

Фракционирование металлов в донных осадках рек Санкт-Петербурга*

А. Ю. Опекунов, М. Г. Опекунова, А. Н. Джораева

Санкт-Петербургский государственный университет,
Российская Федерация, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7–9

Для цитирования: Опекунов, А. Ю., Опекунова, М. Г., Джораева, А. Н. (2024). Фракционирование металлов в донных осадках рек Санкт-Петербурга. *Вестник Санкт-Петербургского университета. Науки о Земле*, 69 (1), 166–184. <https://doi.org/10.21638/spbu07.2024.109>

На основе метода последовательной экстракции изучены формы тяжелых металлов в донных осадках восьми рек центральной части Санкт-Петербурга. Водотоки характеризуются высокой степенью техногенного загрязнения, особенности которого определяются отраслевой специализацией предприятий, расположенных на берегах водотоков. В пробах донных осадков экстрагировались обменные, карбонатные, органические (окисленные), гидроксидные (восстановленные), кристаллические (кислотные) и силикатные (остаточные) формы. Особенностью городских осадков является преобладание остаточных форм и высокая доля окисленных. На основе методов многомерной статистики (факторный и дисперсионный анализ) установлена техногенная геохимическая специализация разных водотоков, выделены индустриальный и постиндустриальный (современный) горизонты в разрезе донных отложений, установлены ведущие формы металлов. Осадки характеризуются очень широким диапазоном валового содержания металлов. Однако зависимость абсолютного содержания металлов в разных вытяжках от валовой концентрации установлена только для Mn, Ni, Co, Cd. Среди изученных металлов монофазный состав выявлен у Ba и Sr, которые на 85–98 % представлены силикатной формой. Однофакторный дисперсионный анализ содержания металлов показал (без учета остаточной фракции), что накопление Cr, Cu, Zn, Mn, Co, Ni происходит в окисленной форме; для Ba и Pb ведущее значение имеет кислотная экстракция; у Fe максимум концентрации установлен в окисленной и кислотной вытяжках; для Cd ведущими являются обменная и карбонатная формы. Ряд снижения подвижности металлов $Cd > Zn > Cr > Cu \sim Ni > Mn \sim Co > Pb \gg Fe \gg Sr > Ba$ свидетельствует о высокой лабильности халькофильных элементов и снижении подвижности в ряду сидерофилы — литофилы. Получена экспертная оценка потенциала вторичного загрязнения металлами при проведении дноочистных работ и дампинга грунтов в Невской губе, которое особенно значимо для Zn, Cu, Cr и Mn.

Ключевые слова: донные отложения, метод последовательной экстракции, формы металлов, подвижность металлов.

1. Введение

Неблагоприятное экологическое состояние водных объектов в промышленных городах приводит к снижению качества среды обитания человека. Сброс промышленных, коммунально-бытовых и ливневых вод вызывает химическое загрязнение

* Работа выполнена при поддержке гранта СПбГУ 95439487.

© Санкт-Петербургский государственный университет, 2024

воды и донных отложений, что провоцирует вторичное загрязнение и увеличивает экологические риски включения поллютантов в биогеохимический круговорот (Lynch et al., 2014; Опекунов и др., 2015; Šestinova et al., 2015; Zhang et al., 2017; Янин, 2018; Opekunov et al., 2020; Даувальтер и др., 2021; Bertoldo et al., 2023; Zhou et al., 2023; и др.).

Традиционно при оценке химического загрязнения большое внимание уделяется изучению тяжелых металлов, поступление которых в окружающую среду вызвано разными видами хозяйственной деятельности человека. Однако общую концентрацию металла в донных осадках нельзя рассматривать в качестве меры его токсичности и способности к биоаккумуляции, так как в зависимости от фазового состояния он обладает разной степенью биодоступности. Именно химическая форма металла определяет его подвижность и экологическую опасность для живых организмов (Madeyski et al., 2009; Šestinova et al., 2015; Zhang et al., 2017; Hu et al., 2018; и др.). В качестве основного инструмента исследования химических форм тяжелых металлов применяется метод последовательной экстракции, используемый в разных модификациях (Tessier et al., 1979; Miller et al., 1986; Кузнецов и Шимко, 1990; Raksasataya et al., 1996; Pueyo et al., 2008; и др.). В то же время хорошо известно о неоднозначности результатов, получаемых при проведении последовательной экстракции, выражающейся в перекрытии выделяемых фракций, так как реагенты не обладают абсолютной селективностью адсорбции металлов из раствора на более устойчивых твердых фазах и др. (Водяницкий, 2010; Химический анализ..., 2016; Омара и др., 2020; Pinski et al., 2022). Однако этот метод при всех его недостатках дает представление о потенциальной подвижности металла и условиях, которые могут привести к его мобилизации в раствор.

Реки Санкт-Петербурга являются примером урбанизированных водотоков, подвергающихся значительному антропогенному прессу, с выраженными признаками техноседиментогенеза (Опекунов и др., 2014; Опекунов и др., 2021). При этом водные объекты в архитектурном ансамбле Санкт-Петербурга выполняют важную историко-эстетическую функцию. Сохранение и поддержание ее в последние годы происходит за счет совершенствования системы централизованного приема стоков в городской коллектор, выведения промышленных предприятий из центральных районов города, проведения дноочистных работ. Однако поднятие донных отложений и последующий дампинг грунтов в Невской губе сопряжен с развитием процессов вторичного загрязнения. Его масштаб и последствия обусловлены в том числе процессами фракционирования тяжелых металлов на дне водотоков.

Таким образом, целью исследований является изучение общих закономерностей распределения металлов, их фазового состава в толще донных осадков водотоков центральной части Санкт-Петербурга, основных закономерностей его формирования, прогноз последствий проведения дноочистных работ.

2. Объект и методы исследований

Исследования проведены на восьми водотоках, протекающих в исторической части города — реках Мойке, Фонтанке, Черной Речке, Карповке, Ждановке, Екатерингофке, Охте и на канале Грибоедова (рис. 1). Отбор проб осадков выполнялся модернизированным пробоотборником Hydro-bios (Германия) с алюминиевыми



Рис. 1. Схема отбора проб (номераи показаны станции пробоотбора).
 Построено на основе Google maps

штангами для контактного заглубления пробоотборника. Описание проб из разреза донных осадков, в которых был проведен фазовый анализ, дано в табл. 1. Ориентировочное время формирования осадков, отобранных в качестве образцов, рассчитано на основе данных о скорости осадконакопления в этих водотоках (Опекунов и др., 2014; Orekunov et al., 2022).

