

ИЗМЕНЧИВОСТЬ ЗАГРЯЗНЕННОСТИ ТОКСИЧНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ РЕКИ НЕГЛИНКИ В ПЕТРОЗАВОДСКЕ В ЛЕТНИЙ ПЕРИОД

Д.С. Рыбаков

*Карельский научный центр Российской академии наук, Институт геологии,
лаборатория геохимии, четвертичной геологии и геоэкологии;
ст. науч. сотр., канд. геол.-минерал. наук; e-mail: rybakovd@krc.karelia.ru*

Статья посвящена актуальной проблеме загрязнения поверхностных вод. Цель работы – оценка влияния изменчивой городской среды на элементный состав речных вод. Для достижения этой цели в нижнем течении малой реки Неглинки, протекающей через территорию города Петрозаводска и впадающей в Онежское озеро, отобраны пробы речной воды. Пробы взяты в один день (19.06.2023) до и после кратковременного дождя. На этой основе изучены концентрации 30 элементов, определенные методом ICP-MS. Выбранные элементы наиболее характерны для урбанизированной территории и важны для ее экологической оценки. Для 26 элементов полученные концентрации сопоставлены с региональным фоном. Результаты свидетельствуют о загрязнении речных вод в условиях города. Усредненные концентрации элементов в сухую погоду превысили региональный фон: U (в 20,4–27,5 раза), Mg (10,9–13,5), Na (11,4–11,7), Sr (6,7–6,9), Cu (6,4–6,5), Mo (6,0–6,6), Sb (5,8–6,5 и до 7,3), Ba (5,0–5,2 и до 7,4), Ca (4,8–5,3), K (4,4–4,9), Cd (4,0–5,8), Cr (3,9–5,1), P (3,6–5,1), Li (3,2–4,0), Ni (3,1–3,2), Co (2,2–2,6), Mn (1,9–3,2) и т. д. Фоновые концентрации не превышались по Th и Fe. Отмечены различия в распределении концентраций ряда элементов в речной воде на разных участках. Наибольшее отношение максимальной концентрации к минимальной установлено для W ($C_{\text{макс}}/C_{\text{мин}} = 7,5$). После выпадения дождевых осадков отмечено резкое, по сравнению с сухой погодой, увеличение концентраций Ti, Th, Zr, Zn, V, Ag, Sn, W, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Sb, Ni и др. и уменьшение – Mg, Ca, Na, Sr и U. Полученные результаты имеют важное значение для понимания эколого-геохимических связей в природно-антропогенной геосистеме, а также принятия природоохранных решений.

Ключевые слова: загрязнение природных вод, городская река, дождевые осадки, поверхностный сток, потенциально токсичные элементы (ПТЭ)

DOI: 10.55959/MSU0579-9414.5.80.1.5

ВВЕДЕНИЕ

Поступление химических элементов в поверхностные водные объекты обусловлено как природными, так и антропогенными факторами [Водные объекты..., 2013; Давыдова и др., 2014; Khatri, Tyagi, 2015].

Особую роль в изучении химического состояния геосистем играют малые водотоки, наиболее подверженные влиянию факторов среды в силу небольших водосборных площадей.

Известны пути поступления загрязняющих веществ в поверхностные воды, в том числе сток через ливневую канализацию, сбросы промышленных и сельскохозяйственных объектов, стоки с мест захоронения отходов, выпадения из атмосферы и др. [Двинских, 2020].

Большой интерес вызывает локальный уровень исследований [Рыжков и др., 2012; Водные объекты..., 2013; Теканова и др., 2021], при этом локальные исследования приводят к решению научных задач регионального значения [Лозовик и др., 2006; Янин и др., 2016].

Судя по содержанию целого спектра библиографических источников [Рыжков и др., 2012; Терешин

и др., 2021; Ерина и др., 2023; Chalov et al., 2023 и др.], одной из актуальных задач является изучение изменчивости концентраций химических веществ в водах городских рек.

В настоящем исследовании решается задача анализа элементного состава вод нижнего течения реки Неглинки, протекающей через территорию города Петрозаводска, с ранжированием химических элементов в зависимости от характера их распределения. Также оценивается степень поступления ПТЭ в воды реки в результате кратковременного дождя. Ранее многоэлементный анализ поверхностных вод данного водного объекта не проводился.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследования послужили воды малой реки Неглинки в пределах Петрозаводска (рис. 1). Река берет начало за городом, в болотистой местности, которая осложнена густой сетью лесной мелиорации. От первых застроенных участков до устья расстояние по руслу составляет 10,5 км.

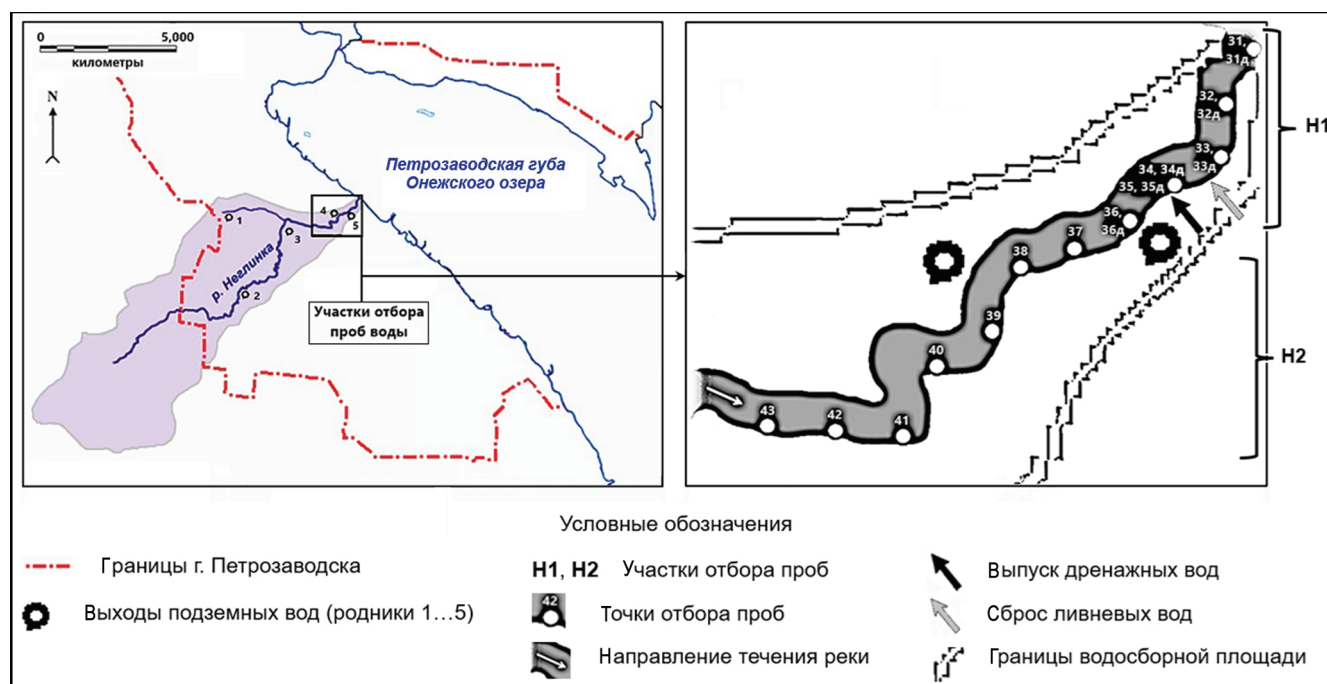


Рис. 1. Водосбор р. Неглинки [Водные объекты..., 2013], расположение выходов подземных вод (1...5 в табл. 4), участки и точки отбора проб поверхностных вод. Расположение точек отбора проб: 31–36 (участок Н1, 150–950 м от устья), 37–43 (участок Н2, 1050–2400 м от устья); 31д–36д – отбор проб после выпадения дождей

Fig. 1. Neglinka river catchment [Water bodies..., 2013], location and sampling points of groundwater outlets (1...5 in Table 4) and surface water sampling sites. Location of water sampling points: 31–36 (site H1, 150–950 m from the mouth), 37–43 (site H2, 1050–2400 m from the mouth); 31д–36д – sampling after the passage of rainfall

Протяженность реки – 14 км, площадь водосбора – 46,1 км². Средняя скорость течения – 0,3–0,4 м/с. Дно песчано-каменистое, местами заиленное с произрастающей высшей водной растительностью. В связи с этим р. Неглинка очень мелководна (глубина не более 1 м). Ширина небольшая – 5–6 м, ближе к устью достигает 10–12 м. Воды не зарегулированы. Средний многолетний расход в устье – 0,51 м³/с. Больше половины годового стока проходит в весенний период – 57%, доля летне-осеннего стока – 34%, зимнего – 9% [Ресурсы..., 1972; Водные объекты..., 2013].

Изучены колебания элементного состава двух участков нижнего течения реки общей протяженностью 2,2 км (см. рис. 1). Для выбранных участков имеются различия по величине жесткости воды: в 200 м выше участка Н2 (точка 43) она составляет 3,76 ммоль/л, на границе участков Н2 и Н1 (между точками 36 и 37) – 3,00 ммоль/л, в конце участка Н1 (точка 31 в 150 м от устья) – 3,15 ммоль/л [Водные объекты..., 2013].

