергированные в водной фазе [9]. В зависимости от геологического строения и рецептуры растворов в них могут содержаться повышенные концентрации многих металлов. К основным индикаторам загрязнения относят Na, K, Ba, Sr, Ca, V, Ni, Cr, Zn, Mn, Pb [9-11]. Они обладают широким спектром свойств, обеспечивающих их лабильность в арктических ландшафтах.

Настоящие исследования выполнены на территории лицензионных участков, где проведено разведочное или эксплуатационное бурение со сбросом пластовых вод и разливами буровых шламов. Работы проводились в конце июля – первой половине августа. Эти участки частично рекультивированы подсыпкой песчаных смесей. Цель исследований – анализ миграционной активности металлов, реализованный на основе статистического моделирования. В задачи включены: группировка проб из общего массива данных, подверженных разным источникам воздействия; определение металлов, индицирующих загрязнение, и их потенциала латеральной миграции в ландшафтах; разработка предложений по снижению лабильности на основе рассмотрения механизмов мобилизации и иммобилизации металлов.

Объекты и методы

Исследования проведены в ЯНАО на трех полигонах (Ямбургский, Тазовский и Пуровский) на территории лицензионных участков нефтегазоконденсатных месторождений (рис.1). Еще один полигон (Новоуренгойский) выбран для оценки воздействия транспорта и расположен вдоль автотрассы Сургут – Салехард, включая часть территории городского округа Новый Уренгой.

Полигоны находятся в пределах Надым-Пур-Тазовского междуречья, представленного сплошным покровом четвертичных пород мощностью в десятки метров на размытой поверхности континентальных пород палеогена. В верхней части разреза системы выделяются верхний неоплейстоцен и голоцен, сложенные отложениями морского, прибрежно-морского, ледниково-морского, озерно-аллювиального, аллювиального происхождения. Наибольший интерес в контексте исследований представляют почвообразующие породы. Они представлены несколькими фациями [12]. В северной части района исследований с поверхности залегают верхненеоплейстоценовые аллювиально-морские глины четвертой морской террасы (Тазовский полигон), легкие и тяжелые суглинки второй и третьей морских террас (Ямбургский). Южнее породы сменяются озерно-аллювиальными легкими и средними суглинками (Пуровский), а также озерно-ледниковыми (западная часть Новоуренгойского полигона) и аллювиальными отложениями второй надпойменной террасы верхненеоплейстоценового возраста, сложенными песками, легкими суглинками и торфом (восточная часть полигона). Рельеф участков представлен пологоволнистыми равнинами. Мерзлотные процессы вызывают образование различных форм мезорельефа с широким распространением термокарстовых образований. Основные типы почв на территории исследований – торфяно-олиготрофные, торфяно-глеевые, подзолы и подбуры иллювиально-железистые.

В пределах полигонов сопряженные пробы почв и почвенных растворов взяты в соответствии с ГОСТ 17.4.3.01-2017. Образцы отбирали из двух генетических горизонтов почв (органогенного 0-25 см и иллювиального 25-50 см) на фоновых участках и вблизи объектов нефтегазодобычи. Отбор образцов проводился по профилям через 50 м по длине профиля до 300 м, взятие фоновых проб – точечно на удалении от локальных источников загрязнения более 3 км. Подробное обоснование выбора точек опробования представлено в работах [13, 14]. Общее число проб – 106.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

© А.Ю.Опекунов, М.Г.Опекунова, С.Ю.Кукушкин, 2026

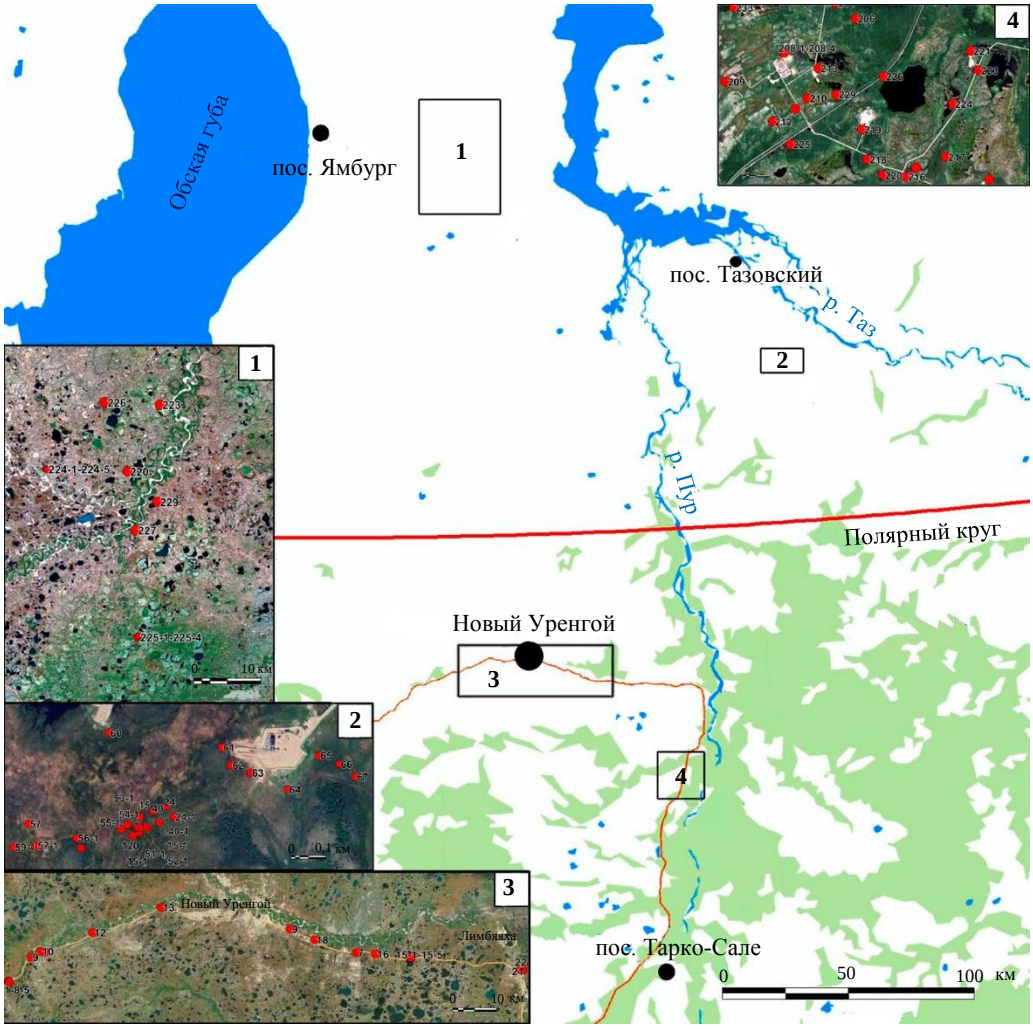


Рис.1. Карта-схема размещения изученных полигонов

1 – Ямбургский; 2 – Тазовский; 3 – Новоуренгойский; 4 – Пуровский

Почвенные растворы из органогенных горизонтов отжимали с помощью механического пресса ПВР-1, затем центрифугировали на центрифуге СМ-6М со скоростью 3500 об/мин в течение 30 мин непосредственно в полевой лаборатории. При таком режиме из раствора удаляются частицы крупнее 0,45-0,60 мкм [15]. Из иллювиальных (минеральных) горизонтов отбирали грунтовые воды с последующим центрифугированием. После сепарации растворы фильтровали через обеззоленный фильтр «Синяя лента» и подкисляли HNO_3 (1 мл на литр раствора).

Содержание металлов (Na, Ca, K, Fe, Mn, Cd, Cr, Zn, Sr, Cu, Ni, Ba, Pb, Co, V) в растворах и почвах определялось в аккредитованной Центральной лаборатории института Карпинского методом ИСП-МС на приборе ELAN-6100 DRC (США). Образцы почв в соответствии с ПНД Ф 6.1:2.3:3.11-98 подвергали полному кислотному разложению.

Содержание нефтяных углеводородов (НУ) в почвах анализировали в аккредитованной лаборатории НПО «Тайфун» двумя методами – инфракрасной спектрометрией ($НУ_{ИК}$) и флуориметрическим методом ($НУ_{ФЛ}$). Подготовка проб для анализа суммы $НУ_{ИК}$ в почвах согласно ПНД Ф 16.1:2.2.22-98 проводилась трехкратной ультразвуковой экстракцией лиофилизированных проб почв CCl_4. Содержание $НУ_{ФЛ}$ определяли в соответствии с ПНД Ф 16.1:2.21-98. Лиофилизированные образцы почвы трехкратно экстрагировали 10 мл гексана с ультразвуковой обработкой. Для количественного анализа использовали анализатор жидкости «Флюорат-02». Подробнее методы анализа и обработки результатов изложены в [13]. ИК-метод устанавливает широкий спектр углеводородов, в том числе природного происхождения. Флуориметрический анализ дает сумму ароматических углеводородов, поступление которых в природные объекты связано главным образом с техногенезом. Удельную электропроводность растворов определяли кондуктометрическим способом (COM-100), водородный показатель – pH-метром LAQUAtwin pH-22 (Horiba).

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Статистическое моделирование опиралось на методы многомерной статистики. Модель разрабатывалась с использованием результатов химического состава почв и растворов. Первоначально проведена факторизация содержания металлов в почвенных растворах методом наибольшего правдоподобия факторного анализа (ФА) с целью выявления геохимических ассоциаций в растворах фоновых территорий и участков, подверженных загрязнению.

Следующий этап моделирования выполнен с использованием дискриминантного анализа, создающего прогностическую модель предсказания принадлежности объектов к непересекающимся группам, относящимся к фоновым территориям и участкам, подверженным загрязнению разными антропогенными источниками. Это важно для проб с низкими значениями факторов, что не позволяет достоверно соотнести их с источниками воздействия.

