

Сезонная динамика химического состава поверхностной воды р. Оби

© 2022. А. Н. Эйрих, к. т. н., н. с., Т. Г. Серых, вед. инженер,
Е. А. Овчаренко, вед. инженер, Д. П. Подчуфарова, вед. инженер,
А. В. Котовщиков, к. б. н., с. н. с.,
Институт водных и экологических проблем
Сибирского отделения Российской академии наук,
656038, Россия, г. Барнаул, ул. Молодёжная, д. 1,
e-mail: alnik@iwep.ru

Представлены результаты исследования химического состава (главные ионы: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , SO_4^{2-} , Cl^- , F^- ; биогенные элементы: N, P, Si; микроэлементы: Li, Be, B, Al, Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Sr, Mo, Cd, Ba, Pb, Fe, Mn) поверхностной воды реки Оби в районе г. Барнаула в различные гидрологические периоды 2018 г. С помощью факторного анализа выделены три основные группы элементов, отличающиеся по содержанию и распределению их в воде р. Оби. Установлено, что динамика химического состава поверхностной воды р. Оби в период с марта по сентябрь связана с изменением водного режима реки. В зимний период с уменьшением водного стока происходит увеличение содержания ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , SO_4^{2-} , Cl^- , биогенных элементов (NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-}), химического потребления кислорода (ХПК) и содержания элементов первой группы (Li, B, Ti, Mn, Cu, Rb, Sr, Ba). В период весеннего половодья с максимальным увеличением водного стока повышается концентрация элементов второй группы (Be, Al, V, Pb, Fe). Оценка уровня загрязнения воды р. Оби относительно предельно допустимых концентраций для вод рыбохозяйственного назначения показала, что превышение содержания органического вещества (по ХПК) составляло до 3,0 раз, для Al – до 6,8 раза, для Ti – до 2,7 раза, для Mn – до 4,6 раза, для Fe – до 2,4 раза в зимнюю межень и весеннее половодье, а для Cu – до 3,7 раз во все гидрологические периоды.

Ключевые слова: река Обь, поверхностная вода, гидрохимические характеристики, биогенные элементы, микроэлементы.

Chemical composition of the surface water in the Ob River

© 2022. A. N. Eirikh ORCID: 0000-0003-3033-2172, T. G. Serykh ORCID: 0000-0003-3392-9126,
E. A. Ovcharenko ORCID: 0000-0003-0865-1089, D. P. Podchufarova ORCID: 0000-0003-3275-1477,
A. V. Kotovschikov ORCID: 0000-0001-8427-3329
Institute for Water and Environmental Problems, Siberian Branch
of the Russian Academy of Sciences,
1, Molodezhnaya St., Barnaul, Russia, 656038,
e-mail: alnik@iwep.ru

The Ob River is a multifunctional water body used for fishery purposes, shipping, irrigation, recreation and drinking water supply. The research on the river water quality related to the assessment of ecological state and studying the regularities of chemical composition dynamics is topical nowadays. The paper presents the results of investigation of the hydrochemical composition (major ions: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , SO_4^{2-} , Cl^- , F^- , nutrients: N, P, Si and trace elements: Li, Be, B, Al, Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Sr, Mo, Cd, Ba, Pb, Fe, Mn) of the Ob River water near the city of Barnaul. The study was performed by Chemical-Analytical Center, Institute for Water and Environmental Problems of Siberian Branch RAS. The content of ions PO_4^{3-} , Si, and COD (chemical oxygen consumption) was determined using a DR-2800 Hach Lange spectrophotometer, while the mineral composition, NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- ions – with a Dionex ICS-3000 ion chromatograph. The concentration of trace elements was measured by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP MS) on an ICAP-Qc spectrometer. The dynamics of elements content in the Ob water was determined in different hydrological seasons of 2018. The river water is enriched by major ions and nutrients due to increased runoff of more mineralized groundwater in winter. Based on the factor analysis, we revealed three main groups of components, which differ in content and spatial distribution within the Ob surface water. In addition, we made the assessment of water pollution and revealed the excess of MAC for fishing waters in organic matter content (COD), Al, Ti, Cu, Fe and Mn.