Основная часть проб отбиралась в центре города 19 июня 2023 г. по правому берегу реки через каждые 180–200 м, начиная от Казарменного моста в 150 м от устья до точки в 20 м выше Неглинского моста (участок Н1) и далее от спорткомплекса «Луми» до Студенческого моста на аллее 300-летия

Петрозаводска (участок Н2). Из-за отсутствия доступа к реке (ремонт Путьского моста) расстояние между точками 40 и 41 составило 330 м (см. рис. 1). На участке 150–950 м от устья отбор проводился как в сухую погоду (первый этап), так и после выпадения дождя (второй этап). Взятие проб осуществлялось с берега, что допустимо согласно действующим рекомендациям [Рекомендации..., 2012]. Две пробы отобраны из выпуска сточных вод (также до и после дождя) и две пробы речной воды – на следующий день для контроля естественного восстановления ее состава (третий этап). Отбор воды производился в конические полипропиленовые пробирки объемом 50 мл с винтовой крышкой. Всего отобрано 18 проб речной воды и две пробы из дренажно-ливневой канализации. Пробы в течение трех дней до поступления в аналитическую лабораторию выдерживались в холодильнике, а затем исследовались в Центре коллективного пользования КарНЦ РАН с помощью ICP-MS. Фильтрация проб не проводилась с целью сохранения более полной информации об их загрязнении, пробы не подкислялись, а перед анализом отстаивались, материал для определения брался из самого верхнего слоя воды. Для анализа использовался квадрупольный масс-спектрометр Agilent 7900 ICP-MS (Agilent Technologies, Singapore).

Получены концентрации 54 химических элементов. Для 26 элементов рассчитаны средние геометрические концентрации для сравнения с региональным фоном – средними геометрическими концентрациями элементов в поверхностных водах подзоны средней тайги на территории Карелии и сходных по ландшафтно-климатическим условиям соседних районов Ленинградской и Вологодской областей. Фоновые значения рассчитаны по 75 анализам, полученным методом ICP-MS в ходе работ по международному проекту «Экогеохимия Баренцева региона» [Томилина и др., 2004]. Еще четыре элемента (Sn, Ti, W, Zr), для которых региональный фон не определен, также включены в рассмотрение в связи с их не меньшей экологической и геохимической важностью [Попов, Конюшева, 1983; Климатические..., 2013; Nabi et al., 2021; Рыбаков, Крутских, 2021].

Важным аспектом настоящего исследования является оценка влияния на элементный состав речных вод сильного дождя, прошедшего между первым и вторым этапами отбора проб: в течение 0,5 часа выпало 2,1 мм осадков.

Все расчеты и графические построения выполнялись с помощью пакета «Анализ данных» программы Microsoft Excel. Соответствие распределения данных нормальному закону проверялось с помощью показателей асимметрии (K_A) и эксцесса (K_E) [Плохинский, 1970], наличие статистических аномалий – с помощью критерия Граббса (U) [Grubbs, 1969]. Распределение считалось близким к нормальному при выполнении условий $|K_A| \leq 3$ и $|K_E| \leq 3$, отсутствие или наличие квази- и статистических выбросов контролировалось путем сравнения $U_{\text{расч}}$ с табличными значениями двустороннего критерия Граббса при уровнях значимости (p) 0,05 ($U_{0,05}$) и 0,01 ($U_{0,01}$) соответственно. Сравнение выборок осуществлялось путем проверки статистической значимости различия выборочных средних с учетом различия или сходства выборочных дисперсий. Соответственно использовались двусторонние вероятности для t -распределения Стьюдента (p_t) и F -распределения Фишера (p_F). Различия признавались статистически значимыми при $p < 0,05$. Для полной выборки (данные для отрезка реки, включающего участки Н2 и Н1) рассчитывались коэффициенты линейной аппроксимации (R^2), статистическая значимость которых контролировалась с помощью критерия Фишера: $F_{\text{экср}} = R^2(n - 2)/(1 - R^2)$. Аппроксимация считалась статистически надежной, если эмпирические значения были выше табличных [Большев, Смирнов, 1983] для уровня значимости 0,05 ($F_{\text{экср}} > F_{\text{табл}}$).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены концентрации химических элементов в пробах воды нижнего течения р. Неглинки.

Проверка гипотезы о нормальности распределения данных. Показано, что для концентраций всех изученных элементов в природной воде городского водотока в сухую погоду, а также логарифмов этих концентраций может быть принята гипотеза о нормальном распределении (отдельный расчет для участков Н1 и Н2): $|K_A| = 0,000 - 2,062$; $|K_E| = 0,019 - 2,330$.

Для участка Н1 в выборках концентраций и их логарифмов установлен (проба 31) один статистический выброс – максимум Ва ($U_{\text{расч}} = 1,780 - 1,783 > U_{0,01} = 1,764$) и квазिवыброс – минимум Са ($U_{\text{расч}} = 1,727 - 1,731 > U_{0,05} = 1,715$). Максимум Sb (проба 32) также является квазिवыбросом ($U_{\text{расч}} = 1,730 - 1,737$).

Для участка Н2 статистические выбросы выявлены для Zn: 8,61 мг/м³ ($U_{\text{расч}} = 4,956 - 5,015 > U_{0,01} = 1,973$; $n = 6$) и 8,13 мг/м³ ($U_{\text{расч}} = 4,652 - 4,657 > U_{0,01} = 1,764$; $n = 5$).

В полной выборке ($n = 11$) распределение большинства элементов подчиняется нормальному закону: $|K_A| = 0,074 - 1,975$; $|K_E| = 0,037 - 2,415$. При этом не принята гипотеза о нормальном распределении W: $|K_A| = 3,218$; $|K_E| = 4,454$ и Ti: $|K_A| = 3,348$; $|K_E| = 4,443$. Для логнормального распределения W: $|K_A| = 1,225$; $|K_E| = 0,673$; Ti: $|K_A| = 2,470$; $|K_E| = 2,407$.

Для Ti и V в данной выборке установлен статистический выброс ($U_{\text{расч}} = 2,755 > U_{0,01} = 2,564$) и квазिवыброс ($U_{\text{расч}} = 2,430 > U_{0,05} = 2,355$) соответственно. Оба аномальных значения приходятся на участке русла с укрепленным подпорной стенкой вогнутым берегом излучины реки (точка 41 на рис. 1). Для логарифмов концентраций этих элементов величины критерия Граббса ниже ($U_{\text{расч}} = 2,508$ и 2,341 соответственно).

К статистически аномальной ($U_{\text{расч}} = 2,457 - 2,487$; $n = 11$) отнесена концентрация Na в 5 м ниже выпуска дренажных вод (точка 34), в которых содержание Na составило 46,2 мг/л, что в 2,1 раза выше, чем в среднем в речной воде. Отличия по Zn (минимальное значение, $U_{\text{расч}} = 2,418 - 2,512$) и Ва (максимальное значение, $U_{\text{расч}} = 2,827 - 2,880$) выявлены вблизи устья (точка 31).

Для представленных в табл. 1 концентраций элементов в пробах, отобранных после дождя (участок Н1), и логарифмов этих значений принята гипотеза о нормальном распределении: $|K_A| = 0,017 - 1,717$ и $|K_E| = 0,027 - 1,686$.

Для рассчитанных по каждой точке участка Н1 соотношений содержания элементов в воде после дождя и в сухую погоду также принята гипотеза о нормальном распределении: $|K_A| = 0,020 - 1,595$ и $|K_E| = 0,001 - 1,572$.