На протяжении XX столетия в центральных районах Санкт-Петербурга было сосредоточено большое количество промышленных предприятий, водоотведение которых осуществлялось в городские реки и каналы. Водные объекты испытывали высокие антропогенные нагрузки из-за находящихся вблизи предприятий различной промышленной направленности: Черная Речка — от предприятий металлообработки, радиоэлектроники, производства красок; Екатерингофка — от производства свинцово-цинковых аккумуляторов, металлообработки, кораблестроения; Охта — от лакокрасочного производства, производства промышленного оборудования, машиностроения; Карповка — от предприятий приборостроения, производства аккумуляторов; Мойка — от кораблестроения; Ждановка — от про-

Таблица 1. Общая характеристика исследованных проб осадков

Водотоки	Характеристика осадков			Ориентировочный возраст осадков, лет (года)
	мощность разреза, м	интервал отбора, м	гранулометрический состав	
р. Карповка	0.38	0.06–0.09	Песчано-пелитовый ил	10–15
		0.15–0.18		26–31
		0.33–0.36		57–62
р. Черная Речка	0.66	0.16–0.20	Пелито-алевритовый ил	20–26
		0.32–0.36		41–46
		0.57–0.61		73–78
р. Охта	0.54	0.07–0.10	Песчано-пелитовый ил	10–13
		0.39–0.42		49–53
р. Фонтанка	0.36	0.03–0.06	Алеврито-песчанистый ил	6–11
		0.24–0.27	Песчано-алевритовый ил	43–49
р. Мойка	0.39	0.06–0.09	Песчано-пелитовый ил	8–11
		0.21–0.24	Алеврито-песчанистый ил	26–30
р. Ждановка	0.60	0.10–0.15	Алеврито-песчанистый ил	12–19
		0.40–0.45		40–45
р. Екатерингофка	0.44	0.24–0.28	Пелито-алевритовый ил	30–35
		0.40–0.44		50–55
кан. Грибоедова	0.50	0.08–0.12	Пелито-алевритовый ил	12–17
		0.46–0.50	Песчано-алевритовый ил	58–63

изводства радиоэлектроники, станкостроения; Фонтанка — от кораблестроения, энергетики; канал Грибоедова — от машиностроения и металлообработки. Кроме того, водотоки повсеместно подвержены воздействию со стороны автотранспорта и в большинстве случаев — водного транспорта.

Последовательная экстракция металлов (Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, Zn) проводилась на основе схемы В. А. Кузнецова и Г. А. Шимко (Кузнецов и Шимко, 1990). Осадок просеивался через сито 1 мм и измельчался фарфоровой ступкой (без нарушения минеральной структуры). Навеска на анализ составляла 10 г и готовилась в соотношении 1:5 химического реагента. После взаимодействия с пробой раствор фильтровался и доводился дистиллированной водой до 50 мл. Использовались следующие реагенты:

1. Раствором $MgCl_2$ извлекались обменные (поверхностно-сорбированные) формы, время взаимодействия — 1 сутки.

2. Металлы в составе карбонатных минералов растворялись ацетатным буферным раствором с $pH=4.8$, взаимодействие с осадком — 12 ч.

3. Окисляемая форма экстрагировалась 30-процентным раствором перекиси водорода (4–5-кратная обработка до прекращения бурной реакции) и уксусной кислотой (1 моль/л). Таким образом извлекались органические формы металлов и растворялась часть сульфидов.

4. Для определения аморфных Fe—Mn гидроксидов и связанных с ними металлов использовался раствор солянокислого гидроксиламина с $\text{pH} = 2$ (восстанавливаемая форма).

5. Металлы, ассоциированные с кристаллической формой $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и в виде собственных минералов, извлекались раствором HCl (0.3 моль/л), $\text{pH} = 1$.

6. Остаточные формы рассчитывались как разность между валовым содержанием и количеством извлеченных форм. Валовое содержание тяжелых металлов и металлоидов (ТММ — Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, Zn, Sc, V, Hg, As, Sb) с полным кислотным вскрытием проб смесью азотной, фтористоводородной и хлорной кислот (ПНД Ф 16.1:2.3:3.11—98) методом ИСП МС анализировалось в Центральной лаборатории ВСЕГЕИ им. А. П. Карпинского. Содержание металлов (Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, Zn) в вытяжках определялось в ресурсном центре СПбГУ «Методы анализа состава вещества» методом ИСП АЭС. Статистическая обработка результатов (описательная статистика, корреляционный анализ, однофакторный дисперсионный анализ и факторный анализ методом максимума правдоподобия) проведена в программном пакете STATISTICA 28.0 (StatSoft). Учитывая, что анализируемые выборки не отвечают нормальному закону распределения, при статистической обработке использованы логарифмы содержания химических элементов. Критериями корректности такого подхода служили величины асимметрии (менее 1) и эксцесса (менее 5).

3. Результаты и их обсуждение

Валовое содержание металлов. Отмеченные выше значительные антропогенные нагрузки на водотоки центральных районов города подтверждаются аномально высокими концентрациями металлов в разрезе техногенных донных отложений (табл. 2), начало формирования которых относится в основном к послевоенному времени (Опекунов и др., 2014). Однако даже при активном техногенном воздействии выделяются металлы, распределение которых в отложениях характеризуется небольшим разбросом значений и в высокой степени обусловлено природными факторами дифференциации: Sc, Fe, V, Sr, Mn.

Установление металлической специализации донных осадков водотоков на изученных участках рек проведено с использованием однофакторного дисперсионного анализа ($p = 0.05$, критерий Шеффе). Наиболее широкий спектр металлов, концентрация которых в донных отложениях значительно превышает уровень содержания в других водотоках, относится к Екатеринбургке: V, Cr, As, Co, Cu, Zn, Sb, Pb. В других реках индикаторные элементы представлены следующими группами: в Фонтанке — Cr, Cu; Карповке — Ni, Sr, Cd, Hg; Охте — Ba, V, Mn, Fe; Черной Речке — Sr, Cr. Химический состав донных осадков рек Мойки, Ждановки и канала Грибоедова на участках отбора проб относительно однороден, элементы-индикаторы статистическими методами не обнаружены. Перечисленные выше ТММ отражают химико-технологическую специализацию предприятий. На р. Охте обозначенные

Таблица 2. Среднее содержание металлов (мг/кг) в разрезе донных осадков изученных водотоков Санкт-Петербурга

Металлы	Водотоки										Фон
	р. Фонтанка (n = 12)	кан. Грибоедова (n = 12)	р. Мойка (n = 12)	р. Ждановка (n = 11)	р. Карповка (n = 13)	р. Черная Речка (n = 16)	р. Охта (n = 14)	р. Екагерин- гофка (n = 5)			
Sc	8.21±0.65	9.95±0.86	7.57±0.93	9.31±0.93	6.73±0.53	8.95±0.87	10.8±1.0	10.3±2.9			6.4
V	55.5±5.7	63.6±5.78	48.5±4.5	52.7±7.6	36.6±3.7	56.2±6.5	73.1±7.3	87.2±23.0			25.4
Cr	380±144	113±24	80.2±12.1	110±28	200±73	422±149	98.3±11.7	596±234			22.4
Mn	280±20	350±30	270±20	310±34	330±44	440±42	880±122	620±155			248
Fe	26 100±2100	28 200±2100	21 400±1800	23 200±3400	26 200±3800	29 100±2800	43 400±5800	35 500±9850			13 300
Co	11.5±1.5	10.8±0.8	8.10±0.82	9.25±1.19	12.6±3.1	23.3±8.0	15.0±1.4	71.6±28.7			4.63
Ni	122±34	40.4±6.2	35.9±4.0	44.5±10.4	1128±441	103±45	42.4±5.1	137±45			8.89
Cu	438±131	224±126	145±39	227±62	243±78	259±54	150±20	522±231			7.36
Zn	1337±423	835±290	624±133	383±93	1168±425	626±144	711±150	2162±953			41.5
Sr	143±5	146±4	137±3	144±4	194±6	185±7	188±14	139±8			198
Cd	3.96±1.07	4.19±1.64	4.36±1.35	7.37±2.50	206±97	61.2±30.2	3.91±1.66	69.8±35.6			0.17
Sb	4.86±0.94	2.87±1.00	2.28±0.47	1.57±0.33	5.39±1.29	2.86±0.45	3.04±0.40	12.3±5.4			0.18
Ba	838±96	766±97	634±57	593±47	1111±202	861±60	2447±874	1145±269			509
Pb	782±344	170±57	131±28	76.8±12.0	362±88	352±204	70.3±9.2	2106±928			17
As	6.31±1.20	5.31±1.54	3.85±0.47	3.05±0.48	4.40±0.91	5.28±0.91	5.55±0.74	21.0±8.7			1.61
Hg	3.23±1.02	1.90±0.72	1.68±0.40	0.72±0.19	4.74±1.54	1.13±0.41	0.91±0.20	3.56±1.81			0.012

Примечание. В качестве фона принято содержание металлов в алевритовых илах в верхнем течении р. Нева, к бассейну которой относятся все изученные водотоки (Опекунов и др., 2021).