Keywords: the Ob River, surface water, hydrochemical characteristics, biogenic elements, trace elements.

Мониторинг качества речных вод в пределах особо охраняемых природных территорий (ООПТ) и в районах крупных промышленных центров представляет собой важную и актуальную задачу, связанную как с оценкой экологического состояния водных объектов, так и с изучением природных закономерностей динамики химического состава поверхностных вод. На формирование химического состава речных вод существенное влияние оказывают поверхностные, почвенные и подземные воды, поступающие с водосборной площади. В результате происходят изменения минерального состава, содержания органических веществ и биогенных элементов [1–3]. Промышленные предприятия, коммунальные хозяйства городов и других населённых пунктов используют речные воды не только для водопотребления, но и для водоотведения [4]. Поэтому экологические изменения водных объектов, связанные с разнообразием природных условий водосборного бассейна в сочетании с техногенным воздействием, определяют уровни содержания и пространственные различия распределения загрязняющих веществ (ЗВ) в речных водах [4–7].

Наиболее опасными среди потока ЗВ, поступающих в природные воды, являются микроэлементы (В, Al, Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Sr, Mo, Cd, Pb, Fe, Mn). Они относятся к стойким ЗВ, не разлагаются в природных водах, а лишь меняют формы своего сосуществования и способны мигрировать на значительные расстояния [8]. Являясь непременными компонентами поверхностных вод суши, микроэлементы значительным образом влияют на качество водной среды и функционирование водных экосистем [9, 10].

В то же время многие из них играют важную роль в метаболических процессах живых организмов. Например, такие металлы, как Mn, Cu, Co, Ni, V, Fe, Zn, Mo входят в состав ферментов, некоторых белков, витаминов, гормонов. Эти металлы принимают участие в биологических функциях организмов таких как транспорт кислорода, связывание свободных радикалов; тем самым обеспечивая их нормальную жизнедеятельность. Однако поступление из внешней среды избыточных количеств этих элементов приводит к различным токсическим эффектам. Высокотоксичными являются ксенобиотики, т. е. элементы, не входящие в состав биомолекул (например, Cd и Pb) [11–13].

Целью нашего исследования являлось изучение закономерностей сезонной дина-

мики концентраций элементов (главные ионы, биогенные элементы, микроэлементы) в поверхностной воде Верхней Оби для оценки природных и антропогенных факторов, влияющих на её химический состав.

Материалы и методы исследования

Река Обь по площади водосбора занимает первое место среди рек России, образуется при слиянии рек Бии и Катунь, бассейны которых расположены в пределах Горного Алтая, и впадает в Обскую губу Карского моря [12]. Длина участка р. Оби в районе Барнаула – более 60 км. На левом берегу реки находится городская территория, на правом – природная зона. Река Обь и её притоки являются водными объектами рыбохозяйственного назначения. Одновременно водные ресурсы р. Оби используют для судоходства, ирригации, рекреации и хозяйственно-питьевого водоснабжения.

Водный режим р. Оби формируется за счёт ледникового и снегового питания, грунтовых вод и осадков. Преобладание тех или иных составляющих обуславливает водность реки в течение года. Скоростной режим реки очень разнообразен и подвержен изменениям в зависимости от сезона, водности и конкретного створа [14].

Для получения достоверной и надёжной информации о содержании ЗВ в изучаемом природном объекте пробоотбор должен осуществляться так, чтобы анализируемые образцы были «репрезентативными» (представительными). Поэтому для изучения сезонного изменения химического состава (главные ионы, биогенные элементы, микроэлементы) поверхностной воды в створе такой крупной реки, как Обь в районе г. Барнаула проводили отбор проб в трёх пунктах (у берегов и в центре русла) из поверхностного слоя воды (60 см от поверхности). Пробы воды отбирали стеклянным батометром в пластиковые бутылки, затем отобранные пробы фильтровали через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм для определения растворённых форм элементов в соответствии с ГОСТ Р 51592-2000. Отбор проб воды осуществляли в период с марта по сентябрь 2018 г. с периодичностью два раза в месяц. Карта-схема расположения пунктов отбора проб воды представлена на рисунке.