Таблица 1

Концентрации химических элементов в пробах воды р. Неглинки, мг/м³

Элемент	Номер пробы																41	42	42*	43*
	31	32	33	34	36	31д	32д	33д	34д	36д	37	38	39	40						
Ag	0,003	0,003	0,003	0,002	0,004	0,008	0,015	0,006	0,010	0,027	0,003	0,004	0,002	0,001	0,003	0,002	0,002	0,004		
As	0,67	0,56	0,51	0,54	0,58	0,74	0,62	0,66	0,77	0,99	0,57	0,61	0,67	0,62	0,65	0,60	0,79	0,72		
Ba	81,1 ^{1,2}	55,1	54,1	55,9	53,4	72,0	56,6	67,5	61,5	80,8	52,9	54,8	57,1	57,1	59,8	59,9	59,3	57,4		
Ca	20447	21628	21862	22113	21887	16038	15508	19600	18759	18894	22536	23214	24125	24292	24697	24396	20628	20378		
Cd	0,055	0,060	0,072	0,046	0,059	0,070	0,059	0,067	0,089	0,053	0,048	0,038	0,037	0,043	0,032	0,041	0,034	0,030		
Co	0,35	0,36	0,38	0,36	0,39	1,18	0,95	0,66	1,20	1,93	0,41	0,45	0,45	0,45	0,49	0,42	0,63	0,62		
Cr	2,19	2,30	2,25	2,23	2,34	8,61	13,6	3,65	3,96	7,77	2,42	1,87	1,42	1,78	1,51	1,38	1,81	1,75		
Cu	3,67	4,20	4,08	4,03	3,98	15,8	16,1	6,63	9,02	12,5	4,02	4,26	3,93	3,73	3,58	3,98	5,35	5,09		
Fe	255,7	268,0	270,8	250,3	285,1	726,6	541,3	421,0	957,9	1552,2	346,9	353,9	396,8	432,8	486,7	485,8	656,0	642,3		
K	2000	2129	2143	2365	2010	2435	2277	2117	2099	2152	1875	1928	1877	1866	1906	1892	1927	1882		
Li	2,31	2,40	2,41	2,41	2,56	3,11	2,89	2,62	3,32	4,34	2,74	2,84	3,06	3,15	3,14	3,18	3,18	3,15		
Mg	15646	17036	17180	17348	17936	10974	10594	15241	14544	14846	19242	20276	21073	21616	21854	21604	16512	16275		
Mn	136,1	101,3	105,3	89,6	112,5	277,4	192,4	467,8	301,5	299,6	140,4	149,1	188,6	205,3	215,6	232,2	418,0	388,8		
Mo	0,76	0,67	0,64	0,62	0,61	1,03	1,04	0,65	0,80	1,13	0,68	0,76	0,74	0,74	0,71	0,74	0,75	0,79		
Na	22214	22803	22889	24004 ²	22416	19459	18503	20526	18783	19517	21816	22629	22529	22181	22725	22146	21780	21588		
Ni	1,30	1,48	1,47	1,43	1,39	2,93	2,71	1,98	3,08	4,08	1,43	1,41	1,42	1,35	1,48	1,43	1,77	1,77		
P	76,6	70,0	71,5	75,1	80,8	156,5	140,6	94,4	129,6	164,7	89,4	93,2	102,8	105,3	117,2	122,5	110,9	107,7		
Pb	0,54	0,61	0,57	0,54	0,63	1,26	1,36	0,91	2,35	2,48	0,66	0,50	0,54	0,54	0,56	0,46	0,54	0,52		
Rb	2,18	2,27	2,21	2,24	2,46	4,56	4,11	2,98	3,89	5,40	2,71	2,82	2,83	2,87	2,88	2,98	3,68	3,49		
Sb	0,196	0,220 ¹	0,197	0,198	0,191	0,513	0,720	0,306	0,478	0,745	0,181	0,200	0,174	0,156	0,181	0,149	0,303	0,290		
Sn	0,044	0,033	0,042	0,033	0,044	0,130	0,182	0,063	0,188	0,284	0,043	0,044	0,031	0,036	0,026	0,021	0,070	0,079		
Sr	146,2	139,1	140,7	145,0	137,6	111,9	98,3	127,8	119,6	118,8	140,6	146,0	146,4	150,2	147,4	149,2	137,7	132,0		
Ti	1,57	1,62	2,19	1,78	1,58	43,4	32,7	14,1	63,8	159,1	1,64	3,06	2,24	2,02	5,20 ²	2,01	17,7	39,0		
Th	0,012	0,009	0,010	0,008	0,009	0,066	0,039	0,023	0,110	0,252	0,011	0,015	0,012	0,013	0,019	0,011	0,036	0,038		
Tl	0,015	0,012	0,012	0,015	0,014	0,020	0,018	0,013	0,020	0,026	0,016	0,013	0,006	0,007	0,007	0,008	0,011	0,009		
U	0,56	0,61	0,62	0,61	0,67	0,43	0,40	0,52	0,66	0,69	0,73	0,81	0,82	0,87	0,88	0,85	0,61	0,61		
V	0,85	0,83	0,82	0,86	0,82	3,23	3,13	1,43	3,75	6,75	0,84	0,92	0,90	0,89	1,04 ²	0,77	1,85	1,71		
W	0,22	0,12	0,086	0,080	0,097	0,42	0,58	0,15	0,36	0,83	0,11	0,60	0,25	0,21	0,20	0,17	0,22	0,17		
Zn	6,36 ²	7,99	8,37	7,35	8,91	42,4	48,7	19,7	27,5	39,4	8,62 ¹	8,00	8,00	8,13 ¹	8,02	8,011	12,9	13,3		
Zr	0,17	0,14	0,13	0,10	0,14	0,74	0,75	0,33	1,31	3,68	0,15	0,26	0,25	0,18	0,18	0,17	0,54	0,38		

Примечание. Статистически аномальные значения (могут влиять на результаты расчетов): ¹ в отдельных выборках для участков Н1 и Н2, ² в общей выборке для сухой погоды (см. текст).

Сравнение с региональным фоном и мировыми данными. После проверки гипотез о нормальном распределении данных и исключения из выборок статистически аномальных значений проведено сравнение средних концентраций элементов в речной воде с имеющимися оценками регионального фона (табл. 2). Заметим, что поверхностные воды Карелии в целом содержат меньше макро- и микро-

элементов по сравнению с мировым уровнем. Данный уровень превышен только по Mn и Fe (в среднем в 5,7 и 1,5 раза соответственно).

Судя по средним значениям, имеющиеся фоновые концентрации превышались по всем элементам кроме Th и Fe. Самые большие превышения отмечены по U (в 20,4–27,5 раза), Mg (10,9–13,5), Na (11,4–11,7), Sr, Cu, Mo, Sb (5,7–6,9), Ba (5,0–5,2).

Таблица 2

Концентрации химических элементов в воде нижнего течения р. Неглинка в сравнении с региональным фоном и мировыми данными, стоках дренажно-ливневой канализации в сухую погоду и после дождевых осадков

Элемент	Речные воды мира* ^a , мг/м³	Фон, средняя тайга, мг/м³	Участок Н2		Участок Н1		После дождя, мг/м³	Стоки	
			Сухая погода					Сухая погода, мг/м³	После дождя, мг/м³
			мг/м³	Отношение к фону	мг/м³	Отношение к фону			
Ag	0,2	0,002	0,0023	1,14	0,0029	1,47	0,011	0,003	0,006
As	2	0,49	0,62	1,26	0,57	1,16	0,74	0,78	0,75
Ba	25 ^б	10,92	56,9	5,21	54,6**	5,00	67,1	110,8	52,0
Ca	13 000 ^б	4541	23 865	5,26	21 579	4,75	17 681	31 962	15 781
Cd	0,2	0,01	0,040	3,95	0,058	5,78	0,067	0,039	0,057
Co	0,3 (0,25 ^б)	0,17	0,45	2,62	0,37	2,16	1,11	0,41	1,04
Cr	1	0,44	1,70	3,85	2,26	5,14	6,66	2,59	4,84
Cu	7	0,61	3,91	6,41	3,99	6,54	11,4	4,83	17,3
Fe	670 ^б	1028	413,3	0,40	265,7	0,26	755,5	72,1	383,8
K	1500 ^б	429,9	1890	4,40	2125	4,94	2213	6606	3601
Li	2,5	0,75	3,01	4,02	2,41	3,22	3,21	3,23	2,70
Mg	3300 ^б	1555	20 924	13,5	17 012	10,9	13 078	22 641	8799
Mn	10	57,2	185,4	3,24	107,9	1,89	295,6	51,3	137,7
Mo	1	0,11	0,73	6,60	0,66	5,99	0,91	0,61	0,53
Na	4500 ^б	1953	22 336	11,4	22 857	11,7	19 345	46 234	21 531
Ni	2,5	0,45	1,42	3,15	1,41	3,14	2,88	2,27	3,82
P	40 (20 ^б)	20,67	104,4	5,05	74,70	3,61	134,7	139,6	271,3
Pb	1	0,29	0,54	1,86	0,58	1,99	1,56	0,19	0,64
Rb	2	0,98	2,85	2,90	2,27	2,32	4,11	2,31	4,88
Sb	1	0,03	0,173	5,76	0,195**	6,52	0,526	0,162	0,338
Sn	0,5 ^б	н/д	0,032	н/д	0,039	н/д	0,151	0,028	0,107
Sr	50 (80 ^б)	21,2	146,6	6,92	141,7	6,68	114,9	261,4	117,4
Th	0,1	0,04	0,013	0,33	0,010	0,24	0,070	0,004	0,050
Ti	3 (4 ^б)	н/д	2,49	н/д	1,73	н/д	45,8	1,28	26,0
Tl	н/д	0,005	0,0089	1,78	0,014	2,71	0,019	0,008	0,014
U	0,5 (0,3 ^б)	0,03	0,82	27,5	0,61	20,4	0,53	1,36	0,39
V	1	0,56	0,89	1,59	0,84	1,49	3,26	1,64	3,26
W	0,03	н/д	0,220	н/д	0,111	н/д	0,405	0,048	0,319
Zn	20	5,09	8,00**	1,57	7,74	1,52	33,8	2,96	130,4
Zr	2,6 (2,5 ^б)	н/д	0,19	н/д	0,13	н/д	0,99	0,033	0,61
<i>n</i>	н/д	75	6(4**)		5(4**)		5	1	1
Статистически аномальные значения			8,61 (Zn)	1,69	81,1 (Ba)	7,43	—	—	
			8,13 (Zn)	1,60	0,220 (Sb)	7,33			

Примечание. * Растворенные формы по данным В.В. Гордеева, А.П. Лисицина (^а [Гордеев, 1983]), по данным А.П. Виноградова, А.П. Лисицина, Д. Голдберга, Х. Боуэна, К. Турекиана, В.В. Добровольского (^б [Добровольский, 2008]). Для речных вод даны средние геометрические значения.

** Расчет после удаления статистически аномальных значений (см. текст). Фоновые значения – средние геометрические для поверхностных вод подзоны средней тайги [Томилина и др., 2004]; *n* – число проб.

В воде городской реки ниже мировых оказались концентрации: Ag (в 68–87 раз), Zr (13,4–19,3), Sn (12,9–15,4), Th (7,6–10,5), Sb (5,1–5,8), Cd (3,5–5,1), As (3,2–3,5) и т. д. Мировой уровень превышен по Mn (в 10,8–18,5 раза), W (3,7–7,3), Mg (5,2–6,3), Na (5,0–5,1), Sr (2,8–2,9), P (1,9–2,6), Ba (2,2–2,3), Cr (1,7–2,3), Ca (1,7–1,8), U (1,2–1,6) и т. д.

Распределение элементов в воде нижнего течения р. Неглинка в сухую погоду. Участки Н1 и Н2 (см. рис. 1) отличались по содержанию ряда элементов. Так, концентрация Fe уменьшалась вниз по течению, одновременно фиксировалось статистически значимое различие выборочных средних и наиболь-

шее из всех элементов расхождение концентраций между верхней и нижней точками (табл. 3). Такая же тенденция установлена для Mg, Ca, а также Mn. Чуть более активное снижение концентраций Fe и Mn отмечено в 5 м ниже места выпуска дренажных вод (точка / проба 34 на рис. 1 и в табл. 1).

Вслед за указанными элементами снижение концентраций по направлению к устью и статистически значимые различия средних установлены для микроэлементов: Li, U, P, Rb, Co. Для Sr, в целом примыкающего к этой группе, отмечены небольшие колебания, которые повлияли на величину коэффициента аппроксимации.

