

# Минеральные фазы металлов в техногенных осадках рек Санкт-Петербурга при экстремальном загрязнении\*

А. Ю. Опекунов, С. Ю. Янсон, М. Г. Опекунова, С. Ю. Кукушкин

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

**Для цитирования:** 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. <https://doi.org/10.21638/spbu07.2021.205>

Целью исследований стало определение закономерностей распределения металлов и их основных минеральных фаз в техногенных илах водотоков Санкт-Петербурга в условиях экстремального загрязнения. Объекты исследований — рр. Екатерингофка, Охта, Смоленка, Красненькая, Карповка и Черная Речка. Донные отложения урбанизированных рек характеризуются аномально высокими концентрациями тяжелых металлов и металлоидов (ТММ). Максимальное содержание металлов, установленное в отложениях рек, соответствует рудным концентрациям: Cu — 0.487%, Pb — 5.54%, Co — 0.129%, Cd — 0.0439%, Ba — 6.32% и Zn — 0.818%. По индексу геоаккумуляции ТММ характеризуются от умеренного и сильного загрязнений (Cr, Co, Ni, Zn, As) до экстремально сильного (Cu, Cd, Sb, Hg). Каждый водоток имеет свою геохимическую специализацию донных отложений: р. Охта характеризуется наибольшими концентрациями Ba, As, Sb, Zn и Hg, р. Екатерингофка — Cr, Co, Mn, Pb, Cd; р. Смоленка — Cu; р. Красненькая — Fe, V, Sc; р. Черная Речка — Ni. На основе метода главных компонент факторного анализа выделены парагенетические ассоциации, указывающие на основные источники загрязнения: производство аккумуляторов Sb-Cd-Pb-Co-Mn (р. Екатерингофка) и Ni (р. Карповка), лакокрасочных изделий Ba-Hg-As-Zn (р. Охта), а также металлообработка Cu-Cr (рр. Смоленка, Екатерингофка, Черная Речка). Микроскопические исследования показали разнообразие вторичных минералов, среди которых основное значение имеют барит, гематит, магнетит, гетит. Количество образующегося барита пропорционально концентрации Ba в осадках. Встречаются сульфиды металлов: фрамбоидальный пирит, сфалерит, халькопирит, галенит. Показана важная особенность раннедиагенетических изменений состава отложений в экстремальных условиях загрязнения изученных рек — формирование самородных металлов (Fe, Pb) и агрегатов комплексного состава (Fe, Pb, Zn, Cu). Вероятно, это один из значимых механизмов стока металлов в условиях устойчивого техногенеза.

*Ключевые слова:* металлы и металлоиды, парагенезис металлов, скорость осадконакопления, вторичные минералы, минеральные агрегаты.

## 1. Введение

Минеральный и химический составы донных отложений урбанизированных водотоков отличаются от природных аллювиальных осадков. Это обусловлено высоким химическим потенциалом техногенного материала и контрастными физико-химическими условиями в зоне осадконакопления. В. П. Зверев (Zverev, 1993) пока-

\* Исследования проведены при поддержке РФФИ (грант № 19-05-00508).

© Санкт-Петербургский государственный университет, 2021

зал, что в ходе осадочного процесса минеральное вещество претерпевает по меньшей мере 7–8 переходов из одной гидрогеохимической среды в другую. Это постепенно снижает его химическую энергию. Происходит уменьшение кинетических показателей преобразования вещества от этапа мобилизации до этапа диагенеза на несколько порядков. При прямом поступлении техногенного материала в зону осадконакопления количество гидрогеохимических переходов сокращается (иногда до 1–2) так же, как и время переноса материала. Высокий химический потенциал вещества реализуется непосредственно в зоне техногенного осадконакопления.

В первую очередь для техноседиментогенеза характерны очень высокие концентрации металлов, что связано с деятельностью горнодобывающих и металлургических предприятий (Taylor and Boulton, 2007; Lesven et al., 2010; Opekunov et al., 2017) или комплексным воздействием крупных городов (Sutherland, 2000; Ingvertsen et al., 2013; Milacic et al., 2017; Yanin, 2018; Opekunov et al., 2020; Slukovskii et al., 2020). Другой особенностью является неустойчивость физико-химических показателей (рН, Eh). Сезонная смена окислительно-восстановительных условий в поверхностном слое осадков, степень микробной активности, изменчивость рН на стадии раннедиагенетических преобразований осадков приводят к фазовым переходам металлов, их высокой подвижности (Billon et al., 2001; Taylor et al., 2003; 2008; Taylor and Boulton, 2007; Osán et al., 2007; Lesven et al., 2010; Opekunov, 2012; Lynch et al., 2014; Liu et al., 2017; Yanin, 2018). Актуальность изучения раннедиагенетических процессов в условиях техноседиментогенеза обусловлена рисками вторичного загрязнения при мобилизации в раствор поллютантов. Металлы активно включаются в биогеохимический круговорот, оказывая токсическое воздействие на биоту и человека (Ekere et al., 2017; Milacic et al., 2017; Opekunov et al., 2020).

В многочисленных работах показано, что в условиях загрязнения основными механизмами стока микроэлементов из придонных и иловых вод являются свежеобразованные гидроксиды железа, соединения серы (сульфиды и полисульфиды), карбонаты (кальцит, доломит, арагонит) (например, Taylor et al., 2003; Canavan et al., 2007; Lesven et al., 2010; Lynch et al., 2014), а также вивианит (например, Taylor et al., 2003; Taylor et al., 2008).

В окислительной среде образующиеся оксигидроксиды Mn (IV) и Fe (III) сорбируют на себя микроэлементы. На ранней стадии диагенеза при участии бактерий происходит восстановительное растворение Mn и Fe до двухвалентного состояния. Это приводит к увеличению количества микроэлементов в поровой воде, что повышает вероятность осаждения аутигенных минералов, в том числе в виде сульфидов (Lynch et al., 2014). Так, в осадках р. Дель были установлены: пирит ( $\text{FeS}_2$ ), грейгит ( $\text{FeS}$ ), пирротин ( $\text{FeS}_{n+1}$ ), галенит ( $\text{PbS}$ ), сфалерит ( $\text{ZnS}$ ), ковеллин ( $\text{CuS}$ ), халькопирит ( $\text{CuFeS}_2$ ), гринокит ( $\text{CdS}$ ) (Lesven et al., 2010). В пресноводных водоемах даже незначительное количество  $\text{SO}_4^{2-}$  приводит к выпадению пирита (Taylor and Boulton, 2007; Leonova et al., 2018). Пирит может адсорбировать на себя микроэлементы. Так, медь в условиях техногенного загрязнения осаждается в пирите в форме  $\text{CuS}_2$ .

В системах, где концентрация бикарбоната достигает насыщения, наблюдается осаждение сидерита ( $\text{FeCO}_3$ ) и карбоната марганца ( $\text{MnCO}_3$ ). Co, Mg, Mn, Ni, Pb, Cd, Sr и Zn замещают кальций, магний и железо в кальците ( $\text{CaCO}_3$ ), арагоните ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ), анкерите ( $\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg})(\text{CO}_3)_2$ ) и сидерите ( $\text{FeCO}_3$ ) (Lesven et al., 2010).

Ионы марганца (II) активно адсорбируются на поверхности кальцита (Cravotta, 2008; Lesven et al., 2010; Lynch et al., 2014).

На стадии раннего диагенеза в восстановительной среде в результате выброса Fe и P в поровые воды происходит образование и осаждение вивианита. Одним из условий этих процессов является низкая активность сульфидов. В этом минерале за счет химической адсорбции накапливаются Pb, Cu, Zn и другие микроэлементы, но особенно Mn (Taylor and Boulton, 2007; Taylor et al., 2008). Вивианит — один из самых распространенных аутигенных минералов в отложениях Салфорда (Великобритания), который образуется из фосфора, высвобождающегося при восстановлении оксидов железа, или в результате разложения органического вещества (Taylor et al., 2003). Большое количество вивианита обнаружено в осадках озер северо-запада России, в частности в Онежском озере (Strakhovenko et al., 2020).

Целью настоящих исследований является определение закономерностей распределения металлов и их основных минеральных фаз в техногенных илах водотоков Санкт-Петербурга в условиях экстремального загрязнения.

## 2. Объекты и методы исследования

Объектами исследования являются реки Санкт-Петербурга: Екатерингофка, Охта, Карповка, Смоленка, Черная Речка<sup>1</sup> и Красненькая (рис. 1).

Река Екатерингофка вытекает из р. Невы, омывает Гутуевский остров и впадает в Невскую губу. В р. Екатерингофку впадает р. Ольховка длиной около 1000 м. В устье р. Ольховки находится предприятие по производству свинцово-кислотных аккумуляторов.

Река Охта относится к крупнейшим притокам р. Невы в черте города. Берет начало на Лемболовских высотах; в пределах Санкт-Петербурга имеет длину 17.5 км и ширину 40–60 м. Расход воды составляет около 7.2 м<sup>3</sup>/с. На городском участке река пересекает промышленную зону с большим количеством действующих и ликвидированных в последние годы предприятий разных отраслей промышленности, включая предприятия химической промышленности, производящие лакокрасочные материалы.

Река Карповка — один из рукавов р. Невы, разделяющий Петроградский и Аптекарский острова. Длина — 3 км, ширина — 20 м, глубина — до 2.6 м. На участке отбора проб функционируют предприятия приборостроения и аккумуляторное производство.

Река Смоленка берет начало в р. Малой Неве и впадает в Невскую губу. Длина составляет 3.7 км, ширина — 15–40 м, глубина — до 2.6 м. Река разделяет Васильевский остров и остров Декабристов. На берегах реки работают предприятия радиоэлектроники и металлообработки.

Река Черная Речка протекает в северо-западной части города и впадает в р. Большую Невку. На берегах реки расположены действующие и ликвидированные предприятия по производству лакокрасочных и абразивных материалов, металлообработки, приборостроения, радиоэлектроники.