Аналитические работы по определению гидрохимических показателей минерального состава (общая жёсткость, ионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , SO_4^{2-} , Cl^-), биогенных элементов (N, P, Si) и микроэлементов (Li, Be, B, Al,

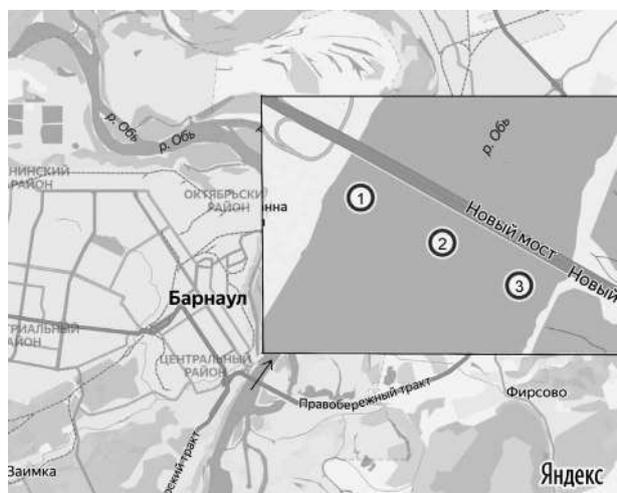


Рис. Карта-схема расположения пунктов отбора проб поверхностной воды на р. Оби в районе г. Барнаула, 2018 г.: 1 – левый берег, 2 – середина, 3 – правый берег

Fig. A schematic map of points for surface water sampling from the Ob river near the city of Barnaul in 2018: 1 – left bank, 2 – middle, 3 – right bank

Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Sr, Mo, Cd, Ba, Pb, Fe, Mn) в пробах воды р. Оби выполняли в химико-аналитическом центре ИВЭП СО РАН по методикам, допущенным для целей государственного экологического контроля (РД 52.24.403-2018; М 002-2016; ПНД Ф 14.1:2:4.132-98; ПНД Ф 14.1:2:4.248-07; ГОСТ

Р 56219-2014). Содержание PO_4^{3-} , Si и химическое потребление кислорода (ХПК) определяли с помощью спектрофотометра DR-2800 Nach Lange, минеральный состав и ионы NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- – на ионном хроматографе Dionex ICS-3000. Содержание микроэлементов определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP MS) на приборе ICAP-Qc. Статистическую обработку результатов проводили с использованием Microsoft Excel 2010. Погрешности определения соответствуют значениям, указанным в нормативных документах.

Результаты и обсуждение

По классификации О.А. Алекина вода р. Оби относится к гидрокарбонатному классу группы кальция. Общая минерализация воды изменяется от 92 в половодье до 261 мг/дм³ в зимнюю межень [15].

Проведённый химический анализ состава поверхностной воды р. Оби в районе г. Барнаула показал, что концентрация элементов варьирует в широких пределах. В таблице 1 представлены средние, минимальные и максимальные значения концентраций гидрохимических показателей в воде р. Оби и средние концентрации, рассчитанные для незагрязнённых рек мира [16]. В таблице 2 приведены

Таблица 1 / Table 1

Средние, минимальные и максимальные значения гидрохимических показателей в воде р. Оби в районе г. Барнаула в 2018 г. / Average, minimum and maximum values of hydrochemical characteristics in the Ob water near Barnaul in 2018