Таблица 3

Сравнение элементного состава вод на участках нижнего течения р. Неглинка в сухую погоду

Элемент	Отношение средних на участках реки: Н1/Н2, число раз	P_{Flg}	P_{dlg}	Отношение концентраций в крайних точках: т. 31/т. 42, число раз	R^2_{lg}	F
Fe	0,64	0,059	<0,001	0,53	0,92	104,5
Mn	0,58	0,603	<0,001	0,59	0,74	25,5
P	0,72	0,160	<0,001	0,63	0,93	112,7
U	0,74	0,867	<0,001	0,66	0,93	113,8
Mg	0,81	0,919	<0,001	0,72	0,95	166,2
Li	0,80	0,348	<0,001	0,73	0,95	169,7
Rb	0,80	0,404	<0,001	0,73	0,90	82,0
Ti	0,70	0,055	0,098	0,78	0,23**	2,43**
Zn	0,97*	<0,001*	0,660*	0,79	0,00**	0,03**
Co	0,82	0,620	<0,001	0,83	0,76	28,8
Ca	0,90	0,842	0,001	0,84	0,93	120,0
Ni	1,00	0,238	0,847	0,92	0,02	0,23
Cu	1,02	0,736	0,578	0,92	0,07	0,70
Sr	0,97	0,775	0,048	0,98	0,39	5,71
Na	1,02	0,185	0,134	1,00	0,05**	0,42**
Zr	0,69	0,699	0,016	1,01	0,22	2,56
Mo	0,91	0,161	0,033	1,02	0,18	1,92
K	1,12	0,002	0,017	1,06	0,43	6,87
Th	0,72	0,540	0,017	1,09	0,32	4,56
V	0,94	0,008	0,197	1,10	0,01**	0,07**
As	0,92	0,197	0,117	1,11	0,15	1,53
Pb	1,07	0,243	0,297	1,18	0,21	2,45
W	0,51	0,569	0,050	1,31	0,15	1,54
Sb	1,13*	0,010*	0,037*	1,32	0,64	16,2
Cd	1,46	0,735	0,002	1,34	0,63	15,1
Ba	0,96*	0,186*	0,156*	1,35	0,50**	7,89**
Ag	1,28	0,215	0,332	1,50	0,16	1,74
Cr	1,33	0,001	0,020	1,59	0,68	19,1
Tl	1,98	0,032	0,046	1,88	0,54	10,6
Sn	1,44	0,225	0,239	2,10	0,41	6,33

Примечание. Вычисление вероятностей выполнено для логарифмов концентраций: * расчеты проведены после исключения статистически аномальных значений (см. табл. 2); R^2 – коэффициент линейной аппроксимации для полной выборки; $F_{эксп}$ – расчетная величина F -распределения; ** $F_{табл} = 5,12$ при $n = 11$; $F_{табл} = 5,32$ при $n = 10$ (Ti, Zn, Na, V, Ba).

Средняя концентрация К, наоборот, по направлению к устью повышалась (см. табл. 3). При этом максимум роста до 2,37 мг/л отмечен в точке 34, где наблюдается влияние дренажных вод, содержащих 6,61 мг/л этого элемента. На участке Н2, в отличие от участка Н1, колебания концентраций К меньше (см. табл. 1), что приводит к статистически значимому различию не только выборочных средних, но и дисперсий (см. табл. 3). Средние концентрации Na на двух сравниваемых участках статистически не различались, однако в точке 34, так же как для К, замечен небольшой рост его содержания: 24,0 мг/л при содержании в дренажной воде 46,2 мг/л.

Концентрация Сг вниз по течению повысилась с 1,38 мг/м³ (точка 42) до 2,42 мг/м³ (точка 37), т. е. в 1,8 раза, а затем немного снизилась до 2,19 мг/м³ (точка 31). В связи с этим получено статистически значимое различие как выборочных средних, так и дисперсий (см. табл. 3). Тем не менее данные полной выборки, характеризующей общее повышение концентрации Сг вниз по течению, могут быть аппроксимированы статистически значимым вероятностным распределением. Статистически значимое увеличение концентраций по направлению к устью характерно и для других ПТЭ, что в целом позволило сформировать следующий ряд по убыванию величины R^2 : Cr > Sb > Cd > Tl > K > Sn.

Для остальных элементов в отдельных точках наблюдались вариации, снизившие качество оцениваемых статистических моделей. Последнее касается как проверки статистических гипотез, так и аппроксимации данных.

Наибольшее отношение максимума концентрации к минимуму установлено для W: для точек 38 и 34 $C_{\text{макс}}/C_{\text{мин}} = 7,5$; точек 38 и 37 – 5,4 (см. данные табл. 1). Для других элементов эти значения по всему изученному отрезку реки ниже: Ag (4,0), Ti (3,3), Tl (2,7), Mn (2,6), Zr (2,5), Th (2,4), Cd (2,3), Sn (2,1), Fe (1,9), Cr (1,8), P (1,7), U (1,6), Ba, Sb (1,5) и т. д.

Влияние дренажного стока на химический состав речных вод может быть прослежено по данным табл. 2. Так, в сухую погоду в дренажном стоке, по сравнению с речной водой (среднее по участку Н1), присутствовало (рис. 2) больше: К (в 3,1 раза), U (2,2), Ba, Na, V (2,0), P (1,9), Sr (1,8), Ni (1,6), Ca (1,5), As (1,4), Li, Mg (1,3), Cu (1,2) и меньше: Zr (4,1), Fe (3,7), Pb (3,1), Zn (2,6), Th (2,4), W (2,3), Mn (2,1), Tl (1,7), Cd (1,5), Sn, Ti (1,4) и т. д. При этом вблизи выпуска дренажных стоков (точка 34; см. рис. 1), по сравнению с ближайшей точкой 36 выше по течению, при чуть более высоких концентрациях К (в 1,2 раза) и Na (1,1) обнаружены относительно меньшие количества Sn, Zr, Cd, Mn (в 1,3 раза), Zn, W и Pb (1,2).

Влияние дождевых осадков. Для участка Н1 в табл. 1 и 2 представлены данные, характеризующие изменчивость элементного состава речной воды в результате выпадения дождевых осадков. После дождя в воде в среднем увеличились концентрации (рис. 3): Ti (в 26,5 раза), Th, Zr (7,3), Zn (4,4), V, Ag, Sn (3,9), W (3,6), Co (3,0), Cr (2,9), Cu, Fe (2,8), Mn, Pb (2,7), Sb (2,6), Ni (2,0), Rb, P (1,8), Tl, Mo (1,4), Li, As (1,3), Cd (1,2), Ba (1,1), снизились – Mg (в 1,3 раза), Sr, Ca, Na и U (1,2), не изменилась концентрация К (1,0).

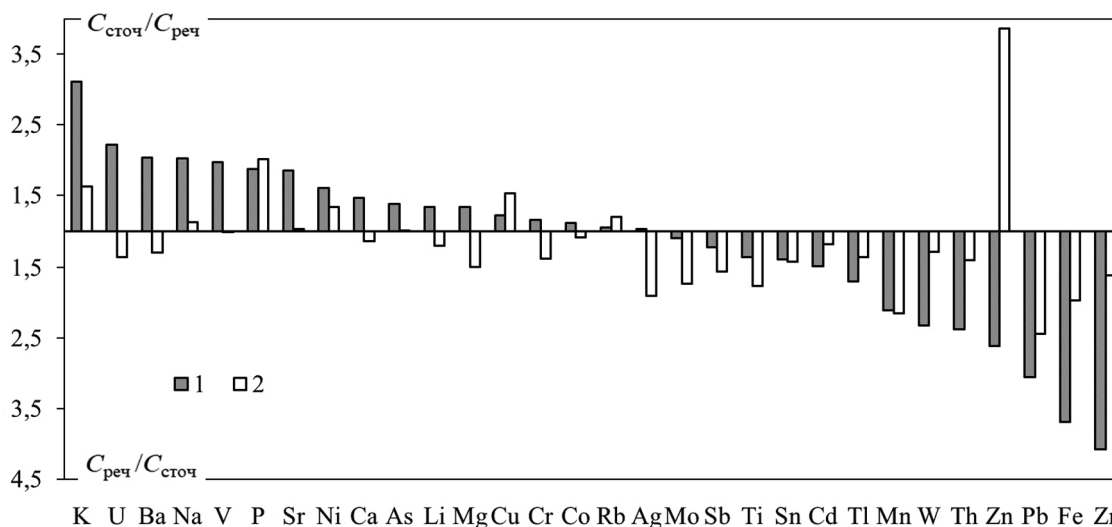


Рис. 2. Соотношение между концентрациями химических элементов в стоках дренажно-ливневой канализации ($C_{\text{сточ}}$ – пробы 35 и 35д в табл. 1) и воде р. Неглинка ($C_{\text{реч}}$ – среднее по участку Н1 в табл. 2): 1 – в сухую погоду; 2 – после дождя; выше линии $C_{\text{сточ}}/C_{\text{реч}} = 1$ – элементы, концентрации которых преобладают в стоках, ниже линии – в речной воде

Fig. 2. The ratio between the concentrations of chemical elements in drains of drainage-storm sewers (C_{drains} – samples 35 and 35д in Table 1) and water of the Neglinka River (C_{river} – average for site H1 in Table 2): 1 – in dry weather; 2 – after rain; above the line $C_{\text{drains}}/C_{\text{river}} = 1$ – elements whose concentrations prevail in the runoff, below – in river water

