

УДК 550.424:5513.051

МЕТАЛЛЫ В ИЛОВЫХ ВОДАХ ТЕХНОГЕННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ МАЛЫХ РЕК САНКТ-ПЕТЕРБУРГА И РИСКИ ВТОРИЧНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ¹

© 2025 г. А. Ю. Опекунов^а, * , М. Г. Опекунова^а

^аСанкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: a_opekunov@mail.ru

Поступила в редакцию 13.11.2023 г.

После доработки 15.04.2024 г.

Принята к публикации 05.12.2024 г.

Изучены основные закономерности распределения металлов и металлоидов (ММ – Sc, V, Cr, Fe, Mn, Zn, Cu, Ni, Co, Pb, Cd, Sr, Ba, Sb, As, Hg) в донных осадках и иловых водах малых рек Санкт-Петербурга, находящихся под воздействием сбросов промышленных сточных вод. Концентрации ММ в твердой и жидкой фазах донных осадков превышают фоновые значения в $n \times 10 - 10^2$ раз. Показано ведущее влияние на их состав химической специализации предприятий. Вблизи сброса сточных вод с производства свинцово-кислотных аккумуляторов в р. Екатерингофке содержание Pb в иловой воде достигает 14.5 мг/л, а при воздействии производства Ni-Cd батарей (р. Карповка) концентрация Ni составляет 8.56 мг/л. С использованием корреляционного, факторного и кластерного анализов установлена связь содержания ММ в донных осадках и иловой воде и полная идентичность основных парагенетических ассоциаций. Установлены риски вторичного загрязнения рек: диффузионные потоки из донных осадков в воду и раскрытие порового пространства при проведении дноочистных работ. На основе закона Фика оценена интенсивность диффузионных потоков ММ (мкг/м² сут), максимальные средние величины которых характерны для Fe (9985), Ba (322), Zn (169), Mn (131), минимальные – As (0.9), Cd (2.4), Co (4.4). Расчеты показали, что в большинстве случаев интенсивность вторичного загрязнения через диффузионное поступление поллютантов преобладает над механическим.

Ключевые слова: донные осадки, иловая вода, металлы и металлоиды, вторичное загрязнение.

DOI: 10.31857/S0321059625030074 EDN: SYMSZN

ВВЕДЕНИЕ

Изучению химического состава иловых вод современных донных осадков (ДО) последние годы уделяется большое внимание [11, 16, 19–22, 26]. Интерес к этому объекту вызван многими причинами геохимической, палеогеографической, геоэкологической, токсикологической направленности. Исследование иловых вод дает более надежную информацию о растворенной части металлов в ДО по сравнению с водными вытяжками. Его результаты позволяют оценить токсикологическую опасность и влияние ДО на биоту водных объектов, в первую очередь бентос. Иловые воды – это среда активных фазовых переходов и миграции химических элементов, которые могут диффундировать в придонные воды, вызывая в ус-

ловиях техногенеза вторичное загрязнение [5]. Поэтому рост числа публикаций по иловым водам связан в первую очередь с геоэкологическими исследованиями. Помимо изучения геохимии поровых вод, в работах оцениваются экологические риски и токсичность для живых организмов [19, 22, 27], рассчитывается количество металлов, переходящих в придонные воды за счет диффузионных процессов [10, 24, 26], проводятся термодинамические расчеты [3, 16].

Не менее важной задачей представляется изучение закономерностей вертикального распределения металлов в иловой воде по разрезу осадков, что может отражать как особенности раннедиагенетической трансформации техногенных илов, так и изменения во времени характера загрязнения водного объекта [9, 15, 16]. Интерес к этой проблеме обусловлен тем, что в большинстве работ изучаются иловые воды из поверхностного слоя ДО.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке СПбГУ (проект 95439487).

Проведение дноочистных работ и дампинг грунтов в подводные отвалы приводят к механическому воздействию на ДО, вызывая вскрытие порового пространства и поступление иловых вод в водную толщу. Для иловых вод происходит смена физико-химических условий (рН, Eh, минерализации, температуры), определяющих подвижность химических элементов. В Санкт-Петербурге дноочистные работы на городских водотоках проводятся регулярно в объеме 150–200 тыс. м³ и более в год [1], что определяет актуальность проблемы вторичного загрязнения рек.

Исходя из вышесказанного, основной целью настоящих исследований является определение закономерностей распределения металлов в иловых водах по разрезу техногенных илов городских водотоков, а также количественная оценка вторичного загрязнения воды за счет диффузионных процессов и при проведении дноочистных работ.

ОБЪЕКТ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Объектом исследований послужили ДО малых водотоков исторической части Санкт-Петербурга (рис. 1). Пробы отбирались по разрезу техногенных илов на 10 станциях в 8 водотоках (табл. 1). Карповка – одна из проток р. Невы,



Рис. 1. Картограмма расположения станций отбора проб.

разделяющая Петроградский и Аптекарский острова. Образцы взяты в нижнем течении, где расположено предприятие “Источник”, производящее Ni-Cd-аккумуляторы. Черная Речка протекает на северо-западе города и впадает в Большую Невку. Отбор проб проведен вблизи сброса предприятий приборостроения, изготовления художественных красок и абразивных материалов. В реках, пересекающих центр города, на участках отбора ДО выражено влияние производства, относящегося к судостроительной отрасли (Фонтанка и Мойка), а также воздействие предприятий теплоэнергетики (Фонтанка), машиностроения и металлообработки (канал Грибоедова). Участок р. Екатерингофки, где была поднята колонка ДО, примыкает к сбросу сточных вод предприятия по производству свинцово-кислотных аккумуляторов. В акватории р. Охты пробоотбор проводился в нижнем течении на участке комплексного загрязнения от вышележащих производств (ст. 822) и в среднем течении реки вблизи предприятий по производству лакокрасочной продукции и обработке металлов (ст. 823). На р. Ждановке участок опробования ДО находился под влиянием сброса предприятий радиоэлектроники и станкостроения.

ДО сложены микритами с примесью техногенного материала. Представлены преимущественно песчано-пелито-алевритовыми (р. Черная Речка), пелито-песчано-алевритовыми (реки Фонтанка, Ждановка, Охта) и пелито-алевритопесчаными (реки Карповка, Мойка, Екатерингофка, канал Грибоедова) илами.

Пробоотбор техногенных отложений выполнялся модернизированным пробоотборником “Hydro-bios” (Германия) с алюминиевыми штангами для контактного заглубления пробоотборника. По разрезу отложений пробы отбирались на определение валового содержания металлов и металлоидов (ММ) в ДО и отжима иловых вод с последующим химическим анализом. Их количество составляло от 2 до 6 проб в зависимости от литостратификации и влажности осадков (табл. 1). Одновременно проводился отбор придонной воды. Иловые воды отжимались на центрифуге “СМ-6М” со скоростью 3500 об/мин в течение 30 мин, затем фильтровались через фильтр “синяя лента” и подкислялись HNO₃.