---

<sup>1</sup> Написание Черная Речка дано по «Государственные доклады о состоянии окружающей среды в Санкт-Петербурге».

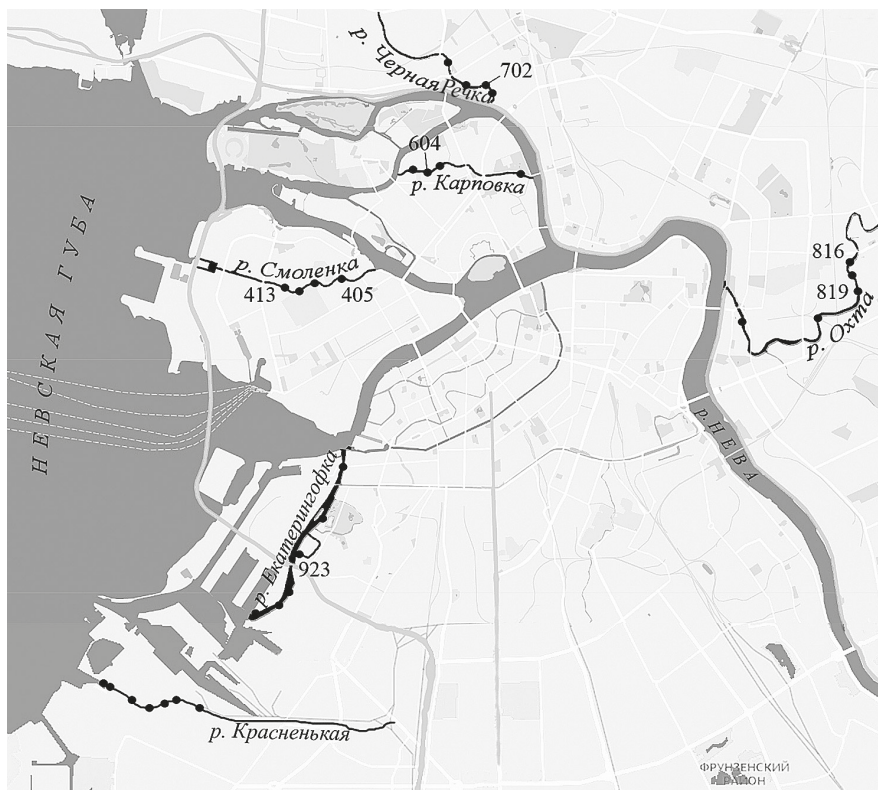


Рис. 1. Схема отбора проб на реках Санкт-Петербурга (в пробах с номерами на схеме выполнен микроскопический анализ). На основе Google maps

Река Красенькая расположена в юго-западной части города. Она впадает в Невскую губу. Водоток имеет длину 5.4 км, ширину 5–8 м, глубину 0.1–0.3 м, скорость течения 0.1–0.2 м/с, расход около 0.4 м<sup>3</sup>/с. На всем протяжении река сильно захламлена бытовым и строительным мусором. Источником загрязнения в нижнем течении являются многочисленные гаражи и автобазы, расположенные на берегу, а также пескобаза, откуда отходы промывки песка сбрасываются в реку.

В каждом из перечисленных водотоков выполнено несколько станций с отбором колонок отложений на всю мощность техногенных илов. Пробоотбор проведен грунтовой трубкой Hydro-Bios (Германия). Лабораторный анализ тяжелых металлов и металлоидов (ТММ — Fe, Pb, Zn, Mn, Ni, Cr, Cu, Cd, Co, Ba, Sc, V, Sb, As, Hg) выполнен в Центральной лаборатории ВСЕГЕИ им. А. П. Карпинского. Проводилось полное кислотное вскрытие образцов в соответствии с ПНД Ф 6.1:2.3:3.11-98. Металлы определялись методом ИСП МС на приборе ELAN-DRC-6100. Ртуть анализировалась методом «холодного пара» на автономном приборе «Юлия-5м» с порогом обнаружения 0.005 мг/кг. Всего было проанализировано 111 проб.

При микроскопических исследованиях изучались объемные образцы на проводящей подложке, для электронно-зондовых исследований напылены углеродом. Методы исследования: оптическая и растровая электронная микроскопия, электрон-

но-зондовый микроанализ. Исследования проводились на оборудовании ресурсного центра «Микроскопии и микроанализа» (Научный парк СПбГУ) — сканирующем электронном микроскопе Quanta 200 3D (FEI, Нидерланды) с аналитическим комплексом Pegasus 4000 (EDAX, USA) в режиме отраженных и вторичных электронов. Электронно-зондовый микроанализ выполнен на энергодисперсионном дифрактометре указанного микроскопа в условиях высокого вакуума при ускоряющем напряжении 20 кВ. Учитывая микрозернистое строение, полученные спектры надо считать составными, поэтому многие фазы определены ориентировочно.

Значение pH донных отложений определялось pH-метром фирмы Horiba с горизонтальным электродом для измерения твердых материалов, Eh — оксиметром фирмы HANNA Instruments.

Математическая обработка результатов проведена с использованием описательной статистики в программе Excel. Многомерный статистический анализ геохимических данных проводился на основе факторного анализа методом главных компонент (ФА МГК) в программном пакете Statistica. Для оценки степени загрязнения донных отложений металлами использован индекс геоаккумуляции ( $I_{geo}$ ) (Müller, 1969), который в ряду подобных показателей рассматривается как наиболее универсальный (Kowalska et al., 2018). Его расчет производится по формуле

$$I_{geo} = \log_2 \frac{C_n}{1.5GB}$$

где  $C_n$  — содержание поллютантов в осадке;  $GB$  — природный геохимический фон.

В качестве фона принято содержание ТММ в алевритовых илах в верхнем течении р. Невы, к бассейну которой относятся все изученные водотоки (табл. 1). Для оценки уровня загрязнения используется следующая шкала:  $\leq 0$  — незагрязненный (класс 0); 0–1 — от незагрязненного до умеренно загрязненного (класс 1);

Таблица 1. Медиана содержания металлов (мг/кг) в донных отложениях рек Санкт-Петербурга

ТММ	Реки						Фон (n = 11)
	Охта (n = 16)	Екатерингофка (n = 39)	Красенькая (n = 13)	Смоленка (n = 23)	Черная Речка (n = 8)	Карповка (n = 12)	
Sc	6.01	6.37	9.58	8.32	7.45	5.71	6.4
V	50.1	55.6	70.8	59.7	60.9	30.0	25.4
Cr	61.9	255	73.6	72.8	183	57.2	22.4
Mn	496	426	511	403	395	225	248
Fe	24 220	29 120	35 560	29 680	26 670	16 100	13 300
Co	10.5	39.3	12.9	12.2	12.4	6.07	4.63
Ni	32.4	69.8	32.7	46.4	86.2	22.6	8.89
Cu	244	357	76.2	193	244	103	7.36
Zn	4075	869	246	627	638	220	41.5
Cd	19.4	14.3	1.76	1.96	17.6	2.16	0.17
Sb	14.9	5.40	1.24	3.45	2.92	1.07	0.18
Ba	26 850	715	701	661	704	617	509
Pb	274	1320	49.2	145	112	67.7	17
Hg	3.43	1.33	0.11	0.78	1.54	0.51	0.012
As	46.7	8.11	5.66	4.18	5.55	1.92	1.61

1–2 — умеренно загрязненный (класс 2); 2–3 — от умеренно до сильно загрязненного (класс 3); 3–4 — сильно загрязненный (класс 4); 4–5 — от сильно до чрезвычайно сильно загрязненного (класс 5); 5–6 — чрезвычайно сильно загрязненный (класс 6).

### 3. Результаты и обсуждение

#### 3.1. Геохимические исследования

Диапазон измеренных значений pH осадков в разрезе отложений составляет 4.40–7.69. Однако основные значения лежат в области 6.3–6.8, характеризую нейтральные условия среды. Как правило, в колонке осадков отмечается небольшое повышение pH вниз по разрезу, за исключением р. Черной Речки, где наблюдается обратная тенденция. Окислительно-восстановительный потенциал практически с поверхностного слоя характеризуется слабовосстановительными условиями в диапазоне от –53 до –85 мВ. Только при очень сильном нефтяном загрязнении Eh снижается до –270 мВ.

Содержание ТММ в донных осадках рек характеризуется высокими значениями и контрастностью, отражающими существенный уровень загрязнения водотоков (табл. 1). Исключение составляет Sc и Fe, содержание которых близко к фону. Каждый водоток имеет свою геохимическую специализацию донных отложений: р. Охта характеризуется наибольшими концентрациями Ba, As, Sb, Zn и Hg, р. Екатерингофка — Cr, Co, Mn, Pb, Cd; р. Смоленка — Cu; р. Красенькая — Fe, V, Sc; р. Черная Речка — Ni.

Максимальное содержание металлов, установленное в отложениях рек, соответствует рудным концентрациям. Так, в р. Смоленке установлено содержание Cu — 0.487% (рудные концентрации металла составляют 0.4–2.5%); в р. Екатерингофке: Pb — 5.54% (0.6–8.0%) и Co — 0.129% (0.05–0.2); в р. Черной речке: Cd — 0.0439% (0.01–5.0); в р. Охте: Ba — 6.32% (1.5–2.2) и Zn — 0.818% (1.0–4.0%).

Для изученных ТММ рассчитан индекс геоаккумуляции, что позволило выделить среди них три группы. В первую группу входят Fe, Sc, V и Mn, величина  $I_{geo}$  которых не превышает 1, т. е. отложения этих металлов относятся к категории незагрязненных и слабозагрязненных отложений. Вторая группа (рис. 2) представлена Cr, Co, Ni, Zn, As, которые отражают средний уровень загрязнения в диапазоне от умеренно до сильно загрязненных осадков. Третья группа включает Cu, Cd, Sb, Hg (рис. 2), имеющих уровень загрязнения от сильного до экстремально сильного. Отдельно стоит выделить Pb и Ba. Содержание Pb в донных отложениях водотоков отвечает второй группе (от умеренно до сильно загрязненных). Однако в р. Екатерингофке индекс геоаккумуляции Pb максимальный для всех изученных металлов — 8.2 (экстремально сильное загрязнение). Концентрации Ba в осадках рек соответствуют первой группе, за исключением р. Охты, где  $I_{geo}$  Ba составляет 4.8 (категория от сильного до экстремально сильного загрязнения).

