

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМ НАХОЖДЕНИЯ ПРИРОДНЫХ ЗАГРЯЗИТЕЛЕЙ В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ Р. БИРА

Р.М. Коган, Л.О. Рыжкова

Институт комплексного анализа региональных проблем ДВО РАН, г. Биробиджан

Исследовано распределение комплексных соединений железа (III) и (II) и марганца (II) в воде р. Бира, протекающей на территории Еврейской автономной области.

Гидросфера, в частности поверхностные воды, является естественным аккумулятором загрязнителей как природного, так и антропогенного происхождения, поступающих из атмосферы и литосферы или непосредственно сбрасываемых в водные объекты, что связано с глобальным циклом круговорота воды и с ее способностью к растворению различных веществ (твердых, жидких и газообразных) [21].

К настоящему времени сформировалось два основных способа оценки состояния водных объектов, характеризующих качество их воды: гидрохимический и гидробиологический. Для комплексной оценки качества поверхностных вод суши по гидрохимическим показателям используется «индекс загрязненности вод» (ИЗВ), который показывает суммарное превышение концентрации шести основных загрязнителей по отношению к ПДК.

Система ПДК как единый норматив, введенный для всей территории РФ, имеет существенные недостатки, связанные с тем, что в ней не учитывается специфика функционирования водных экосистем в различных природно-климатических зонах (широтная и вертикальная зональность) и биогеохимических провинциях (естественные геохимические аномалии с различным уровнем содержания природных соединений), а значит, их токсикорезистентность. Для расчета индекса загрязнения необходимо из множества химических веществ выделить те, которые либо производятся в крупных масштабах (более 1000 кг/год), либо имеют высокую токсичность. Следовательно, не учитываются вещества, характерные для определенной геохимической провинции, что делает величины ПДК, рекомендуемые в масштабах всего государства, неприемлемыми для регионов с низким или высоким фоновым содержанием химических элементов [5, 19, 20, 22]. Для оценки качества воды поверхностных водоемов необходимо, в первую очередь, выделить характерные для нее природные загрязнители, по отношению к которым определить вклад антропогенной нагрузки. Например, одну из самых больших групп элементов химического состава природных вод, выбранных для расчета индексов загрязнения, составляют микроэлементы, их условно можно разделить на пять подгрупп: ионы тяжелых металлов (Cu^{2+} , Ag^+ , Au^+ , Pb^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} и др.); типичные катионы (Li^+ , Rb^+ , Cs^+ , Be^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} и др.); амфотерные комплексообразователи (Cr , Mo , V , Mn);

типичные анионы (Br^- , I^- , F^-); радиоактивные элементы. Из этой серии для поверхностных водоемов, расположенных в Буреинской геохимической провинции, например для р. Бира, для расчета ИЗВ необходимо выбрать железо и марганец [15], которые могут находиться в виде акваионов и комплексов с неорганическими и органическими лигандами, причем первые наиболее биологически активны и при определенных условиях токсичны для живых организмов (рис. 1). Кроме того, следует оценить вклад отдельных форм, отличающихся экокискологических свойствами, в общее загрязнение.

Целью работы является исследование форм нахождения железа и марганца в воде р. Бира (левобережного притока Амура), протекающей на территории Еврейской автономной области (ЕАО), для определения ее экологического состояния.

Методы исследования

Аналитическое определение сосуществующих форм тяжелых металлов (ТМ) в природных водах остается сложной задачей, прежде всего из-за многокомпонентности объекта исследования, а также вследствие низких концентраций металлов, наличия так называемого «фонового» электролита и органических соединений: гумусовых и фульвокислот, белков, углеводов, полипептидов и других. Причем ионы металлов в водоеме не только вступают в реакции с разнообразными неорганическими и органическими лигандами, но взаимодействуют с коллоидными частицами, взвесями, донными отложениями и ассимилируются живыми организмами [11]. Кроме того, большинство методик, в том числе и арбитражных, позволя-

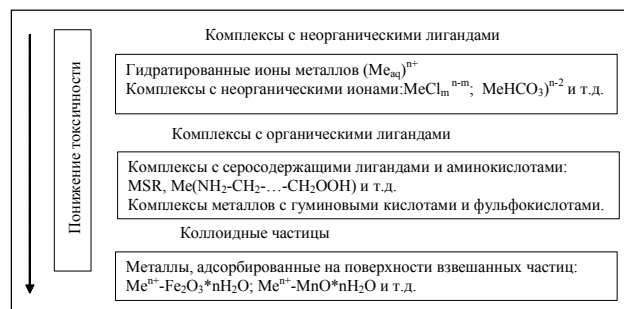


Рис. 1. Характеристика степени токсичности тяжелых металлов в зависимости от форм их существования в поверхностных водах [1]

ют определять только общее содержание металлов, которое характеризует уровень загрязнения водоема, но не отражают эколого-токсикологическую ситуацию.

Учитывая сложность задачи и ограниченный круг аналитических определений, пригодных для ее выполнения, в настоящее время предложено использовать расчетные методы, базирующиеся на использовании констант устойчивости комплексных соединений металлов, растворимости малорастворимых соединений и сведений о концентрации комплексообразующих лигандов в водном объекте [12].