Таблица 1. Физико-химические характеристики иловых вод (в числителе – среднее; в знаменателе – диапазон значений)

Водотоки (№ станции пробоотбора)	Мощность разреза осадков, м (интервал отбора, см)	pH	TDS, мг/л
р. Карповка (618)	0.38 (0–3; 3–12; 12–18; 18–24; 24–30; 30–38)	<u>7.22</u> 6.59–7.62	<u>631</u> 530–749
р. Черная Речка (713)	0.66 (0–8; 8–20; 20–36; 36–66)	<u>5.55</u> 5.32–5.78	<u>1978</u> 1270–2590
р. Охта (822)	0.86 (0–15; 15–27; 27–41; 41–57; 57–73; 73–85)	<u>7.01</u>	<u>772</u>
р. Охта (823)	0.39 (0–10; 10–20; 20–30; 30–39)	6.65–7.42	393–1360
р. Фонтанка (114)	0.37 (0–12; 12–18; 18–27; 27–32)	<u>7.06</u>	<u>189</u>
р. Фонтанка (117)	0.16 (0–8; 8–16)	6.17–7.65	69–561
р. Мойка (318)	0.50 (0–10; 10–20; 20–30; 30–40; 40–50)	<u>7.54</u> 7.25–7.73	<u>1046</u> 555–1375
р. Ждановка (508)	0.53 (0–10; 10–20; 20–30; 30–40; 40–53)	<u>7.81</u> 7.22–9.65	<u>851</u> 375–1380
р. Екатерингофка (927)	1.75 (0–10; 10–20; 20–30; 30–40; 40–56; 150–175)	<u>7.38</u> 6.73–7.85	<u>2173</u> 690–3460
Канал Грибоедова (219)	0.50 (0–10; 10–20; 20–30; 30–40; 40–50)	<u>7.44</u> 7.07–7.67	<u>447</u> 225–642

Определение содержания ММ (Sc, V, Cr, Fe, Mn, Zn, Cu, Ni, Co, Pb, Cd, Sr, Ba, Sb, As, Hg) в ДО и воде проводилось в лаборатории Института Карпинского методом ИСП МС. Образцы донных осадков подвергались полному кислотному вскрытию концентрированными HF, HNO₃ и HClO₄. Минерализация (TDS) воды и ДО определялась прибором “СОМ-100” кондуктометрическим способом, водородный показатель – рН-метром фирмы “HoriBa” с горизонтальным электродом.

Статистическая обработка материалов, выполненная в программном пакете STATISTICA 28.0 (StatSoft), включала описательную статистику, парную корреляцию Пирсона, однофакторный дисперсионный анализ и факторный анализ методом максимума правдоподобия. Кластерный анализ (иерархическая кластеризация) проводился методом межгрупповой связи. Мера сходства между элементами определялась по корреляции Пирсона. Учитывая, что анализируемые выборки не отвечают нормальному закону распределения, при многомерном статистическом анализе использовались логарифмы содержания металлов. Критериями нормального распределения в выборке служили величины асимметрии (< 1) и эксцесса (< 5) [4].

Расчет диффузионного потока поступления загрязнителей в придонную воду проводился по первому закону Фика [10, 27]:

$$F = \phi D_s \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0},$$

где F – диффузионный поток (г/м²с), ϕ – пористость границы осадок–вода, D_s – коэффициент диффузии (см²/с); $\left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0}$ – градиент концентрации на разделе донные осадки–вода (г/м⁴).

D_s связан с коэффициентом молекулярной диффузии в воде (D_0) соотношениями $D_s = \phi D_0$ (при $\phi < 0.7$) и $D_s = \phi^2 D_0$ (при $\phi > 0.7$) [25]. Значения D_0 для металлов приняты по [17].

Для оценки подвижности элементов и идентификации установления равновесия в системе вода–осадок рассчитывался коэффициент распределения K_p , применение которого основано на концепции равновесного разделения [11, 16, 19]. K_p представляет отношение содержания элемента в ДО к содержанию в иловой воде.

Оценка загрязнения ДО, речной и иловых вод выполнена с использованием комплексного индекса загрязнения Немеров [18]. Для опреде-

ления индекса рассчитывался показатель однофакторного загрязнения:

$$P_i = C_i/S_i,$$

где P_i – индекс однофакторного загрязнения; C_i (мг/кг) – измеренная концентрация металлов; S_i (мг/кг) – нормативное значение загрязняющих веществ. В качестве фона речной воды принято содержание элементов в придонной воде р. Невы, отобранной выше города, а фон содержания ММ в ДО и иловых водах оценивался по ДО верхнего течения р. Невы. Индекс загрязнения Немеров ($NCPI$) определялся по формуле:

$$NCPI = \sqrt{\frac{(P_{i\max})^2 + (\bar{P}_i)^2}{2}},$$

где $P_{i\max}$ – максимальный единичный индекс загрязнения поллютантов, \bar{P}_i – среднее значение единичных индексов загрязнения всех загрязняющих веществ. Шкала $NCPI$ для воды: < 1 – чистая вода, 1–2.5 – низкая степень загрязнения, 2.5–7 – средняя, > 7 – высокая степень загрязнения [18].

Для определения меры техногенного загрязнения ДО по ММ использован коэффициент обогачения (EF) [23]. Он рассчитывался по фор-

муле

$$EF = (C_n : Sc_n)/(GB : Sc_b),$$

где C_n – содержание элемента в образце; Sc_n – содержание Sc в образце; GB – фоновое содержание элемента; Sc_b – фоновое содержание Sc .

Значения EF от 0.5 до 1.5 свидетельствуют о природных процессах дифференциации; 1.5–2 – о минимальном обогащении (загрязнении); EF 2–5 – умеренном; 5–20 – значительном; 20–40 – очень высоком; > 40 – чрезвычайно высоким обогащении.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Речная вода

На участках отбора ДО взяты пробы придонной воды. Анализ содержания ММ свидетельствует о высоком уровне загрязнения придонных вод малых водотоков (табл. 2). Особенно следует выделить высокие концентрации Mn, Fe, Cu, Zn, Sr, Ba, которые превышают не только фоновое значение, но и ПДК для рыбохозяйственных водоемов. Сравнительный анализ уровня загрязнения воды в изученных водотоках выполнен на

Таблица 2. Содержание ММ (мкг/л) в придонной воде изученных участков водотоков

Элементы	Водотоки							
	Фонтанка	канал Грибоедова	Мойка	Ждановка	Охта	Екатерингофка	Карповка	фон – р. Нева
V	0.18	1.33	0.31	0.69	2.1	0.66	2	0.18
Cr	0.59	2.3	0.61	1.89	3.79	1.55	11	0.99
Mn	11.8	41.3	19.7	27	907	26.9	43	7.16
Fe	117	1200	293	468	5030	403	1320	81.2
Co	0.081	0.51	0.096	0.2	0.93	0.28	0.66	0.045
Ni	0.95	2.21	1.0	1.6	6.15	1.44	11.1	0.91
Cu	1.59	33.4	1.77	2.59	6.23	4.67	21.3	1.75
Zn	4.51	42.7	6.65	8.01	31.4	6.39	48.1	2.88
Sr	67.8	81.6	62.1	70.3	146	69.8	70.1	67.4
Cd	0.059	0.19	0.055	0.052	0.17	0.065	1.88	0.017
Sb	2.32	2.27	2.86	6.18	2.28	3.54	2.1	2.29
Ba	19.9	37.9	20.7	25.7	120	25.3	43	19.1
Pb	0.66	10	1.56	1.79	3.46	7.28	11.6	0.36
As	0.36	0.5	0.52	0.48	1.15	0.38	0.53	0.3
Hg	<0.01	<0.01	<0.01	0.043	0.023	<0.01	<0.01	0.024
pH	7.57	7.21	7.14	7.41	7.07	7.53	7.57	–
TDS	58.1	61.0	59.0	72.0	185	70.2	65.8	–

Таблица 3. Содержание (мг/кг) ММ в ДО водотоков (в числителе – медиана, в знаменателе – диапазон значений)