выше металлы используются в производстве лакокрасочных материалов; на Карповке особый вклад в загрязнение оказывает предприятие по изготовлению Ni-Cd-аккумуляторов (Ni, Cd, Hg); на качество воды в Черной Речке влияет производство художественных красок (Cr, Zn, Sb, Pb) и абразивов (Cr); в р. Екатерингофке геохимический облик формируют сбросы производства кислотного свинцовых аккумуляторов (Pb, As, Sb, Co) и воздействие портовой инфраструктуры (Cr, Cu, Zn); на р. Фонтанке в нижнем течении расположено предприятие кораблестроения (Cr, Cu, Hg, Zn).

Общие закономерности геохимии донных осадков и пространственно-временные особенности распределения ТММ оценены по результатам факторного анализа методом максимума правдоподобия. Выделены четыре фактора, объясняющих 88 % дисперсии выборки (табл. 3). Первый фактор с максимальными нагрузками халькофильных элементов отражает процессы техногенной дифференциации ТММ в условиях гетерогенного загрязнения водотоков на территории мегаполиса (44 % дисперсии выборки). Второй фактор (вес 25 %) отвечает за преимущественно природные процессы дифференциации осадочного материала через формирование парагенезиса литофильных (Sc, Mn) и сидерофильных (Fe, V) элементов, которые по содержанию близки к фону, а коэффициенты вариации имеют низкие значения ($V = 23\text{--}54\%$). Третья и четвертая компоненты определяются влиянием основных источников загрязнения. Высокие положительные значения третьего фактора имеют пробы, отобранные в реках Охте, Карповке и Черной Речке. Ведущими здесь выступают две ассоциации элементов Sr—Ba и Sr—Cd—Ni. Накопление Ba и отчасти Sr в р. Охте связано со сбросами предприятий лакокрасочного профиля и завода художественных красок в Черную Речку. При производстве этой продукции используется и Cd. Стронций широко применяется в радиоэлектронике и приборостроении, предприятия этого профиля находились на берегах Карповки и Черной Речки. Металлы Ni, Cd и отчасти Sr используются при производстве аккумуляторов, которое реализуется на берегах р. Карповки. Высокими значениями четвертого фактора (Cr—Pb—Cd—Co—Ni) характеризуются отложения Екатерингофки, Черной Речки, а также нижние горизонты донных осадков Фонтанки и Карповки. В основном этот фактор отражает воздействие аккумуляторного производства (реки Екатерингофка и Карповка), судостроения и металлообработки (р. Фонтанка и Черная Речка). Пожалуй, наиболее интересным результатом факторного анализа (ФА) стали значения первой компоненты, которая разделила осадочный разрез городских водотоков (кроме р. Ждановки) на два горизонта: нижний (положительные значения) и верхний (отрицательные). Нижняя часть разреза формировалась в период активного развития промышленности, в 1950–1980-е годы (индустриальный горизонт), верхний (постиндустриальный) горизонт образовался в последние 20–25 лет, в период деиндустриализации центра Санкт-Петербурга и проведения водоохранных мероприятий, сопровождающийся заметным снижением техногенных нагрузок (Опекунов и др., 2015). Сравнение средних на основе t -критерия для независимых выборок ($p = 0.05$) показало, что значимые различия в двух выделенных горизонтах отсутствуют только для V, Fe и Sr. Содержание Mn и Sc статистически значимо выше в верхнем постиндустриальном горизонте, остальные ТММ (Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Hg, As, Sb) характеризуются более активным поступлением в индустриальный период развития города.

Таблица 3. Факторная матрица химического состав донных отложений водотоков Санкт-Петербурга (метод вращения: варимакс с нормализацией Кайзера)

Элементы	Факторы			
	1	2	3	4
Sc	-0.18	0.92	-0.13	0.00
V	0.11	0.97	-0.22	-0.02
Cr	0.63	0.17	0.02	0.72
Mn	-0.12	0.81	0.41	-0.01
Fe	0.11	0.88	0.24	0.04
Co	0.41	0.49	0.17	0.53
Ni	0.50	-0.27	0.45	0.38
Cu	0.81	0.00	-0.05	0.41
Zn	0.99	0.07	0.13	0.09
Sr	-0.07	0.06	0.91	0.15
Cd	0.39	-0.20	0.49	0.56
Sb	0.83	0.01	0.21	0.21
Ba	0.45	0.29	0.68	-0.18
Pb	0.71	-0.11	-0.08	0.50
As	0.81	0.34	0.07	0.21
Hg	0.88	-0.27	0.11	0.06
Вес, %	44.2	25.1	12.3	6.3

Примечание. Полужирным шрифтом выделены значимые нагрузки на факторы ($p = 0.05$).

Мощность выделенных горизонтов зависит от водотока. Для индустриального горизонта вскрытая мощность меняется в интервале от 0.19 (р. Охта) до 0.40 м (р. Екатерингофка). В постиндустриальном горизонте — от 0.04 до 0.35 м с минимальным значением в Екатерингофке и максимальным в Охте. Средняя вскрытая мощность нижнего горизонта составляет 0.26 м, верхнего — 0.22 м.

Формы металлов. Содержание металлов в выделенных экстрактах меняется в широком диапазоне значений и зависит от валовой концентрации, места отбора (водотока и источников загрязнения), горизонта отбора проб. Гипотеза о прямой зависимости количественных показателей распределения металлов в разных фазах от валового содержания, как показал корреляционный анализ, подтверждается лишь частично. Достоверная положительная корреляция ($r_{\text{крит}} = 0.40$, $p = 0.05$) общего содержания и количества металлов в экстрагируемых фракциях установлена для Mn, Ni, Co, Cd. Эта зависимость на статистически достоверном уровне полностью отсутствует у Ba, Sr и Fe, частично (для некоторых выделенных фракций) — у Cr, Cu, Zn и Pb. Из изучаемых форм металлов наименее консервативны, т. е. мало

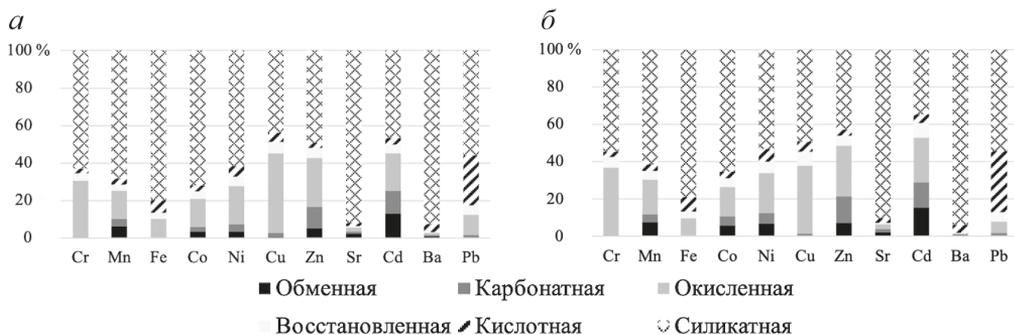


Рис. 2. Обобщенная модель распределения экстрагируемых фракций металлов в донных отложениях водотоков центральной части Санкт-Петербурга: постиндустриальный (а) и индустриальный (б) горизонты

зависимы от валового содержания, обменные и карбонатные, представительность которых определяется в первую очередь физико-химическими условиями среды осадконакопления. И наоборот, наиболее тесно связана с общей концентрацией металла кристаллическая фаза (кислотная вытяжка).