Показатели Characteristics	Среднее Average <i>n</i> = 42	Min	Max	ПДК _{р.х.} Maximum allowable concentration (MAC)	Реки мира World rivers [17]
ХПК, мгО/л Chemical oxygen demand, mgO/L	25	2	87	30	–
Жёсткость, мг-экв./л Hardness, mEq/L	1,9	1,2	2,8	–	–
Ca ²⁺	27,1	18,2	41	–	–
Mg ²⁺	5,9	3,1	9,5	40	–
Na ⁺	5,9	2,6	9,4	120	–
K ⁺	1,4	0,7	3,8	50	–
SO ₄ ²⁻	14,0	7,0	20,0	–	–
Cl ⁻	2,9	1,0	6,0	–	–
NH ₄ ⁺	0,18	0,01	0,45	0,5 (по NH ₄ ⁺)	0,015
NO ₂ ⁻	0,013	0,001	0,035	0,08	0,001
NO ₃ ⁻	1,60	0,26	3,5	40	0,10
PO ₄ ³⁻	0,07	0,01	0,29	0,15 (по PO ₄ ³⁻)	0,01
Si	3,0	2,1	5,4	10	4,85

Примечание: концентрация ионов и Si приведены в мг/л, «–» – данные отсутствуют.
Note: the content of ions and Si in mg/L, “–” – no data.

Таблица 2 / Table 2

Средние, минимальные и максимальные значения концентраций микроэлементов в воде р. Оби в районе г. Барнаула в 2018 г., мкг/л / Average, minimum and maximum concentrations of trace elements in the Ob water near Barnaul in 2018, µg/L

Показатели Characteristics	Среднее Average <i>n</i> = 42	Min	Max	ПДК _{р.х.} MAC	Кларк речных вод River water clark [18]	Реки мира World rivers [17]
Li	1,4	0,3	2,6	80	2,5	1,8
Be	0,004	0,001	0,033	0,3	0,2	–
B	12,6	3,57	27,1	500	–	10
Al	43,4	1,0	272	40	400	32
Ti	75,4	0,9	163	60	–	–
V	0,73	0,08	1,44	1,0	0,9	–
Cr	0,57	0,15	2,13	20	1	–
Mn	9,3	1,27	45,9	10	7	34
Co	0,24	0,02	1,04	10	0,2	0,2
Ni	1,72	0,11	3,15	10	0,3	0,8
Cu	1,68	0,2	3,7	1	7	1,5
Zn	4,31	0,97	14,0	10	20	0,6
As	0,74	0,09	1,42	50	2,0	0,6
Rb	0,51	0,08	0,89	100	1	–
Sr	82,3	33,1	186	400	50	60
Mo	0,54	0,19	0,75	1	1	0,4
Cd	0,053	0,01	0,20	5	0,1	–
Ba	18,7	10,6	66,4	740	10	23
Pb	0,14	0,01	0,60	6	3	0,1
Bi	0,007	0,001	0,072	–	0,1	–
Fe	63,7	3,4	246	100	67	66

Примечание: «–» – данные отсутствуют.

Note: “–” – no data.

средние значения и вариации концентраций микроэлементов в воде р. Оби, средние значения содержания элементов в реках мира [17] и кларк речных вод [18].

Необходимо отметить, что исследования проходили в различные гидрологические периоды – с марта по сентябрь. В отличие от водотоков, расположенных в регионах тёплого и умеренного климата, сибирские реки и водоёмы в течение длительного зимнего периода имеют устойчивый ледовый покров (до середины апреля), что влечёт за собой сезонные изменения в процессах круговорота и обмена веществ в системе вода – донные отложения [19]. Поэтому на формирование химического состава речной воды Оби наряду с влиянием поверхностных, почвенных и подземных вод водосборного бассейна, существенное влияние оказывают внутриводоёмные процессы.