Элементы	Водотоки										Фон
	Фонганка	канал Грибоедова	Мойка	Ждановка	Черная Речка	Охта	Екатерингофка	р. Карповка			
Sc	8.22 7.69–8.75	10.0 7.38–11.1	8.18 7.69–8.81	8.87 7.56–12.0	8.86 7.24–10.3	7.15 5.59–10.7	10.0 5.65–11.8	6.48 3.88–7.38			6.4
V	53.6 50.3–56.9	65.3 51.8–68.1	53.0 47.5–58.4	48.6 37.7–73.3	57.0 44.1–67.5	47.1 35.9–72.2	69.5 43.5–78.2	34.5 15.6–42.7			25.4
Cr	142 133–150	84.0 60.0–157	90.9 59.4–108	108 61.4–209	337 191–717	69.1 46.6–112	243 145–836	277 52.7–486			22.4
Mn	290 287–294	340 248–380	287 256–302	318 232–395	413 372–473	734 504–1320	542 407–5730	232 132–271			248
Fe	25 800 25 600–26 000	26 400 22 900–29 600	22 500 20 500–24 200	21 800 16 400–31 900	29 400 24 300–34 900	33 300 24 300–50 500	35 000 23 500–39 500	18 000 8800–23 000			13 300
Co	10.1 9.97–10.3	10.5 9.68–12.0	9.10 8.17–9.56	8.35 7.39–12.1	15.4 10.4–42.0	10.5 7.87–21.3	56.7 28.4–1938	10.4 3.35–14.5			4.63
Ni	73.1 72.1–74.8	36.3 24.9–58.0	42.2 25.4–56.2	50.6 23.5–71.4	60.7 44.8–198	33.2 26.3–45.9	71.5 56.1–115	1220 67.9–1400			8.89
Cu	327 260–393	107 61.2–377	134 81.0–183	235 69.8–352	240 195–367	102 68.1–202	382 215–1178	333 113–723			7.36
Zn	938 904–972	484 273–2350	827 345–940	363 220–638	563 415–944	408 241–1050	868 708–8946	763 181–1330			41.5
Sr	133 128–139	132 128–137	141 136–155	145 138–153	180 174–187	160 132–217	653 197–2037	142 132–154			198
Cd	2.28 2.25–2.30	2.56 0.97–16.6	12.3 4.33–26.2	9.41 0.81–12.1	31.7 18.6–130	1.81 1.08–12.6	24.1 9.01–235	54.4 8.16–90.7			0.17
Sb	5.94 5.62–6.25	2.12 1.06–4.89	2.59 1.22–4.55	1.53 1.01–3.59	3.27 2.42–3.38	2.08 1.36–4.44	4.78 3.84–108	3.13 0.57–6.24			0.18
Ba	746 716–775	658 517–872	664 547–761	580 438–712	830 759–977	963 463–3610	770 556–2972	643 564–797			509
Pb	329 282–376	115 71.9–286	121 78.7–188	88.2 64.8–114	348 157–690	64.1 52.3–132	1890 938–9223	169 53.5–219			17
As	6.26 6.10–6.41	3.45 2.60–9.38	4.44 2.99–5.90	3.09 2.07–6.19	4.41 3.38–7.43	4.65 3.69–7.11	7.39 4.03–17.1	2.55 1.19–3.38			1.61
Hg	3.84 3.75–3.93	1.04 0.46–4.40	1.93 0.93–2.25	0.65 0.26–1.16	0.77 0.61–2.09	0.47 0.26–1.4	1.26 0.73–3.11	3.96 0.62–7.23			0.012

основе расчета индекса Немеров (*NCPI*). Следует отметить, что по существующей классификации все полученные значения индекса, за исключением воды р. Фонтанки, значительно превышают пороговую величину (> 7), соответствующую высокой степени загрязнения. Состояние изученных участков водных объектов выражено в ряду снижения величины индекса (в скобках): Карповка (104) > Охта (103) > Екатерингофка (49) > Ждановка (26) > канал Грибоедова (25) > Мойка (17) > Фонтанка (7).

Донные осадки

Содержание ММ в пробах ДО характеризуется высокими значениями, за исключением Sc и V, накопление которых в основном обусловлено природными факторами дифференциации химических элементов в осадочном процессе (табл. 3). Высокий уровень загрязнения ДО водотоков Санкт-Петербурга наблюдался и ранее [7, 9]. Отмечается контрастное распределение элементов между водотоками, что обусловлено уровнем и характером техногенного воздействия. Результаты однофакторного дисперсионного анализа ($p = 0.05$; коэффициент Шеффе) содержания ММ, позволяющего выявлять зависимости и выделять самостоятельные группы экспериментальных данных на основе процедуры сравнения средних значений выборок, показывают геохимическую специализацию ДО изученных водных объектов: р. Екатерингофка – Co, Sr, Pb и As; р. Карповка – Ni, Cd, Hg; р. Охта – Fe, Ba; р. Черная Речка – Cr, Cd; р. Фонтанка – Hg. В целом такое распределение ММ отражает влияние основных источников загрязнения: предприятий по производству свинцово-кислотных аккумуляторов (р. Екатерингофка), Ni-Cd батарей (р. Карповка), лакокрасочной продукции и художественных красок (Охта и Черная Речка). Вероятным источником высоких концентраций Hg в р. Фонтанке может быть сброс сточных вод ЗАО “Научные приборы” в нижнем течении реки.

Характер распределения и концентрации ММ, коэффициент вариации содержаний позволяют выделить среди изученных элементов металлы, накопление которых в ДО мало связано с техногенным загрязнением. К ним можно

отнести Sc, V, Fe. Для обоснования этого вывода использован коэффициент обогащения (*EF*), при вычислении которого нормирование элементов проводилось по Sc, рекомендованному для расчета коэффициента. Показателем природных процессов является величина *EF* от 0.5 до 1.5. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что загрязнение донных осадков V и Sr отмечается только в р. Екатерингофке, Mn и Fe – в реках Екатерингофке и Охте, Ba – в Охте. Все остальные ММ во всех водотоках характеризуются значениями *EF*, превышающими указанную величину. Их поступление в реки в основном обусловлено техногенными источниками.

Общей закономерностью распределения ММ по разрезу осадков является постепенное снижение их концентраций вверх по разрезу. Это вызвано тем, что максимальный уровень загрязнения рек приходится на пик развития промышленного производства во второй половине XX в. В 1990-е гг. произошел экономический спад в связи с закрытием предприятий и выводением части из них на окраины Санкт-Петербурга. Кроме того, в последние 15 лет проводится реконструкция системы водоотведения города, и в настоящее время большинство стоков поступает в городской коллектор [6, 8].

ДО по величине коэффициента Немеров (*NCPI*) относятся к сильно загрязненным. Полученные результаты позволяют составить следующий ряд водотоков по мере снижения индекса (в скобках): Екатерингофка (846) > Карповка (230) > Фонтанка (227) > Черная Речка (221) > канал Грибоедова (98) \approx Мойка (98) > Ждановка (41) > Охта (32). Таким образом, выделяется три группы водных объектов по степени загрязнения. Первая представлена р. Екатерингофкой со значением индекса, существенно превышающим показатели других рек. Во вторую группу входят Карповка, Фонтанка и Черная Речка со средними значениями индекса. Третья группа включает канал Грибоедова, реки Мойку, Ждановку и Охту. Наибольший вклад в загрязнение р. Екатерингофки вносят Pb, Cd, Hg, Sb (индивидуальный индекс загрязнения > 100); р. Карповки – Hg, Cd, Ni; р. Черная Речка – Cd; рек Фонтанки, Мойки и канала Грибоедова – Hg.