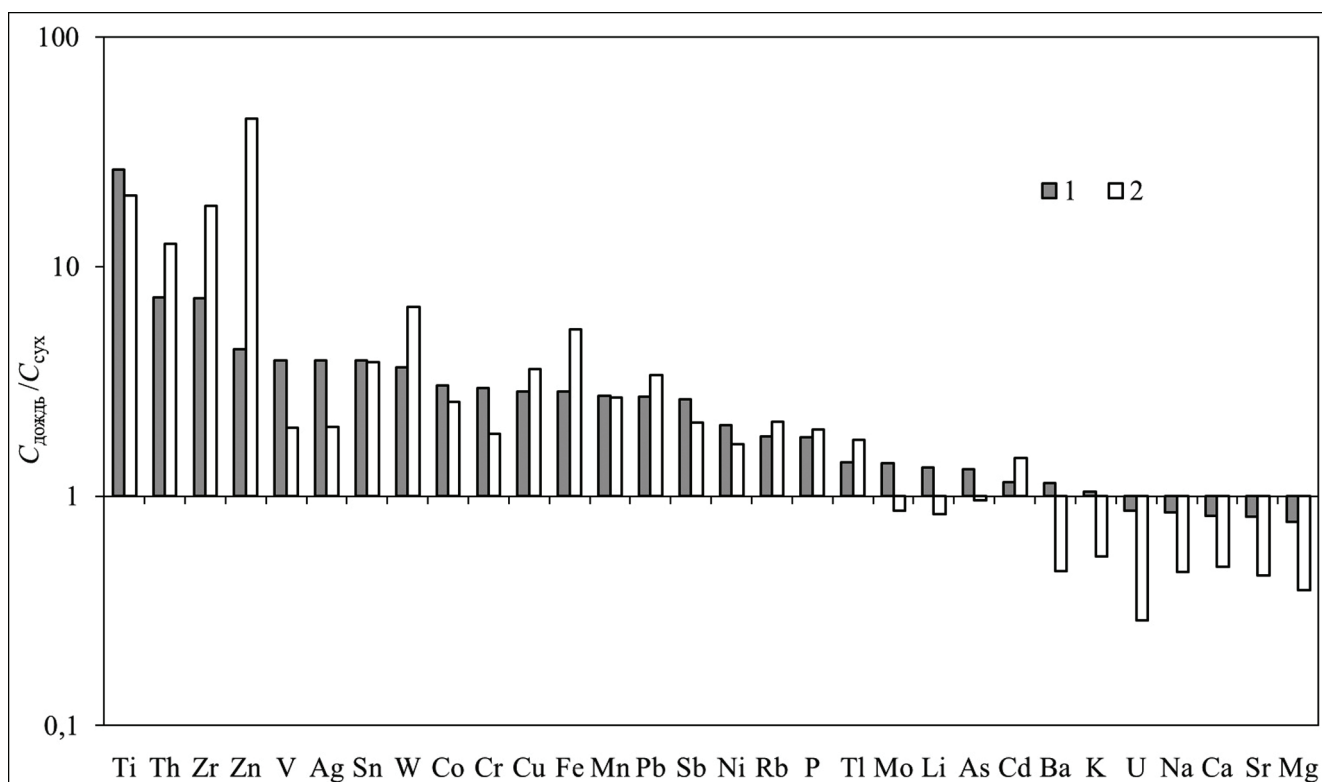


Рис. 3. Изменчивость концентраций химических элементов в речных и сточных водах:
1 – отношение концентраций в воде р. Неглинка (среднее по участку Н1) после дождя ($C_{\text{дождь}}$) и в сухую погоду ($C_{\text{сух}}$);
2 – то же в стоках дренажно-ливневой канализации (пробы 35д и 35 соответственно)

Fig. 3. Variability of concentrations of chemical elements in river and drains:
1 – the ratio of concentrations in the water of the Neglinka river (average for site H1) after rain (C_{rain}) and in dry weather (C_{dry});
2 – the same in drains of drainage-storm sewers (samples 35д and 35 respectively)

Самовосстановление речных вод заняло определенное время: на следующий день после дождя концентрации элементов все еще отличались от выявленных в условиях сухой погоды. Выше среднего значения в воде участка Н2 (см. табл. 2) в точках 42 и 43 (см. рис. 1, пробы 42* и 43* в табл. 1) оказалось среднее содержание ($n = 2$): Ti (в 11,4 раза), Th (2,8), Zr (2,4), Sn (2,3), Mn (2,2), V (2,0), Sb (1,7), Zn, Fe (1,6), Co (1,4), Cu, Ag, Rb (1,3), Ni, As (1,2). Концентрации других элементов, как и на участке Н1 после дождя, были относительно понижены: U (в 1,4 раза), Mg (1,3), Ca (1,2), Sr (1,1). Быстрее всего восстанавливались концентрации Na, K, Ba и Li (1,0).

После дождя дренажно-ливневая вода, по сравнению с изначальной дренажной, содержала больше (см. рис. 3): Zn (в 44 раза), Ti (20,3), Zr (18,4), Th (12,5), W (6,6), Fe (5,3), Sn (3,8), Cu (3,6), Pb (3,4), Mn (2,7), Co (2,6), Rb, Sb (2,1), Ag, V (2,0), P, Cr (1,9), Tl (1,8), Ni (1,7), Cd (1,5) и меньше: U (в 3,5 раза), Mg (2,6), Sr (2,2), Na, Ba (2,1), Ca (2,0), K (1,8) и т. д. Одновременно количество элементов, концентрация которых в сточных водах превышала концентрацию в водах реки, сократилось; при этом отличие составило (см. рис. 2): Zn (3,9 раза), P (2,0), K (1,6), Cu (1,5), Ni (1,3), Rb (1,2).

Из табл. 2 и рис. 3 видно, что за время дождя в речной воде в большей степени, чем в стоках, выросли концентрации V, Ag, Cr, Ti, Sb, Ni, Co, в стоках – Zn, Zr, Fe, W, Th, Cu, Cd, Pb, Tl, Rb, P. Одновременно в сточных водах произошло более сильное, чем в речной воде, снижение концентраций U, Mg, Na, Sr, Ca. И наконец, при росте концентраций Ba, K, Mo, Li, As в речной воде содержание этих же элементов в стоках уменьшилось.

Воды р. Неглинка в г. Петрозаводске сильно загрязняются большим количеством химических элементов как в сухую погоду, так и, в большей степени, в результате выпадения дождевых осадков. Даже в межень, когда питание реки сильно зависит от подземных вод, по всем элементам, кроме Th и Fe, отмечается превышение фоновых концентраций: U (в 20–27 раз), Mg, Na (11–13), Sr, Cu, Mo, Sb (6–7), Ca, Ba, Cd, Cr, K, P, Li (3–6), Mn, Ni, Rb, Co, Pb (2–3). Также превышаются средние уровни для рек мира: Mn (в 10–19 раз), Mg, Na (5–6), W (4–7), Sr, P, Ba, Cr, Ca (2–3), U, Co (до 1,5 раза) и т. д.

После дождя, при небольшом снижении концентраций Mg, Ca, Sr, Na и U, концентрации элементов-загрязнителей на самом нижнем участке реки (150–950 м от устья) возрастают: Ti (в 26,5 раза), Th, Zr

(7,3), Zn (4,4), V, Ag, Sn (3,9), W (3,6), Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Sb (3,0–2,6), Ni (2,0), Rb, P (1,8), Tl, Mo, Li, As, Cd (1,4–1,2). Такое увеличение является особенностью по сравнению, например, с наиболее полными данными по изменчивости элементного состава вод р. Сетуни (г. Москва) в результате экстремальных паводков, которые не приводят к колебаниям в речных водах концентраций растворенных (фильтр < 0,45 мкм) Cu, Zn, Mo, Sn, Pb, Ba, U, а также снижают концентрации Li, Cr, As и др. [Chalov et al., 2023]. Пробы воды р. Неглинка не фильтровались, поэтому на полученные концентрации Co, V, Ni, Pb, Ag, ассоциирующихся в речной воде после дождя с Fe, Ti и Zr (см. ниже), могли оказать влияние попавшие в пробы крупные (>0,45 мкм) коллоидные частицы.

Значительные концентрации U – выше, чем, например, в поверхностных водах района бывшего радиового промысла (максимум $0,37 \pm 0,05$ мг/м³) [Рачкова, Шапошникова, 2019] – связываются с геохимическими особенностями района: содержание U в залегающих под водосбором р. Неглинка калевийских метаморфических образованиях (падосская свита) составляет 5,8 г/т [Томилина и др., 2004], что выше кларка в земной коре в 2,3 раза. Аномальное содержание U обнаружено также в донных осадках и рыхлых отложениях района [Михайлов и др., 2014]. Снижение концентрации U в речных водах и воде дренажно-ливневой канализации при увеличении поверхностного стока в результате выпадения дождевых осадков служит еще одним аргументом в пользу версии о поступлении этого элемента к поверхности из недр.

О влиянии подземного стока на формирование катионного состава вод городской реки можно судить, исходя из табл. 4. В ней подобраны те выходы подземных вод, положение которых совпадает с водосбором реки. Как известно, в Карелии водосборы

поверхностных и подземных вод совпадают, движение подземных вод направлено от водоразделов к ближайшим поверхностным водотокам и водоемам, где происходит их разгрузка [Бородулина, 2022]. В связи с этим можно предполагать, что влияние подземного стока будет отражаться на концентрации элементов в речных водах. Вместе с тем устанавливается неполное соответствие по содержанию основных химических компонентов в подземных и поверхностных водах. Так, воды р. Неглинка в ее нижнем течении близки к изливающимся на поверхность подземным водам по пространственному распределению концентраций Mg, Ca и K, но отличаются неоднозначностью по изменчивости концентраций Na и Fe.