Особенности распределения металлов в разрезе донных отложений на примере рр. Екатерингофка и Охта представлены на рис. 3. Общей закономерностью является рост концентрации суммы ТММ (Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Cd, Sb, Ba, Pb, Hg, As) вниз по разрезу по отношению к Fe. Пик содержания приходится на нижние слои. Та же

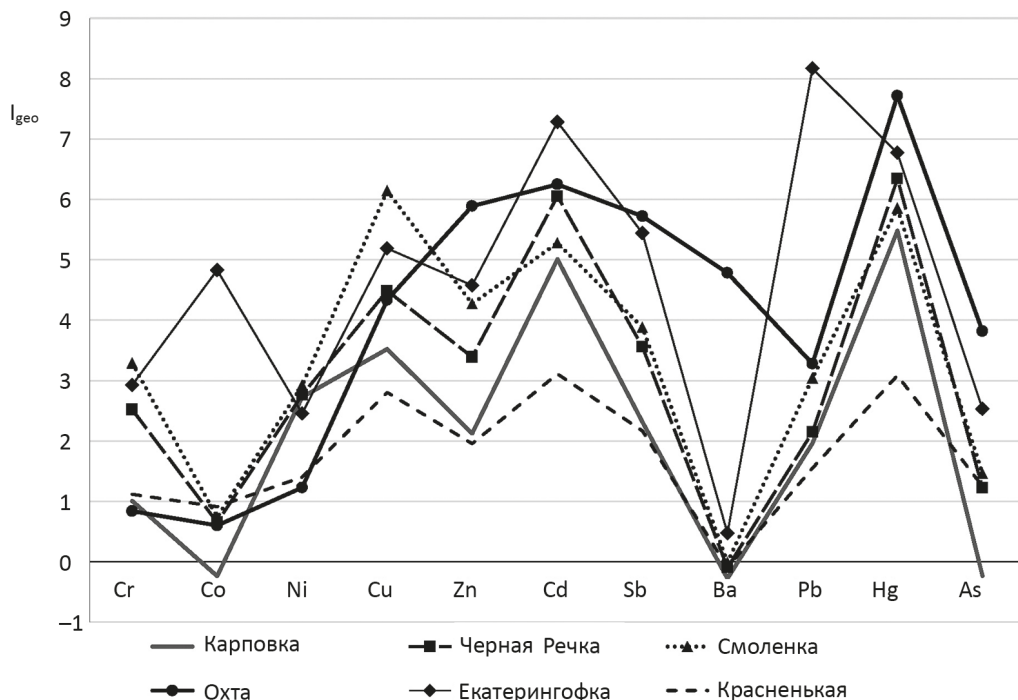


Рис. 2. Средние значения индекса геоаккумуляции ( $I_{geo}$ ) металлов в донных осадках изученных водотоков

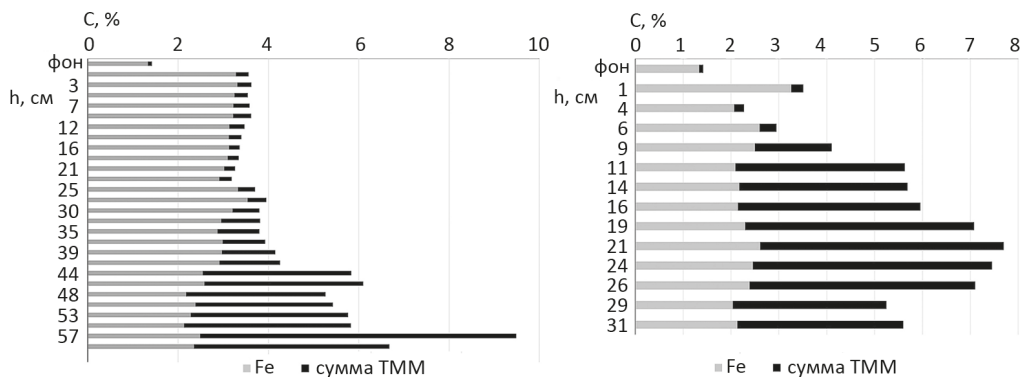


Рис. 3. Распределение содержания Fe и суммы ТММ в разрезе осадков рр. Екатеринбург (слева) и Охта (справа)

тенденция отмечается во всех городских водотоках, что обусловлено снижением промышленной активности на водосборах рек в последние десятилетия и введением в строй городского коллектора (Орекупов et al., 2017). В устье р. Ольховки максимальные концентрации установлены на глубине 56–58 см от поверхности дна. Вероятно, это относится к периоду начала активной работы производства свинцово-кислотных аккумуляторов в 30-х гг. прошлого века. В р. Охте техногенные отложения начали интенсивно формироваться в конце 1950-х гг. Позже наблю-

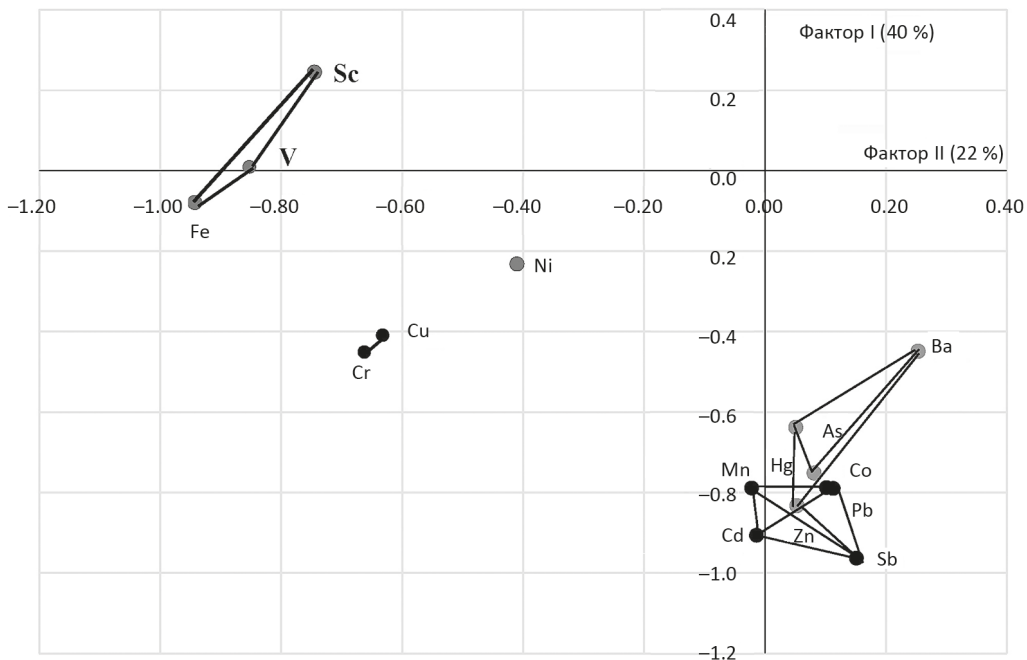


Рис. 4. Содержание ТММ в обобщенных факторных нагрузках факторов I и II в донных осадках изученных водотоков (линии — корреляционные связи  $r > 0.7$ )

далось постепенное снижение содержания ТММ в связи ужесточением природоохранных требований. Таким образом, ориентировочная скорость осадконакопления в устье р. Ольховки за техногенный этап развития составила 0.7–0.8 см/год, в р. Охте — 0.6 см/год.

Более детальная оценка источников и уровня загрязнения ТММ изученных водотоков проведена с использованием ФА МГК. В структуре двух главных факторов, отвечающих за 62% дисперсии выборки, выделены четыре парагенезиса (рис. 4). Ассоциация Sb-Cd-Pb-Co-Mn имеет максимальные нагрузки на первый фактор и отражает состав осадков в р. Екатерингофке вблизи сбросов предприятия по производству свинцово-кислотных аккумуляторов. Коэффициенты корреляции ( $r$ ) между элементами в этой ассоциации составляют более 0.82, а между Pb и Co —  $r = 1.0$  (критическое значение  $r = 0.19$  при  $p = 0.05$ ). По значению компонент донные осадки имеют очень высокие значения фактора I.

Второй парагенезис Ba-Hg-As-Zn имеет близкие к первому нагрузки компонент. Эта ассоциация отражает воздействие группы предприятий химической отрасли на р. Охте, производящих лакокрасочную продукцию, включая белый пигмент-наполнитель на основе сульфата бария и сульфида цинка. Коэффициенты корреляции элементов внутри парагенезиса превышают значение 0.77.

Парагенезис Sc-V-Fe представлен металлами, которые в отложениях изученных водотоков характеризуются относительно низкими концентрациями, лишь в небольшой степени превышающими фоновые значения. Коэффициенты корреляции внутри ассоциации имеют значения более 0.74. Данный парагенезис типичен для осадков приустьевой части р. Красенькой. Он формируется под влиянием



сбросов с пескобазы продуктов промывки песка. Здесь установлены максимальные для изучаемой выборки содержания Sc (12.1 мг/кг), V (110 мг/кг) и близкая к максимальной концентрация Fe (5.82 %).

Парагенезис Cu-Cr ( $r = 0.85$ ), нетипичный для природных ассоциаций, установлен в разрезах отложений рр. Смоленка, Черная Речка и Екатерингофка. В наибольшей степени он выражен в нижней части техногенных осадков в среднем течении р. Смоленки с максимальными концентрациями Cu и Cr (4870 и 1700 мг/кг). Анализ промышленной инфраструктуры на берегах водотоков позволяет говорить, что данная ассоциация отражает воздействие предприятий металлообработки. Так, в р. Екатерингофке аналогичное, но менее интенсивное загрязнение отмечается вблизи Кировского завода. В р. Смоленке к этому добавляется воздействие кожевенного производства (Cr).