В период с марта по сентябрь 2018 г. на изучаемом участке р. Оби отмечается изменение химического состава поверхностной воды по минеральному составу, а именно, на-

блюдается снижение общей жёсткости с 2,8 до 1,2 мг-экв./л и, соответственно, уменьшение содержания Ca^{2+} с 41 до 18,2 мг/л и Mg^{2+} с 9,5 до 3,1 мг/л. Снижение содержания катионов Na^+ с 9,4 до 2,6 мг/л и катионов K^+ с 3,8 до 0,7 мг/л, а также понижение концентрации анионов SO_4^{2-} с 20,0 до 7,0 мг/л и Cl^- с 6,0 до 1,0 мг/л отмечено в период с конца зимней межени до начала летне-осенней межени.

Содержание трудно окисляемого органического вещества, определяемого по ХПК и характеризующего общую концентрацию органического вещества в воде, для р. Оби варьирует от 2,0 до 87,0 мгО/л. Выявлены превышения гигиенических нормативов ХПК до 3 раз в зимнюю межень, что, вероятно, обусловлено началом массового развития подо льдом реки биоты и высоким содержанием веществ гумусового происхождения.

Содержание ионов NH_4^+ варьирует от 0,01 до 0,45 мг/л, NO_2^- – 0,001 до 0,035 мг/л, NO_3^- – 0,26 до 3,5 мг/л, их максимальные концентрации в воде р. Оби отмечены в

зимнюю межень. В этот период происходит уменьшение их потребления фитопланктоном и денитрифицирующими бактериями, а также процессы распада накопившегося за лето органического вещества и перехода азота из органических форм в минеральные. Кроме того, в зимнюю межень ионы NO_3^- могут дополнительно поступать с грунтовыми водами, поскольку они являются одним из основных источников питания реки в этот период. Сезонная динамика ионов NO_2^- и NO_3^- характеризуется минимальными концентрациями в период летне-осенней межени, что связано с ассимиляцией их водными автотрофами, в большей степени фитопланктоном.

Для ионов PO_4^{3-} наблюдается аналогичное распределение с увеличением его концентрации в зимнюю межень до 3,7 раз относительно летне-осенней межени (табл. 1).

Сезонные изменения концентраций ионов аммония, нитратов и фосфатов в воде р. Оби в 2018 г. сопоставимы с их содержанием в исследуемый период 2012–2015 гг.: 0,01–0,43 мг/л, 0,1–4 мг/л и 0,01–0,20 мг/л соответственно [15].

Содержание Si в поверхностной воде р. Оби характеризуются увеличением концентрации в весенний период. Можно предположить, что его поступление связано с выносом с водосборной площади во время снеготаяния.

Для оценки возможности сопряжённого поступления элементов, имеющих повышенные и максимальные значения концентраций, была построена матрица их корреляционных зависимостей. Содержание микроэлементов Li, Al, Be, V, Mn, Cr, Ni, Rb, As, Ba, Pb, Fe, Cu находится в высокой корреляционной зависимости с коэффициентами парной корреляции $R \geq 0,6$.

При оценке экологического состояния речных экосистем в различные гидрологические периоды всегда встаёт проблема многофакторности влияния физико-химических процессов на содержание микроэлементов в поверхностной воде. Поэтому проведение факторного анализа позволило сгруппировать исследуемые элементы в несколько отдельных групп. Первая группа (Li, B, Ti, Mn, Cu, Rb, Sr, Ba) – это элементы, максимальные концентрации которых определены в период зимней межени, когда их поступление происходит преимущественно с подземным грунтовым питанием и внутриводоемными процессами, связанными с изменением физико-химических условий. Концентрация элементов данной группы не превышала значений предельно

допустимых концентраций для вод рыбохозяйственного назначения ($\text{ПДК}_{\text{р.х.}}$). Исключение составляют Mn, Cu, Ti, концентрация которых превышала значения $\text{ПДК}_{\text{р.х.}}$.