В том числе, если выше исследованных участков (см. рис. 1) концентрация Mg в подземных водах увеличивается с 12–18 мг/л (источники 1 и 2 в табл. 4) до 35–45 мг/л (источник 3), то ниже (между точками 39 и 38) она составляет 4–14 мг/л (источники 4 и 5). При этом концентрация Mg в речной воде вниз по течению снижается в среднем в 1,2 раза, а между крайними точками всего изученного отрезка реки – в 1,4 раза (см. табл. 3). То же самое наблюдается для Ca: увеличение концентрации с 18–28 мг/л (источники 1 и 2) до 43–67 мг/л (источник 3) и снижение до 12–27 мг/л (источники 4 и 5), при уменьшении концентрации в речной воде в среднем в 1,1 раза, между крайними точками – в 1,2 раза. С описанными вариациями хорошо соотносится распределение общей жесткости речной воды [Водные объекты..., 2013]: 3,76 ммоль/л – соответствует более высокому содержанию Mg²⁺ и Ca²⁺ в воде источника 3 (см. табл. 4), 3,00 и 3,15 ммоль/л – сравнительно пониженному содержанию этих катионов в воде источников 4 и 5.

Таблица 4

Состав катионов и минерализация подземных вод [Водные объекты..., 2013]

Местоположение источников	pH	Na ⁺ , мг/л	K ⁺ , мг/л	Ca ²⁺ , мг/л	Mg ²⁺ , мг/л	Fe _{общ} , мг/л	Минерализация, г/л
Р-н Сулажгора, «Сулажгорский»	6,9–7,3	6–7	1–2	18–23	12–17	<0,2	0,19–0,21
Ул. Попова, лесной массив	7,2–7,6	5–7	1–2	24–28	14–18	0,2–0,7	0,23–0,25
Ул. Пионерская, 41	6,6–7,3	31–43	3–4	43–67	35–45	<0,2	0,52–0,61
Река Неглинка, ул. Вольная	6,2–6,7	7–28	2–4	12–26	4–11	<0,2	0,10–0,20
Ул. Дзержинского, гимназия № 17	6,3–6,7	14–22	5–6	19–27	5–14	0,1–0,3	0,15–0,23

Примечание. На рис. 1 расположены источники: 1 – родник, водосбор р. Рыбка (приток р. Неглинка, выше участков Н2 и Н1); 2 – ключ, водосбор р. Неглинка (выше участков Н2 и Н1); 3 – родник, водосбор р. Неглинка (выше участков Н2 и Н1); 4 – родник, участки Н2 и Н1; 5 – разрушенный родник, сток по канаве в реку, участок Н1.

Концентрация K в воде реки вниз по течению немного увеличивается (в 1,1 раза) сообразно ее изменчивости в подземных водах (мг/л): 1–2 (источники 1 и 2), 2–4 (источники 3 и 4), 5–6 (источник 5).

Что касается Fe, то его появление в воде нижнего течения реки, видимо, следует связывать не столько с подземными источниками напрямую, сколько с болотным стоком. Это согласуется с данными 1993–

2002 гг. [Рыжков, Артемьева, 2004], по которым концентрация Fe за городской чертой (заболоченная местность) превышает таковую на приустьевом участке в 1,9 раза (6,4 и 3,4ПДК_{рх} соответственно).

Обычно Fe в водах рек связывают со взвешенными и коллоидными частицами, а также растворенным органическим (гумусовым) веществом [Лозовик и др., 2006; Савичев и др., 2020; Ерина и др., 2023]. Очевидно, что из-за влияния различных факторов в разных пространственно-временных координатах соотношение растворенных и нерастворенных форм химических элементов будет различным.

В целом на основании определения концентраций основных катионов подтверждается предположение, сделанное ранее для р. Неглинка [Andronikov et al., 2019], о влиянии подземного стока на гидрохимический состав речной воды. Вместе с тем для нижнего течения реки характер пространственной изменчивости элементного состава представляется более дробным, чем предложенное авторами деление по гидрохимическим показателям на два различных потока: один представлен верхним участком реки, а другой – нижним. На основе проведенного исследования показано, что в пределах нижнего течения также имеются два участка, различающихся по составу как основных элементов, так и микроэлементов.

Поверхностный сток, образующийся под воздействием дождевых осадков, нивелирует участие подземного стока, что выражается не только в снижении концентраций литофильных элементов, но и привнесении в водный поток элементов, обычно мигрирующих с органическими комплексами наряду с Fe, в том числе значительных количеств Ti и относительно повышенных – Th и Zr.

На диффузный сток Fe и сопутствующих ему Zr, Th и Pb указывает более интенсивное, по сравнению с водами реки, увеличение концентраций этих элементов в дренажно-ливневых стоках. Очевидно, что к этой же ассоциации следует отнести и Ti.

Концентрация антропогенного TiO₂ в речных водах растет с увеличением городского стока, что может представлять повышенный риск для водных организмов [Nabi et al., 2023]. В связи с получением данных по р. Неглинке целесообразно проведение более детальных исследований миграции в поверхностных водах и смежных средах Ti и коррелирующих с ним элементов.

Значительное увеличение концентрации Zn в дренажно-ливневых стоках может объясняться локальными особенностями загрязнения. Вместе с тем миграция Zn может носить и более сложный

характер, а загрязнение в целом может быть связано с высоким (200–300 мг/кг) и очень высоким (>300 мг/кг) содержанием Zn в городских почвах [Климатические..., 2013] или с еще более впечатляющим его присутствием в асфальте дорожного покрытия (0,57 масс. % по фракции <1 мм) [Рыбаков, 2017].

Определение специфики загрязнения городских водных объектов является трудной задачей, поскольку повышение концентрации конкретного элемента может носить как природный, так и антропогенный характер. Например, содержание в почвах As, поступающего в речные воды как с дренажным, так и поверхностным стоком, достаточно велико не только на части территории Петрозаводска, но и на его окраинах, в относительно слабо нарушенных ландшафтах. В том числе в пределах водосбора реки оно очень часто достигает величин от 3 до 6 мг/кг и более [Климатические..., 2013].

ВЫВОДЫ

Элементный состав вод нижнего течения р. Неглинка в Петрозаводске в летний период нестабилен и обладает рядом особенностей, а именно:

1. Усредненные концентрации ПТЭ в межень превышают региональный фон: U (в 20,4–27,5 раза), Cu (6,4–6,5), Mo (6,0–6,6), Sb (5,8–6,5 и до 7,3), Ba (5,0–5,2 и до 7,4), Cd (4,0–5,8), Cr (3,9–5,1), P (3,6–5,1), Li (3,2–4,0), Ni (3,1–3,2), Co (2,2–2,6), Mn (1,9–3,2) и т. д.

2. Распределение Mg, Ca и K в водах реки соответствует опубликованным данным по катионному составу изливающихся на поверхность подземных вод. Зависимость распределения Fe и Na от гидрохимического состава подземных вод требует дополнительного анализа.

3. Концентрации ПТЭ значительно возрастают вследствие дождя: Ti (в 26,5 раза), Th, Zr (7,3), Zn (4,4), V, Ag, Sn (3,9), W (3,6), Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Sb (3,0–2,6), Ni (2,0) и т. д. Напротив, концентрации Mg, Ca, Na, Sr, U снижаются (в 1,3–1,1 раза).

4. Со стоками дренажно-ливневой канализации в реку в ее нижнем течении в сухую погоду поступает больше, чем присутствует в речных водах: K (в 3,1 раза), U, Ba, Na, V (2,2–2,0), P, Sr, Ni, Ca (1,9–1,5), после дождя – Zn (в 3,9 раза), P (2,0), K (1,6), Cu (1,5), а с общим речным потоком привносится больше, чем содержится в стоках: Pb, Mn, Fe (в 2,4–2,0 раза), Ag, Ti, Mo, Zr, Sb, Mg (1,9–1,5).

5. Сток в реку Zn во время дождя может происходить за счет как вымывания из городских почв, так и, возможно, выщелачивания из искусственных покрытий.

Благодарности. Финансовое обеспечение исследований осуществлялось из средств федерального бюджета на выполнение государственного задания КарНЦ РАН (Институт геологии КарНЦ РАН).