Выше было показано, что максимальное валовое содержание большинства изученных металлов (за исключением V, Fe, Mn и Sr) отмечается в индустриальном горизонте осадков. Для экстрагируемых фракций эта зависимость проявляется лишь частично. Статистически значимые различия установлены для ацетатной (Zn и Sr), окисленной (Cu, Zn, Cd), восстановленной (Zn) и кислотной (Cu, Zn, Cd, Sr, Cr) вытяжек. Во всех перечисленных случаях речь идет о более высокой концентрации в индустриальном слое. В экстракции обменных форм статистически достоверные различия в содержании металлов не установлены. Если провести аналогичные расчеты для относительных величин (доли фракции в валовом содержании), то отличий в структуре фазового состава металлов в нижнем и верхнем горизонтах будет еще меньше: в постиндустриальном горизонте преобладает доля обменной (Cr и Cu), карбонатной (Cu) и органической (Ba и Pb) фракций. Таким образом, доля подвижных форм Cr и Cu выше в верхнем горизонте, т. е. в условиях умеренного техногенного воздействия. Вероятно, этот результат можно объяснить направленностью развития неравновесной физико-химической системы, каковой являются донные осадки. По мере активизации процессов диагенеза неустойчивые фазы (обменные и карбонатные) переходят в более устойчивые в стремлении к термодинамическому равновесию. Однако указанные отличия в верхнем и нижнем горизонтах являются исключением и не отражают общую тенденцию — отсутствие статистически значимых изменений соотношения экстрагируемых фракций (рис. 2).

Среди изученных металлов монофазный состав типичен для Ba и Sr, которые на 85–98% представлены в силикатной (остаточной) форме (табл. 3), что предопределяет их низкую миграционную способность. В природных донных отложениях эти щелочноземельные металлы представлены в основном в составе алюмосиликатов. Поступая в бассейн седиментации с промышленными сточными водами, Ba в осадках кристаллизуется в барит (Опекунов и др., 2021), который устойчив к применяемым экстрагентам. Вероятно, образование сульфата типично и для Sr.

По фазовому составу к Ba и Sr приближается Fe. Единственное отличие — склонность к образованию органоминеральных комплексов (до 19%). Однако основное состояние — окристаллизованные оксигидроксиды, фрамбоидальный пирит и железосодержащие сферулы (Опекунов и др., 2021).

Высокую консервативность проявляет Pb. Он в основном находится в кристаллической и силикатной формах. Нужно отметить, что по результатам других исследований (Madeyski et al., 2009; Šestinova et al., 2015; Zhang et al., 2017; Guan et al., 2018) Pb широко представлен в окисленной и восстановленной вытяжках. Большое количество металла в остаточной (силикатной) форме в донных осадках рек Санкт-Петербурга хорошо согласуется с его распространением на участках сильного загрязнения в самородном состоянии и в составе техногенных агрегатов комплексного состава, которые рассматриваются нами как один из механизмов стока металлов в условиях выраженного техногенеза (Опекунов и др., 2021). Широкое распространение кристаллических форм Pb можно объяснить образованием в осадках при экстремальных концентрациях аморфных фаз металла, которые растворяются в разбавленной кислоте.

Остальные металлы имеют достаточно высокую вариабельность фазового состава (табл. 4), но в большинстве случаев преобладающими являются силикатные формы. Исключением стали Cu, Zn, Cd, у которых содержание остаточных форм уступает суммарному содержанию в вытяжках. Если проводить оценку подвижности и биодоступности по доле металла в обменной и карбонатной фракциях, то высокую лабильность проявляют Cd и Zn, менее подвижны Mn, Co и Ni. В обособленную группу выделяются Cu и Cr. По соотношению и доли экстрагируемых металлов они имеют близкую структуру: незначительное участие высокоподвижных форм и существенная доля окисленной фракции. При этом в ряде проб содержание Cu в окисленной фракции превышает 50% от валового. Биофильность Cu хорошо известна, однако Cr чаще проявляет низкую подвижность и представлен в основном в силикатной (остаточной) форме (Zhang et al., 2017; Hu et al., 2018; Bertoldo et al., 2023; Zhou et al., 2023; и др.). В данном случае источниками поступления хрома являются производство лакокрасочной продукции (Черная Речка) и гальваника (Фонтанка и Екатерингофка), где сброс металлов происходит преимущественно в ионной форме.

Оценивая структуру фазового состава металлов в донных осадках городских водотоков (без остаточной формы), необходимо подчеркнуть их общую особенность — ведущую роль окисленной формы в фракционировании металлов, за исключением Ba, Sr, Pb. Чаще при изучении фазового состава донных осадков рек, испытывающих техногенное воздействие, доминантой выступает редуцированная фракция, т.е. металлы в составе гидроксидов Fe и Mn (Šestinova et al., 2015; Zhang et al., 2017; Guan et al., 2018; Zhou et al., 2023; и др.), реже ведущей становится окисленная форма (Madeyski et al., 2009; Devi and Bhattacharyya, 2018; Bertoldo et al., 2023). Как правило, эти две фракции являются основными при фракционировании металлов. При этом необходимо выделить медь (Cu), которая преобладает в органической фракции, и кадмий (Cd) с доминирующей ролью наиболее подвижных форм (суммы обменной и карбонатной).

Возможно, окисленная фракция является своего рода индикатором гетерогенного загрязнения крупных городских агломераций, где в составе осадков увеличива-

Таблица 4. Статистические показатели содержания металлов (мг/кг) в экстрагируемых фракциях донных осадков малых рек центральной части Санкт-Петербурга (в знаменателе — медиана, в числителе — диапазон содержания)

Металлы	Вытяжки				
	обменная	карбонатная	окисленная	восстановленная	кислотная
Постиндустриальный горизонт					
Cr	0.02 0.01–0.23	0.1 0.06–7.35	20.1 9.5–255	2.0 1.2–57	1.9 1.1–32
Mn	9.6 5.45–104	7.3 3.1–90	47.2 23–196	13 6.2–36	9.8 4.7–32
Fe	0.6 0.34–35	3.7 2.6–51	2680 1820–4340	745 458–2160	1360 460–4250
Co	0.14 0.01–4.37	0.2 0.01–0.74	1.55 1.0–2.0	0.39 0.26–0.94	0.34 0.23–0.68
Ni	0.56 0.16–21	1.91 0.69–17.6	8.88 5.3–47.1	1.96 1.4–21	2.38 1.4–17
Cu	0.94 0.74–9.24	2.1 1.27–17.5	55.3 17.3–181	8.9 5.1–42	5.7 4.2–20.5
Zn	8.61 1.1–320	53 18.1–73	123 48.7–190	20.1 9.7–49	12.2 5.7–30
Sr	3.2 1.4–6.2	2.2 0.7–2.7	2.5 1.8–4.3	0.88 0.7–2.9	1.98 1.4–4.0
Cd	0.46 0.03–30.3	0.5 0.15–6.4	0.85 0.27–9.1	0.22 0.08–4.84	0.15 0.05–1.75
Ba	6.2 1.4–16	5.6 1–11	6 3.8–16	5 2.7–7.4	26 15–43
Pb	0.1 0.03–1.8	1.5 0.13–56	15.8 1.44–162	5.9 0.74–159	33.8 12.7–330
Индустриальный горизонт					
Cr	0.02 0.01–0.09	0.34 0.08–7.8	71 16–355	12.6 2.5–130	5.5 1.6–28
Mn	38 6–76	14 6–63	60 35–249	13 6.5–53	14 5–58
Fe	0.47 0.2–2.4	4.65 2.4–39	2640 1340–4260	590 270–2160	2550 620–6150
Co	0.35 0.01–7.3	0.45 0.18–7.3	1.86 1.2–16.3	0.86 0.21–3.5	0.65 0.18–1.8
Ni	2.43 0.3–185	10.2 0.86–71	30.1 7.3–163	6.3 1.5–91	8 1.2–115
Cu	1.04 0.72–2.64	1.54 1.2–19.2	167 64–337	17.4 8.0–83	17.6 5.1–33
Zn	32 3.7–217	216 83–359	292 167–948	76 22–97	42.7 10.4–108
Sr	3.3 2.9–5.3	2.6 1.4–4.3	3,1 2.0–4.9	1.3 0.9–2.7	3.3 2.4–5.8
Cd	0.85 0.07–35.8	2.97 0.62–24.6	3.29 1.12–35	0.98 0.25–22.8	0.8 0.11–4.1
Ba	5.5 1.9–12	7.2 1.7–13	4.4 1.3–9	5.1 2.5–9.0	35 14–77
Pb	0.34 0.02–1.0	8.6 0.2–53	29.8 0.9–54	27 1.3–46	67.5 39.3–1422