Еще один геохимический индикатор (Ni) в структуре главных факторов занимает обособленную позицию и не имеет высокой корреляции с другими элементами. При этом фактор V (Ni(0.68)) с весом 5.1 % позволяет идентифицировать источник аномальных концентраций металла в осадках. В наибольшей степени он выражен в осадках вблизи предприятия, производящего никель-металлогидридные типы аккумуляторов на р. Карповке. Здесь же отмечается максимальная для изученной выборки концентрация Ni — 626 мг/кг.

### 3.2. Микроскопические исследования

Микроскопический анализ нескольких проб, характеризующихся аномально высокими концентрациями ТММ, показал, что основу всех образцов составляют кварц и алюмосиликаты калия и натрия, представленные, по-видимому, измененными полевыми шпатами, минералами группы слюд и смектитами. Размеры обломков варьируют от долей микрона до первых миллиметров, редко более. Мелкие зерна часто соединены в комковатые агрегаты. Частицы несортированы, неокатаны либо слабоокатаны.

В районе действующего предприятия по производству свинцово-кислотных аккумуляторов (устье р. Ольховки) поднята колонка осадков (ст. 923) мощностью 62 см. Осадки представлены черным илом с запахом нефтепродуктов, с постепенным уплотнением вниз по разрезу. С глубиной увеличивается количество нефтяных углеводородов. Ниже 50 см имеются включения фрагментов древесины (коры) и неокатанные частицы каменного угля (шлака) диаметром до 1 см. В наибольшей степени парагенезис Sb-Cd-Pb-Co-Mn выражен в нижней части разреза (45–60 см). В осадках отмечаются максимальные содержания: Pb — 5.54 %, Mn — 3486 мг/кг, Co — 1290 мг/кг, Cd — 172 мг/кг, Sb — 64.9 мг/кг. Изучен образец из нижней части колонки, сложенный обломочными полимиктовыми алеврито-пелитовыми комковатыми агрегатами темно-серого цвета, отдельными зернами кварца и темноцветных минералов. Из вторичных минеральных фаз хорошо определяются только барит, гипс и оксиды (гидроксиды) железа (рис. 5, а, б, в, г, е). Свинец (рис. 5, а) и железо (рис. 5, г), образуют агрегаты причудливых форм, их размеры не позволяют определить фазу. В виде отдельных зерен отмечен рутил, ильменит и Mn-содержащие минералы, идентификация которых затруднена. Редко встречаются раковинки фораминифер (рис. 5, д). Карты распределения элементов по площади

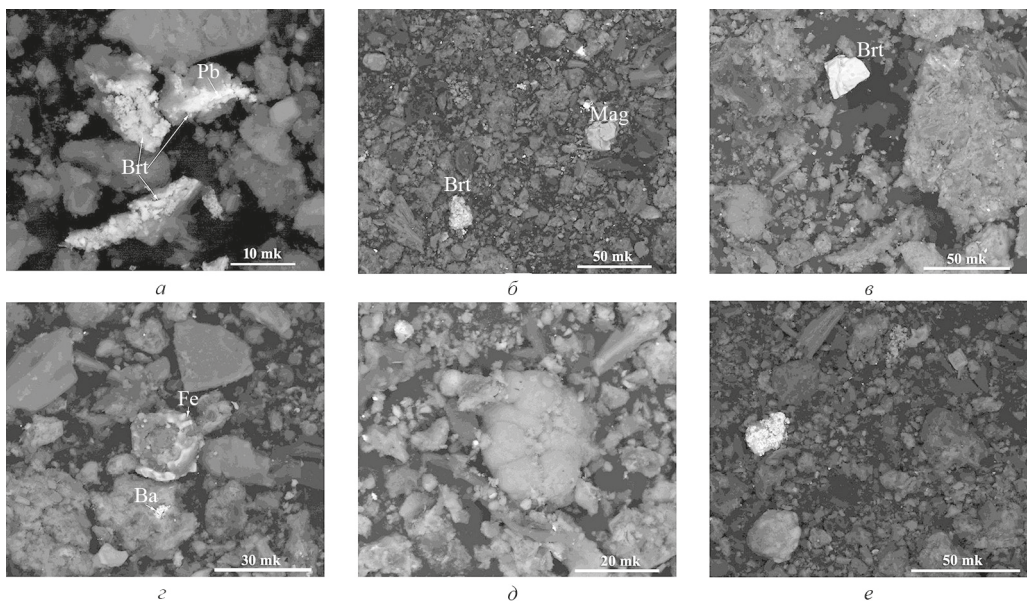


Рис. 5. Общий вид и основные минеральные фазы в обр. 923 (пояснения в тексте). Изображение СЭМ, отраженные электроны

показывают, что Fe, Mn, Pb, Ti и Zn образуют отдельные фазы, относящиеся, возможно, к техногенным образованиям.

В р. Охте вблизи предприятий лакокрасочной промышленности поднята колонка донных осадков (ст. 819). Мощность разреза осадков составляет 32 см. Верхний слой (до 10 см) сложен илом темно-серого цвета, насыщенным нефтепродуктами. Ниже (до 17 см) зафиксирован разнородный илистый песок с включением мелкой дресвы (коры) и шлака темно-серого цвета с запахом нефтепродуктов. В слое 22–24 см установлено мягкое стяжение серого цвета, возможно серы, фрагменты коры. Пробы изучены в поверхностном слое 0–2 см (819-1), на глубинах 14–16 см (819-7) и 26–28 см (819-13) с высоким содержанием Ba (4.1 %), Zn (8180 мг/кг), As (60.1 мг/кг) и Hg (8.57 мг/кг) (рис. 6).

В поверхностном слое среди основных минералов присутствует кварц, в значительно меньшем количестве встречается альбит. В виде отдельных зерен установлены циркон, оксиды и гидроксиды железа, барит, биотит. Слюдистые и глинистые минералы составляют самую мелкую фракцию, вторично замещая полевые шпаты. Железо, которое рассматривается как техногенное, найдено в виде обломков (рис. 6, а) и железосодержащих сферул (рис. 6, в). Большинство из них покрыты гидроксидной или слюдисто-глинистой коркой, некоторые имеют корродированную поверхность. Барит образует отдельные комковатые агрегаты с кристалликами гипса на поверхности (рис. 6, б).

На глубине 14–16 см размер обломков растет: некоторые зерна более 1 мм в поперечнике. Этот слой отличается от поверхностного слоя большим количеством барита, который рассеян в виде мелких зерен и комковатых агрегатов мелких зерен (белое) по всему образцу (рис. 7, а, б). Большинство обломков — зерна кварца с небольшой примесью глинистых минералов, слюды и полевых шпатов. Аксессуары

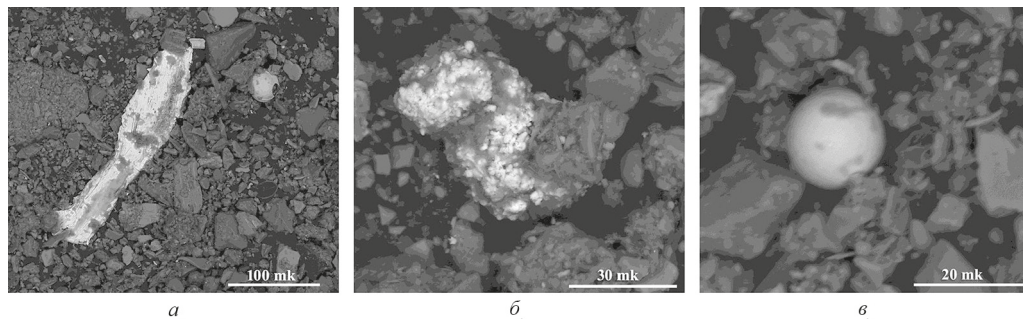


Рис. 6. Образец 819-1: *а* — техногенные обломки железа; *б* — агрегаты барита; *в* — техногенная (?) сферула. Изображение СЭМ, отраженные электроны

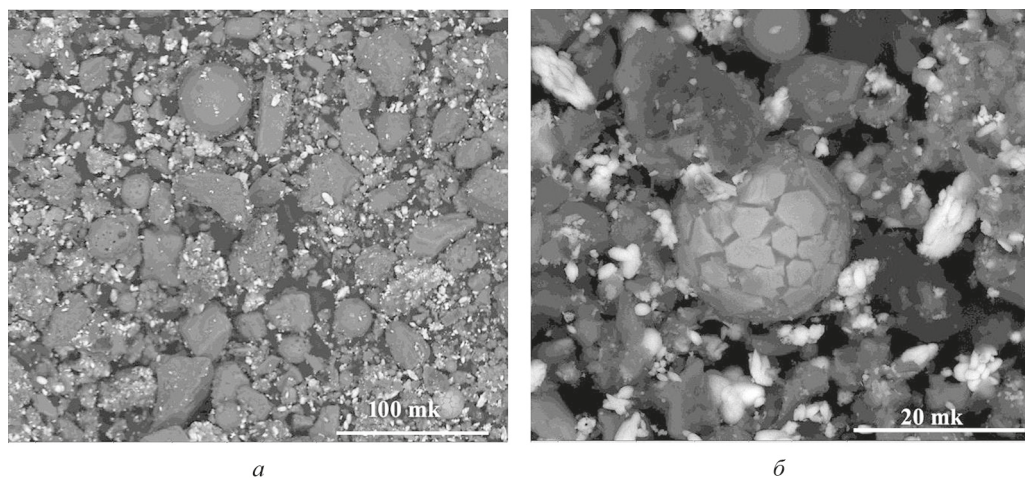


Рис. 7. Образец 819-7: *а* — сферулы оксидов (гидроксидов) железа; *б* — окатанная конкреция оксигидроксидов железа. Изображение СЭМ, отраженные электроны