Далее применен многомерный дисперсионный анализ (MANOVA), в котором в качестве объекта исследования рассматривались почвы, подверженные загрязнению. Задача – вскрыть значимость природных и техногенных факторов в формировании состава почвенных вод для обоснованного выбора предикторов на следующем этапе моделирования. Ключевым показателем величины эффекта в MANOVA является частичный эта-квадрат η^2 как мера доли дисперсии зависимой переменной, объясняющей конкретный фактор, если исключить влияние всех остальных факторов. Последний этап – проведение множественного регрессионного анализа для оформления модели миграционной активности металлов и выявления механизмов их мобилизации и иммобилизации. В качестве количественной характеристики переменных использована величина потенциала подвижности металлов, которая рассчитывалась как процент содержания растворенных форм металлов по отношению к валовой концентрации в почве по формуле

$$P = \frac{100 C_W}{C_S},$$

где C_W – содержание металла в растворе, мг/л; C_S – содержание металла в почве, мг/кг.

Статистическую обработку геохимических данных и моделирование провели в программном пакете IBM SPSS Statistics 26. Содержания металлов в почвенных растворах не подчиняются нормальному распределению. Все переменные показали логнормальность распределения, что было установлено по критерию Колмогорова – Смирнова при проверке нормального распределения логарифмов их содержания (уровень значимости $p > 0{,}05$). Учитывая это обстоятельство, при многомерном статистическом анализе переменные были подвергнуты логарифмическому преобразованию. При интерпретации результатов применялись наиболее робастные показатели. В описательной статистике применялись непараметрические методы или рассчитывалась медиана содержания.

Полученная модель является линейной по параметрам, но описывает нелинейные (степенные) связи между исходными переменными. Достоверность множественных регрессионных моделей оценивалась с использованием критерия Фишера F. Модель признавалась статистически значимой при уровне значимости $p = 0{,}05$, если расчетное значение $F_{расч}$ было больше табличного (критического) $F_{кр}(k, n - k - 1)$. Критерий Фишера рассчитывался по формуле

$$F = \frac{R^2}{1 - R^2} \frac{n - k - 1}{k},$$

где R^2 – коэффициент детерминации; n – объем выборки; k – число предикторов в модели.

Дополнительно проводилась оценка достоверности каждого предиктора на основе критерия Стьюдента t, значение которого характеризовалось скорректированным коэффициентом детерминации,

$$t = \frac{B_i}{SE_{B_i}},$$

где B_i – нестандартизованный коэффициент; SE_{B_i} – его стандартная ошибка. Полученные значения критериев сравнивались с табличными, при $t_{расч} > t_{кр}(n - k - 1)$ предиктор вносил значимый вклад в модель.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Обсуждение результатов

Медианы содержания металлов и нефтяных углеводородов в почвах и почвенных растворах в пределах изученных полигонов, полученные по результатам химического анализа, представлены в табл.1.

Таблица 1

Медианы содержания химических веществ в сопряженных пробах почв (мг/кг) и почвенных растворов (мкг/л) на изученных полигонах

Вещества	Полигоны							
	Тазовский (*n* = 35)		Новоуренгойский (*n* = 26)		Пуровский (*n* = 16)		Ямбургский (*n* = 29)	
	Почва	Раствор	Почва	Раствор	Почва	Раствор	Почва	Раствор
Na	1650	1850	1500	1270	3950	18750	7400	8680
K	2650	800	3100	2155	6600	4815	14200	2410
Ca	5700	5900	2600	1585	4050	1520	7500	6840
V	21,5	3,41	22,6	2,92	40,2	4,64	30	3,08
Cr	18,5	4,46	20,5	2,90	28,1	4,52	24,6	4,51
Mn	155	132	72,4	72,5	132	92,2	178	173
Fe	7280	1980	9650	2820	15300	1810	15100	3610
Co	5,61	3,34	4,17	1,71	4,48	2,46	6,72	7,19
Ni	12,9	6,64	9,3	2,90	12,4	8,31	10,4	11,7
Cu	11,3	7,66	7,58	3,04	9,2	12,7	6,71	8,2
Zn	23,6	47	20,4	161	32,7	40,4	26,6	50,9
Sr	46,7	34,1	34	13,4	73,6	131	120	265
Cd	0,15	0,34	0,16	0,35	0,14	0,36	0,091	0,58
Ba	122	33	194	33	337	102	535	182
Pb	7,15	1,98	8,64	1,56	11,6	2,27	9,24	2,78
$НУ_{ИК}$	428	–	220	–	1550	–	1700	–
$НУ_{ФЛ}$	27	–	24	–	410	–	650	–

Примечание. Прочерк – отсутствие данных.

Факторный анализ, выполненный по общей выборке проб почвенных растворов, позволил уточнить характер и степень загрязнения почв (табл.2). Первая компонента, раскрывающая 23,6 % дисперсии выборки, отражает влияние на состав растворов почвообразующих пород, представленных аллювиально-морскими отложениями третьей и четвертой морских террас. Парагенезис объединяет металлы морских фаций (Ca, Co, Ni, Mn, Sr), что показано в [14]. Второй фактор (вес 21,0 %) отвечает за загрязнение почв и растворов буровыми шламами. Третья компонента (вес 16,3 %) характеризует загрязнение почв пластовыми водами, индицируемыми ассоциацией металлов Cr-Pb-V-Cu. Четвертый фактор (вес 7,8 %) отражает состав почвенных вод торфяников, отличающихся высоким содержанием цинка и калия. Вместе с тем высокие значения факторных нагрузок характерны для проб, отобранных в зоне влияния автотранспорта вдоль трассы Сургут – Салехард.

Результаты ФА загрязненных растворов показали, что ведущими факторами дисперсии металлов стали выделенные виды воздействия. Фактор I отражает загрязнение почв буровыми шламами при поступлении на прилегающие участки после окончания бурения. Происходит загрязнение металлами, входящими в состав буровых и промывочных растворов и в выбуренную породу. Индицируют состав шламов Na и Cl^-, используемых в буровых растворах в виде технической соли при бурении многолетнемерзлых пород, а также микроэлементы Ba, Sr, Ca, Pb, Fe, входящие в состав утяжеляющих добавок и химических реагентов для регулирования плотности и вязкости буровых растворов. Для придания необходимых свойств буровым растворам используют также соединения Zn, Cr, Cu, Mn. В рецептуру промывочных жидкостей входят K, Na, Ca. Высокое содержание хлоридов обусловливает рост минерализации жидкой фазы отходов. Фактор характеризуется максимальными значениями на участках, где происходило поступление отходов на рельеф местности, что зафиксировано при полевых обследованиях.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Таблица 2

Парагенезисы химических элементов почвенных растворов в обобщенных факторных нагрузках (метод вращения – варимакс с нормализацией Кайзера)

Фактор	Название фактора	Парагенезисы	Доля дисперсии выборки, %
Растворы фоновых и загрязненных почв – общая выборка (n = 106)			
I	Породный	$Co_{84}Ni_{74}Mn_{74}Ca_{73}Sr_{63}Ba_{55}Cd_{52}Fe_{48}$	23,6
II	Техногенный (буровые шламы)	$Na_{90}TDS_{82}Ba_{70}Sr_{66}K_{58}$	21,0
III	Техногенный (сброс пластовых вод)	$Cr_{87}Pb_{79}V_{75}Cu_{64}$	16,3
IV	Органогенный (подкисление)	$\frac{Zn_{91}K_{49}}{pH_{30}}$	7,8
Растворы загрязненных почв (n = 57)			
I	Буровые шламы	$TDS_{90}Sr_{89}Na_{88}Co_{87}Ba_{83}Mn_{76}Ni_{72}Ca_{69}$	34,6
II	Сброс пластовых вод	$Pb_{88}Cr_{82}V_{80}Cu_{68}$	19,2
III	Транспорт	$\frac{Fe_{65}Zn_{48}}{pH_{45}}$	8,4

Примечание. Значения нагрузок в формулах умножены на 100.

Фактор II (Cr-Pb-V-Cu) отражает воздействие пластовых вод. По современным представлениям [16, 17], концентрация перечисленных металлов в пластовых водах месторождений углеводородного сырья (хлоридно-натриево-кальциевые рассолы) достигает $0,n - n \cdot 10^2$ мг/л. Обогащение пластовых вод V и Cu обусловлено биогеохимическими процессами, Cr и Pb – процессами выщелачивания металлов из вмещающих пород [18]. Максимальные значения компоненты установлены на участках сброса пластовых вод на почвы, который производят при обводнении пласта и испытании скважин. Это отмечено при проведении полевых работ.

Фактор III, отвечающий за воздействие транспортной инфраструктуры на почвы и почвенные растворы, выражен ассоциацией Fe-Zn. Отрицательную нагрузку на фактор III имеет водородный показатель. Это характеризует низкие значения pH растворов на участках загрязнения, что отчасти вызвано подкисляющим действием выхлопов газа. Вопрос загрязнения почв от воздействия транспорта в Арктике раскрыт в [14]. Наибольшие значения фактора установлены в непосредственной близости к трассе Сургут – Салехард на участках, примыкающих к Новому Уренгою. Существенно, что на изученных площадках могут проявляться все три вида загрязнения, что учитывалось при интерпретации результатов.

При проведении дискриминантного анализа (пошаговый отбор методом расстояния Махаланобиса) установлена принадлежность проб почвенных растворов к четырем выделенным группам, которые служили зависимыми переменными: загрязнение шламами, пластовыми водами, транспортом и условно фоновые пробы. В качестве независимых переменных рассматривались металлы. Дискриминирующими переменными в анализе стали Na, V, Zn, Ca, Sr, Pb, входившие с высокими нагрузками в ассоциации рассматриваемых групп. Из предикторов наибольший вклад в межгрупповые различия вносят Na, V, Zn, Pb. По результатам анализа, 92,8 % наблюдений из 106 исходных классифицированы правильно, что отражает высокую степень геохимической идентичности представленных групп.