ется концентрация органического вещества (ОВ). Так, ранее проведенные исследования содержания и селективной способности гумусовых веществ в донных осадках рек Санкт-Петербурга показали заметную роль геополимеров в дифференциации химических элементов (Опекунов и др., 2022). Суммарная доля металлов в гуминовых кислотах и в надосадочной жидкости (с преимущественным содержанием фульвокислот (ФК)), представленная как ряд снижения сродства с гумусовыми веществами, выглядит следующим образом (в скобках указан % металлов от валового содержания); Ni(10.2) > Cu(9.3) > Zn(8.0) > Cr(6.2) > Cd(5.3) > Co(4.8) > Mn(3.0). Доля ассоциированных с гумусовым веществом Fe, Ba, Pb составляет менее 3%. В целом эти результаты коррелируют с полученным выходом окисленной фракции металлов в фазовом анализе. Также необходимо учитывать, что в этих условиях растворяется не только органическое вещество, но и некоторые сульфиды. Это актуально для халькофилов (Cu, Zn и Cd), часть которых представлена в отложениях в составе сульфидов. По результатам микроскопического анализа в нижней части разреза осадков обнаружены фрамбоидальный пирит, галенит, халькопирит, дендритоподобные образования сульфатов кадмия (Опекунов и др., 2021). Следует также добавить, что снижение содержания редуцированной фракции может быть вызвано тем, что железо присутствует в основном в окристаллизованных формах и в аморфных фазах встречается реже, а оксигидроксиды Mn в осадках по результатам микроскопического анализа не обнаружены (Опекунов и др., 2021).

Закономерности распределения металлов в экстрагированных фракциях донных осадков городских водотоков (без учета остаточной фракции) изучены на основе однофакторного дисперсионного анализа ($p = 0.05$; критерий Шеффе). Относительно равномерное распределение металлов без выделения ведущей экстрагированной фракции характерно для Sr. Преимущественно в окисленной форме накапливаются Cr, Cu, Zn, Mn, Co, Ni. Для Ba и Pb ведущее значение имеет кислотная экстракция. У Fe максимум концентрации установлен в окисленной и кислотной вытяжках. Отдельную позицию занимает Cd, для которого ведущими являются обменная и карбонатная формы. В целом полученные результаты позволяют составить ряд снижения подвижности металлов: Cd > Zn > Cr > Cu ~ Ni > Mn ~ Co > Pb >> Fe >> Sr > Ba, который свидетельствует о высокой лабильности халькофильных элементов и снижении подвижности в ряду сидерофилы — литофилы.

Потенциал вторичного загрязнения металлами. Высокий уровень концентрации металлов в донных отложениях рек центральной части Санкт-Петербурга является фактором экологического риска при проведении комплекса дноочистных работ на реках и дампинга поднятых грунтов в бывший золошлакоотвал 14 ТЭЦ в Невской губе. Дноочистные работы на городских водотоках проводятся постоянно, а ежегодный объем поднятых со дна отложений составляет 150–200 тыс. м³ и более (Голубев и др., 2010). Работы вызывают замутнение и вторичное загрязнение воды как в городских водотоках, так и в акватории Невской губы. Опасным представляется переход металлов в раствор и дальнейшее включение их в биогеохимический круговорот. Результаты проведенных исследований позволяют дать предварительную оценку потенциала мобилизации изученных металлов при проведении дноочистных работ.

Обменные формы, т.е. адсорбированные на поверхности природных и техногенных сорбентов, могут переходить в раствор даже при механическом воздей-

ствии, которое в процессе поднятия, перемещения и захоронения оказывается на осадочный материал. Другой механизм мобилизации — десорбция при росте минерализации воды, активизирующей процессы комплексообразования металлов. На кинетику десорбции влияет изменение рН. В Невской губе по сравнению с *in situ* залегания техногенных илов кислотно-щелочной показатель увеличивается, что стимулирует переход в раствор в основном аниогенных элементов. В целом потенциал мобилизации обменных форм очень высокий, а с учетом полученных результатов фазового анализа донных отложений городских водотоков реальную опасность могут представлять фазовые переходы Zn и Cd (см. табл. 3).

Карбонаты растворяются при снижении рН. Такой сценарий можно рассматривать только в перспективе, когда в отвалах грунтов в окислительной среде активизируются процессы окисления ОВ и нефтяных углеводородов с понижением кислотно-щелочного показателя. Это может вызвать растворение карбонатов, которые находились в равновесии *in situ* при рН = 6.7–8.3, и мобилизацию металлов в их составе. Наибольший потенциал загрязнения при таком сценарии имеют Zn, Ni и Mn.

Обычно окисленная фракция, которая рассматривается в качестве средне подвижной (Madeyski et al., 2009), при долговременном залегании загрязненных отложений на дне и отрицательном редокс-потенциале теряет подвижность. В реках Санкт-Петербурга величина Eh в основном характеризуется значениями от –50 до –90 мВ (Опекунов и др., 2021), что обуславливает очень низкий окислительный потенциал среды. Однако извлечение грунтов, их перемещение и захоронение в Невской губе сопровождается сменой обстановки и длительным нахождением в окислительной среде. Это может вызвать активизацию процессов окисления низкомолекулярных ОВ и мобилизацию металлов, находящихся в их составе, в раствор. В целом высокий потенциал загрязнения по этому механизму имеют Cu, Zn, Mn, Cr, Cd, Pb. Количественная оценка соотношения легкоокисляемых и устойчивых ОВ на этом этапе затруднена. Однако следует отметить, что в составе гумусовых веществ подвижными являются органоминеральные комплексы с фульвокислотами. Если обратиться к результатам изучения гумусовых веществ (Опекунов и др., 2022), то можно констатировать, что для большинства изученных металлов их доля в надосадочной жидкости (с преимущественным содержанием ФК), заметно выше, чем в гуминовых кислотах. Таким образом, потенциал вторичного загрязнения окисленными формами металлов является высоким. Необходимо также учесть возможность окисления свежесформированных сульфидов и перехода металлов в раствор, особенно халькофилов.

Связь металлов с аморфными формами гидроксидов Fe и Mn (восстановленная фракция) рассматривается как среднеподвижная в условиях осадконакопления. Смена окислительных условий на восстановительные в разрезе осадков вызывает растворение аморфных форм гидроксидов и мобилизацию адсорбированных ими металлов в поровые воды. При проведении дноочистных работ, напротив, происходит смена восстановительных условий на окислительные, поэтому участие восстановленной фракции металлов во вторичном загрязнении незначительно. То же относится к кислотной и остаточной фракциям, в которых металлы при всех возможных изменениях внешних физико-химических условий сохраняют устойчивое положение в минеральной фазе.