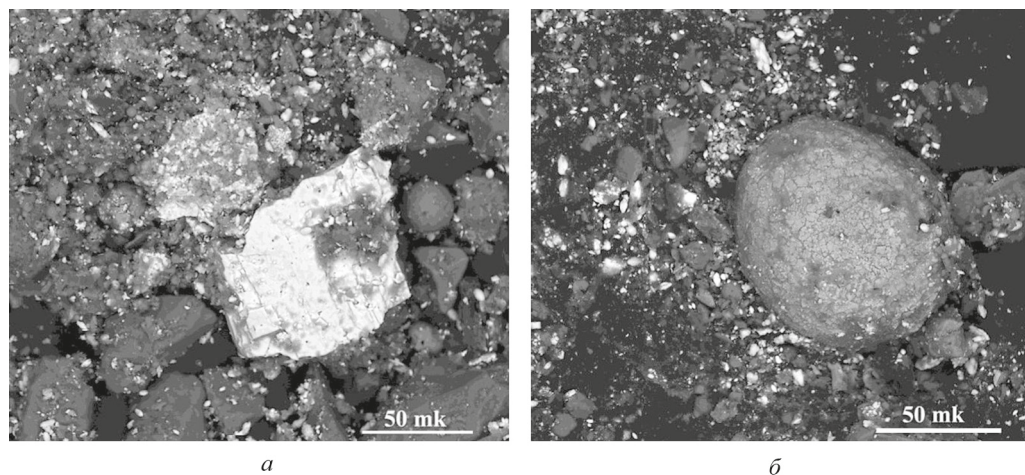


Рис. 8. Образец 819-13: *а* — крупные обломки барита; *б* — железная сферула. Изображение СЭМ, отраженные электроны

минералы представлены ильменитом, цирконом (единичные зерна). Оксигидроксиды железа в большом количестве встречаются в виде сферул. Многие из этих образований корродированы и, видимо, покрыты гидроксидной пленкой и коркой глинистых минералов. Возможно, среди них есть замещенные конкреции пирита (рис. 7, б).

Проба из нижнего слоя (26–28 см) (рис. 8) по составу и структуре зерен похожа на предыдущую. Степень окатанности обломков повышается, но, возможно, из-за большей цементации и комковатости тонкой глинистой фракции. Минералы представлены в основном кварцем с редкими зернами среднего плагиоклаза. Встречаются чешуйки биотита и кристаллики пироксена. Барит покрывает все минеральные зерна мелкой присыпкой, но чаще, чем в вышележащих осадках, образует крупные обломки (рис. 8, а). Железных сферул мало, чаще — это округлые комковатые агрегаты, поверхность которых похожа на окатанные конкреции (рис. 8, б).

Самостоятельных минералов Cu и Zn в образцах не выявлено. Однако некоторые аналитические спектры содержат четкие пики данных элементов с содержанием до 25 % (рис. 9). Карты распределения химических элементов указывают на наличие в образце Cu и Zn. Можно предположить, что их минералы в виде очень мелкой фракции содержатся в агрегатах образца. Из-за составного характера спектров фазовую принадлежность определить трудно. Осложняется это присутствием серы, входящей в состав барита и гипса. Но соотношение пиков в отдельных спектрах позволяет допустить присутствие сфалерита и халькопирита.

Образец 816 представляет поверхностный слой осадков р. Охты на участке воздействия лакокрасочных производств. Сложен разнородным илистым песком с включением гравия, черного цвета. Установлено присутствие растительных и древесных остатков, а также нефтепродуктов. Отмечены высокие содержания Zn (0.352 %), Cu (0.108 %), Pb (0.166 %), Ba (6.32 %).

Отложения являются рыхлым полимиктовым осадком. Размер обломков псаммито-пелитовый, обломки неокатанные. Среди светлоокрашенных минералов встречаются непрозрачные включения черного цвета с матовым или металлическим блеском. Кроме вмещающей кварц-полевошпатовой матрицы и минералов группы смектитов образец содержит большое количество барита (рис. 10, а, б, в). Барий присутствует не только в виде сульфата: установлены отдельные обломки оксидной фазы Ba и Ca с небольшой примесью Sr, возможно альстонит. Оксид железа в основном представлен магнетитом (рис. 10, г), замещенным гидроксидами железа. В виде отдельных мелких зерен встречается свинец (рис. 10, д), вероятно, самородный техногенного происхождения.

В р. Смоленке в районе сбросов производственных предприятий отобрана колонка осадков мощностью 25 см (ст. 405). Образец для изучения взят с глубины 20–25 см. Он сложен илом алевритистым темно-серого до черного цвета. Отмечаются включения растительных остатков и строительного мусора. С поверхности вниз значительно увеличивается содержание нефтепродуктов. Отмечена высокая концентрация Cu (0.22 %). Образец представляет полимиктовую псаммито-пелитовую обломочную породу. Среди минералов в большом количестве установлены окатанные частицы кварца, гипса, чешуйки слюды, много темноцветных минералов. Отмечены редкие зерна барита, оксидов железа, титана (ильменит) (рис. 11,

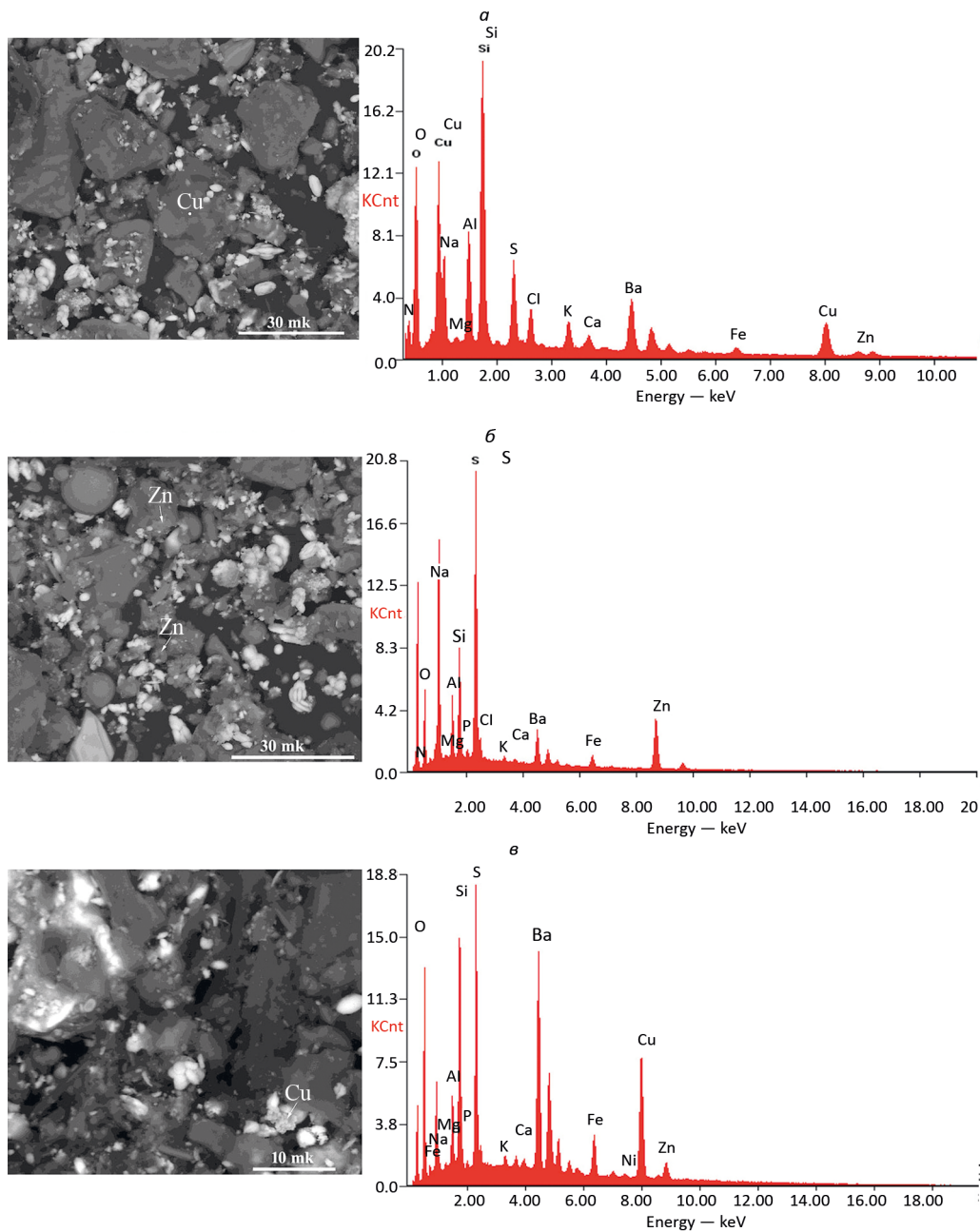
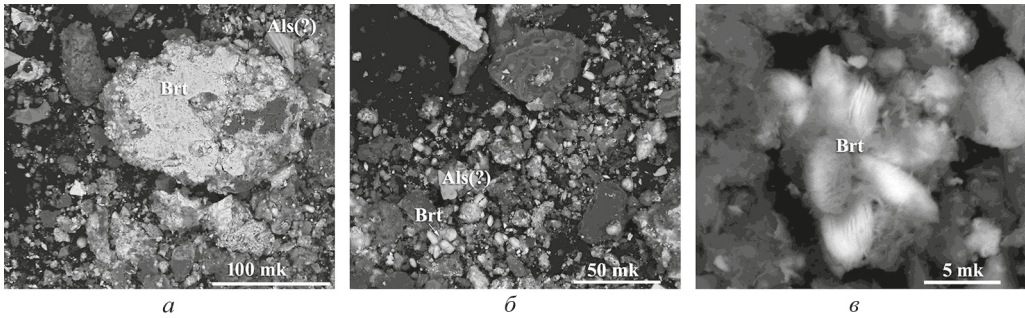