Первая нестандартизованная каноническая дискриминантная функция (табл.3), объясняющая 69 % дисперсии выборки, отражает градиент загрязнения почв металлами – ее положительные значения связаны с воздействием буровых отходов, а отрицательные соответствуют фоновому состоянию. Максимальные нагрузки на функцию имеют Na и Ca, на фоновую составляющую – Sr. Вторая функция (22,9 % дисперсии) группирует признаки растворов, загрязненных пластовыми водами. Основные нагрузки на эту функцию несут Pb, Sr и V. Третья функция (вес 8,2 %) ответственна за воздействие автотранспорта. Наибольшую нагрузку в функции имеет Zn.

По матрице структуры, показывающей тесноту связей дискриминантных переменных со значениями дискриминантных функций, выделены металлы-индикаторы видов загрязнения и исключены

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

из дальнейшего анализа элементы с низкой силой связи (Cd, Ni, Cu, Fe, K). В процесс моделирования включены только пробы растворов, химический состав которых трансформирован добычей углеводородного сырья (табл.4).

Таблица 3

Основные показатели стандартизованных канонических дискриминантных функций

Показатели	Функции		
	1	2	3
Функции в центроидах групп			
Шлам	3,156	–0,592	–0,38
Пластовые воды	0,781	2,038	0,929
Транспорт	–1,305	–1,815	1,02
Фон	–1,742	0,275	–0,571
Коэффициенты стандартизованной канонической дискриминантной функции			
Na	1,351	–0,026	0,309
Ca	1,09	–0,414	–0,719
V	–0,565	0,443	0,326
Zn	–0,494	–0,841	0,809
Sr	–1,076	0,503	0,258
Pb	0,441	0,635	–0,183

Таблица 4

Статистические показатели содержания металлов в почвенных растворах в зоне воздействия нефтегазодобывающей отрасли

Показатели	Источники воздействия					
	Буровые шламы (n = 19)		Пластовые воды (n = 16)		Транспорт (n = 22)	
	Медиана	Мин.-макс.	Медиана	Мин.-макс.	Медиана	Мин.-макс.
Na, мг/л	83,2	10,3-973,5	33,8	1,57-525,2	3,29	0,724-119,4
Ca, мг/л	39,1	2,73-102,8	2,52	0,478-25,5	2,75	0,395-49,1
V, мкг/л	1,38	0,25-10,9	9,9	3,1-98	2,8	0,22-19,5
Cr, мкг/л	2,35	1,03-25,5	9,8	3,2-74	3,8	0,72-20,1
Mn, мкг/л	1250	32,2-9220	139	19,6-717	165	12,4-1890
Co, мкг/л	17	1,85-439	5,8	1,5-14,4	2,3	0,93-68
Zn, мкг/л	53,5	17,8-881	50,8	11-114	235	15,8-1050
Sr, мкг/л	376	16,4-4750	88,4	11,3-4600	22,4	8,0-481
Ba, мкг/л	609	89,3-8390	116	28,5-5070	63	14,1-1590
Pb, мкг/л	2,04	0,28-17,6	6,5	2,6-32,1	1,8	0,32-5,5
pH	4,94	4,27-6,80	4,90	3,90-8,30	4,6	3,80-6,90
Минерализация m, мг/л	476	28-6290	156	26-2020	40	19-734

В рамках моделирования миграционной способности металлов выполнен MANOVA. Задача – определение величины эффекта влияния ведущих природных и антропогенных факторов на дисперсию металлов в растворах. Природные факторы включали фациальный фактор – влияние почвообразующих пород, а также тип почв, и антропогенные – выделенные виды воздействия и ионную силу (минерализацию m) раствора. Разведочный анализ влияния перечисленных факторов на дисперсию металлов в растворах показал результаты (рис.2). Величина эффекта (след Пиллая): фациальность – 0,55, тип почв – 0,27 (статистически незначима; p = 0,118); тип загрязнения – 0,66; ионная сила раствора – 0,47. Таким образом, в оцениваемых условиях воздействие нефтегазовой отрасли становится ведущим фактором в дисперсии металлов в почвенных растворах (в фоновых

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

условиях основное влияние оказывает состав почвообразующих пород – фациальность). Значения η^2 металлов находятся в диапазоне 0,39-0,83, что указывает на адекватность модели. Низкая величина эффекта отмечена для Pb (0,39) и Zn (0,50), все остальные значения превышают 0,6. Статистически достоверная величина η^2 фактора загрязнения отражается на дисперсии всех металлов, за исключением Co, Zn, Ba. Эффект ионной силы раствора также значим для металлов, кроме Ca, Cr, Pb. Фациальный фактор влияет на изменчивость содержания в растворах Ca, V, Mn, Co, Sr и Ba. Эффект типов почв на дисперсию металлов незначим. При дальнейшей разработке модели будут рассматриваться техногенные факторы, а также природные, трансформированные техногенезом.

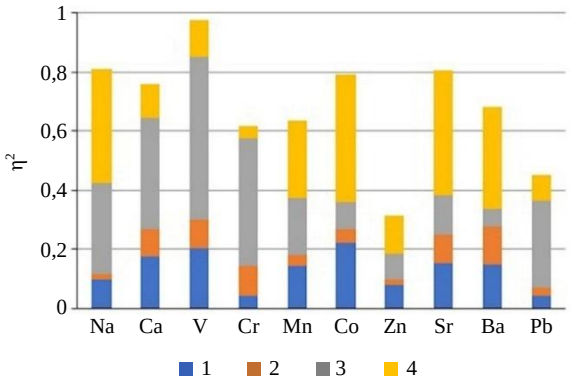


Рис.2. Межгрупповые эффекты факторов распределения металлов в почвенных растворах нарушенных участков

1 – фациальность; 2 – тип почв; 3 – источник загрязнения; 4 – минерализация

Финальным этапом моделирования стало использование множественного регрессионного анализа (МРА) подвижности металлов. Цель – определение основных механизмов мобилизации и иммобилизации металлов, а также возможности их латеральной миграции. В качестве характеристики металлов использованы величины потенциала подвижности (табл.5). Ряд подвижности выглядит следующим образом: Na > Zn > Mn > Sr > Ca > Co > Ba > Pb > Cr > V. Металлы-индикаторы пластовых вод характеризуются минимальной миграционной способностью, что отражает их консервативное поведение в кислых условиях среды. В целом подвижность элементов зависит от источника загрязнения. На основе ANOVA установлены статистически достоверные различия в подвижности металлов при воздействии разных источников загрязнения. Отмечается рост подвижности металлов-индикаторов бурового шлама (Na, Ca, Mn, Co, Sr, Ba), пластовых вод (V, Pb) и загрязнения со стороны транспорта (Zn) по сравнению с их показателями при воздействии других источников.

Таблица 5

Статистические показатели потенциала подвижности металлов в почвах загрязненных участков

Источники загрязнения	Статистики	Na	Ca	V	Cr	Mn	Co	Zn	Sr	Ba	Pb
Шлам (n = 19)	Медиана	1,531	0,44	0,003	0,009	0,445	0,157	0,189	0,287	0,097	0,016
	Минимум	0,117	0,053	0,000	0,002	0,007	0,015	0,045	0,041	0,016	0,001
	Максимум	10,25	1,31	0,04	0,12	7,47	9,34	2,06	3,47	1,43	0,08
Пластовые (n = 16)	Медиана	0,328	0,043	0,039	0,043	0,049	0,087	0,171	0,108	0,043	0,051
	Минимум	0,011	0,005	0,004	0,009	0,008	0,02	0,041	0,006	0,003	0,012
	Максимум	8,35	0,58	0,32	0,31	0,36	0,72	0,37	1,22	0,55	0,26
Транспорт (n = 22)	Медиана	0,138	0,087	0,015	0,023	0,165	0,067	1,324	0,062	0,035	0,019
	Минимум	0,022	0,022	0,000	0,002	0,011	0,01	0,056	0,015	0,006	0,000
	Максимум	1,68	0,22	0,08	0,39	1,27	1,06	4,63	0,48	0,26	0,07

При проведении МРА в качестве зависимой переменной рассматривалась величина потенциала подвижности металлов-индикаторов загрязнения. В качестве предикторов приняты содержание в растворах (р-р) и почвах (п) Fe, Mn, Ca, а также органического вещества (ОВ) в почвах как основных фаз-носителей металлов. Учитывая результаты MANOVA, в предикторы включены вещества и показатели, активность которых вызвана в основном загрязнением, – величина pH и m растворов, а также содержание хлоридов (Cl^-), $НУ_{ИК}$ и $НУ_{ФЛ}$. Во избежание мультиколлинеарности при построении моделей миграции кальция и марганца из числа предикторов исключены содержания Ca и Mn в растворе соответственно. Модель представлена введенными переменными: коэффициентом детерминации R^2, показывающим объясняемую долю дисперсии подвижности металла; стандартизованными коэффициентами β, отражающими относительную степень влияния предикторов,

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

вошедших в модель, на миграционную способность; а также уравнением регрессии (табл.6). Интерпретация модельных условий мобилизации и иммобилизации проведена по индикаторным металлам.