Иловые воды

Водородный показатель иловых вод характеризуется диапазоном значений 5.32–9.65. В основном рН имеют величины 6.50–7.50, что соответствует нейтральным и слабощелочным водам. Исключением стала Черная Речка со слабодиссоциирующей реакцией (рН 5.32–5.78) иловых вод. Вероятно, это связано с активизацией в толще осадков процессов окисления нефтяных углеводородов, высокое содержание которых характерно для этой реки [8]. В ряде водотоков отмечается тенденция к повышению величины рН вниз по разрезу осадков.

Минерализация иловых вод характеризуется широким разбросом значений – от 69 до 3460 мг/л. Максимальные показатели TDS отмечены в Екатерингофке (медиана 2330 мг/л), Мойке (1127 мг/л) и Черной Речке (2025 мг/л), минимальные – в Фонтанке (112 мг/л). Основной тренд в распределении TDS по разрезу осадков – увеличение значений от поверхностного слоя к нижним горизонтам. При этом минерализация иловых вод возрастает в 1.5–2.5 раза, а при большой мощности осадков (р. Екатерингофка) – в ≥ 5 раз.

Среди основных особенностей распределения ММ в иловых водах малых водотоков Санкт-Петербурга можно выделить высокую концентрацию элементов и значительную контрастность их содержания в водных объектах и в разрезе осадков (табл. 4). Высокая концентрация элементов подтверждается сравнением с иловыми водами других урбанизированных водотоков в России [2, 11–13] и за рубежом [14, 16, 21, 22]. Результаты оценки уровня загрязнения иловых вод ММ с применением индекса загрязнения Немеров отражены в следующей последовательности снижения НСРІ (в скобках): Карповка (305) > Екатерингофка (51) > Черная Речка (33) > Мойка (32) > канал Грибоедова (25) > Фонтанка (16) > Ждановка (12) > Охта (6.8). Как у придонных вод и донных осадков, уровень содержания элементов соответствует высокой степени загрязнения, за исключением р. Охты (средняя степень). В ряду снижения индекса последовательность водотоков близка к таковой у НСРІ в ДО, но отличается для речной

воды. Различия в концентрации элементов в придонной воде, с одной стороны, иловой воде и ДО, с другой, связаны с высокой лабильностью первых.

Особенности распределения ММ в иловых водах разных водотоков можно оценить по коэффициенту контрастности, представляющему отношение медиан элемента: максимального значения к минимальному (табл. 4). Самыми высокими коэффициентами контрастности характеризуются Hg (408), Ni (171), Cd (136), Cr (56), что является следствием использования этих металлов отдельными предприятиями, расположенными на берегах рек. Проведение дисперсионного анализа содержания элементов в иловых водах водотоков ($p = 0.05$; коэффициент Шеффе) позволило выявить их геохимические и физико-химические особенности, которые обусловлены в основном техногенезом. Воды имеют выраженную геохимическую специализацию в Карповке (Cr, Ni, Cu, Cd, Hg), Черной Речке (Mn, Sr, Fe, высокая величина TDS, слабодиссоциирующая среда), Екатерингофке (Sr, Sb, Pb, TDS), Фонтанке (V), Охте (Mn), канале Грибоедова (V). Содержания Ba, As, Zn, Co характеризуются мало контрастным распределением. Следует отметить, что геохимическая специализация ДО и иловых вод по результатам дисперсионного анализа различается.

Распределение ММ по разрезу осадков зависит от степени загрязнения ДО. Его особенности аналогичны ДО: для большинства изученных колонок отмечается рост концентраций сверху вниз. Значения коэффициентов контрастности в разрезе осадков ниже, чем по водотокам. Максимальные средние величины отмечаются для Co (18), Hg (18), Cd (16), Ni (11), Pb (11), Cr (10).

Зависимость содержания ММ в ДО и иловых водах определялась на основе парной корреляции Пирсона. Статистически достоверная связь ($r_{кр} = 0.30$; $p = 0.05$) отсутствует у V, Fe, As, Sc. Остальные металлы характеризуются значимой положительной корреляцией (в скобках – коэффициент корреляции): Ni (0.91) > Sr (0.85) > Pb (0.77) > Cd (0.74) > Co (0.70) > Hg (0.66) > Cr (0.57) \approx Mn (0.57) > Zn (0.49) > Sb (0.43) > Ba (0.40) > Cu (0.34).

Таблица 4. Содержание (мкг/л) ММ в иловой воде ДО водотоков Санкт-Петербурга (в числителе – медиана, в знаменателе – диапазон значений)

Элементы	Водотоки										Фон
	Фонтанка	канал Грибоедова	Мойка	Жлановка	Черная Речка	Охта	Екатерингофка	Карповка			
Sc	–	–	–	–	0.79	0.38	0.29	–	0.23		
V	30.0 13.5–58.4	25.6 16.9–37.8	10.3 7.25–22.4	8.39 4.57–14	12.3 3.74–18	10.7 3.8–20	6.3 3.47–11.5	15 5.19–22.4	5.81		
Cr	108 50–171	170 37.5–309	47.4 24.6–144	39.6 8.57–82.1	151 34.5–395	23.6 10.1–50.5	34.8 22–238	1329 58–2400	8.73		
Mn	754 498–1150	666 228–907	1060 368–1220	1170 93.3–1400	7165 4390–11 800	2670 1320–7370	1352 431–4010	370 338–1490	516		
Fe	21 450 15 200–31 000	22 500 12 900–26 800	5260 4160–24 500	19 100 2930–27 500	55 800 19 200–85 000	18 400 6730–79 100	4260 2560–10 000	15 150 5030–20 900	3960		
Co	9.8 5.97–15.5	7.92 6.25–9.73	4.97 2.87–8.07	6.66 4.75–14.3	28.4 19.9–137	3.22 1.49–20.3	13.1 3.87–587	19.3 6.07–24.7	2.08		
Ni	72.7 34.8–107	60.2 24.2–88.8	34.4 20.7–44.3	52.7 25–94.3	106 32.4–545	33.1 19–47.1	24.7 13.6–63.2	4220 120–8560	10.1		
Cu	426 197–584	567 177–907	156 105–200	266 57–480	191 65.7–249	96 44.3–209	70.1 48.6–113	1925 155–3490	46.8		
Zn	2245 783–3640	2400 523–4970	872 792–1250	504 144–649	710 369–1370	321 133–1490	260 171–2080	2825 466–3640	102		
As	18.4 6.97–27.4	16.0 6.11–28.1	8.05 4.72–13.9	5.85 3.76–6.52	5.72 2.14–11.7	7.38 1.48–10.4	3.77 1.98–8.2	12.9 3.52–16.4	2.77		
Sr	280 210–415	263 216–352	394 343–610	400 175–668	1940 1240–2480	633 388–788	5030 1330–12900	276 223–365	496		
Cd	6.59 2.74–12.2	18.1 2.25–65.7	20.8 14.2–55.8	8.37 1.15–20.5	21.9 7.11–65.4	2.16 0.89–9.95	3.77 1.67–48.9	293 8.66–445	0.64		
Sb	1.25 0.88–1.84	0.78 0.61–1.47	1.02 0.9–2.17	0.80 0.61–2.95	1.51 1.24–1.71	2.21 0.5–4.91	32.1 19.1–48.7	5.74 2.08–10.3	1.45		
Ba	840 194–1180	1080 688–1280	331 171–538	356 217–536	266 219–346	736 260–4060	315 296–398	887 587–1040	146		
Pb	415 206–581	324 137–512	105 80.1–174	122 53–174	279 195–785	51.5 39.6–119	307 195–14 500	497 45.3–740	40.3		
Hg	0.145 <0.01–0.53	0.023 <0.01–0.26	0.021 <0.01–0.06	<0.01 <0.01–0.04	–	<0.01 <0.01–0.06	–	2.04 0.52–7.39	–		

При интерпретации полученных результатов необходимо отметить следующее. Элементы, у которых отсутствует корреляция между твердой и растворенной фазами (V, Fe, Sc, за исключением As), как было показано выше, в основном связаны с природными источниками поступления в городские водотоки. Это предполагает их нахождение в ДО, главным образом, в малоподвижном состоянии. Техногенные потоки вещества включают лабильные формы ММ с высоким потенциалом фазовых переходов [5]. Эта особенность объясняет высокие корреляционные связи между растворенными и ассоциированными формами ММ. В большей степени такая связь выражена для металлов, поступающих из промышленных источников (Ni, Sr, Pb, Cd, Co, Hg). В условиях низкого уровня техногенного загрязнения зависимость содержания металлов в твердой и жидкой фазах отсутствует или характеризуется низкими значениями коэффициента корреляции [9].