Исследования выполнены на научном оборудовании Центра коллективного пользования Федерального исследовательского центра «Карельский научный центр Российской академии наук».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Большев Л.Н., Смирнов Н.В. Таблицы математической статистики. М.: Наука, 1983. 416 с.
- Бородулина Г.С. Родники Карелии – природные объекты научного и социального значения // Российский журнал прикладной экологии. 2022. № 4(32). С. 53–65. DOI: 10.24852/2411-7374.2022.4.53.65.
- Водные объекты города Петрозаводска / под ред. А.В. Литвиненко, Т.И. Регеранд. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2013. 109 с.
- Гордеев В.В. Речной сток в океан и черты его геохимии. М.: Наука, 1983. 160 с.
- Давыдова О.А., Климов Е.С., Ваганова Е.С. и др. Влияние физико-химических факторов на содержание тяжелых металлов в водных экосистемах / под ред. Е.С. Климова. Ульяновск: УлГТУ, 2014. 167 с.
- Добровольский В.В. Геохимическое землеведение. М.: ВЛАДОС, 2008. 208 с.
- Ерина О.Н., Терешина М.А., Борисычева М.С. и др. Анализ форм миграции потенциально токсичных элементов в р. Сетунь по результатам исследований 2019–2021 гг. / Международный симпозиум «Инженерная экология – 2023»: материалы (Москва, 5–7 дек. 2023 г.). Выпуск XII. Сер. Научные Международные симпозиумы. М., 2023. С. 203–206.
- Климатические и геохимические аспекты формирования экологических рисков в Республике Карелия / отв. ред. А.В. Яблоков. СПб.: ЭлекСис, 2013. 130 с.
- Лозовик П.А., Шкиперова О.Ф., Зобков М.Б. и др. Геохимические особенности поверхностных вод Карелии и их классификация по химическим показателям // Труды КарНЦ РАН. 2006. № 9. С. 130–143.
- Михайлов В.А., Лодыгин А.Н., Кушнеренко В.К. Особенности геологического строения и металлоносность Шуйско-Петрозаводской площади (Республика Карелия) // Региональная геология и металлогения. 2014. № 59. С. 61–69.
- Плохинский Н.А. Биометрия. М.: Изд-во МГУ, 1970. 364 с.
- Попов Ю.П., Конюшева Л.В. Олово в окружающей среде // Гигиена и санитария. 1983. № 9. С. 55–57.
- Рачкова Н.Г., Шапошникова Л.М. Формы нахождения урана в почве, поверхностных водах и донных отложениях района бывшего радиового промысла // Успехи современного естествознания. 2019. № 10. С. 107–112. DOI: 10.17513/use.37222.
- Ресурсы поверхностных вод СССР. Гидрологическая изученность. Т. 2. Карелия и Северо-Запад. Ч. 2. Л.: Гидрометеоздат, 1972. 278 с.
- Рыбаков Д.С. Геоэкология Карелии: геохимический подход к проблемам оценки риска. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2017. 313 с.
- Рыбаков Д.С., Крутских Н.В. Геоэкологические закономерности распределения молибдена и вольфрама при антропогенной трансформации геосистем Прионежья // Географический вестник. 2021. № 1(56). С. 81–95. DOI: 10.17072/2079-7877-2021-1-81-95.
- Рыжков Л.П., Артемьева Н.В. Изменение биологического качества воды реки Неглинка – притока Онежского озера под влиянием антропогенной нагрузки // Эко-системы малых рек: биоразнообразие, биология, охрана: тезисы докладов Всероссийской конференции (16–19 ноября 2004, г. Борок). Борок, 2004. С. 75.
- Рыжков Л.П., Горохов А.В., Марченко Л.П. Трансформация химического состава вод реки Лососинки под воздействием природных и антропогенных факторов // Ученые записки ПетрГУ. Сер. Естественные и технические науки. 2012. Т. 1. № 8. С. 20–24.
- Савичев О.Г., Домаренко В.А., Лепокурова О.Е. Пространственно-временные изменения вещественного состава донных отложений и речных вод Туганского россыпного узла (Томская область) // Известия РАН. Сер. Геогр. 2020. Т. 84. № 5. С. 715–727. DOI: 10.31857/S2587556620050143.
- Теканова Е.В., Макарова Е.М., Калинин Н.М. Экологическая оценка качества воды урбанизированного притока Онежского озера по химическим показателям // Вода и экология: проблемы и решения. 2021. № 3(87). С. 75–84. DOI: 10.23968/2305-3488.2021.26.3.75-84.
- Томилина О.В., Паламарчук С.Ф., Яхнин Э.Я. и др. Геохимическое картирование севера европейской территории России в рамках международной программы «Экогеохимия Баренцева региона» и проведение опережающего этапа составления геохимических основ Госгеолкарты-1000 третьего поколения на листы Р-35, 36. Т. 2: Отчет о НИР / отв. исп. В.А. Чекушин. СПб., 2004. 146 с.
- Янин Е.П., Кузьмич В.Н., Иваницкий О.М. Региональная природная неоднородность химического состава поверхностных вод суши и необходимость ее учета при оценках их экологического состояния и интенсивности техногенного загрязнения // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов. 2016. № 6. С. 3–72.
- Andronikov A.V., Novak M., Borodulina G.S. et al. One river, two streams: chemical and chromium isotopic features of the Neglinka River (Karelia, northwest Russia), *Hydrol. Sci. J.*, 2019, vol. 64, iss. 8, p. 974–982, DOI: 10.1080/02626667.2019.1617418.
- Chalov S., Platonov V., Erina O. et al. Rainstorms impacts on water, sediment, and trace elements loads in an urbanized catchment within Moscow city: case study of summer 2020 and 2021, *Theor. Appl. Climatol.*, 2023, vol. 151, iss. 1, p. 871–889, DOI: 10.1007/s00704-022-04298-9.
- Grubbs F.E. Procedures for Detecting Outlying Observations in Samples, *Technometrics*, 1969, vol. 11, no. 1, p. 1–21, DOI: 10.1080/00401706.1969.10490657.
- Khatiri N., Tyagi S. Influences of natural and anthropogenic factors on surface and groundwater quality in rural and urban areas, *Front. Life Sci.*, 2015, vol. 8, no. 1, p. 23–39, DOI: 10.1080/21553769.2014.933716.

Nabi M.M., Wang J., Baalousha M. Episodic surges in titanium dioxide engineered particle concentrations in surface waters following rainfall events, *Chemosphere*, 2021, 263:128261, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.128261.

Электронные ресурсы

Двинских С.А. Факторы формирования и элементы химического состава поверхностных вод: учеб.-метод. пособие / ПГНИУ. Пермь, 2020. 77 с. URL: <http://www.psu.ru/files/docs/science/books/uchebnie-posobiya/dvinskix-factory-formirovaniya-i-elementy-xim-sostava-poverxnostnyx-vod.pdf> (дата обращения 15.09.2023).

Рекомендации Р 52.24.353–2012. Отбор проб поверхностных вод суши и очищенных сточных вод. Ростов н/Д, 2012. 36 с. URL: <https://ohranatruda.ru/upload/iblock/692/4293792809.pdf> (дата обращения: 28.02.2024).

Терешина М.А., Ерина О.Н., Соколов Д.И. и др. Продольная трансформация загрязненности воды р. Сетуни / Современные проблемы водохранилищ и их водосборов (Пермь, 27–30 мая 2012 г.): труды VIII Всерос. научно-практ. конференции с международным участием. Пермь, 2021. С. 369–373. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=45960774> (дата обращения 02.04.2024).

Поступила в редакцию 20.10.2023

После доработки 16.08.2024

Принята к публикации 26.11.2024

VARIABILITY OF TOXIC POLLUTION OF THE NEGLINKA RIVER IN PETROZAVODSK IN SUMMER

D.S. Rybakov

Karelian Research Center of the Russian Academy of Sciences, Institute of Geology, Laboratory of Geochemistry, Quaternary Geology and Geoecology, Senior Scientific Researcher, Ph.D. in Geology and Mineralogy; e-mail: rybakovd@krc.karelia.ru

The article discusses an actual problem of surface water pollution. The aim of the work is to assess the influence of a variable urban environment on the elemental composition of river water. To achieve this goal, river water samples were taken in the lower reaches of the small Neglinka River, which flows through the territory of the town of Petrozavodsk and runs into the Onega Lake. Samples were taken on the same day (06.19.2023) before and after a short-term rainfall. Thereupon concentrations of 30 elements determined by the ICP-MS method were studied. These elements are most typical of an urbanized area and are important for its environmental assessment. The concentrations of 26 elements were compared with the regional background. The results indicate the pollution of river waters in urban conditions. The average concentrations of elements in dry weather exceeded the regional background: U (20.4–27.5 times), Mg (10.9–13.5), Na (11.4–11.7), Sr (6.7–6.9), Cu (6.4–6.5), Mo (6.0–6.6), Sb (5.8–6.5 and up to 7.3), Ba (5.0–5.2 and up to 7.4), Ca (4.8–5.3), K (4.4–4.9), Cd (4.0–5.8), Cr (3.9–5.1), P (3.6–5.1), Li (3.2–4.0), Ni (3.1–3.2), Co (2.2–2.6), Mn (1.9–3.2), etc. Background concentrations were not exceeded for Th and Fe. Different distribution of concentrations in river water at different sites was noted for a number of elements. The highest ratio of the maximum concentration to the minimum one was recorded for W ($C_{\max}/C_{\min}=7.5$). A sharp increase in concentrations of Ti, Th, Zn, V, Ag, Sn, W, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Sb, Ni, etc. was found after rainfall, as well as a decrease in Mg, Ca, Na, Sr and U. The results obtained are important for understanding the ecological and geochemical relationships within a natural-anthropogenic geosystem, as well as for environmental decisions-making.

Keywords: pollution of natural waters, urban river, rainfall, surface runoff, potentially toxic elements (PTE)

Acknowledgements. The research was financed from the federal funds allocated for the state assignment of the KarRC RAS (Institute of Geology of the KarRC RAS).

The studies were carried out on the scientific equipment of the Center for Collective Use of the Federal Research Center “Karelian Research Center of the Russian Academy of Sciences”.

REFERENCES

- Andronikov A.V., Novak M., Borodulina G.S. et al. One river, two streams: chemical and chromium isotopic features of the Neglinka River (Karelia, northwest Russia), *Hydrol. Sci. J.*, 2019, vol. 64, iss. 8, p. 974–982, DOI: 10.1080/02626667.2019.1617418.
- Bol'shev L.N., Smirnov N.V. *Tablitsy matematicheskoi statistiki* [Tables of mathematical statistics], Moscow, Nauka Publ., 1983, 416 p. (In Russian)
- Borodulina G.S. Rodniki Karelii – prirodnye ob'ekty nauchnogo i sotsial'nogo znacheniya [Springs of Karelia – natural objects of scientific and social significance], *Rossiiskii zhurnal prikladnoi ekologii*, 2022, no. 4(32), p. 53–65, DOI: 10.24852/2411-7374.2022.4.53.65. (In Russian)
- Chalov S., Platonov V., Erina O. et al. Rainstorms impacts on water, sediment, and trace elements loads in an urbanized catchment within Moscow city: case study of summer