Таблица 6

Модель миграции металлов в условиях загрязнения почв буровыми шламами и пластовыми водами по результатам МРА

Зависимая переменная	Модель (n = 43)	Скорректированный R^2	Стандартизованный коэффициент β	Уравнение регрессии
	Предикторы: pH, m, Cl^-, ОВ, $НУ_{ИК}$, $НУ_{ФЛ}$, $Fe_{р\text{-}р}$, $Mn_{р\text{-}р}$, $Ca_{р\text{-}р}$, $Fe_{п}$, $Mn_{п}$, $Ca_{п}$			
Na	m	0,622	0,807	$Na = 1{,}107 + 1{,}101m - 0{,}951\ Fe_{п}$
	$Fe_{п}$		–0,327	
Ca	$Mn_{р\text{-}р}$	0,518	0,791	$Ca = -1{,}884 + 0{,}656\ Mn_{р\text{-}р} - 0{,}179\ Fe_{р\text{-}р}$
	$Fe_{р\text{-}р}$		–0,268	
V	$Fe_{р\text{-}р}$	0,441	0,359	$V = -4{,}567 + 0{,}164\ НУ_{ИК} + 4{,}053\ pH - 0{,}491\ Ca_{р\text{-}р} + 0{,}291\ Fe_{р\text{-}р}$
	$Ca_{р\text{-}р}$		–0,458	
	pH		0,435	
	$НУ_{ИК}$*		0,185	
Cr	$Mn_{п}$	0,555	–0,522	$Cr = -1{,}782 - 1{,}100\ Mn_{п} + 0{,}177\ Fe_{р\text{-}р} + 1{,}998\ pH + 0{,}172\ НУ_{ИК}$
	$Fe_{р\text{-}р}$		0,283	
	pH		0,271	
	$НУ_{ИК}$*		0,247	
Mn	Cl^-	0,619	0,386	$Mn = -2{,}006 + 0{,}298\ Cl^- + 0{,}51\ Ca_{р\text{-}р} + 0{,}263\ Fe_{р\text{-}р} - 0{,}548\ Fe_{п}$
	$Ca_{р\text{-}р}$		0,498	
	$Fe_{р\text{-}р}$		0,345	
	$Fe_{п}$*		–0,211	
Co	$Mn_{р\text{-}р}$	0,650	0,679	$Co = -0{,}277 + 0{,}567\ Mn_{р\text{-}р} - 0{,}971\ Mn_{п} + 0{,}168\ Fe_{р\text{-}р} - 0{,}154$ ОВ
	$Mn_{п}$		–0,430	
	$Fe_{р\text{-}р}$		0,250	
	ОВ*		–0,202	
Zn	$НУ_{ФЛ}$	0,533	0,357	$Zn = 0{,}132 + 0{,}152\ НУ_{ФЛ} + 0{,}300\ Cl^- - 0{,}505\ Fe_{п} + 0{,}177$ ОВ
	Cl^-		0,534	
	$Fe_{п}$		–0,268	
	ОВ		0,281	
Sr	$Ca_{р\text{-}р}$	0,801	0,928	$Sr = 1{,}813 + 0{,}842\ Ca_{р\text{-}р} - 0{,}837\ Ca_{п} + 0{,}137\ Fe_{р\text{-}р} - 0{,}313$ ОВ $- 0{,}650\ Fe_{п} + 0{,}119\ НУ_{ФЛ}$
	$Ca_{п}$		–0,337	
	$Fe_{р\text{-}р}$		0,202	
	ОВ		–0,408	
	$Fe_{п}$		–0,283	
	$НУ_{ФЛ}$		0,229	
Ba	$Mn_{р\text{-}р}$	0,546	0,740	$Ba = 0{,}433 + 0{,}605\ Mn_{р\text{-}р} - 1{,}113\ Mn_{п} - 0{,}224$ ОВ
	$Mn_{п}$		–0,512	
	ОВ		–0,300	
Pb	$НУ_{ИК}$*	0,439	0,264	$Pb = -2{,}434 + 0{,}176\ НУ_{ИК} - 0{,}813\ Mn_{п} + 2{,}286\ pH + 0{,}167\ Fe_{р\text{-}р}$
	$Mn_{п}$		–0,401	
	pH		0,323	
	$Fe_{р\text{-}р}$		0,278	

* Влияние предиктора на переменную статистически незначимо.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Оценка значимости моделей (F-критерий) подтвердила их статистическую достоверность (R^2, $p < 0{,}01$). С помощью t-критерия Стьюдента выделены предикторы, не оказывающие значимого влияния на зависимую переменную (табл.6). Дополнительно адекватность моделей подтверждена парным t-тестом для разностей между наблюдаемыми и предсказанными значениями, который показал отсутствие систематического смещения прогнозов.

Среди рассматриваемых металлов натрий является самым подвижным элементом – потенциал подвижности составляет 2,8 % при загрязнении шламами, при загрязнении пластовыми водами – 1,9 %. Максимальная величина потенциала превышает 10 %. Использование технической соли определяет активную миграцию металла в составе хлоридов [10, 19]. По результатам МРА в модель были введены предикторы – значение *m* растворов и содержание Fe в почве. Следует указать, что *m* в основном обусловлена значительной (до 9500 мг/л) концентрацией в растворе хлоридов, о чем свидетельствует высокая положительная корреляция между ними ($p < 0{,}001$). Таким образом, подвижность натрия вызвана миграцией Na^+. Отрицательная связь подвижности металла с содержанием Fe в почве в уравнении регрессии указывает на возможность ионообменной сорбции на оксигидроксидах железа, замещая в кислых условиях ионы Al^{3+} и H^+. Вероятно, это один из наиболее эффективных механизмов выведения из раствора и закрепления натрия в почвенном поглощающем комплексе (ППК). Значение R^2 показывает, что эти два механизма обеспечивают более 62 % дисперсии потенциала подвижности металла.

Подвижность кальция по результатам моделирования регулируется в основном содержанием Mn^{2+} и Fe^{2+} в растворе. При этом направленность процессов разная: повышение содержания в растворе Mn^{2+} способствует увеличению растворимости кальция, тогда как Fe^{2+}, напротив, снижает ее. Эти механизмы можно объяснить с позиции поведения металлов в кислой среде торфяных почв. Mn^{2+} может вытеснять Ca^{2+} с обменных позиций [20, 21], переводя его в раствор по принципу конкурентной сорбции, характерной для катионов [22, 23]. Учитывая, что кальций обладает более высокой энергией связи, это возможно при заметном увеличении в растворе концентрации Mn^{2+}, что и наблюдается на исследуемой территории. Так, отношение катионов Ca^{2+}/Mn^{2+} в фоновых почвах составляет 75,0, при загрязнении оно снижается до 25,0, отражая относительный рост содержания Mn^{2+}.

В аналогичных условиях в сопряжениях Ca-Fe в окислительной обстановке или на границе восстановительных зон закисное железо из буровых отходов или торфа окисляется до Fe^{3+} и гидролизуется до аморфных оксигидроксидов, которые имеют переменный заряд и выступают сорбентами катионов, включая Ca^{2+} [24]. При подщелачивании почв буровыми шламами кальций также может входить в состав смешанных Ca-Fe фаз. Кроме того, комплексы и коллоиды Fe^{3+} выполняют функции сорбента для Ca^{2+}, который может связываться с отрицательно заряженными участками железо-органических коллоидов или входить в состав формирующихся смешанных фаз прямо в растворе или при коагуляции. В реальных условиях кислого торфяника, загрязненного буровыми отходами, эти процессы будут идти одновременно, и их баланс определит итоговую подвижность металла. Рассмотренные механизмы отвечают за 52 % дисперсии потенциала подвижности кальция.

Модель подвижности марганца показала зависимость от содержания кальция в растворе, железа в растворе и почве, а также от концентрации хлоридов. Содержание железа в почве имеет отрицательное значение стандартизованного коэффициента, подчеркивая участие минеральных фаз железа в иммобилизации марганца, особенно при техногенном подщелачивании растворов. Однако этот предиктор не имеет значимого влияния, вероятно, из-за локального проявления таких условий. Максимальную величину β в уравнении регрессии и соответственное влияние на подвижность марганца имеют катионы Ca^{2+}. Обратная связь была рассмотрена выше.

Вероятно, прямая корреляция между потенциалами подвижности отражает активное взаимодействие металлов в почвенном растворе [25] через механизм конкурентного вытеснения в многокомпонентной сорбционной системе [22]. При повышенном содержании марганца в растворе (рост соотношения Mn/Ca при загрязнении) ионы Mn^{2+} активно занимают сорбционные центры на поверхности ППК и оксидов Mn/Fe, вытесняя ранее сорбированный Ca^{2+} в раствор [21]. Увеличение концентрации Ca^{2+} в растворе создает ответный конкурентный эффект – Ca^{2+} блокирует сорбционные места, препятствуя повторному закреплению Mn^{2+}. Формируется состояние динамического равновесия, при котором оба элемента имеют повышенную подвижность, а их концентрации

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

в растворе демонстрируют положительную связь. Это явление, известное как взаимное стимулирование мобильности в многокомпонентных системах [23], подчеркивает необходимость учета конкурентных взаимодействий при прогнозе миграции элементов в условиях техногенного загрязнения. Еще один механизм мобилизации марганца связан с образованием хлоридов металла.

Стронций и особенно барий образуют труднорастворимые сульфаты, характеризуются слабым комплексообразованием с ОВ и могут участвовать в ионнообменной сорбции, но с низкой энергией связи. Моделирование подвижности металлов показало: предиктором подвижности бария выступает концентрация марганца в растворе и почве, а также содержание ОВ; положительная связь с Mn^{2+} отражает конкурентную борьбу за центры адсорбции, где Mn вытесняет барий в раствор; противоположная зависимость подвижности бария от марганца в почве определяется высоким адсорбирующим потенциалом оксигидроксидов марганца (MnO_2, MnOOH и др.). Отрицательная связь ОВ с подвижностью бария показывает, что при большом количестве органики растет число центров для связывания металлов [26].