Концентрация растворённых форм Mn в поверхностной воде р. Оби в период зимней межени и начала весеннего половодья значительно выше, чем в остальные фазы водного режима и превышает значения $\text{ПДК}_{\text{р.х.}}$ до 4,6 раз. Значительное увеличение концентрации растворённых форм Mn в зимний период связано с сезонными особенностями распределения марганца в системе вода – донные отложения. В зимний подлёдный период в поровой воде донных отложений при недостатке кислорода устанавливаются восстановительные условия ($E_h = -100 \text{--} -240 \text{ мВ}$), которые способствуют поступлению марганца (Mn^{2+}) из донных отложений в воду [19]. В то же время среднее значение концентраций (за исследуемый период) в поверхностной воде р. Оби для Mn составляет 9,3 мкг/л, что сопоставимо с кларком речных вод [18] (табл. 2).

Содержание Cu в воде р. Оби варьировало от 0,2 до 3,7 мкг/л, во все периоды наблюдения отмечено превышение значений $\text{ПДК}_{\text{р.х.}}$ до 3,7 раза. Среднее значение концентраций Cu составило 1,8 мкг/л, что соответствует среднемировому содержанию в речной воде (табл. 2).

В зимнюю межень и весеннее половодье установлено превышение $\text{ПДК}_{\text{р.х.}}$ для Ti до 2,7 раза.

Вторая группа (Be, Al, V, Zn, Pb, Fe) – это металлы, поступление которых происходит преимущественно в весеннее половодье. В этот период отмечены повышения концентрации элементов у правого и левого берегов, обусловленные поверхностным стоком веществ с водосборной площади в пределах городской территории. Ранее было показано, что в период половодья микроэлементы Al, Fe, Pb в воде р. Оби в основном транспортируются в составе взвешенного вещества [20] или мигрируют в структуре тонкодисперсных Fe-Al коллоидов, связанных с органическим веществом [5, 21]. Концентрация элементов второй группы в поверхностной воде на изучаемом участке р. Оби не превышала значений $\text{ПДК}_{\text{р.х.}}$. Исключение составляют Al и Fe, концентрация которых превышала $\text{ПДК}_{\text{р.х.}}$ в зимний и весенний периоды.

Среднее значение концентрации Al в поверхностной воде р. Оби в весеннее половодье составляет 103 мкг/л, в отдельных случаях достигая 6,8 $\text{ПДК}_{\text{р.х.}}$. В летне-осеннюю межень содержание Al было достаточно стабильно, за

исключением нескольких значений, где было зафиксировано превышение до 1,1 ПДК_{р.х.}, что может быть связано с его поступлением с водосборной площади во время осенних паводков.

Среднее значение концентрации Fe в поверхностной воде р. Оби хорошо сопоставимо со средним его содержанием в реках мира и кларком в речных водах (табл. 2) и составляет 67,8 мкг/л. В реках максимальные концентрации Fe и Mn, превышающие уровни ПДК, наблюдаются в весенний период. Железо и марганец поступают в реки с поверхностным стоком, где высвобождаются при деструкции органического вещества и находятся в устойчивой форме подвижных ионов – Fe²⁺, Mn²⁺ [22, 23]. В р. Оби в весеннее половодье и летне-осеннюю межень в некоторых случаях определено превышение содержания Fe до 2,4 ПДК_{р.х.}.

В третью факторную группу выделены Ni и Cd, их концентрации в поверхностной воде р. Оби в исследуемый период изменялись в диапазоне от 0,11 до 3,15 мкг/л и от 0,01 до 0,34 мкг/л соответственно. Увеличение их концентраций, не превышающие ПДК_{р.х.}, отмечены в зимний и весенний периоды (табл. 2).

Таким образом, динамика химического состава поверхностной воды р. Оби зависит от сезонных климатических изменений. Водный режим на изучаемом участке р. Оби в период с марта по сентябрь 2018 г. меняется от минимального (399 м³/с) в зимнюю межень до максимального (4640 м³/с) в весеннее половодье, в летне-осеннюю межень расход воды достаточно равномерный. В зимний период, когда на р. Оби установлен ледостав, на формирование химического состава воды большое влияние оказывают грунтовые и подземные воды, вклад которых в общий расход воды значительно увеличен. В это время происходит повышение концентрации ионов Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, SO₄²⁻, Cl⁻, биогенных элементов (NH₄⁺, NO₂⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻), ХПК, а также содержание элементов первой группы (Li, B, Ti, Mn, Cu, Rb, Sr, Ba). В весенний период с увеличением водного стока в створе Оби за счёт талой снеговой воды, поступающей с водосборной площади городской территории во время снеготаяния, возрастает концентрация элементов второй группы (Be, Al, V, Pb, Fe).