Опосредованно это подтверждается результатами кластерного анализа выборок содержания ММ в ДО и иловой воде с кластеризацией переменных и мерой сходства по коэффициенту корреляции Пирсона (рис. 2). Несмотря на разное фазовое состояние химических элементов, структура их ассоциативности имеет много общего. На первых шагах кластеризации

формируются близкие по составу парагенетические ассоциации химических элементов: в ДО – Cu-Cr-Cd-Ni, Zn-Sb-As, Co-Pb-Sr, Ba-Mn и Fe-V (расстояние кластеризации $r = 0.91-0.67$); в иловых водах – Cu-Cr-Cd-Ni, Zn-As-V и Co-Pb ($r = 0.89-0.76$). Существенное отличие химической ассоциативности твердой и жидкой фаз выражено в формировании в воде на последующих шагах кластеризации ($r = 0.49$) ассоциации Fe-Mn, которая отражает контрастность кислотно-щелочных условий в изученных водотоках, влияющих на распределение металлов между твердой и жидкой фазами ДО [16]. Данная ассоциация формируется в иловой воде ДО р. Черная Речка с низкими значениями рН, что в сочетании с восстановительными условиями приводит к мобилизации Fe и Mn в раствор. Это подтверждается расчетами коэффициентов распределения. Действительно, Fe и Mn в Черной Речке имеют существенно более низкие значения K_p , в отличие от других водотоков (рис. 3).

Идентичность парагенетической ассоциативности металлов в твердой и жидкой фазах ДО подтверждается результатами факторного анализа (табл. 5). Их интерпретация приводит к следующим выводам. Первый фактор Cu-Cr-Cd-Ni-Zn, объясняющий от 40 до 48% диспер-

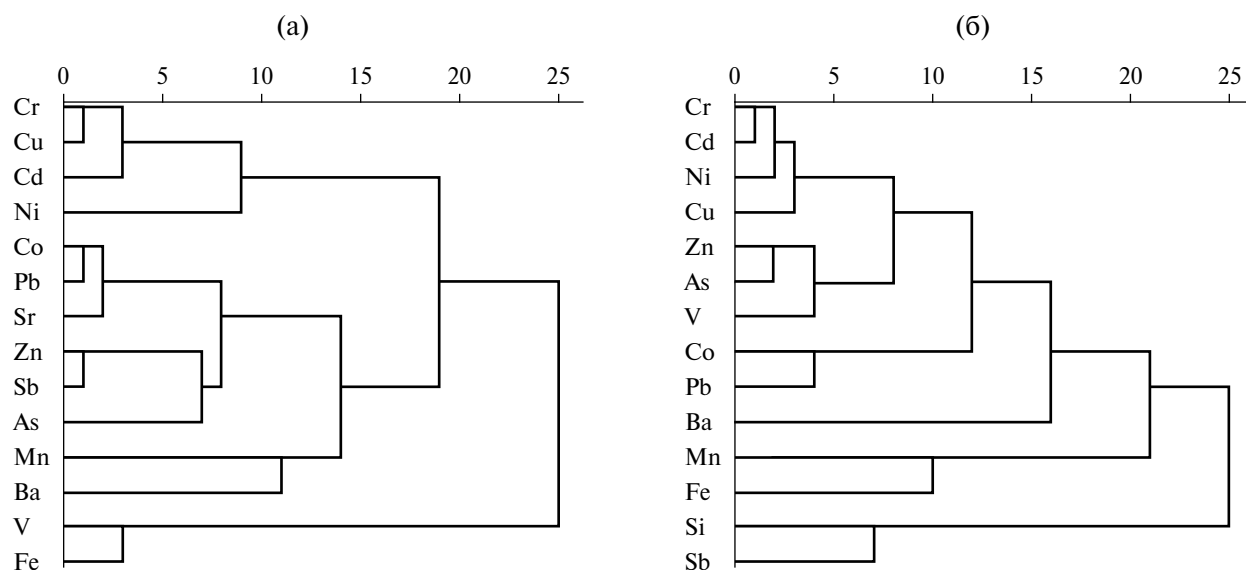


Рис. 2. Дендрограмма иерархического кластерного анализа содержания ММ в ДО (а) и иловых водах (б) малых рек Санкт-Петербурга по корреляции Пирсона (по оси абсцисс – условное расстояние связи).

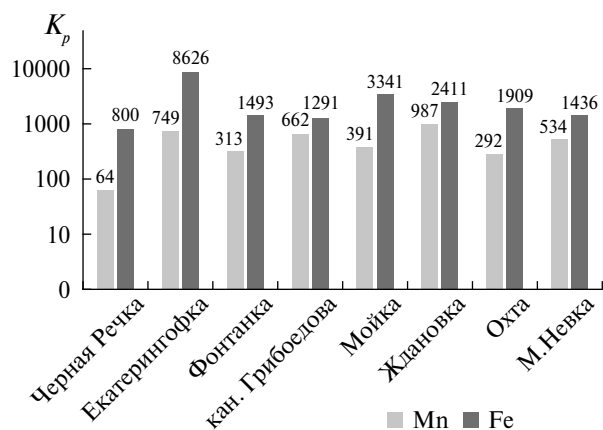


Рис. 3. Коэффициенты распределения (K_p) Fe и Mn в ДО малых рек Санкт-Петербурга.

сии выборок, отражает гетерогенный характер загрязнения в пределах мегаполиса, присущий металлам с высоким коэффициентом технофобности. Положительные значения фактора установлены в осадках рек с максимальным уровнем загрязнения (Черная Речка, Екатерингофка, Карповка, Фонтанка), а также для нижних (наиболее загрязненных) горизонтов отложений рек Мойки, Ждановки и канала Грибоедова. Ассоциация Co-Pb-Sr (фактор II в ДО и III – в иловой

воде) характерна для р. Екатерингофки и формируется в результате влияния производства свинцово-кислотных аккумуляторов. Фактор III в ДО и фактор II в иловых водах представлены ассоциацией Fe-V, типичной для твердой и жидкой фаз осадков на участках рек Фонтанки (ст. 117), Охты (ст. 823) и в канале Грибоедова. Вероятно, это связано с воздействием металлообрабатывающих предприятий. Фактор IV в иловых водах (Mn-Fe), как сказано выше, индицирует процессы в осадках р. Черная Речка с кислыми условиями среды. В качестве обоснования этого можно отметить, что из всех ММ только Mn и Fe имеют значимую (отрицательную) корреляцию с pH (соответственно -0.67 и -0.37 при $r_{кр} = 0.30$), что подтверждает их зависимость от кислотно-щелочных условий. В ДО IV фактор представлен ассоциацией Mn-Ba, которая типична для отложений р. Охты вблизи производств лакокрасочной продукции (Ba) и порошковых красок (Mn) (табл. 3, 4).