- 2020 and 2021, *Theor. Appl. Climatol.*, 2023, vol. 151, iss. 1, p. 871–889, DOI: 10.1007/s00704-022-04298-9.
- Davydova O.A., Klimov E.S., Vaganova E.S., Vaganov A.S. *Vliyanie fiziko-khimicheskikh faktorov na sodержanie tyazhelykh metallov v vodnykh ekosistemakh* [Influence of Physical-Chemical Factors on the Content of Heavy Metals in Aquatic Ecosystems], E.S. Klimov (ed.), Ulyanovsk, UISTU Publ., 2014, 167 p. (In Russian)
- Dobrovolskii V.V. *Geokhimicheskoe zemlevedenie* [Geochemical Earth Science], Moscow, VLADOS Publ., 2008, 208 p. (In Russian)
- Erina O.N., Tereshina M.A., Borisychева M.S. et al. [Migration of potentially toxic elements in the Setun river in 2019–2021], *Materialy mezhdunar. simpoz. "Inzhener-naya ekologiya – 2023"* [Mat. Int. Symp. "Environmental engineering – 2023"], Moscow, 5–7 Dec. 2023, Moscow, 2023, p. 203–206. (In Russian)
- Gordeev V.V. *Rechnoi stok v okean i cherty ego geokhimii* [River runoff into the ocean and features of its geochemistry], Moscow, Nauka Publ., 1983, 160 p. (In Russian)
- Grubbs F.E. Procedures for Detecting Outlying Observations in Samples, *Technometrics*, 1969, vol. 11, no. 1, p. 1–21, DOI: 10.1080/00401706.1969.10490657.
- Khatrri N., Tyagi S. Influences of natural and anthropogenic factors on surface and groundwater quality in rural and urban areas, *Front. Life Sci.*, 2015, vol. 8, no. 1, p. 23–39, DOI: 10.1080/21553769.2014.933716.
- Klimaticheskie i geokhimicheskie aspekty formirovaniya ekologicheskikh riskov v Respublike Kareliya [Climatic and geochemical aspects of environmental risks formation in the Republic of Karelia], D.S. Rybakov i dr. (auth.), A.V. Yablokov (ed.), St Petersburg, ElekSis Publ., 2013, 130 p. (In Russian)
- Lozovik P.A., Shkiperova O.F., Zobkov M.B., Platonov A.V. Geokhimicheskie osobennosti poverkhnostnykh vod Karelii i ikh klassifikatsiya po khimicheskim pokazatelyam [Geochemical properties of Karelian surface water and their classification by chemical parameters], *Trudy Kar-RC of RAS*, 2006, no. 9, p. 130–143. (In Russian)
- Mikhailov V.A., Lodygin A.N., Kushnerenko V.K. Osobennosti geologicheskogo stroeniya i metallonost' Shuiskio-Petrozavodskoi ploschadi (Respublika Kareliya) [Geological structural features and metal content of the Shuya-Petrozavodsk area (Republic of Karelia)], *Regional'naya geologiya i metallogeniya*, 2014, no. 59, p. 61–69. (In Russian)
- Nabi M.M., Wang J., Baalousha M. Episodic surges in titanium dioxide engineered particle concentrations in surface waters following rainfall events, *Chemosphere*, 2021, 263:128261, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.128261.
- Plokhinskii N.A. *Biometriya* [Biometrics], Moscow, MGU Publ., 1970, 364 p. (In Russian)
- Popov Yu.P., Konyusheva L.V. Olovo v okruzhayushchei srede [Tin in the environment], *Gigiena i sanitariya*, 1983, no. 9, p. 55–57. (In Russian)
- Rachkova N.G., Shaposhnikova L.M. Formy nakhozheniya urana v pochve, poverkhnostnykh vodakh i donnykh otlozheniyakh raiona byvshego radiyevogo promysla [Uranium speciation in soils, surface waters and bottoms from former radium plant area], *Uspekhi sovremennogo estestvoznaniya*, 2019, no. 10, p. 107–112, DOI:10.17513/use.37222. (In Russian)
- Resursy poverkhnostnykh vod SSSR. *Gidrologicheskaya izuchennost'* [Surface water resources of the USSR: Hydrological studies], t. 2, Kareliya i Severo-Zapad, ch. 2, Lenin-grad, Gidrometeoizdat Publ., 1972, 278 p. (In Russian)
- Rybakov D.S. *Geokologiya Karelii: geokhimicheskii podkhod k problemam otsenki riska* [Geocology of Karelia: a geochemical approach to the problems of risk assessment], Petrozavodsk, KarRC of RAS Publ., 2017, 313 p. (In Russian)
- Rybakov D.S., Krutskikh N.V. Geoekologicheskie zakonomernosti raspredeleniya molibdena i vol'frama pri antropogennoi transformatsii geosistem Prionezh'ya [Geoecological regularities of the molybdenum and tungsten distribution during anthropogenic transformation of the geosystems of Prionezhye], *Geograficheskii vestnik*, 2021, no. 1(56), p. 81–95, DOI: 10.17072/2079-7877-2021-1-81-95. (In Russian)
- Ryzhkov L.P., Artem'eva N.V. [Changes in biological quality of the Neglinka River (tributary of Lake Onego) waters under anthropogenic load], tez. dokl. Vseros. konf. "Ekosistemy mal'kh rek: bioraznoobrazie, biologiya, okhrana" [Abstracts of the All-Russian Conf. "Ecosystems of small rivers: biodiversity, biology, conservation"], Borok Publ., 2004, p. 75. (In Russian)
- Ryzhkov L.P., Gorokhov A.V., Marchenko L.P. Transformatsiya khimicheskogo sostava vod reki Lososinki pod vozdeystviem prirodn'kh i antropogennykh faktorov [Transformation of Chemical Composition of the Waters of the Lososinka River Under the Effect of Natural and Anthropogenic Factors], *Uchenye zapiski PetrGU, Ser. Estestvennye i tekhnicheskie nauki*, 2012, vol. 1, no. 8, p. 20–24. (In Russian)
- Savichev O.G., Domarenko V.A., Lepokurova O.E. Prostranstvenno-vremennye izmeneniya veshchestvennogo sostava donnykh otlozhenii i rechnykh vod Tuganskogo rossypnogo uzla (Tomskaya oblast') [Spatiotemporal Changes in River Waters and Bottom Sediments Composition Within the Tugan Placer Deposit (Tomsk Oblast)], *Izvestiya RAN, Ser. Geogr.*, 2020, vol. 84, no. 5, p. 715–727, DOI: 10.31857/S2587556620050143. (In Russian)
- Tekanova E.V., Makarova E.M., Kalinkina N.M. Ekologicheskaya otsenka kachestva vody urbanizirovannogo pritoka Onezhskogo ozera po khimicheskim pokazatelyam [Ecological assessment of water quality in the Onego Lake's urban tributary by chemical indicators], *Voda i ekologiya: problemy i resheniya*, 2021, no. 3(87), p. 75–84, DOI: 10.23968/2305-3488.2021.26.3.75-84. (In Russian)
- Tomilina O.V., Palamarchuk S.F., Yakhnin E.Ya., Egorov A.I. *Geokhimicheskoe kartirovanie severa evropeiskoi territorii Rossii v ramkakh mezhdunarodnoi programmy "Ekogeokhimiya Barentseva regiona" i provedenie operetzhayushchego etapa sostavleniya geokhimicheskikh osnov Gosgeol'karty-1000 tret'ego pokoleniya na listy R-35, 36* [Geochemical mapping of the European north of Russia within the framework of the international program "Ecogeochemistry of the Barents Region" and the advanced stage of compiling geochemical foundations of the third generation of State Geological Map-1000, sheets R-35, 36], vol. 2, Sci. Report, V.A. Cherkushin (resp. exec.), St Petersburg, 2004, 146 p. (In Russian)
- Vodnye ob'ekty goroda Petrozavodsk* [Water bodies of Petrozavodsk city], A.V. Litvinenko & T.I. Reherand (eds.), Petrozavodsk, KarRC of RAS Publ., 2013, 109 p. (In Russian)
- Yanin E.P., Kuz'mich V.N., Ivanitskii O.M. Regional'naya prirodnyaya neodnorodnost' khimicheskogo sostava pov-

erkhnostnykh vod sushi i neobkhodimost' ee ucheta pri otsenkakh ikh ekologicheskogo sostoyaniya i intensivnosti tekhnogennogo zagryazneniya [Regional natural heterogeneity of the chemical composition of surface waters and the need to take it into account when assessing their ecological state and the intensity of technogenic pollution], *Problemy okruzhayushchei sredy i prirodnikh resursov*, 2016, no. 6, p. 3–72. (In Russian)

Web sources

Dvinskikh S.A. *Faktory formirovaniya i elementy khimicheskogo sostava poverkhnostnykh vod: ucheb.-metod. posob.* [Factors of formation and elements of the chemical composition of surface waters], Perm, PGNIU Publ., 2020, 77 p., URL: [http://www.psu.ru/files/docs/science/books/uchebnie-posobiya/dvinskix-factory-formirovani-](http://www.psu.ru/files/docs/science/books/uchebnie-posobiya/dvinskix-factory-formirovaniya-i-elementy-xim-sostava-poverkhnostnyx-vod.pdf)

[ya-i-elementy-xim-sostava-poverkhnostnyx-vod.pdf](http://www.psu.ru/files/docs/science/books/uchebnie-posobiya/dvinskix-factory-formirovaniya-i-elementy-xim-sostava-poverkhnostnyx-vod.pdf) (access date 15.09.2023). (In Russian)

Rekomendatsii R 52.24.353–2012. Otbor prob poverkhnostnykh vod sushi i ochishchennykh stochnykh vod [Sampling of land surface water and treated wastewater], Rostov-na-Donu: Rosgidromet, FGBU “GKhI”, 2012, 36 p., URL: <https://ohranatruda.ru/upload/iblock/692/4293792809.pdf> (access date 28.02.2024). (In Russian)

Tereshina M.A., Erina O.N., Sokolov D.I. et al. [Longitudinal patterns of different pollutant concentrations in the Setun River], *Sovremennye problemy vodokhranilishch i ikh vodosborov* [Modern problems of reservoirs and their catchments] (Perm, 27–30 May 2012), Perm, PGNIU Publ., 2021, p. 369–373, URL: <http://www.psu.ru/files/docs/science/books/sborniki/modern-problems-of-reservoirs-and-their-catchments.pdf> (access date 02.04.2024) (In Russian)

Received 20.10.2023

Revised 16.08.2024

Accepted 26.11.2024