Заключение

Таким образом, исследование динамики гидрохимического состава поверхностной воды р. Оби в районе г. Барнаула позволило

выявить следующие основные сезонные закономерности: в зимний период с понижением водного стока происходит обогащение речных вод (за счёт увеличения стока более минерализованных подземных вод) ионами Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, SO₄²⁻, Cl⁻, биогенными элементами (NH₄⁺, NO₂⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻). Исключение составляет Si, содержание которого повышается в весенний период, что связано с поступлением его с водосборной площади. По результатам факторного анализа микроэлементного состава поверхностной воды было выделено несколько отдельных групп исследуемых элементов. Содержание элементов (Li, B, Ti, Mn, Cu, Rb, Sr, Ba) первой группы связано с поступлением химических элементов с подземным стоком реки и физико-химическими условиями зимнего периода. Содержание элементов второй группы (Be, Al, V, Pb, Fe) связано преимущественно с поверхностным стоком с водосборной площади в период весеннего половодья. В отдельную факторную группу входят Ni и Cd, концентрация которых повышалась в зимний и весенний периоды, но не превышала ПДК_{р.х.} во все периоды наблюдения.

Установлено превышение значений ПДК_{р.х.} для Cu до 3,7 раза во все гидрологические сезоны; для Al – до 6,8 раза, для Ti – до 2,7 раз; для Mn – до 4,6 раза и для Fe – до 2,4 раза в зимнюю межень и весеннее половодье. Выявлено превышение содержания органического вещества (по ХПК) до 3 раз в зимнюю межень. Для остальных исследуемых показателей превышение ПДК_{р.х.} не наблюдалось.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИВЭП СО РАН, проект № 1021032424139-8.

References

1. Yablokov Yu.E. Surface water resources of the USSR Leningrad: Gidrometeoizdat, 1973. V. 10. Ch. 1. 478 p. (in Russian).
2. Dzhamalov R.G., Nikanorov A.M., Reshetnyak O.S., Safronova T.I. The water of the oka river basin: Chemical composition and sources of pollution // Water and Ecology. 2017. No. 3. P. 114–132 (in Russian). doi: 10.23968/2305-3488.2017.21.3.114-132
3. Adamovich T.A., Skugoreva S.G., Tovstik E.V., Ashikhmina T.Ya. Study of the chemical composition of water bodies protected area for use as a regional background // Theoretical and Applied Ecology. 2020. No. 1. P. 89–96 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-1-089-096