Растворимость соединений стронция увеличивается при повышении содержания в растворе кальция. Стронций склонен к ионообменной сорбции по механизму, близкому к кальцию, но с меньшей энергией связи. Это включает механизм конкурентной сорбции с вытеснением стронция в раствор. По величине стандартизованного коэффициента данный фактор является определяющим в миграционной активности Sr^{2+}. Один из механизмов иммобилизации металла – изоморфное замещение кальция в его минералах ($CaCO_3$, $CaSO_4$), особенно при повышении pH, на что указывает отрицательное значение β содержания Ca в почве. Аналогичным образом интерпретируется взаимодействие стронция с железом, которое отражено в модели двумя предикторами – содержанием в растворе и почве. В растворе можно предположить положительную обратную связь в сорбционной системе (конкурентная сопряженность), в твердой фазе – барьерную роль свежеобразованных оксигидроксидов железа. Аналогично барию миграционный потенциал стронция снижается при высоком содержании ОВ в почве, что обусловлено ионнообменным взаимодействием с ним. Энергия взаимодействия стронция с ОВ увеличивается при подщелачивании.

Определенное значение может иметь комплексирование с кальцием, который способен образовывать переходные мостики связывания с органикой [27]. В то же время в конкурентной борьбе за сорбционные центры ОВ участвуют $НУ_{ФЛ}$, которые занимают их, вытесняя стронций в раствор, о чем свидетельствует положительное значение нестандартизованного коэффициента НУ в рассматриваемой модели. В работах [28, 29] показано, что присутствие нефтяных углеводородов приводит к гидрофобизации почв и снижает потенциал сорбции ППК. Связь стронция с железом определяется формами нахождения последнего. Железо в почве в виде вторичных оксигидроксидов (гетит, ферригидрит), а также Fe-органические комплексы выступают как сорбционный барьер. Железо в растворе – преимущественно Fe^{2+} или, возможно, коллоидное Fe^{3+} – конкурирует за обменные позиции в ППК и на минеральных поверхностях. Высокая концентрация Fe^{2+} в растворе способствует активному вытеснению Sr^{2+} из твердой фазы.

Таким образом, в условиях загрязнения железо и марганец могут играть ключевую роль в регулировании подвижности щелочноземельных металлов (Sr, Ba). Подвижность Sr контролируется железом – содержание в твердой фазе почвы выступает как фактор иммобилизации (сорбция на оксигидроксидах), тогда как содержание Fe^{2+} в растворе является фактором мобилизации (конкурентное вытеснение). Для Ba аналогичный контроль осуществляется через марганец – в почвах оксигидроксиды снижают подвижность Ba, в растворе – повышают. Универсальным фактором снижения подвижности обоих металлов в условиях высоких техногенных нагрузок выступает ОВ почвы, подчеркивая свою буферную роль даже для элементов, не образующих прочных хелатов. Выявленные закономерности отражают работу механизмов сорбции/десорбции и конкурентного ионного обмена, которые становятся значимыми при загрязнении. Модель потенциала подвижности Sr имеет самое высокое значение объясняемой дисперсии (0,80), у Ba коэффициент детерминации ниже (0,55).

Кобальт в кислых торфяных почвах имеет склонность к комплексообразованию и сорбции на минеральных и органических поверхностях. Подвижность кобальта по величине β в основном регулируется концентрациями марганца в растворе и почве, в меньшей степени содержанием железа в растворе и ОВ, влияние которого на предиктор статистически незначимо. Концентрация Mn^{2+} и

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Fe^{2+} в растворе увеличивает подвижность кобальта. Здесь, аналогично сопряжению Mn-Ca и Sr-Fe, проявляется положительная обратная связь в сорбционной системе почв. Отрицательная связь подвижности кобальта с содержанием Mn в почве обусловлена окислением Co^{2+} до Co^{3+} на поверхности оксидов марганца, как одним из наиболее важных путей фиксации. Возможное взаимодействие кобальта с ОВ в почве проявляется в образовании плохо растворимых комплексов с гуминовыми кислотами и сорбцией металла органикой, в том числе внутрисферной [30], которая усиливается подщелачиванием почв при загрязнении буровыми шламами. Модель объясняет 0,65 доли дисперсии кобальта.

Цинк в модели выступает индикатором воздействия автотранспорта. Подвижность при загрязнении буровыми отходами в основном обусловлена нахождением в составе хлоридов. Иммобилизация происходит при адсорбции на поверхности оксигидроксидов железа. Вытеснение в раствор отмечается при загрязнении $НУ_{ФЛ}$ в конкуренции за сорбционные сайты ОВ. Это обусловлено относительно слабой связью цинка с гумусом, которая в значительной степени носит ионообменный характер. Положительное влияние количества ОВ на подвижность вызвано тем, что цинк единственный из изученных элементов, содержание которого статистически достоверно увеличивается в растворах, имеющих сильнокислую реакцию. В этих условиях при высоком содержании ОВ цинк легко вытесняется с сорбционных центров H^+ и Al^{3+}. Доля объясняемой моделью дисперсии 0,53.

Ванадий, хром и свинец индицируют загрязнение пластовыми водами и характеризуются самыми низкими значениями подвижности, которая положительно связана с содержанием $НУ_{ИК}$, однако влияние этого предиктора для всех трех переменных при проверке оказалось статистически незначимым. Поэтому при характеристике моделей этот предиктор не рассматривается. Хром – редокс-зависимый металл, его подвижность положительно связана с содержанием Fe^{2+} и ростом pH. Полученные результаты отражают способность хрома образовывать прочные комплексы с карбоксильными группами гумусовых кислот. Однако он может вытесняться Fe^{3+} (и Al^{3+}) из органических комплексов, особенно при низком pH. Повышение pH, особенно в окислительных условиях, способствует окислению Cr^{3+} до высокоподвижного Cr^{6+}, что увеличивает его содержание в почвенном растворе (редокс-механизм) [31]. Высокая концентрация Mn в почве снижает подвижность металла, что обусловлено его адсорбцией аморфными оксигидроксидами Mn. По величине β механизм иммобилизации вносит больший вклад, чем механизм мобилизации, что указывает на низкую подвижность металла.

Подвижность ванадия в модели положительно связана с содержанием $Fe_{р\text{-}р}$ и ростом величины pH. В загрязненных торфяниках высокие концентрации Fe^{2+} в растворе – маркер анаэробной обстановки, в которой гидроксиды железа растворяются и ванадий, ранее адсорбированный на гидроксидах, переходит в раствор. Он также может мигрировать, включаясь в растворенные Fe-органические комплексы [32]. Рост подвижности при повышении pH характеризует его анионогенные свойства. При этом происходит окисление V^{4+} до подвижного аниона V^{5+} (ванадата). Отрицательная связь между содержанием Ca в растворе и подвижностью ванадия объясняется процессом образования и соосаждения труднорастворимых ванадатов кальция. Повышение pH почвенного раствора, вызванное сбросом пластовых вод, создает условия для перехода ванадия в анионную форму (ванадат-ион). Высокие концентрации кальция в этих условиях инициируют осаждение малорастворимых фаз, таких как $Ca_2V_2O_7$, что приводит к эффективной иммобилизации ванадия [33].

Свинец относится к катионогенным элементам, однако его поведение в нейтральных и слабощелочных средах близко к хрому и ванадию. Лабильность свинца возрастает при высоком содержании железа в растворе и повышении щелочности среды, а уменьшается при высоком содержании в почве соединений Mn. Влияние $Fe_{р\text{-}р}$ на подвижность свинца связано с его способностью образовывать прочные комплексы с гуминовыми и фульвокислотами через карбоксильные и фенольные группы [34]. В этом случае он может вступать в конкурентное взаимодействие с железом – сильным комплексообразователем, что приводит к частичному вытеснению свинца в раствор. Повышение щелочности не может напрямую вызывать увеличение подвижности, это влияние опосредованно. Один из вариантов объяснения отталкивается от низкой подвижности свинца, который надежно фиксируется в твердой фазе фосфатами [34]. Содержание фосфатов при загрязнении почв отходами бурения или пластовыми водами достигает высоких значений по сравнению с

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

фоном. В свою очередь, поведение фосфатов в растворе регулируется железом. При повышении pH гидроксиды железа адсорбируют фосфаты из раствора, увеличивая таким образом подвижность свинца. Второй механизм, приводящий к мобилизации, – образование при подщелачивании растворимых органоминеральных Pb-фульват комплексов [35]. Аморфные оксиды марганца – очень сильный сорбент для Pb, часто с необратимым хемосорбционным связыванием, что выражено в отрицательной связи подвижности металла и содержания Mn в твердой фазе почв.

Несмотря на статистически незначимое мобилизационное влияние $НУ_{ИК}$, сам механизм представляет интерес. В данном случае он присущ только металлам-индикаторам пластовых вод. Полярные фракции, выделяемые в составе $НУ_{ИК}$ (смолы, асфальтены), обладают высоким сродством к функциональным группам гумусовых кислот и способны конкурировать с ионами хрома, ванадия и свинца за центры связывания в органоминеральных комплексах. Их замещение углеводородными лигандами приводит к вытеснению ионов металлов с поверхности ОВ и переходу в почвенный раствор. В дополнение биохимическая деградация углеводородов и загрязнение вызывают подщелачивание растворов, что способствует окислению Cr^{3+} до высокоподвижного Cr^{6+}, V^{4+} до подвижного аниона V^{5+} [31] и образованию растворимых комплексов Pb^{2+} с фульвокислотами [35].

Анализ основных механизмов подвижности металлов в условиях загрязнения показал, что способы их перехода в растворенную фазу более разнообразны и эффективны (по величине нестандартизованных коэффициентов), чем процессы, приводящие к иммобилизации. Основными механизмами мобилизации выступают конкурентная сопряженность с Fe^{2+} и Mn^{2+}, чуть в меньшей степени с Ca^{2+} (табл.7). Заметную роль играет ионная сила раствора, регулируемая в основном концентрацией Cl^{-}. Определенное значение имеет гидрофобизация почв через загрязнение $НУ_{ФЛ}$. Иной механизм мобилизации, описанный выше, вызван участием $НУ_{ИК}$.