Для получения количественных оценок можно провести экспертный расчет массы металлов, участвующих во вторичном загрязнении рек и Невской губе (суммарно) при реализации дноочистных мероприятий. Количество поднятых и складываемых грунтов в золошлакоотвале за последние 15 лет можно оценить в 2.5 млн т. Расчет выхода обменных и окисленных форм в воду проведен для металлов с высоким потенциалом вторичного загрязнения (Zn, Cu, Cr, Mn). По обменным формам принята возможность полного перехода металлов в воду, по окисленным — треть от расчетного количества. Вероятно, это завышенная оценка, однако выход металлов из иловых вод при раскрытии порового пространства, не учитываемый в данных расчетах, способен компенсировать подобное допущение. Расчеты выполнены применительно к Невской губе (как конечному бассейну стока) с объемом воды 1.2 км³. Окончательный результат свидетельствует о том, что общий прирост концентрации металлов к фоновому (реальному) уровню в воде за счет мобилизации при дноработках может составить за последние 15 лет: Zn — 0.156 мг/л (ПДК для рыбохозяйственных водоемов — 0.01 мг/л); Cu — 0.08 мг/л (ПДК — 0.001 мг/л); Cr — 0.032 (ПДК — 0.02); Mn — 0.088 мг/л (ПДК — 0.01 мг/л). Если такие расчеты провести применительно к одному году (200 тыс. м³), то прирост концентрации Zn, Cu, Cr и Mn составит 0.019, 0.01, 0.004 и 0.011 мг/л соответственно. Таким образом, будет наблюдаться рост концентрации этих металлов на величину, соответствующую уровню ПДК (Zn и Mn), несколько ниже этого уровня (Cr) и значительно выше существующего норматива (Cu).

4. Заключение

Донные отложения водотоков центральной части Санкт-Петербурга характеризуются очень высоким уровнем загрязнения. Установлена геохимическая специализация рек в зависимости от промышленной специфики предприятий, расположенных на их берегах. Особый вклад в загрязнение водных объектов вносят предприятия химической промышленности: производство аккумуляторов (реки Карповка и Екатерингофка) и лакокрасочной продукции (реки Охта и Черная Речка). С использованием факторного анализа в разрезе осадков выделено два основных горизонта: нижний (индустриальный) с максимальным уровнем загрязнения и верхний (постиндустриальный), сформировавшийся в последние 20–30 лет. Главный фактор отражает техногенную ассоциативность содержания ТММ, сформировавшуюся под влиянием гетерогенного загрязнения крупной промышленной агломерации: Zn(0.99)—Hg(0.88)—Sb(0.83)—Cu(0.81)—As(0.81)—Pb(0.71)—Cr(0.63). В ее составе преобладают халькофилы.

Фазовый состав металлов, полученный методом последовательной экстракции, характеризуется ведущей ролью остаточной фракции, т. е. силикатных форм металлов. Особенно это выражено у Ba и Sr (85–98 % от валового содержания), в меньшей степени у Fe (около 80 %). Для халькофилов (Cu, Zn, Cd) доля остаточных форм снижается до 40–50 %. Среди других выделенных фракций ведущее значение имеет связь металлов с ОВ (окисленная), что также определяется влиянием крупной промышленной агломерации. Наибольшей подвижностью обладают металлы в обменной и карбонатной фракциях, однако их участие в фракционировании металлов невелико. В основном это имеет значение для Zn, Ni и особенно Cd.

В выделенных нижнем и верхнем горизонтах техногенных осадков, отличающихся содержанием металлов, соотношение экстрагируемых фракций меняется очень мало, что, по-видимому, связано с унаследованностью химической специфики загрязнения, несмотря на его снижение. Статистически значимые изменения соотношения экстрагируемых фракций отсутствуют. Подтверждается лишь частично прямая зависимость абсолютного содержания металлов в выделенных фракциях от валового содержания.

При дноочистных работах и дампинге грунтов высок риск мобилизации металлов в воду, находящихся в донных отложениях в обменной и окисленной формах, а также растворение неокристаллизованных сульфидов. По результатам последовательной экстракции наиболее высокий потенциал вторичного загрязнения отмечается у Cu, Zn, Mn, Cr. Оценочные расчеты показали заметное влияние мобилизации металлов при проведении дноработ на их общее содержание в Невской губе.

Литература

- Водяницкий, Ю. Н. (2010). Изучение фаз-носителей Zn и Pb в почвах методами химического фракционирования и синхротронного рентгеновского анализа. *Агрохимия*, 8, 77–86.
- Голубев, Д. А., Зайцев, В. М., Клеванный, К. А., Леднова, Ю. А., Лукьянов, С. В., Рябчук, Д. В., Спиридонов, М. А., Шилин, М. Б. (2010) Комплексные экологические исследования состояния районов отвала грунта в Невской губе и восточной части Финского залива. *Инженерные изыскания*, 5, 36–42.
- Даувальтер, В. А., Слуковский, З. И., Денисов, Д. Б., Черепанов, А. А. (2021). Особенности химического состава воды городских озер Мурманска. *Вестник Санкт-Петербургского университета. Науки о Земле*, 66 (2), 253–266.
- Кузнецов, В. А. и Шимко, Г. А. (1990). *Метод поэтапных вытяжек при геохимических исследованиях*. Минск: Наука і тэхніка.
- Омара, Р., Чарыкова, М. В., Волина, О. В., Фокина, Е. Л. (2020). Подвижные формы Zn, Pb и Cd в почвах и техногенных отложениях района месторождения Шаабет-эль-Хамра, Алжир. *Записки Российского минералогического общества*, CXLIX, 3, 142–157.
- Опекунов, А. Ю., Митрофанова, Е. С., Санни, С., Коммедал, Р., Опекунова, М. Г., Андреа, Б. (2015). Полициклические ароматические углеводороды в донных отложениях рек и каналов Санкт-Петербурга. *Вестник Санкт-Петербургского университета. Серия 7. Геология, география*, 4, 98–109.
- Опекунов, А. Ю., Митрофанова, Е. С., Шейнерман, Н. А. (2014). Особенности техногенного осадко-накопления в водотоках центральной части Санкт-Петербурга. *Биосфера*, 6 (3), 250–256.
- Опекунов, А. Ю., Сомов, В. В., Опекунова, М. Г., Дергилева, Е. В. (2022). Связь гумусовых кислот и тяжелых металлов в донных осадках рек Санкт-Петербурга. В: *Проблемы загрязнения объектов окружающей среды тяжелыми металлами, труды международной конференции*. Тула: Тульский государственный педагогический университет им. Л. Н. Толстого, 208–212.
- Опекунов, А. Ю., Янсон, С. Ю., Опекунова, М. Г., Кукушкин, С. Ю. (2021). Минеральные фазы металлов в техногенных осадках рек Санкт-Петербурга при экстремальном загрязнении. *Вестник Санкт-Петербургского университета. Науки о Земле*, 66 (2), 267–288.
- Химический анализ в геологии и геохимии* (2016). Новосибирск: Гео.
- Янин, Е. П. (2018). *Техногенные речные илы (условия формирования, вещественный состав, геохимические особенности)*. М.: АРСО.
- Bertoldo, L. A., Ribeiro, A., Reis, C. E. S., Frachini, E., Kroetz, B. L., Abrão, T., Santos, M. J. (2023). Environmental risk assessment of potentially toxic elements in Doce River watershed after mining sludge dam-breakdown in Mariana, MG, Brazil. *Environ Monit Assess*, 195, 539. <https://doi.org/10.1007/s10661-023-11080-5>