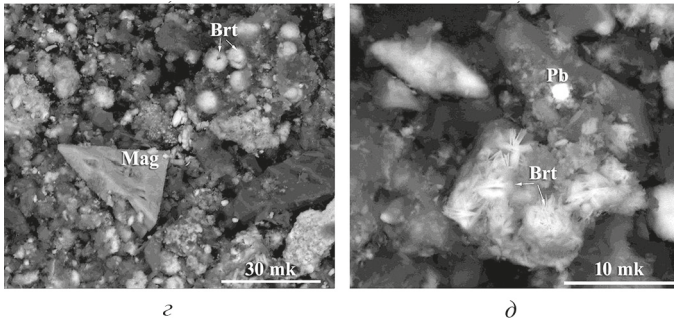
Рис. 9. Составные спектры для точек микроанализа Zn и Cu в образцах 819-1 (а, б) и 819-13 (в)



a

b

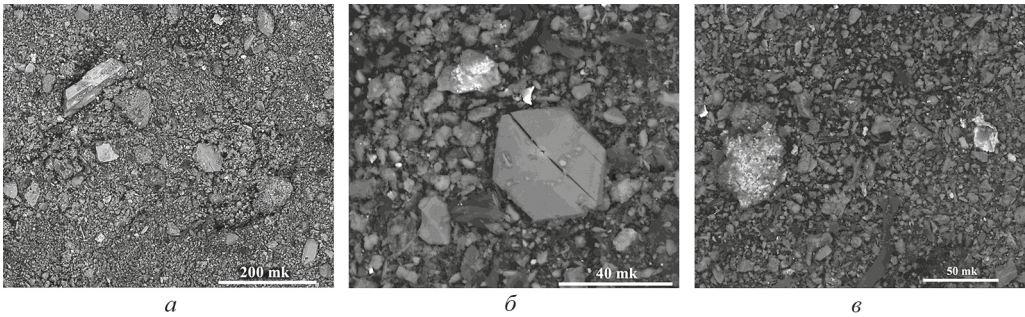
c



d

e

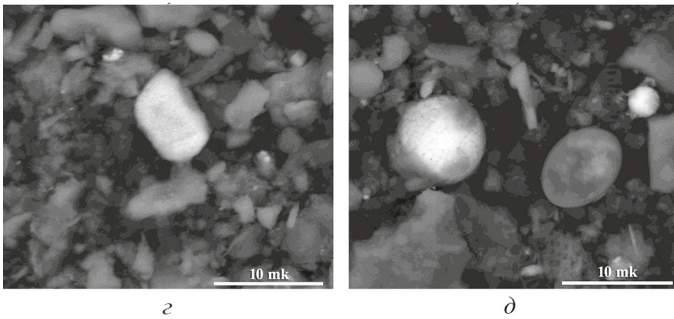
Рис. 10. Минералы в обр. 816 (пояснения в тексте). Изображение СЭМ, отраженные электроны



a

b

c



d

e

Рис. 11. Минеральные фазы обр. 405 (пояснения в тексте). Изображение СЭМ, отраженные электроны

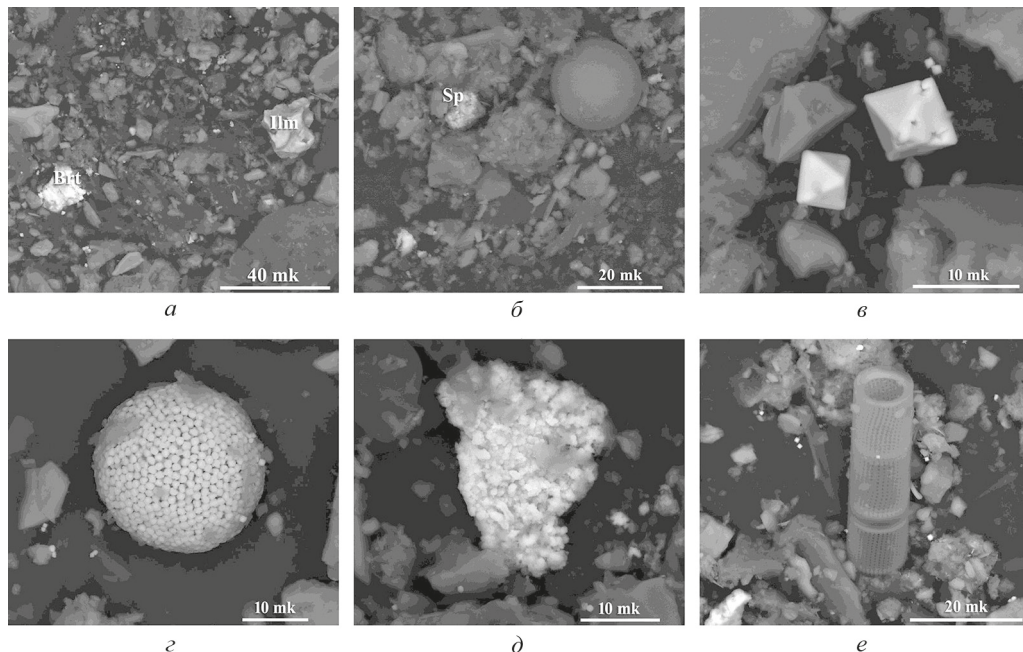


Рис. 12. Минеральные фазы обр. 413 (пояснения в тексте). Изображение СЭМ, отраженные электроны

а) и сфалерита (рис. 11, б). В образце большое количество сферул фрамбоидального пирита (рис. 11, г), встречается октаэдрический пирит, возможно, как псевдоморфоза по магнетиту (рис. 11, в). Широко представлены глинистые шарики и органическое вещество, в том числе агрегаты халькопирита с примесью цинка (рис. 11, д), вероятно сфалерита (возможно, сфалерит-халькопиритовый агрегат). В образце присутствует множество обломков и хорошо сохранившихся раковин диатомовых (рис. 11, е).

Ниже по течению от ст. 405 отобрана колонка донных отложений (ст. 413) мощностью 75 см. Верхняя часть (до 41 см) сложена илистыми осадками темно-серого цвета с включением растительных остатков и запахом коммунально-бытовых стоков. Нижний слой (41–75 см) представлен илом черного цвета с запахом нефтепродуктов. Встречаются шлаковые частицы, фрагменты древесины, и в самой нижней части наблюдаются охристые разводы.

Микроскопические исследования проведены в образце с глубины 63–65 см (обр. 413), где установлены высокие содержания Cr (0.144%), Fe (0.63%) и Cu (0.487%). Геохимическая специализация осадка, который состоит из комковатых алеврито-пелитовых образований темно-серого цвета, определяется парагенезисом Cu-Cr (см. рис. 4). Из реликтовых минералов к обычному набору добавляются отдельные зерна пироксенов (рис. 12, а), а яркие на изображении зерна представлены бариевой фазой, возможно витеритом. Из сульфатов присутствуют кристаллики гипса (рис. 12, б). Оксигидроксиды железа образуют агрегаты причудливой формы (рис. 12, в), зерна со следами огранки (рис. 12, г) и сферулы (рис. 12, д). Встречаются фрагменты органических остатков, вероятно диатомеи (рис. 12, е).

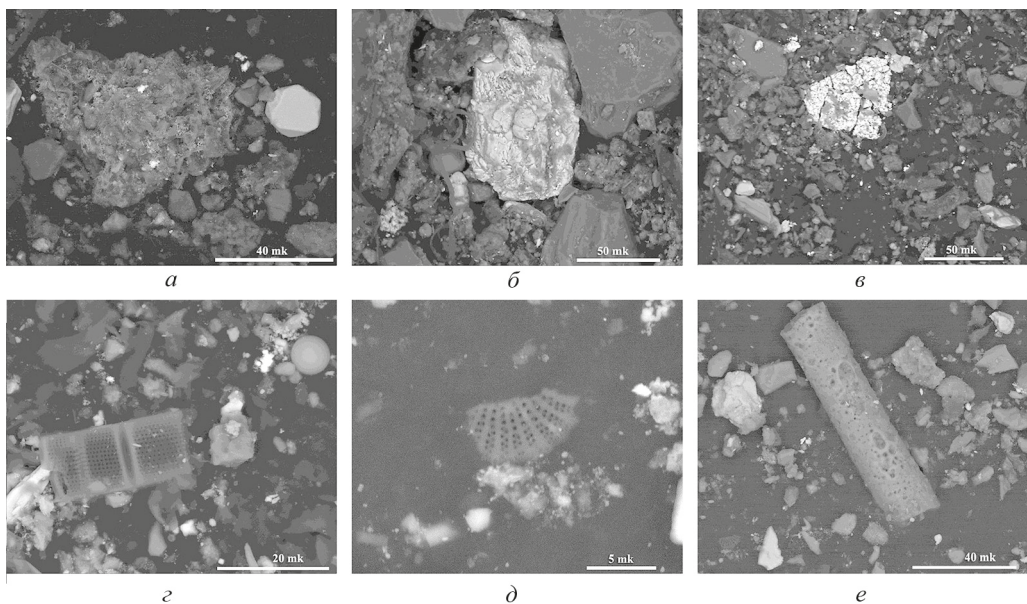


Рис. 13. Минеральные фазы обр. 604 (пояснения в тексте). Изображение СЭМ, отраженные электроны

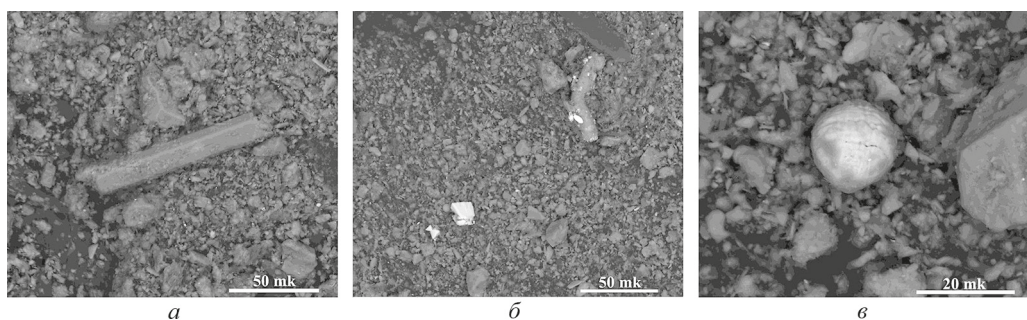


Рис. 14. Минеральные фазы обр. 702 (пояснения в тексте). Изображение СЭМ, отраженные электроны