При интерпретации результатов факторного анализа не вызывает сомнения тот факт, что основной причиной идентичности главных парагенетических ассоциаций ММ в твердой и жидкой фазах является техногенез: значитель-

Таблица 5. Факторные матрицы химического состава ДО и иловых вод городских водотоков (метод вращения: варимакс с нормализацией Кайзера; приведены нагрузки на факторы, абсолютные значения которых > 0.30)

Элементы	ДО				Иловые воды			
	факторы				факторы			
	1	2	3	4	1	2	3	4
V			0.98			0.77	0.38	
Cr	0.89	0.36			0.88		0.39	
Mn		0.56		0.75				0.88
Fe			0.83	0.44		0.74		0.64
Co	0.31	0.83		0.37	0.32		0.75	0.37
Ni	0.84				0.92			
Cu	0.85	0.34			0.82	0.46		
Zn	0.57	0.37		0.43	0.57	0.54	0.45	
Sr		0.87				-0.62	0.44	0.46
Cd	0.85	0.31			0.84		0.32	
Sb	0.46	0.56		0.43		-0.81		
Ba				0.71		0.55		
Pb	0.42	0.82			0.36		0.84	
As		0.49	0.36	0.48	0.34	0.62	0.37	-0.37
вес. %	48.2	23.7	10.9	5.6	39.4	21.6	14.8	7.4

ная концентрация и высокая подвижностью поллютантов, а также химико-технологическая специализация источников загрязнения. Фазовое состояние вещества при формировании ассоциативности металлов в этих средах не имеет определяющего значения.

Риски вторичного загрязнения воды

Вторичное загрязнение водных объектов вызвано поступлением поллютантов из ДО в воду в силу неравновесного состояния системы вода–ДО. Это может быть обусловлено химическим и механическим факторами вторичного загрязнения [5]. Химический фактор определяет процесс диффузии ММ из ДО, вызванный высоким градиентом содержания металлов в иловой и придонной водах. Механический фактор проявляется при дноочистных работах, которые регулярно проводятся на городских водотоках [1]. При извлечении техногенных илов часть из них попадает в воду, происходит раскрытие порового пространства и перемешивание иловой воды с речной.

Диффузионный поток металлов на разделе вода–осадок рассчитан с использованием закона Фика для верхнего слоя ДО. Из всей изученной группы элементов только диффузия Sb направлена из речных вод в ДО (за исключением Екатерингофки), но с очень низкой интенсивностью (табл. 6). Остальные ионы диффундируют из ДО

в придонную воду. Величина диффузионного потока для разных элементов меняется в очень широком диапазоне. Ряд ее снижения характеризуется следующей последовательностью: Fe > Ba > Zn > Mn > Pb > Cu > Sr > Cr > Ni > V > Co > Cd > As, которая отчасти отражает кларковые соотношения ММ, а отчасти обусловлена спецификой загрязнения водотоков. Максимальный диффузионный поток отмечается на изученных участках рек Карповки (V, Cr, Fe, Ni, Cu, Sr, Cd, Ba), Екатерингофки (Co, Zn, Pb), Фонтанки (Mn, As). Значимость влияния техногенеза можно оценить через разброс абсолютных значений диффузионного потока в изученных водотоках с помощью коэффициента вариации (в скобках): Cd (150) > Pb (131) > Ni (112) > Cu (101) > Sb (98) > Cr (83) > Co (63) > Sr (63) > Ba (61) > Zn (44) > V (42) > Mn (40) > Fe (39) > As (36). Отсюда следует, что наибольшая дисперсия значений характерна для халькофилов (за исключением Zn), имеющих высокий потенциал вторичного загрязнения.

Влияние диффузионных потоков на состояние водотоков проявляется в высоких концентрациях металлов в придонных водах малых рек в сравнении с невской водой. Большинство водотоков (за исключением Охты и Черной Речки) – протоки, вытекающие из Невы или ее рукавов. Почти при полном отсутствии сбросов сточных вод в настоящее время в воде малых водотоков, которые имеют длину от 2 до 7 км, наблюдает-

Таблица 6. Величина диффузионного потока (мкг/м²сут) ММ на разделе вода–ДО

ММ	Водотоки							Среднее
	Охта	Карповка	канал Грибоедова	Фонтанка	Мойка	Ждановка	Екатерингофка	
V	15.2	22.9	14.0	4.8	11.5	10.8	18.8	14.0
Cr	19.4	69	13.3	9.5	13.6	16.4	37.1	25.5
Mn	61	189	113	205	88	112	148	131
Fe	12 874	15 465	8689	5026	6974	7372	13 492	9985
Co	4.3	5.4	3.1	2.3	2.7	2.7	10.2	4.4
Ni	11.5	65	7.8	9.7	8.4	9.2	18.8	18.7
Cu	38.3	189	9.7	57	27.6	23.4	77	60
Zn	155.0	211	84	236	123	99	278	169
Sr	8.7	82	22	52	29.3	26.9	51	38.7
Cd	0.55	10.3	0.3	0.8	1.5	0.3	3.2	2.4
Sb	-0.04	-0.8	-0.3	-0.1	-0.4	-0.6	0.1	-0.3
Ba	469	734	203	265	222	174	254	332
Pb	25.7	110	29.2	129	36.3	40.2	455	118
As	0.85	0.8	0.5	1.3	0.6	1.30	0.8	0.9

ся резкое увеличение концентрации металлов в придонном горизонте (табл. 2).

Оценка интенсивности вторичного загрязнения через диффузионный поток проведена с учетом площади дна (или его части) изученных водотоков [8]. Максимальное количество ММ, переходящих в воду, присуще (табл. 7): Екатерингофке (все ММ, за исключением As и Ba), Фонтанке (Mn, Cu, Zn, Sr, Ba, As) и Охте (V и Ba). Все три реки характеризуются наибольшей площадью дна. Из металлов максимальные значения потока отмечаются для Fe и Pb в Екатерингофке (>4600 и 157 г/сут соответственно), Ba – в Охте (114 г/сут).

Расчет вторичного загрязнения за счет механического фактора выполнен с учетом данных о средневзвешенном содержании ММ в иловых водах по разрезу ДО, объеме залегающих на дне водотоков техногенных грунтов [8], доли ДО, переходящих во взвешенное состояние при многочерпаковом способе дноуглубления [5]. Для сравнения интенсивности вторичного загрязнения по химическому и механическому факторам в качестве единицы измерения выступает масса поллютанта, переходящая в воду в течение суток (г/сут). Для этого за ориентировочную величину производительности дноуглубления на городских водотоках, исходя из практики его проведения, принято 200 м³/сут.