4. Dryupina E.Yu., Eyrikh A.N., Eyrikh S.S., Papina T.S. Substantiation of methods of calculation of allowable discharge limits in setting up a water disposal system in big cities (as exemplified by the city of Barnaul) // *Ecology and Industry of Russia*. 2016. V. 20. No. 2. P. 48–54 (in Russian).
5. Chebykin E.P., Sorokovikova L.M., Tomberg I.V., Vodneva E.N., Rasskazov S.V., Khodzher T.V., Grachev M.A. Current state of the Selenga river waters in the Russian territory concerning major components and trace elements // *Chemistry for sustainable development*. 2012. No. 20. P. 613–631 (in Russian).
6. Kasimov N.S., Lychagin M.Yu., Chalov S.R., Shinkareva G.L., Pashkina M.P., Romanchenko A.O., Promakhova E.V. Catchment based analysis of matter flows in the Selenga-Baikal system // *Mosc. Univ. Bull. Seriya 5 Geografiya*. 2016. No. 3. P. 67–81 (in Russian).
7. Kuklin A.P., Tsybekmitova G.Ts. Content of toxic elements in water and macroalgae of the Argun river (Russia) basin water courses // *Theoretical and Applied Ecology*. 2019. No. 1. P. 30–35 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2019-1-030-035
8. Papina T.S. Transport and distribution features of heavy metals in the series: water–suspended matter–bottom sediments of river ecosystems: Analytical review. Novosibirsk: GPNTB SO RAN, IVEP SO RAN, 2001. 58 p. (in Russian).
9. Linnik P.N., Iskra I.V. The role of dissolved organic substances in the migration of zinc, lead and cadmium in the reservoirs of the Dnieper // *Water resources*. 1997. V. 24. No. 4. P. 494–502 (in Russian).
10. Eirikh A.N., Tretyakova E.I., Papina T.S. Analytical control of heavy metals in bottom sediments of river ecosystems (on the example of the Ob River) // *World of Science, Culture, Education*. 2009. No. 5. P. 11–13 (in Russian).
11. Kanatnikova N.V., Kochkarev V.R. Heavy metals in drinking water and their characteristics // *Scientific Notes of Orel State University*. 2008. No. 2. P. 10–14.
12. Wood C.M., Farrell A.P., Brauner C.J. An introduction to metals in fish physiology and toxicology: Basic principles // *Homeostasis and toxicology of essential metals*. San Diego: Elsevier, 2011. P. 1–51.
13. Moiseenko T.I. Bioavailability and ecotoxicity of metals in aquatic systems: critical contamination levels // *Geochemistry International*. 2019. V. 57. No. 7. P. 737–750. doi: 10.1134/S0016702919070085
14. Water of Russia. River basins / Ed. A. Chernyaev. Ekaterinburg: AKVA-PRESS, 2000. 536 p. (in Russian).
15. Kotovshchikov A.V., Dolmatova L.A. Dynamics of chlorophyll *a* content in the Ob river and its relationship with abiotic factors // *Inland Water Biol*. 2018. No. 1. P. 21–38 (in Russian). doi: 10.1134/S1995082918010078
16. Meybeck M. Carbon, nitrogen and phosphorus transport by world rivers // *American Journal of Science*. 1982. V. 282. P. 401–450.
17. Gaillardet J., Viers J., Dupre B. Trace elements in river waters // *Treatise on Geochemistry*. Amsterdam: Elsevier, 2004. V. 5. P. 225–272.
18. Chertko N.K., Chertko E.N. Geochemistry and ecology of chemical elements. Minsk: Publishing Center of BSU, 2008. 140 p. (in Russian).
19. Papina T.S., Eirikh A.N., Serykh T.G., Dryupina E.Yu. Space and time regularities in the distribution of dissolved and suspended manganese form in the Novosibirsk reservoir water // *Water Resources*. 2017. V. 44. No. 2. P. 201–208. doi: 10.1134/S0097807817020105
20. Eirikh A.N., Serykh T.G., Stepanets V.N., Papina T.S. Microelement composition of the water of the Ob River near the city of Barnaul // *Proceedings of the Altai Branch of the Russian Geographical Society*. 2018. V. 50. No. 3. P. 64–68 (in Russian).
21. Bagard M.L., Chabaux F., Pokrovsky O.S., Viers J., Prokushkin A.S., Stille P., Rihs S., Schmitt A.D., Dupre B. Seasonal variability of element fluxes in two Central Siberian rivers draining high latitude permafrost dominated areas // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2011. V. 75. No. 12. P. 3335–3357.
22. Savenko V.S. Physical and chemical analysis of the processes of formation of iron-manganese nodules in the ocean. Moskva: GEOS Publ., 2004. 156 p. (in Russian).
23. Datsenko Yu.S. Peculiarities of formation of river runoff of manganese and iron during flood periods // *Water: chemistry and ecology*. 2018. No. 4–6. P. 3–6 (in Russian).