Образец 604 представляет поверхностную пробу илистого песка черного цвета из р. Карповки. Отмечаются включения растительных остатков, гравия, большое количество мусора, присутствует органика. В образце установлены аномальные концентрации Ni (1190 мг/кг), Zn (1400 мг/кг) и Pb (2190 мг/кг). Пелитовых частиц мало, хорошо видны полуокатанные зерна кварца, полевого шпата, чешуйки слюды, обломки гипса и темноцветных минералов. Акцессорные минералы представлены магнетитом (гематитом) в виде хорошо сохранившихся, незамещенных кристаллов (рис. 13, а, в) либо их агрегатов (рис. 13, б) редкими зернами ильменита. Барит образует скопления мелких пластинчатых кристалликов (рис. 13, а, в), встречаются отдельные зерна витерита. Присутствуют агрегаты мелких зерен минералов, сцементированных глинистыми частицами. Следует отметить присутствие диатомовых водорослей (рис. 13, д), силикатных сферул (рис. 13, б, г), органических волокон (техногенных?) (рис. 13, е). Карты распределения металлов по площади показывают, что Fe, Pb, Ti и Ni образуют отдельные фазы, относящиеся к техногенным агрегатам.



В р. Черной Речке поднята колонка донных осадков мощностью 40 см (ст. 702). Они представлены рыхлой обломочной полимиктовой породой черного цвета с включением растительных остатков и мусора. Отмечается большое количество нефтепродуктов. Исследован образец из нижней части колонки (35–40 см) с высоким содержанием Cd (439 мг/кг) (обр. 702). Большинство пелитовых частиц образуют комки, покрывая более крупные обломки. Очень мало темноцветных минералов. В основном это кварц-полевошпатовая смесь с небольшой примесью вторичных и акцессорных минералов, которые представлены редкими зёрнами барита

Таблица 2. Минеральный состав образцов

Минералы	№ образцов								
	923	816	819-1	819-7	819-13	413	405	604	702
<i>Реликтовые</i>									
Кварц, алюмосиликаты К и Na, глинистые минералы	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Пироксен, Ферросилит (?)					✓	✓			
Циркон			✓	✓					✓
Церит (?)									✓
Mn-содержащий минерал	✓								
Рутил (?)	✓								
Ильменит	✓			✓			✓	✓	
<i>Реликтовые и вторичные</i>									
FeO (?) оксиды, гидроксиды (гематит, магнетит, гетит)	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
<i>Вторичные</i>									
Гипс	✓		✓		✓	✓		✓	✓
Барит	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Альстонит (?)		✓							✓
Витерит						✓ (?)	✓ (?)	✓	
Пирит		✓			✓ (?)		✓		✓
Галенит		✓							
Халькопирит		✓	✓ (?)		✓ (?)		✓		✓
Сфалерит		✓	✓				✓		
Органические остатки						✓	✓	✓	✓
Железо (техногенное)	✓		✓						
Свинец	✓								
Техногенные образования комплексного состава (Fe, Pb, Ni и др.)		✓						✓	✓

и гипса (рис. 14, а), альстонита (?) (рис. 14, б), редкими сферами оксида железа с небольшой примесью марганца (рис. 14, в). Встречаются циркон и церит (?).

При анализе минералогического состава техногенных илов (табл. 2) наибольший интерес вызывают вторичные минералы и техногенные образования. Из вторичных минералов повсеместно присутствует барит. Его количество пропорционально общей концентрации металла в осадке. Но даже при небольшом превышении фоновых значений происходит выпадение этого минерала. Показатели рН в осадках более предпочтительны для сульфатов Ва, поэтому количество гипса уступает бариту. Помимо сульфатов встречаются карбонаты бария — витерит и альстонит.

Еще одна распространенная группа вторичных минералов даже в пресноводных условиях — сульфиды металлов-халькофилов, о чем было сказано выше. Однако распространенность сульфидов металлов в изученных реках ограничена. Они были обнаружены в отложениях рр. Охта, Смоленка и Черная Речка и представлены фрамбоидальным пиритом, сфалеритом и сульфидами меди, иногда их сростками. Галенит встречается редко. В целом такое фрагментарное распространение сульфидов можно объяснить дефицитом в поровых водах серы, которая выступает акцептором электронов в микробиологических процессах сульфатредукции. Вероятно, сера в раннедиагенетических процессах активно расходуется на образование сульфатов, и прежде всего барита.

В осадках изученных водотоков не установлен вивианит. Пик фосфора в совокупности с железом встречается в обр. 405, 923 и 413. Но его содержание, как правило, не превышает 1 %, и всегда присутствует кальций. Не являются типичными и карбонатные минералы (кальцит, сидерит, арагонит). Как отмечалось выше, обнаружены только альстонит и витерит в осадках, характеризующихся высокой концентрацией бария. Это может свидетельствовать, что образование твердых растворов  $Me_xCa_{1-x}CO_3$  (Lesven et al., 2010) не имеет значения в изученных реках.

Определенная часть оксигидроксидов железа образуется как вторичные минералы. Окисление Fe может проходить при относительно низких значениях окислительно-восстановительного потенциала (Lynch et al., 2014). Слабовосстановительная среда в осадках изученных рек ( $-50 \div -90$  мВ) вполне этому соответствует, но снижает вероятность образования оксигидроксидов Mn, которые нами не обнаружены. Первичной формой Fe является ферригидрит  $Fe_2O_3 \cdot 2FeOOH \cdot 2.5H_2O$ . При рН, равном 5.5–7.0, его кристаллизация приводит к образованию гематита и гетита. При понижении редокс-потенциала ферригидрит растворяется и выпадает в виде более упорядоченных частиц гетита (Baltpurvins et al., 1996; Vodyanitskii, 2010). В изученных образцах гематит и гетит являются основными формами железа. При этом свежееобразованные гидроксиды железа могут быстро (от нескольких минут до нескольких часов (Burton, 2010)) адсорбировать растворенные микроэлементы. В окристаллизованной форме они сохраняются в толще осадков, в том числе и в восстановительном диагенезе, покрываясь глинистой коркой. Часть из них корродирована, вероятно, на окислительном этапе диагенеза. Встречаются сферы оксида железа с небольшой примесью марганца (обр. 702-3) в результате их осаждения (Vodyanitskii, 2010).

В осадках с рудными содержаниями обнаружены металлы в самородном состоянии (Fe, Pb), а также агрегаты комплексного состава (Fe, Pb, Zn, Cu). Поли-

металлические образования могут быть представлены халькопиритом с примесью цинка, отдельными зернами сфалерита, в меньшем количестве пиритом. Они образуют сростки очень мелких сцементированных индивидов.

#### 4. Заключение

Результаты химического анализа показали высокую степень концентрации в донных осадках изученных водотоков Санкт-Петербурга металлов и металлоидов. По индексу геоаккумуляции максимальный уровень загрязнения (от сильного до экстремально сильного) установлен для Cu, Cd, Sb, Hg. Группа ТММ Cr, Co, Ni, Zn, As характеризуются средним уровнем загрязнения (от умеренного до сильного). Использование ФА МГК позволило выделить ведущие парагенетические ассоциации металлов, отражающие воздействие предприятий разных отраслей промышленности. Наибольшее влияние на состав донных осадков изученных водотоков оказывают предприятия по производству аккумуляторов (пр. Екатеринбург и Карповка), лакокрасочной продукции (р. Охта) и металлообрабатывающие производства (пр. Смоленка, Екатеринбург, Черная Речка). Максимальная степень загрязнения установлена в нижней части разреза техногенных осадков с постепенным уменьшением в верхних слоях, что является общей особенностью всех изученных водотоков.

Микроскопические исследования показали, что основу минералогического состава донных отложений представляют кварц, алюмосиликаты калия и натрия, слюды и глинистые минералы группы смектита. Частицы несортированы и неокатаны (слабоокатаны), что типично для техноседиментогенеза. Мелкие зерна часто образуют комковатые агрегаты. Среди переотложенных темноцветных минералов установлены пироксены, циркон, церит, рутил, ильменит. Широко распространены вторичные минералы, среди которых чаще встречаются оксигидроксиды железа, барит, кальцит, пирит, халькопирит, сфалерит.

Особое место среди этих минералов занимает барит, который в условиях аномального загрязнения барием (р. Охта) образует мелкие зерна и комковатые агрегаты, покрывая все минеральные зерна образца мелкой присыпкой. Со временем образуются крупные агрегаты. Ва кристаллизуется не только в виде сульфатов, но и в виде карбонатов (альстонит и витерит). В целом барит встречается повсеместно, даже при невысоких концентрациях Ва. Микроскопические исследования показали большое количество оксидов и гидроксидов железа (гематит, магнетит, гетит), которые, вероятно, образовались из ферригидрита на начальном окислительном этапе диагенеза.

Наиболее важная особенность раннедиагенетических изменений состава отложений в экстремальных условиях загрязнения изученных рек, отмеченная в наших исследованиях, — это формирование самородных металлов (Fe, Pb) и агрегатов комплексного состава (Fe, Pb, Zn, Cu). Вероятно, это один из значимых механизмов стока металлов в условиях устойчивого техногенеза. Развитие таких исследований связано с изучением состава иловых вод и проведением термодинамического моделирования раннедиагенетических процессов и минеральных фаз металлов при их аномальных концентрациях.