- Devi, U. and Bhattacharyya, K. G. (2018). Mobility and bioavailability of Cd, Co, Cr, Cu, Mn and Zn in surface runoff sediments in the urban catchment area of Guwahati, India. *Applied Water Science*, 8, 18. <https://doi.org/10.1007/s13201-018-0651-8>
- Guan, J., Wang, J., Pan, H., Yang, C., Qu, J., Lu, N., Yuan, X. (2018). Heavy metals in Yinma River sediment in a major Phaeozems zone, Northeast China: Distribution, chemical fraction, contamination assessment and source apportionment. *Scientific Reports*, (8) 12231. <https://doi:10.1038/s41598-018-30197-z>
- Hu, C., Yang, X., Dong, J., Zhang, X. (2018). Heavy metal concentrations and chemical fractions in sediment from Swan Lagoon, China: Their relation to the physiochemical properties of sediment. *Chemosphere*, 209, 848–856.
- Lynch, S. F. L., Batty, L. C., Byrne, P. (2014). Environmental Risk of Metal Mining Contaminated River Bank Sediment at Redox-Transitional Zones. *Minerals*, 4, 52–73.
- Madeyski, M., Tarnawski, M., Jasiewicz, C., Baran, A. (2009). Fractionation of chosen heavy metals in bottom sediments of small water reservoirs. *Archives of Environmental Protection*, 35 (3), 47–57.
- Miller, P. W., Martens, D. C., Zelazny, L. W. (1986). Effect of sequence in extraction of trace metals from soils. *Soil Science Society of America Journal*, 50 (3), 598–601.
- Opekunov, A. Yu., Mitrofanova, E. S., Spasskij, V. V., Opekunova, M. G., Sheinerman, N. A., Chernyshova, A. V. (2020). Chemistry and toxicity of bottom sediments in small watercourses of St. Petersburg. *Water Resources*, 47 (2), 282–293.
- Opekunov, A. Yu., Pichugina, D. V., Zherebchevskij, V. I., Opekunova, M. G. (2022). Studying the Radionuclide Composition of Bottom Sediments from St. Petersburg's Rivers. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 86 (8), 981–985.
- Pinskii, D. L., Iovcheva, A. D., Minkina, T. M., Bauer, T. V., Nevidomskaya, D. G., Shuvaeva, V. A., Mandzhieva, S. S., Tsitsuashvili, V. S., Burachevskaya, M. V., Chaplygin, V. A., Barakhov, A. V., Veligzhanin, A. A., Svetogorov, R. D., Khramov, E. V. (2022). Identification of heavy metal compounds in technogenically transformed soils using sequential fractionation, XAFS spectroscopy, and XRD powder diffraction. *Eurasian Soil Science*, 5, 613–626.
- Pueyo, M., Mateu, J., Rigol, A., Vidal, M., López-Sánchez, J. F., Rauret, G. (2008). Use of the modified BCR three-step sequential extraction procedure for the study of trace element dynamics in contaminated soils. *Environmental Pollution*, 152 (2), 330–341.
- Raksasataya, M., Langon, A. G., Kim, N. D. (1996). Assessment of extent of lead redistribution during sequential extraction by two different methods. *Analytica Chimica Acta*, 332, 1–14.
- Šestinová, O., Findoráková, L., Hančulák, J., Šestinová, L. (2015). Study of metal mobility and phytotoxicity in bottom sediments that have been influenced by former mining activities in Eastern Slovakia. *Environmental Earth Sciences*, 74 (7), 6017–6025.
- Tessier, A., Campbell, P. G. C., Bisson, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytica Chimica Acta*, 51 (7), 844–850.
- Zhang, G., Bai, J., Xiao, R., Zhao, Q., Jia, J., Cui, B., Liu, X. (2017). Heavy metal fractions and ecological risk assessment in sediments from urban, rural and reclamation-affected rivers of the Pearl River Estuary, China. *Chemosphere*, 184, 278–288.
- Zhou, H. Z., Wang, J. F., Jiang, H. M., Cai, Z. X., Tang, G. H., Song, D., Lui, S. T., Xu, Z. M. (2023). Distribution fractions and potential ecological risk assessment of heavy metals in mangrove sediments of the Greater Bay Area. *Environmental Sciences Pollution Res.*, 30, 45859–45871. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-25551-2>

Статья поступила в редакцию 13 августа 2023 г.
Статья рекомендована к печати 10 ноября 2023 г.

Контактная информация:

Опекунов Анатолий Юрьевич — a_opekunov@mail.ru
Опекунова Марина Германовна — m.opekunova@mail.ru
Джораева Алина Наркулыевна — alinajorayeva@gmail.com

Fractionation of metals in bottom sediments of St. Petersburg rivers*

A. Yu. Opekunov, M. G. Opekunova, A. N. Jorayeva

St. Petersburg State University,

7–9, Universitetskaya nab., St. Petersburg, 199034, Russian Federation

For citation: Opekunov, A. Yu., Opekunova, M. G., Jorayeva, A. N. (2024). Fractionation of metals in bottom sediments of St. Petersburg rivers. *Vestnik of Saint Petersburg University. Earth Sciences*, 69 (1), 166–184. <https://doi.org/10.21638/spbu07.2024.109> (In Russian)

Based on the method of successive extraction, the forms of heavy metals in the bottom sediments from eight rivers in the central part of St. Petersburg were studied. Watercourses are characterized by a high degree of technogenic pollution, the features of which are determined by the industry specialization of enterprises located on the banks of watercourses. Exchangeable forms, metals bound to carbonates, organic-sulfide (oxidized) fraction, bound to hydrate iron and manganese oxides (reduced) fraction, crystalline (acid) forms, and silicate (residual) forms were extracted from bottom sediment samples. A feature of urban precipitation was the predominance of residual forms and a high proportion of oxidized ones. Based on the methods of multivariate statistics (factorial and dispersion analysis), the technogenic geochemical specialization of different watercourses was established, the industrial and post-industrial (modern) horizons were identified in the section of bottom sediments, and the leading forms of metals were established. Sediments were characterized by a very wide range of total metal content. However, the dependence of the absolute content of metals in different extracts on the total concentration was contained only for Mn, Ni, Co, and Cd. Among the studied metals, the single-phase composition was found by Ba and Sr, which are 85–98% represented by the silicate form. ANOVA analysis of the metal content (without taking into account the residual fraction) showed that the accumulation of Cr, Cu, Zn, Mn, Co, Ni occurs in the oxidized form; for Ba and Pb, acid extraction plays a leading role; for Fe, the maximum concentration was found in oxidized and acidic extracts; for Cd, the exchange and carbonate forms are leading. A series of decrease in the mobility of metals Cd>Zn>Cr>Cu~Ni>Mn~Co>Pb>>Fe>>Sr>Ba indicated a high lability of chalcophile elements and a decrease in mobility in the series siderophiles — lithophiles. An expert assessment of the potential for secondary contamination of metals during bottom cleaning and soil dumping in the Neva Bay was obtained, which was especially significant for Zn, Cu, Cr and Mn.

Keywords: bottom sediments, sequential extraction method, metal forms, metal mobility.