Таблица 7. Показатели вторичного загрязнения (г/сут) малых водотоков (в числителе – при проведении дноочистных работ: общий выход металлов (г) / выход в течение суток (г/сут); в знаменателе – диффузионное загрязнение (г/сут))

Металлы	Водотоки						
	Фонтанка	канал Грибоедова	Мойка	Ждановка	Охта (от Ириновского пр. до устья)	Екатерингофка	Карповка
V	<u>48.7/0.13</u> 1.9	<u>21.8/0.12</u> 1.6	<u>25.2/0.06</u> 1.6	<u>2.6/0.04</u> 0.7	<u>61/0.08</u> 3.7	<u>99/0.06</u> 6.5	<u>5.4/0.05</u> 1.4
Cr	<u>172/0.46</u> 3.7	<u>131/0.7</u> 1.5	<u>111/0.27</u> 1.9	<u>11.7/0.18</u> 1.1	<u>145/0.18</u> 4.7	<u>1012/0.61</u> 12.8	<u>470/4.5</u> 4.2
Mn	<u>1255/3.4</u> 80	<u>446/2.4</u> 13	<u>1536/3.7</u> 12	<u>257/3.9</u> 7.3	<u>17 035/21</u> 15	<u>23 402/14</u> 51	<u>209/2.0</u> 11
Fe	<u>35 730/95</u> 1953	<u>16 654/90</u> 991	<u>20 357/49</u> 973	<u>4760/72</u> 478	<u>176 000/218</u> 3126	<u>74 479/45</u> 4654	<u>5220/50</u> 928
Co	<u>15.9/0.04</u> 0.9	<u>6.3/0.03</u> 0.4	<u>9.0/0.02</u> 0.4	<u>2.1/0.03</u> 0.2	<u>42.3/0.05</u> 1.1	<u>1604/0.97</u> 3.5	<u>6.3/0.06</u> 0.3
Ni	<u>111/0.3</u> 3.8	<u>42.2/0.23</u> 0.9	<u>57/0.14</u> 1.2	<u>14.6/0.22</u> 0.6	<u>178/0.22</u> 2.8	<u>444/0.27</u> 6.5	<u>1570/15</u> 3.9
Cu	<u>622/1.7</u> 22.1	<u>414/2.2</u> 1.1	<u>253/0.61</u> 3.9	<u>76.3/1.2</u> 1.5	<u>641/0.79</u> 9.3	<u>1039/0.63</u> 27	<u>693/6.6</u> 11.3
Zn	<u>3506/9.4</u> 92	<u>1836/9.9</u> 9.5	<u>1623/3.9</u> 17	<u>120/1.8</u> 6.4	<u>2879/3.6</u> 38	<u>8093/4.9</u> 96	<u>872/8.3</u> 13
As	<u>28.3/0.08</u> 0.51	<u>12.9/0.07</u> 0.06	<u>14.7/0.04</u> 0.08	<u>1.5/0.02</u> 0.08	<u>38.3/0.05</u> 0.21	<u>65/0.04</u> 0.28	<u>4.3/0.04</u> 0.05
Sr	<u>478/1.3</u> 20	<u>208/1.1</u> 2.5	<u>795/1.9</u> 4.1	<u>124/1.9</u> 1.7	<u>3427/4.2</u> 2.1	<u>82396/50</u> 17	<u>105/1.0</u> 4.9
Cd	<u>11/0.03</u> 0.31	<u>17.4/0.09</u> 0.03	<u>49.2/0.12</u> 0.21	<u>2.9/0.04</u> 0.02	<u>17.8/0.02</u> 0.13	<u>167/0.1</u> 1.1	<u>91/0.87</u> 0.62
Sb	<u>2.0/0.01</u> -0.04	<u>0.70/0.00</u> -0.03	<u>2.3/0.01</u> -0.06	<u>0.3/0.01</u> -0.04	<u>11.6/0.01</u> -0.01	<u>445/0.27</u> 0.03	<u>2.1/0.02</u> -0.05
Ba	<u>1112/3.0</u> 103	<u>810/4.4</u> 23	<u>602/1.5</u> 31	<u>103/1.6</u> 11	<u>7146/8.9</u> 114	<u>4553/2.8</u> 88	<u>300/2.9</u> 44
Pb	<u>640/1.7</u> 50	<u>259/1.4</u> 3.3	<u>208/0.5</u> 5.1	<u>31.2/0.47</u> 2.6	<u>361/0.45</u> 6.2	<u>40 021/24</u> 157	<u>168/1.6</u> 6.6

В расчетах использовались показатели: пористость отложений – 0.7, переход во взвешенное состояние (в зависимости от гранулометрического состава) от 2.5 (р. Карповка) до 6% (р. Екатерингофка) [5].

Вычисления показали, что в водотоках интенсивность потока ММ, поступающих в воду за счет диффузии (г/сут), в целом превышает показатели загрязнения при взмучивании отложений. Однако есть некоторые исключения. Объем вторичного загрязнения при проведении дноочистных работ выше диффузионного потока в канале Грибоедова (для Cu, Zn, As, Cd), в реках Карповке (Cr, Ni, Cd), Охте (Mn и Sr), Ждановке (Sr, Cd) и Екатерингофке (Sr). Но при этом следует учесть, что механический фактор вторичного загрязнения проявляет себя только в процессе дноочистных работ, а химический оказывает постоянное влияние как механизм перехода ММ в речную воду.

ВЫВОДЫ

Проведенные исследования показали высокий уровень загрязнения ДО и иловых вод малых рек Санкт-Петербурга. Химический состав ДО и иловых вод четко индицирует химико-технологическую специфику предприятий, оказывающих воздействие на водные объекты. Методами многомерной статистики показано сходство ведущих парагенетических ассоциаций в твердой и жидкой фазах отложений. Вероятно, одна из причин этого – высокая потенциальная подвижность металлов, присущая техногенезу. Об этом также свидетельствует статистически достоверная корреляция содержания практически всех ММ в ДО и иловых водах, за исключением V, Fe, As, Sc, поступление которых в водотоки обусловлено в основном природными источниками осадочного материала. Среди геохимических ассоциаций ММ в донных отложениях в качестве ведущей выступает парагенезис металлов с высокой технофильностью: Cu-Cd-Cr-Ni-Zn, отражающий гетерогенный характер воздействия промышленного мегаполиса. По уровню комплексного загрязнения (придонная вода, ДО и иловые воды) наиболее сложная экологическая ситуация сложилась в реках Карповке и Екатерингофке.

Исследование особенностей состава иловых вод по разрезу ДО, сформировавшихся в условиях техногенного загрязнения, показало, что на стадии раннего диагенеза равновесное состояние между жидкой и твердой фазами осадков не достигается в силу ограниченности времени, смены физико-химических условий, развития процессов вторичного минералообразования. В таких условиях коэффициент распределения, который широко используется при изучении иловых вод как показатель установившегося равновесия металлов жидкой и твердой фаз, не может быть рекомендован для этих целей.

Техногенное воздействие на водные объекты сопряжено с высокими рисками вторичного загрязнения воды. Полученные оценки химического (диффузионного) и механического (при проведении дноочистных работ) механизмов вторичного загрязнения показали более высокую интенсивность первого. С учетом того, что диффузионный поток действует постоянно, можно говорить об экологической целесообразности проведения дноочистных работ, однако проблема упирается в необходимость выбора оптимального места дампинга грунтов для минимизации воздействия на акваторию их захоронения. Максимальный уровень вторичного загрязнения за счет диффузионного потока ММ установлен в реках Екатерингофке и Карповке. Среди изученных металлов значительные объемы диффузионного стока имеют Fe, Ba, Zn, Mn и Pb. Кроме того, проведенные расчеты показали, что р. Екатерингофка и впадающая в нее Фонтанка – наиболее мощные источники поступления растворенных ММ в акваторию Санкт-Петербургского торгового порта и затем в Невскую губу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Голубев Д.А., Зайцев В.М., Клеванный К.А., Леднова Ю.А., Лукьянов С.В., Рябчук Д.В., Спиридонов М.А., Шилин М.Б. Комплексные экологические исследования состояния районов отвала грунта в Невской губе и восточной части Финского залива // Инженерные изыскания. 2010. № 5. С. 36–42.
2. Кудрявцева В.А., Шигаева Т.Д., Панкратова Н.М. Особенности миграции тяжелых металлов в системе «придонная вода – поровая вода – поверхностный слой донных отложений» прибрежной