Таблица 7

Механизмы мобилизации и иммобилизации металлов при загрязнении почв

Механизмы	Металлы
Мобилизация	
Ионная сила раствора (в составе хлоридов)	**Na**, Mn, **Zn**
Конкурентная сопряженность:	
Fe^{2+}	Mn, Sr, Co, Pb, Cr, V
Mn^{2+}	**Ca**, **Ba**, **Co**
Ca^{2+}	**Mn**, **Sr**
$НУ_{ИК}$	Cr, Pb, V
Al^{3+} и H^{-}	Zn
Гидрофобизация почв $НУ_{ФЛ}$ с вытеснением в раствор металлов	Sr, Zn
Подщелачивание почв	Cr, V
Растворение гидроксидов Fe в восстановительной среде с выходом в раствор V и включение в растворенные Fe-органические комплексы	V
Снижение роли фосфатов в иммобилизации при увеличении pH	Pb
Иммобилизация	
Ионообменная сорбция на аморфных оксигидроксидах Fe	Na, Ca, Mn, Sr, Zn
Ионообменное взаимодействие с ОВ гумусового ряда	Sr, Ba
Изоморфное замещение Ca^{2+} в минералах	Sr
Внешняя и внутрисферная адсорбция оксигидроксидами Mn	Ba, Co, **Cr**, **Pb**
Сорбция и комплексообразование с ОВ гумусового ряда	Co
Образование и соосаждение труднорастворимых ванадатов кальция	**V**

Примечание. Полужирным шрифтом выделены переменные, для которых механизм мобилизации/иммобилизации является ведущим (по величине β).

Механизмы иммобилизации металлов менее разнообразны. Среди них по активности выделяется сорбция на свежеобразованных оксигидроксидах Fe и Mn. Фазовые переходы металлов стимулируются ионообменным взаимодействием, сорбцией и комплексообразованием с ОВ гумусового ряда. Для Sr типично изоморфное замещение Ca^{2+} в минералах.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Обсуждая роль оксигидроксидов железа в иммобилизации металлов, необходимо дать пояснения. Поверхность оксигидроксидов железа в кислой и нейтральной среде в основном обладает положительным зарядом, что затрудняет адсорбцию катионов. Это несоответствие можно объяснить механизмами, подтвержденными современными спектроскопическими исследованиями. На поверхности Fe-оксидов, особенно в торфяных почвах, формируются органоминеральные комплексы с гумусовыми кислотами, которые придают поверхности отрицательный заряд и выступают центрами связывания катионов через карбоксильные группы [36]. Такой механизм описан для минеральных поверхностей [26]. Кроме того, для переходных металлов возможна прямая внутрисферная сорбция на Fe-оксидах, реализуемая через координационные взаимодействия и не лимитируемая знаком заряда [37]. Возможно, что в условиях загрязнения поверхность Fe-оксидов может иметь высокую плотность реакционных центров, в том числе отрицательного заряда.

При анализе модели миграции раскрывается еще одно обстоятельство – механизмы подвижности металлов-индикаторов пластовых вод отличаются от механизмов, присущих металлам буровых шламов. Во-первых, существует различие в участии нефтяных углеводородов, которые представлены полярными и неполярными фракциями, о чем было сказано выше. Полярные фракции (в составе $НУ_{ИК}$) имеют значение в мобилизации металлов пластовых вод (Pb, Cr, V), неполярные – металлов буровых отходов. Во-вторых, участие водородного показателя в регулировании подвижности отмечается только в первой группе. В-третьих, для металлов буровых отходов наиболее значимы механизмы мобилизации, для металлов пластовых вод – механизмы иммобилизации.

Внутренняя валидация модели, которая проведена с использованием результатов полевых исследований по двум профилям – разлив шламовых отходов (профиль 224) и сброс пластовых вод (профиль 208), показала удовлетворительные результаты прогноза подвижности металлов в непосредственной близости от источника и очень близкие к реальным значения потенциала подвижности *P* на удалении при переходе к фоновым условиям (рис.3, 4). За фоновый потенциал миграции принята средняя величина потенциала на фоновых участках. При этом по всем металлам на расстоянии 200-300 м достигается фоновое значение потенциала подвижности. При визуальном анализе отклонений реальных и расчетных данных, которые чаще отмечаются в растворах на профиле с участием в загрязнении пластовых вод, необходимо учитывать мозаичность и комплексность почвенного покрова арктических ландшафтов.

Установлены различия в миграции металлов при разных источниках воздействия. При загрязнении отходами бурения латеральная миграция Na, Mn, Co, Zn, Ba составляет 100-150 м, Sr, Ca – 200-300 м. Для металлов-индикаторов пластовых вод (Cr, Pb, V) она не превышает 50 м. При загрязнении пластовыми водами латеральная миграция металлов увеличивается до 150-200 м (Mn, V, Cr, Pb, Co, Zn), для наиболее подвижных превышает 200 м (Na, Sr, Ba). Кальций в условиях подщелачивания малоподвижен.

Раскрытие механизмов мобилизации металлов в почве при загрязнении со стороны нефтегазового комплекса позволило сформулировать рекомендации по нейтрализации потока поллютантов на основе природоподобных технологий [38]. В условиях конкурентной сопряженности, гидрофобизации почв нефтяными углеводородами и подщелачивания, многие из изученных металлов остаются в растворе и продолжают мигрировать. Подщелачивание почв, которое может усилить роль гидроксидов Fe и Mn в иммобилизации поллютантов, даст временный эффект с последующим восстановлением кислой среды, их растворением и выходом металлов в раствор.

Наиболее рациональной представляется присыпка загрязненных участков торфом, что приведет к увеличению количества сорбционных сайтов, позволит выйти из состояния конкурентной сопряженности и обеспечит стабильность физико-химических условий, результатом чего станет активный переход и закрепление металлов в твердой фазе в физико-химических условиях, полностью отвечающих природным. Известно, что торф является эффективным природным сорбентом для широкого круга металлов. Экспериментально подтверждена его способность за короткое время (первые минуты контакта) удалять до 91 % ионов Cd^{2+}, 98 % Pb^{2+} и 90 % Cu^{2+} из растворов, демонстрируя высокую сорбционную емкость [39]. Он эффективен также в отношении Fe^{3+} и Cr^{6+} [40]. Участие торфа как источника дополнительных сорбционных центров подтверждается исследованиями кинетики сорбции. Установлено, что процесс поглощения ионов металлов (например, Cu^{2+} и Fe^{3+}) идет в диффузионном режиме, при этом важную роль играет их химическое

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

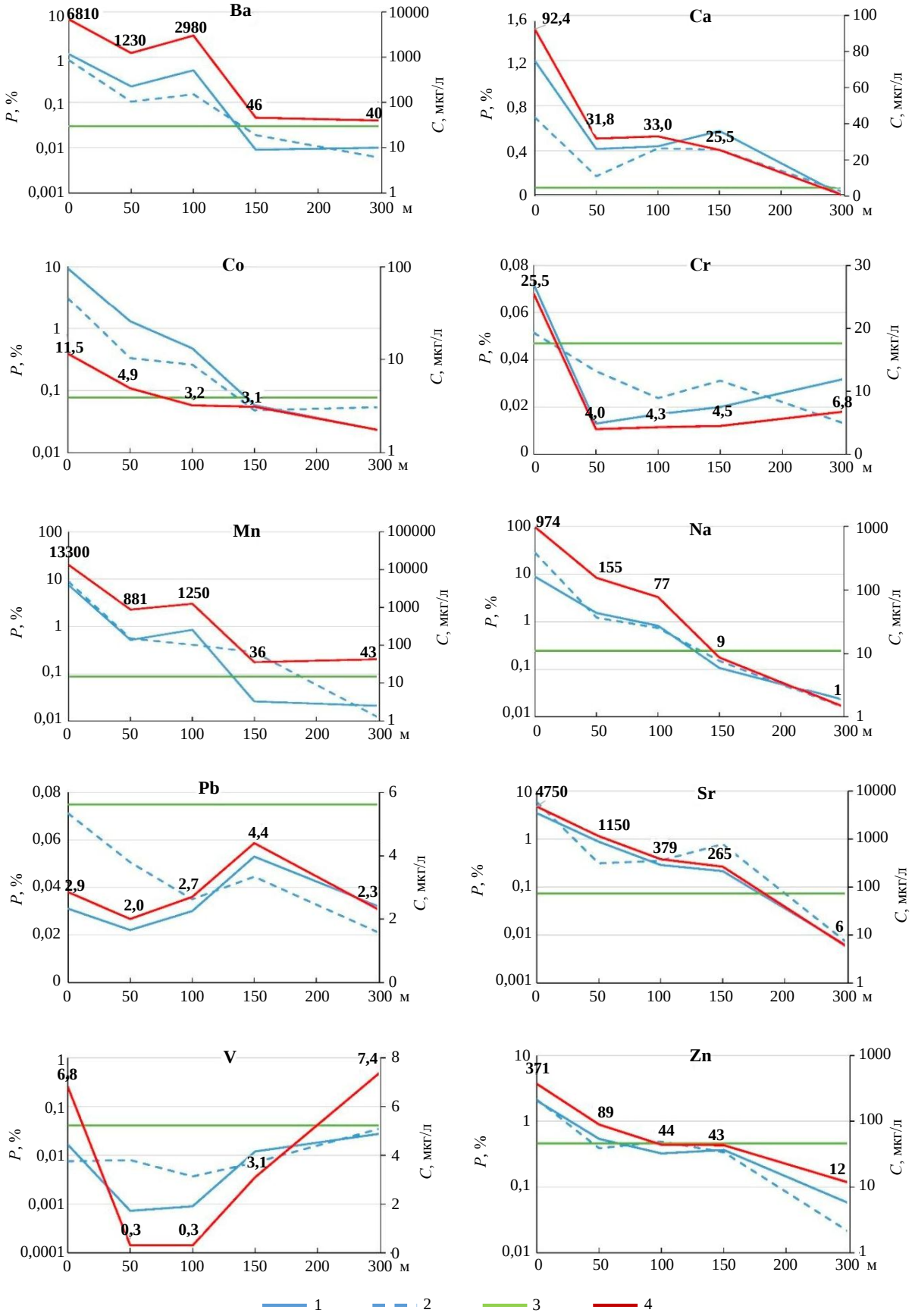


Рис.3. Измеренные и модельные значения потенциала подвижности металлов в органогенном горизонте почв по профилю от места сброса буровых шламов (Ямбургский полигон, профиль 224)