## Литература/References

- Baltpurvins, K. A., Burns, R. C., Lawrance, G. A. and Stuart, A. D. (1996). Effect of pH and Anion Type on the Aging of Freshly Precipitated Iron(III) Hydroxide Sludges. *Environ. Sci. Technol.*, 30 (3), 939–944.
- Billon, G., Ouddane, B., Laureyns, J. and Boughriet, A. (2001). Chemistry of metal sulfides in anoxic sediments. *Phys. Chem.*, 3, 3586–3592.
- Burton, G. A. (2010). Metal bioavailability and toxicity in sediments. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 40, 852–907.
- Canavan, R. W., Van-Cappellen, P., Zwolsman, J. J. G., Van-den-Berg, G. A. and Slomp, C. P. (2007). Geochemistry of trace metals in a fresh water sediment: field results and diagenetic modeling. *Sci. Total Environ.*, 381, 263–279.
- Cravotta, C. A. (2008). Dissolved metals and associated constituents in abandoned coal-mine discharges, Pennsylvania, USA. Part 2: Geochemical controls on constituent concentrations. *Applied Geochemistry*, 23, 203–226.
- Ekere, N., Yakubu, N. and Ihedioha, J. (2017). Ecological risk assessment of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of rivers Niger and Benue confluence, Lokoja, Central Nigeria. *Environ. Sci. Pollution Res.*, 24 (23), 18966–18978.
- Ingværtsen, S. T., Marcussen, H. and Holm, P. E. (2013). Pollution and potential mobility of Cd, Ni and Pb in the sediments of a wastewater-receiving river in Hanoi. *Vietnam Environmental Monitoring and Assessment*, 185 (11), 9531–9548.
- Kowalska, J. B., Mazurek, R., Gasiorek, M. and Zaleski, T. (2018). Pollution indices as useful tools for the comprehensive evaluation of the degree of soil contamination — A review. *Environ Geochem Health*, 40, 2395–2420. <https://doi.org/10.1007/s10653-018-0106-z>
- Leonova, G. A., Mal'tsev, A. E., Melenevskii, V. N., Miroshnichenko, L. V., Kondrateva, L. M. and Bobrov, V. A. (2018). Geochemistry of Diagenesis of Organogenic Sediments: An Example of Small Lakes in Southern West Siberia and Western Baikal Area. *Geochemistry International*, 56 (4), 344–361. <https://doi.org/10.1134/S0016702918040043>
- Lesven, L., Lourino-Cabana, B., Billon, G., Recourt, P., Ouddane, B., Mikkelsen, O. and Boughriet, A. (2010). On metal diagenesis in contaminated sediments of the Deûle river (northern France). *Applied Geochemistry*, 25, 1361–1373.
- Liu, B., Nie, Y., Gao, X., Hu, K. and Yang, J. (2017). The diagenetic geochemistry and contamination assessment of iron, cadmium, and lead in the sediments from the Shuangtaizi estuary, China. *Environ. Earth Sci.*, 76, 168. <https://doi.org/10.1007/s12665-017-6481-4>
- Lynch, S. F. L., Batty, L. C. and Byrne, P. (2014). Environmental Risk of Metal Mining Contaminated River Bank Sediment at Redox-Transitional Zones. *Minerals*, 4, 52–73. <https://doi.org/10.3390/min4010052>
- Milacic, R., Zuliani, T., Vidmar, J., Oprckal, P. and Scancar, J. (2017). Potentially toxic elements in water and sediments of the Sava River under extreme flow events. *Sci. Total Environ.*, 605–606 (15), 894–905.
- Müller, G. (1969). Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. *GeoJournal*, 2, 108–118.
- Opekunov, A. Yu. (2012). *Environmental sedimentology. Tutorial*. St. Petersburg: St. Petersburg University Press. (In Russian)
- Opekunov, A. Yu., Mitrofanova, E. S. and Opekunova, M. G. (2017). Technogenic transformation of the composition of bottom sediments of rivers and canals in St. Petersburg. *Geoecology. Engineering geology. Hydroecology. Geocryology*, 4, 48–61. (In Russian)
- Opekunov, A. Yu., Mitrofanova, E. S., Spasskii, V. V., Opekunova, M. G., Sheinerman, N. A. and Chernyshova, A. V. (2020). Chemistry and Toxicity of Bottom Sediments in Small Watercourses of St. Petersburg. *Water Resources*, 47 (2), 282–293. <https://doi.org/10.1134/S0097807820020116>
- Osán, J., Török, S., Alföldy, B., Alseicz, A., Falkenberg, G., Baik, S. Y. and Van Grieken, R. (2007). Comparison of sediment pollution in the rivers of the Hungarian Upper Tisza Region using non-destructive analytical techniques. *Spectrochim. Acta. Part B: Atom. Spectros.*, 62, 123–136.
- Slukovskii, Z., Dauvalter, V., Guzeva, A., Denisov, D., Cherepanov, A. and Siroezhko, E. (2020). The hydrochemistry and recent sediment geochemistry of small lakes of Murmansk, Arctic zone of Russia. *Water*, 12, 1130. <https://doi.org/10.3390/w12041130>
- Strakhovenko, V., Subetto, D., Ovdina, E., Danilenko, I., Belkina, N., Efremenko, N. and Maslov, A. (2020). Mineralogical and Geochemical studies of Late Holocene bottom sediments of Lake Onega. *Journal of Great Lakes Research*, 46, 443–455.

- Sutherland, R. A. (2000). Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environ. Geol.*, 39, 611–627.
- Taylor, K. G. and Boulton, S. (2007). The role of grain dissolution and diagenetic mineral precipitation in the cycling of metals and phosphorus: A study of a contaminated urban freshwater sediment. *Applied Geochemistry*, 22, 1344–1358.
- Taylor, K. G., Boyd, N. A. and Boulton, S. (2003). Sediments, porewaters and diagenesis in an urban waterbody, Salford, UK: impacts of remediation. *Hydrol. Process.*, 17, 2049–2061.
- Taylor, K. G., Hudson-Edwards, K. A., Bennett, A. J. and Vishnyakov, V. (2008). Early diagenetic vivianite [Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O] in a contaminated freshwater sediment and insights into zinc uptake: A μ-EXAFS, μ-XANES and Raman study. *Applied Geochemistry*, 23, 1623–1633.
- Vodyanitskii, Y. N. (2010). Iron hydroxides in soils: a review of publications. *Eurasian Soil Science*, 43 (11), 1244–1254. <https://doi.org/10.1134/S1064229310110074>
- Yanin, E. P. (2018). *Technogenic river silts (conditions of formation, material composition, geochemical features)*. Moscow: NP "ARSO" Publ. (In Russian)
- Zverev, V. P. (1993). Hydrogeochemistry of the sedimentary process. In: *Trudy GIN RAN. Вып. 477*. Moscow: Nauka Publ. (In Russian)

Статья поступила в редакцию 25 июня 2020 г.  
Статья рекомендована в печать 26 февраля 2021 г.

#### Контактная информация:

Опекунов Анатолий Юрьевич — a\_opekunov@mail.ru  
Янсон Светлана Юрьевна — jansn.sv@gmail.com  
Опекунова Марина Германовна — m.opekunova@mail.ru  
Кукушкин Степан Юрьевич — stepic@yandex.ru

## Mineral phases of metals in industrial sediments of St. Petersburg rivers with extreme pollution\*

A. Yu. Opekunov, S. Yu. Janson, M. G. Opekunova, S. Yu. Kukushkin

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

**For citation:** 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. <https://doi.org/10.21638/spbu07.2021.205> (In Russian)

The aim of the research was to determine the patterns of distribution of metals and their main mineral phases in technogenic bottom sediments of St. Petersburg watercourses in conditions of extreme pollution. The objects of research were the Yekaterinofka, Okhta, Krasnen'kaya, Smolenka, Karpovka and Chernaya Rechka Rivers. Bottom sediments of urbanized rivers are characterized by abnormally high concentrations of metals and metalloids (TMM). The maximum metal content established in river sediments corresponds to ore concentrations: Cu — 0.487 %, Pb — 5.54 %, Co — 0.129 %, Cd — 0.0439 %, Ba — 6.32 % and Zn — 0.818 %. According to the Geoaccumulation Index ( $I_{geo}$ ), TMMs are characterized from moderate and severe pollution (Cr, Co, Ni, Zn, As) to extremely severe (Cu, Cd, Sb, Hg). The rivers have their own geochemical specialization of bottom sediments: the Okhta River is characterized by the highest concentrations of Ba, As, Sb, Zn and Hg; the Ekaterinofka River — Cr, Co, Mn, Pb, Cd; Smolenka River — Cu; Red — Fe, V, Sc; Chernaya Rechka River — Ni. Based on the method of the main components of factor analysis, paragenetic associations

\* This study was supported by the Russian Foundation for Basic Research (Moscow, Russia), grant No. 19-05-00508.

are identified that indicate the main sources of pollution: the production of batteries using Sb-Cd-Pb-Co-Mn (Yekaterinofka River) and Ni (Karpovka River), paints and varnishes using Ba-Hg-As-Zn (Okhta River) and metal processing Cu-Cr (Yekaterinofka, Smolenka and Chernaya Rechka Rivers). Scanning electron micrographs studies showed a variety of authigenic minerals, among which barite, hematite, magnetite, goethite are of primary importance. The amount of barite formed is proportional to the concentration of Ba in the sediments. There are metal sulfides, framboidal pyrite, sphalerite, chalcopyrite, galena. An important feature of early diagenetic changes in the composition of sediments under extreme pollution conditions of the studied rivers is shown — the formation of native metals (Fe, Pb) and aggregates of complex composition (Fe, Pb, Zn, Cu). This is probably one of the significant mechanisms of the flow of metals under conditions of sustainable technogenesis.

*Keywords:* metals and metalloids, paragenesis of metals, sedimentation rate, authigenic minerals, mineral aggregates.

Received: June 25, 2020

Accepted: February 26, 2021

#### Contact information:

Anatoly Yu. Opekunov — a\_opekunov@mail.ru

Svetlana Yu. Janson — jansn.sv@gmail.com

Marina G. Opekunova — m.opekunova@mail.ru

Stepan Yu. Kukushkin — stepic@yandex.ru