References

- Bertoldo, L. A., Ribeiro, A., Reis, C. E. S., Frachini, E., Kroetz, B. L., Abrão, T., Santos, M. J. (2023). Environmental risk assessment of potentially toxic elements in Doce River watershed after mining sludge dam-breakdown in Mariana, MG, Brazil. *Environ Monit Assess*, 195, 539. <https://doi.org/10.1007/s10661-023-11080-5>
- Chemical analysis in geology and geochemistry* (2016). Novosibirsk: Geo Publ. (In Russian)
- Dauval'ter, V. A., Slukovskij, Z. I., Denisov, D. B., Cherepanov, A. A. (2021). Features of the chemical composition of water in the urban lakes of Murmansk. *Vestnik of Saint Petersburg University. Earth Sciences*, 66 (2), 253–266. (In Russian)
- Devi, U. and Bhattacharyya, K. G. (2018). Mobility and bioavailability of Cd, Co, Cr, Cu, Mn and Zn in surface runoff sediments in the urban catchment area of Guwahati, India. *Applied Water Science*, 8, 18. <https://doi.org/10.1007/s13201-018-0651-8>

* The work was supported by St. Petersburg State University grant, ID 95439487.

- Golubev, D. A., Zajcev, V. M., Klevannyj, K. A., Lednova, Ju. A., Luk'janov, S. V., Rjabchuk, D. V., Spiridonov, M. A., Shilin, M. B. (2010). Comprehensive environmental studies of the state of soil dump areas in the Neva Bay and the eastern part of the Gulf of Finland. *Inzhenernye izyskaniia*, 5, 36–42. (In Russian)
- Guan, J., Wang, J., Pan, H., Yang, C., Qu, J., Lu, N., Yuan, X. (2018). Heavy metals in Yinma River sediment in a major Phaeozems zone, Northeast China: Distribution, chemical fraction, contamination assessment and source apportionment. *Scientific Reports*, (8) 12231. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-30197-z>
- Hu, C., Yang, X., Dong, J., Zhang, X. (2018). Heavy metal concentrations and chemical fractions in sediment from Swan Lagoon, China: Their relation to the physiochemical properties of sediment. *Chemosphere*, 209, 848–856.
- Janin, E. P. (2018). *Technogenic river silts (formation conditions, material composition, geochemical features)*. Moscow: ARSO Publ. (In Russian)
- Kuznecov, V. A. and Shimko, G. A. (1990). *Method of stage-by-stage extractions for geochemical studies*. Minsk: Navuka i tehnik Publ. (In Russian)
- Lynch, S. F. L., Batty, L. C., Byrne, P. (2014). Environmental Risk of Metal Mining Contaminated River Bank Sediment at Redox-Transitional Zones. *Minerals*, 4, 52–73.
- Madeyski, M., Tarnawski, M., Jasiewicz, C., Baran, A. (2009). Fractionation of chosen heavy metals in bottom sediments of small water reservoirs. *Archives of Environmental Protection*, 35 (3), 47–57.
- Miller, P. W., Martens, D. C., Zelazny, L. W. (1986). Effect of sequence in extraction of trace metals from soils. *Soil Science Society of America Journal*, 50 (3), 598–601.
- Omara, R., Charykova, M. V., Volina, O. V., Fokina, E. L. (2020). Mobile forms of Zn, Pb and Cd in Chaabet el-Hamra mine's soils and sediments, Algeria. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*, CXLIX, 3, 142–157. (In Russian)
- Opekunov, A. Yu., Janson, S. Yu., Opekunova, M. G., Kukushkin, S. Yu. (2021). Mineral phases of metals in industrial sediments of St. Petersburg rivers with extreme pollution. *Vestnik of Saint Petersburg University. Earth Sciences*, 66 (2), 267–288. (In Russian)
- Opekunov, A. Yu., Mitrofanova, E. S., Sanni, S., Kommedal, R., Opekunova, M. G., Andrea, B. (2015). Polycyclic aromatic hydrocarbons in the bottom sediments of rivers and channels of Saint Petersburg. *Vestnik of Saint Petersburg University. Ser. 7, Geologiya, geografiia*, 4, 98–109. (In Russian)
- Opekunov, A. Yu., Mitrofanova, E. S., Sheinerman, N. A. (2014). Characteristics of anthropogenic sedimentation in the watercourses of the central part of Saint Petersburg. *Biosfera*, 6 (3), 250–256. (In Russian)
- Opekunov, A. Yu., Mitrofanova, E. S., Spasskij, V. V., Opekunova, M. G., Sheinerman, N. A., Chernyshova, A. V. (2020). Chemistry and toxicity of bottom sediments in small watercourses of St. Petersburg. *Water Resources*, 47 (2), 282–293.
- Opekunov, A. Yu., Pichugina, D. V., Zherebchevskij, V. I., Opekunova, M. G. (2022). Studying the Radionuclide Composition of Bottom Sediments from St. Petersburg's Rivers. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 86 (8), 981–985.
- Opekunov, A. Yu., Somov, V. V., Opekunova, M. G., Dergileva, E. V. (2022). Relationship between humic acids and heavy metals in bottom sediments of St. Petersburg rivers. In: *Problemy zagriazneniia ob'ektov okruzhaiushchei sredy tiazhelymi metallami, trudy mezhdunarodnoi konferentsii*. Tula: Tul'skii gosudarstvennyi pedagogicheskii universitet im. L. N. Tolstogo, 208–212. (In Russian)
- Pinskii, D. L., Iovcheva, A. D., Minkina, T. M., Bauer, T. V., Nevidomskaya, D. G., Shuvaeva, V. A., Mandzhieva, S. S., Tsitsuashvili, V. S., Burachevskaya, M. V., Chaplygin, V. A., Barakhov, A. V., Veligzhanin, A. A., Svetogorov, R. D., Khramov, E. V. (2022). Identification of heavy metal compounds in technogenically transformed soils using sequential fractionation, XAFS spectroscopy, and XRD powder diffraction. *Eurasian Soil Science*, 5, 613–626.
- Pueyo, M., Mateu, J., Rigol, A., Vidal, M., López-Sánchez, J. F., Rauret, G. (2008). Use of the modified BCR three-step sequential extraction procedure for the study of trace element dynamics in contaminated soils. *Environmental Pollution*, 152 (2), 330–341.
- Raksataya, M., Langon, A. G., Kim, N. D. (1996). Assessment of extent of lead redistribution during sequential extraction by two different methods. *Analytica Chimica Acta*, 332, 1–14.
- Šestinová, O., Findoráková, L., Hančulák, J., Šestinová, L. (2015). Study of metal mobility and phytotoxicity in bottom sediments that have been influenced by former mining activities in Eastern Slovakia. *Environmental Earth Sciences*, 74 (7), 6017–6025.

- Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytica Chimica Acta*, 51 (7), 844–850.
- Vodyanitsky, Yu. N. (2010). Study of Zn and Pb carrier phases in soils by chemical fractionation and synchrotron x-ray analysis. *Agrochemistry*, 8, 77–86. (In Russian)
- Zhang, G., Bai, J., Xiao, R., Zhao, Q., Jia, J., Cui, B., Liu, X. (2017). Heavy metal fractions and ecological risk assessment in sediments from urban, rural and reclamation-affected rivers of the Pearl River Estuary, China. *Chemosphere*, 184, 278–288.
- Zhou, H. Z., Wang, J. F., Jiang, H. M., Cai, Z. X., Tang, G. H., Song, D., Lui, S. T., Xu, Z. M. (2023). Distribution fractions and potential ecological risk assessment of heavy metals in mangrove sediments of the Greater Bay Area. *Environmental Sciences Pollution Res.*, 30, 45859–45871. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-25551-2>

Received: August 13, 2023
Accepted: November 10, 2023

Authors' information:

Anatoliy Yu. Opekunov — a_opekunov@mail.ru
Marina G. Opekunova — m.opekunova@mail.ru
Alina N. Jorayeva — alinajorayeva@gmail.com