1 – измерение *P*; 2 – модель *P*; 3 – фоновое значение *P*; 4 – содержание элемента в почвенных растворах *C*

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

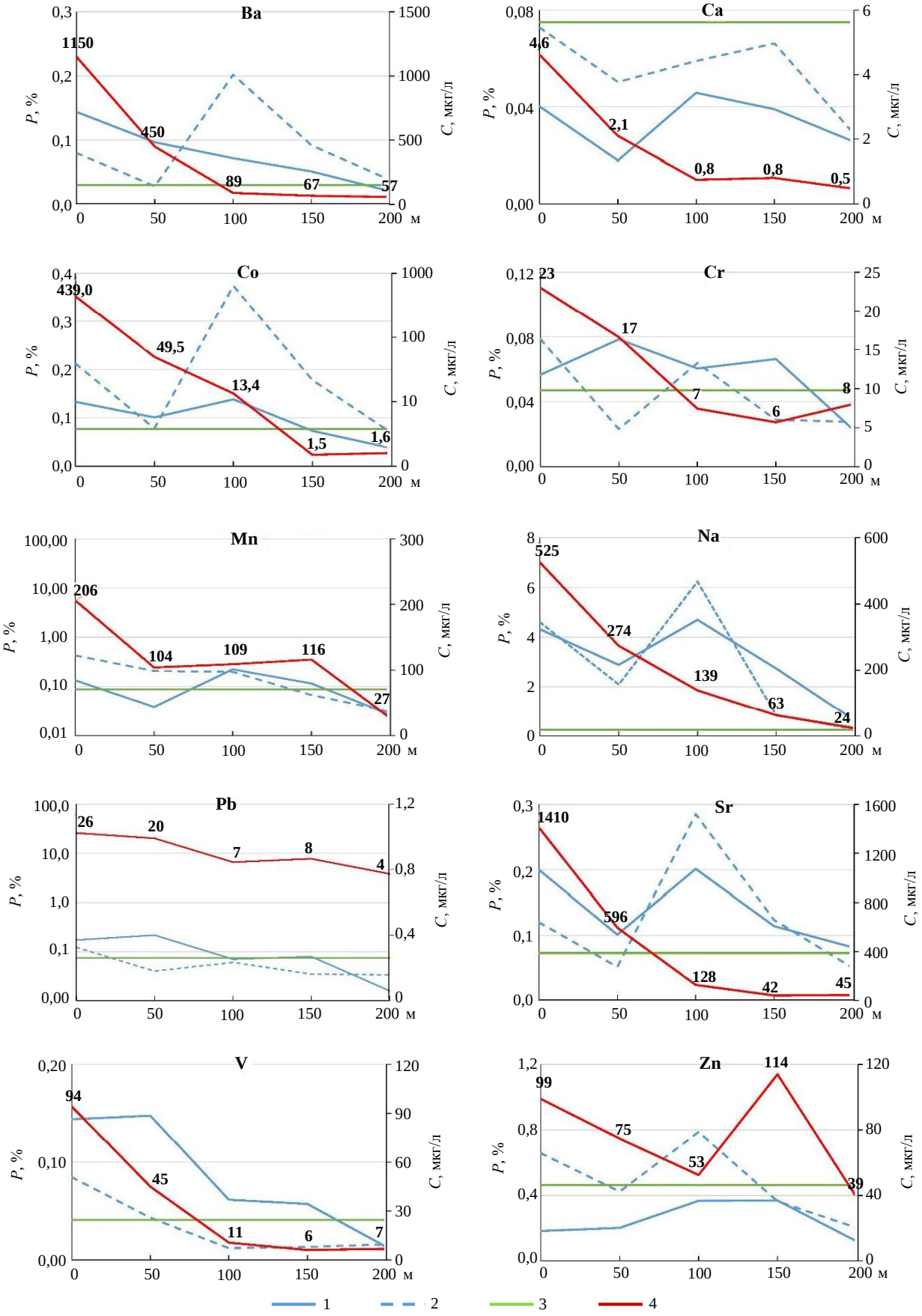


Рис.4. Измеренные и модельные значения потенциала подвижности металлов в органогенном горизонте почв по профилю от места сброса пластовых вод (Пуровский полигон, профиль 208)

1 – измерение *P*; 2 – модель *P*; 3 – фоновое значение *P*; 4 – содержание элемента в почвенных растворах *C*

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

взаимодействие с функциональными группами торфа [41], который не просто удерживает ионы в порах, а химически связывает их. Эффективным способом является совместное внесение в почвы биоугля и железа с образованием Fe-модифицированного сорбента, устойчивого к кислым условиям, который активно осаждает как катионы, так и анионы [42].

Заключение

Статистическое моделирование миграции металлов в почвах, которые подвергаются загрязнению буровыми отходами, пластовыми водами и транспортом, базировалось на результатах полевых исследований и анализа содержания элементов в твердой фазе почв и почвенных растворах. Последовательное использование методов многомерной статистики позволило выделить ведущий источник загрязнения в условиях комплексного воздействия, сгруппировать пробы по видам загрязнения (воздействие буровых шламов, пластовых вод и автотранспорта) или отнести их к фоновым условиям, выявить величину эффекта природных и техногенных факторов, определяющих распределение металлов в почве. С учетом того, что природные факторы дифференциации металлов в условиях загрязнения теряют определяющее значение, моделирование проводилось с использованием предикторов, которые отражают суть техногенных процессов или подвергаются трансформации.

На последнем этапе моделирования проведен множественный регрессионный анализ, который позволил раскрыть основные механизмы мобилизации и иммобилизации металлов. В мобилизации большое значение имеют конкуренция ионов металлов за сорбционные сайты с Fe^{2+}, Mn^{2+}, Ca^{2+}и нефтяными углеводородами. Конкурентная сопряженность, повышающая подвижность поллютантов, вызвана загрязнением почв металлами, нефтяными углеводородами, изменением физико-химических условий (ростом минерализации и pH). Это привело к повышению ионной силы раствора, подщелачиванию и гидрофобизации почв, имеющей большое значение в мобилизации металлов. Величина стандартизованных коэффициентов свидетельствует о благоприятных геохимических и физико-химических условиях нахождения металлов в растворе. Иммобилизация наиболее эффективна в процессах ионообменной сорбции на аморфных оксигидроксидах Fe (Na, Ca, Mn, Sr, Zn), Mn (Ba, Co, Cr, Pb) и ОВ гумусового ряда (Sr, Ba). Латеральная миграция металлов в изученных условиях составляет 150-200 м. Анализ механизмов мобилизации и иммобилизации металлов позволяет сделать вывод, что наиболее оптимальным способом снижения миграционного потенциала поллютантов будет присыпка загрязненных участков торфом, а наиболее эффективным – Fe-модифицированным биоуглем.

Модели прошли проверку по F-критерию, которая показала их статистическую достоверность. По результатам проверки по t-критерию выявлены предикторы, не имеющие значимого влияния на зависимую переменную. Установлена адекватность моделей по отсутствию систематического смещения прогнозов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Замотаев И.В., Иванов И.В., Михеев П.В., Никонова А.Н.* Химическое загрязнение и трансформация почв в районах добычи углеводородного сырья (обзор литературы) // Почвоведение. 2015. № 12. С. 1505-1518. DOI: 10.7868/S0032180X1512014X

2. *Белик А.Д., Геннадиев А.Н., Кошовский Т.С.* Индикация и количественная оценка источников полиаренов в почвах методом статистического моделирования (территория нефтегазодобычи, Волгоградская область) // Почвоведение. 2021. № 5. С. 631-640. DOI: 10.31857/S0032180X21050038

3. *Wenyou Hu, Huifeng Wang, Lurui Dong et al.* Source identification of heavy metals in peri-urban agricultural soils of southeast China: An integrated approach // Environmental Pollution. 2018. Vol. 237. P. 650-661. DOI: 10.1016/j.envpol.2018.02.070

4. *Zening Zhao, Meng Wu, Guojun Cai et al.* Physics-constrained risk assessment of soil heavy metal migration under model and parameter uncertainties // Acta Geotechnica. 2026. Vol. 21. Iss. 3. P. 1667-1684. DOI: 10.1007/s11440-025-02826-1

5. *Jian Cui, Dong Jia, Hongbin Wang et al.* A Method to Simulate the Migration and Accumulation of Hydrocarbon with Analogue Modeling // Geofluids. 2021. Vol. 2021. № 660760. DOI: 10.1155/2021/6660760

6. *Maoren Wang.* Migration rules of petroleum pollutants in water and soil: a review // Petroleum Science and Technology. 2024. Vol. 42. Iss. 25. P. 4281-4296. DOI: 10.1080/10916466.2023.2223596

7. *Wansheng Pei, Zeliang Ye, Mingyi Zhang et al.* Experimental and numerical investigations on spilled oil migration and contamination characteristics in freezing soils // Geoderma. 2025. Vol. 457. № 117300. DOI: 10.1016/j.geoderma.2025.117300

8. *Yingdong Wu, Jiang Yu, Zhi Huang et al.* Migration of total petroleum hydrocarbon and heavy metal contaminants in the soil–groundwater interface of a petrochemical site using machine learning: impacts of convection and diffusion // RSC Advances. 2024. Vol. 14. Iss. 44. P. 32304-32313. DOI: 10.1039/d4ra06060a

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

9. *de Costa de Azevedo P.C., Krzyzaniak S.R., Ferreira B.L. et al.* Chemical fractionation and risk assessment of metals in drill cuttings from onshore and offshore oil and gas wells // Marine Pollution Bulletin. 2025. Vol. 213. № 117635. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2025.117635

10. *Opekunova M.G., Opekunov A.Yu., Kukushkin S.Yu.* Environmental Pollution by Drilling Waste in the Arctic // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 2021. Vol. 666. № 032074. DOI: 10.1088/1755-1315/666/3/032074

11. *Hongpan Liu, Senlin Dong, Jie Yang et al.* Treatment and Disposal Technologies for Oil-Based Drilling Cuttings: An Overview and Prospects // Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste. 2026. Vol. 30. Iss. 1. № 03125004. DOI: 10.1061/JHTRBP.HZENG-1550

12. Атлас Ямало-Ненецкого автономного округа / Гл. ред. С.И.Ларин. Омск: Омская картографическая фабрика, 2004. 303 с.