- зоны восточной части Финского залива в весенне-летний период // Изв. Томского политехн. ун-та. Инжиниринг георесурсов. 2022. Т. 333. № 1. С. 95–104.
3. Липатникова О.А., Лубкова Т.Н., Коробова Н.А. Формы нахождения микроэлементов в воде и донных отложениях Пироговского водохранилища // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4, Геология. 2020. № 6. С. 59–68.
 4. Наследов А.Д. IBM SPSS Statistics 20 и AMOS: профессиональный статистический анализ данных. СПб.: Питер, 2013. 416 с.
 5. Опекунов А.Ю. Аквальный техноседиментогенез // Тр. ВНИИОкеангеология. Т. 208. СПб.: Наука, 2005. 278 с.
 6. Опекунов А.Ю., Митрофанова Е.С., Опекунова М.Г. Техногенная трансформация состава донных отложений рек и каналов Санкт-Петербурга // Геоэкология. Инженерная геология. Гидроэкология. Геокриология. 2017. № 4. С. 48–61.
 7. Опекунов А.Ю., Митрофанова Е.С., Спаский В.В., Опекунова М.Г., Шейнерман Н.А., Чернышова А.В. Химический состав и токсичность донных отложений малых водотоков Санкт-Петербурга // Вод. ресурсы. 2020. Т. 47. № 2. С. 196–207.
 8. Опекунов А.Ю., Митрофанова Е.С., Шейнерман Н.А. Особенности техногенного осадконакопления в водотоках центральной части Санкт-Петербурга // Биосфера. 2014. Т. 6. № 3. С. 250–256.
 9. Опекунов А.Ю., Янсон С.Ю., Опекунова М.Г., Кукушкин С.Ю. Минеральные фазы металлов в техногенных осадках рек Санкт-Петербурга при экстремальном загрязнении // Вестн. Санкт-Петербургского ун-та. Науки о Земле. 2021. Т. 66. № 2. С. 267–288.
 10. Папина Т.С., Третьякова Е.И. Оценка поступления биогенных элементов из донных отложений в воду Новосибирского водохранилища // Вода: химия и экология. 2012. № 6. С. 3–9.
 11. Толкачев Г.Ю. Оценка влияния поровых растворов донных отложений и подземных вод на качество воды Ивановского водохранилища // Международный науч.-исследовательский журнал. 2019. Т. 83. № 5. Ч. 1. С. 48–52.
 12. Юрьев Д.В., Виццавс М.В., Роне В.Ф., Виццава Д.К., Ермаков С.С. Эколого-геохимическая характеристика осадков в системе вода–дно: роль металлов переходной группы в деструкции $C_{орг}$ // Регионал. геология и металлогения. 2006. № 27. С. 168–182.
 13. Янин Е.П. Техногенные речные илы (условия формирования, вещественный состав, геохимические особенности). М: PCO, 2018. 415 с.
 14. Brumbaugh W.G., Ingersoll C.G., Kemble N.E., May T.W., Zajice J.L. Chemical characterization of sediments and pore water from the Upper Clark Fork river and Milltown reservoir, Montana // Environ. Toxicol. Chem. 1994. V. 13. № 12. P. 1971–1983.
 15. Chapman P.M., Wang F., Germano J.D., Batley G. Pore water testing and analysis: the good, the bad, and the ugly // Mar. Pollution Bull. 2002. V. 44. P. 359–366.
 16. Lesven L., Lourino-Cabana B., Billon G., Recourt P., Ouddane B., Mikkelsen O., Boughriet A. On metal diagenesis in contaminated sediments of the Deûle river (northern France) // Applied Geochem. 2010. V. 25. P. 1361–1373.
 17. Li Y.H., Gregory S. Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments // Geochim. Cosmochim. Acta. 1974. V. 38. P. 703–714.
 18. Liu Y., Yu H., Sun Y., Chen J. Novel assessment method of heavy metal pollution in surface water: A case study of Yangping River in Lingbao City, China // Environ. Engineering Res. 2017. V. 22. № 1. P. 31–39.
 19. Ololade I.A., Lajide L., Ololade O.O., Adeyemi O. Metal partitioning in sediment pore water from the Ondo coastal region, Nigeria // Toxicol. Environ. Chem. 2011. V. 93. № 6. P. 1098–1110.
 20. Opp C., Hahn J., Zitzer N., Laufenberg G. Heavy Metal Concentrations in Pores and Surface Waters during the Emptying of a Small Reservoir // J. Geosci. Environ. Protection. 2015. № 3. P. 66–72.
 21. Özşeker K. Investigation of Sediment Pore Water Heavy Metal (Cu and Pb) Geochemistry in Deriner Dam Lake, Artvin, Turkey // ActAquaTr. 2019. V. 15. № 1. P. 60–67.
 22. Song J., Yang X., Zhang J., Long Y., Zhang Y., Zhang T. Assessing the Variability of Heavy Metal Concentrations in Liquid-Solid Two-Phase and Related Environmental Risks in the Weihe River of Shaanxi Province, China // Int. J. Environ. Res. Public Health. 2015. V. 12. P. 8243–8262.
 23. Sutherland R.A. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii // Environ. Geol. 2000. V. 39. P. 611–627.
 24. Wen S., Shan B., Zhang H. Metals in sediment/pore water in Chaohu Lake: Distribution, trends and flux // J. Environ. Sci. 2012. V. 24. № 12. P. 2041–2050.
 25. Ullman W.J., Sandstrom M.W. Dissolved nutrient fluxes from the nearshore sediments of Bowling Green Bay, central Great Barrier Reef lagoon (Australia) // Estuar. Coast Shelf S. 1987. V. 24. P. 289–303.

26. Zhao Z., Li S., Wang S., Liao J., Lu W., Tan D., Yang D. Heavy metal characteristics in porewater profiles, their benthic fluxes, and toxicity in cascade reservoirs of the Lancang River, China // Environ. Sci. Pollution Res. 2022. V. 29. P. 36013–36022.
27. Zhu X., Shan B., Tang W., Li S., Rong N. Distributions, fluxes, and toxicities of heavy metals in sediment pore water from tributaries of the Ziya River system, northern China // Environ. Sci. Pollut. Res. 2016. V. 23. P. 5516–5526.

Metals in sediments of pore waters of small rivers of St. Petersburg and risks of secondary pollution

A. Yu. Opekunov*, M. G. Opekunova

St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199034 Russia

**e-mail: a_opekunov@mail.ru*

The main distribution patterns of metals and metalloids (MM – Sc, V, Cr, Fe, Mn, Zn, Cu, Ni, Co, Pb, Cd, Sr, Ba, Sb, As, Hg) in bottom sediments (BS) and pore waters of small rivers of St. Petersburg affected by industrial wastewater discharges were studied. MM concentrations in solid and liquid phases of bottom sediments (BS) exceed background values by $n 10\text{--}10^2$ times. The leading influence of chemical specialization of enterprises on their composition was shown. The Pb content in pore water near the wastewater discharge from lead-acid battery production in the Yekateringofka River reached 14.5 mg/l, and the Ni concentration was 8.56 mg/l under the influence of Ni-Cd battery production (Karpovka River). Using correlation, factor and cluster analyses, a relationship was established between the MM content in BS and pore water and complete identity of the main paragenetic associations. The risks of secondary pollution of rivers were established: diffusion flows from BS into water and opening of the pore space during bottom cleaning operations. Based on Fick's law, the intensity of MM diffusion flows ($\mu\text{g}/\text{m}^2 \text{ day}$) was estimated, the maximum average values of which are characteristic of Fe (9985), Ba (322), Zn (169), Mn (131), the minimum are typical for As (0.9), Cd (2.4), Co (4.4). Calculations showed that in most cases the intensity of secondary pollution through diffusion input of pollutants prevails over mechanical pollution.

Keywords: bottom sediments, pore water, metals and metalloids, secondary pollution.