13. *Опекунова М.Г., Опекунов А.Ю., Кукушкин С.Ю. и др.* Загрязнение почв севера Западной Сибири нефтяными и полициклическими ароматическими углеводородами: распределение и оценка экологического риска // Почвоведение. 2022. № 11. С. 1442-1460. DOI: 10.31857/S0032180X22110107

14. *Опекунов А.Ю., Опекунова М.Г., Кукушкин С.Ю., Лисенков С.А*. Оценка загрязнения соединениями металлов придорожных ландшафтов севера Западной Сибири с использованием статистического моделирования // Почвоведение. 2025. № 11. С. 1458-1474. DOI: 10.7868/S3034561825110059

15. *Шулькин В.М.* Применение центрифугирования для разделения взвешенных и коллоидных форм химических элементов при анализе речных вод: возможности и ограничения // Водные ресурсы. 2024. Т. 51. № 4. С. 522-534. DOI: 10.31857/S0321059624040123

16. *Горобец С.А., Лаптев Н.Н., Макарова И.Р. и др.* Критерии поиска месторождений углеводородов и руд полиметаллов с применением модели геофлюидальной системы // Георесурсы. 2022. Т. 24. № 3. С. 49-68. DOI: 10.18599/grs.2022.3.4

17. *Каненкин Е.И., Зелинская Е.В., Толмачева Н.А.* Негативное воздействие на почвы при вскрытии пластовых рассолов при добыче минерального сырья // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2024. № 2 (317). С. 50-58.

18. Geochemistry of Oilfield Waters / Ed. by A.G.Collins. Elsevier, 1975. 496 p.

19. *Кузина Е.В., Мухаматдьярова С.Р., Искужина М.Г. и др.* Биоремедиация нефтезагрязненной почвы, содержащей повышенные концентрации хлорида натрия и тяжелых металлов // Трансформация экосистем. 2025. Т. 8. № 4. С. 189-204. DOI: 10.23859/estr-240508

20. *Чугунов А.С., Винницкий В.А., Нагорнова Е.С.* Метод элюирования в исследовании комплексообразующей способности ионообменных волокон // Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология». 2024. Т. 67. № 9. С. 35-44. DOI: 10.6060/ivkkt.20246709.6974

21. *Amengol B., Pires R., Leão V.A.* Effect of the type of ion-exchange resin on Mn^{2+} adsorption in the presence of competing cations // Physicochemical Problems of Mineral Processing. 2024. Vol. 60 (2). № 187844. DOI: 10.37190/ppmp/187844

22. *Uygur V., Karaduman M.A., Kececi M. et al*. Competitive adsorption of heavy metals in different soils // Fresenius Environmental Bulletin. 2017. Vol. 26. № 10. P. 6205-6211.

23. *Hanjing Yu, Chenchen Li, Jin Yan et al.* A review on adsorption characteristics and influencing mechanism of heavy metals in farmland soil // RSC Advances. 2023. Vol. 13. Iss. 6. P. 3505-3519. DOI: 10.1039/d2ra07095b

24. *Adhikari D., Sowers T., Stuckey J.W. et al.* Formation and redox reactivity of ferrihydrite-organic carbon-calcium co-precipitates // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2019. Vol. 244. P. 86-98. DOI: 10.1016/j.gca.2018.09.026

25. *Qianqian Li, Debra M. Hausladen.* Impact of organic carbon-Mn oxide interactions on colloid stability and contaminant metals in aquatic environments // Water Research. 2025. Vol. 280. № 123445. DOI: 10.1016/j.watres.2025.123445

26. *Myrvang M.B., Gjengedal E., Heim M. et al.* Geochemistry of barium in soils supplied with carbonatite rock powder and barium uptake to plants // Applied Geochemistry. 2016. Vol. 75. P. 1-8. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2016.10.013

27. *Pinheiro J.P., Mota A.M., Benedetti M.F.* Lead and Calcium Binding to Fulvic Acids: Salt Effect and Competition // Environmental Science & Technology. 1999. Vol. 33. Iss. 19. P. 3398-3404. DOI: 10.1021/es990210f

28. *Коршунова Т.Ю., Четвериков С.П., Бакаева М.Д. и др.* Микроорганизмы в ликвидации последствий нефтяного загрязнения (обзор) // Прикладная биохимия и микробиология. 2019. Том 55. № 4. С. 338-349. DOI: 10.1134/S0555109919040093

29. *Devatha C.P., Vishal A.V., Rao J.P.C.* Investigation of physical and chemical characteristics on soil due to crude oil contamination and its remediation // Applied Water Science. 2019. Vol. 9. Iss. 4. № 89. DOI: 10.1007/s13201-019-0970-4

30. *Ghabbour E.A., Scheinost A.C., Davies G.* XAFS studies of cobalt(II) binding by solid peat and soil-derived humic acids and plant-derived humic acid-like substances // Chemosphere. 2007. Vol. 67. Iss. 2. P. 285-291. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2006.09.094

31. *Zhe Chen, Ying Chen, Jing Liang et al.* The Release and Migration of Cr in the Soil under Alternating Wet–Dry Conditions // Toxics. 2024. Vol. 12. Iss. 2. № 140. DOI: 10.3390/toxics12020140

32. *Shaheen S.M., Alessi D.S., Tack F.M.G. et al.* Redox chemistry of vanadium in soils and sediments: Interactions with colloidal materials, mobilization, speciation, and relevant environmental implications – A review // Advances in Colloid and Interface Science. 2019. Vol. 265. P. 1-13. DOI: 10.1016/j.cis.2019.01.002

33. *Quan Zou, De'an Li, Jianguo Jiang et al.* Geochemical simulation of the stabilization process of vanadium-contaminated soil remediated with calcium oxide and ferrous sulfate // Ecotoxicology and Environmental Safety. 2019. Vol. 174. P. 498-505. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2019.02.082

34. *Mishra P., Ali S., Kumar R., Shekhar S.* Global lead contamination in soils, sediments, and aqueous environments: Exposure, toxicity, and remediation // Journal of Trace Elements and Minerals. 2025. Vol. 14. № 100259. DOI: 10.1016/j.jtemin.2025.100259

35. *Makharadze T., Makharadze G.* Investigation of the Complex Formation Process of Lead (II) with Natural Macromolecular Organic Substances (Fulvic Acids) by the Solubility and Gel Chromatographic Methods // Chemistry and Chemical Technology. 2023. Vol. 17. № 4. P. 740-747. DOI: 10.23939/chcht17.04.740

36. *Fariña A.O., Peacock C.L., Fiol S. et al.* A universal adsorption behaviour for Cu uptake by iron (hydr)oxide organo-mineral composites // Chemical Geology. 2018. Vol. 479. P. 22-35. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2017.12.022

37. *Brown Jr.G.E., Parks G.A.* Sorption of Trace Elements on Mineral Surfaces: Modern Perspectives from Spectroscopic Studies, and Comments on Sorption in the Marine Environment // International Geology Review. 2001. Vol. 43. Iss. 11. P. 963-1073. DOI: 10.1080/00206810109465060

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

38. *Опекунов А.Ю., Коршунова Д.В., Опекунова М.Г. и др.* Анализ эффективности геохимических барьеров как основа применения природоподобных технологий очистки воды // Записки Горного института. 2024. Т. 267. С. 343-355.

39. *Житенев Б.Н., Гуринович А.Д., Сенчук Д.Д.* Технология сорбционной очистки сточных вод от ионов кадмия, свинца и меди гранулированным торфом // Вестник Брестского государственного технического университета. 2022. № 1 (127). С. 26-31. DOI: 10.36773/1818-1112-2022-127-1-26-31

40. *Дремичева Е.С.* Использование торфа и древесных опилок для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов // Вестник Научного центра ВостНИИ по промышленной и экологической безопасности. 2021. Вып. 3. С. 80-91. DOI: 10.25558/VOSTNII.2021.74.78.009

41. *Дремичева Е.С.* Изучение кинетики сорбции на торфе ионов железа(III) и меди(II) из сточных вод // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. 2017. Т. 58. № 4. С. 204-207.

42. *Yasmin K., Hossain S., Wai Chin Li.* Simultaneous immobilization strategy of anionic metalloids and cationic metals in agricultural systems: A review // Chemosphere. 2024. Vol. 364. № 143106. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2024.143106

***Авторы*: Анатолий Юрьевич Опекунов,** *д-р геол.-минерал. наук, профессор* (*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*), *a_opekunov@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-8885-9068*, **Марина Германовна Опекунова,** *д-р геогр. наук, профессор* (*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*), *https://orcid.org/0000-0002-4592-0623*, **Степан Юрьевич Кукушкин,** *канд. геогр. наук, доцент* (*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*), *https://orcid.org/0000-0003-4280-7075*.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0