Расчет распределения ТМ между сосуществующими формами основан на методе материального баланса:

$$\sum \tilde{M}_i = [M^{m+}] + \sum_1^n [ML]_n, \quad (1)$$

где $\sum M$ – суммарная концентрация растворимых форм металлов; $[M^{m+}]$ – концентрация ионов металла, не связанных в комплексные соединения; $[ML]_n$ – концентрация комплексных соединений металла с лигандами [12].

Мольная доля свободных ионов ($\alpha_{[M^{m+}]}$) может быть рассчитана по следующим уравнениям:

$$\alpha_{[M^{m+}]} = \frac{1}{\Phi} \cdot 100, \quad (2)$$

$$\Phi = 1 + \beta_1 [L_1] + \beta_2 [L_1]^2 \dots + \beta_1 [L_2] + \beta_2 [L_2]^2 \dots + \beta_1 [L_n] + \beta_2 [L_n]^2 \dots + \beta_n [L_n]^n, \quad (3)$$

где β_n – константа устойчивости комплексного соединения $[ML]_n$, Φ – функция Фронеуса, L_n – концентрация комплексообразующих лигандов.

Мольная доля каждого комплексного соединения металла ($\alpha_{[ML]_n}$) может быть определена делением соответствующего ей в Φ на функцию Фронеуса:

$$\alpha_{[ML]_n} = \frac{\beta_n [L_n]^n}{\Phi} \cdot 100. \quad (4)$$

Схемы образования комплексных соединений и соответствующие им константы устойчивости ($\lg \beta$) представлены в табл. 2 и 3.

Среднегодовые концентрации лигандов (L_n) и ТМ в р. Бира на территории г. Биробиджана приведены в табл. 1.

Содержание ионов H^+ и OH^- рассчитано исходя из ионного произведения воды (K_w):

$$K_w = [H^+] + [OH^-], \quad (5)$$

$$[H^+] = 10^{-pH}, \quad (6)$$

$$[OH^-] = 10^{-pOH}. \quad (7)$$

Основные результаты

Источниками неорганических соединений в поверхностных водах являются процессы химического выветривания горных пород, сопровождающиеся их механическим разрушением и растворением, а также сброс недостаточно очищенных сточных вод [18].

На территории ЕАО расположен Хинганский рудный район, в пределах которого выявлено 37 месторождений со значительными запасами железа и марганца. Преимущественно развиты железистые кварциты: гематитовые (Fe_2O_3), магнетитовые ($Fe_2O_3 \cdot FeO$), магнетит-гематито-

вые, окисно-браунитовые ($Mn_2O_3 \cdot nSiO_2$), окисно-карбонатные (родохрозит $MnCO_3$), гаусманитовые ($MnO \cdot Mn_2O_3$), а также окисные и полуокисные руды с псиломеланом ($mMnO \cdot MnO_2 \cdot nH_2O$), пиролюзитом (MnO_2) и лимонитом ($FeOOH$) [14].

В процессе взаимодействия с содержащимися в природных водах минеральными и органическими веществами образуется сложный комплекс соединений, находящихся в растворенном, коллоидном и взвешенном состоянии. В зависимости от концентрации ионов водорода (pH), окислительно-восстановительного потенциала (Eh) и наличия анионов ТМ могут существовать в различной степени окисления, входить в состав разнообразных неорганических и металлоорганических соединений, быть истинно растворенными, коллоидно-дисперсными или входить в состав минеральных или органических взвесей [18]. Так, в результате химического и биохимического окисления Fe(II) переходит в Fe(III), основной формой нахождения которого в водах являются комплексные соединения с растворенными неорганическими и органическими соединениями. Для них характерна склонность к образованию гидроксокомплексов типа $[Fe(OH)_2]^+$, $[Fe_2(OH)_2]^{4+}$, $[Fe(OH)_3]$, $[Fe(OH)_4]^-$, $[Fe(OH)]^+$ и других, сосуществующих в растворе в разных концентрациях в зависимости от pH и в целом определяющих состояние системы железо-гидроксил. Марганец в поверхностные воды поступает в результате выщелачивания железомарганцевых руд и других минералов, содержащих марганец (пиролюзит, псиломелан, браунит, манганит, черная охра). Значительные количества марганца поступают в процессе разложения водных животных и растительных организмов. Главная форма миграции соединений марганца – взвеси, состав которых определяется, в свою очередь, породами, дренируемых водами, а также коллоидные гидроксиды и сорбированные соединения. Существенное значение в миграции марганца в растворенной и коллоидной формах имеют процессы комплексообразования с неорганическими и органическими лигандами. Mn(II) образует гидроксокомплексы $[Mn(OH)]^+$, $[Mn(OH)_2]^0$, $[Mn(OH)_3]$, $[Mn(OH)_4]^{2-}$ и др., а также растворимые комплексы с сульфатами [3, 17].

Потенциальная опасность загрязнителей связана с химическими формами существования в водном растворе и их доступностью. Например, следствием образования комплексных соединений может быть увеличение суммарной концентрации металлов за счет перехода ионов в раствор из донных отложений, а также изменение мембранной проницаемости и токсичности. Из анализа литературных данных следует, что наиболее доступными для гидробионтов являются свободные гидратированные ионы металлов и их соединения с неорганическими лигандами и органическими веществами с низкой и средней молекулярной массой [2, 7, 8, 11]. Высокомолекулярные комплексные соединения металлов, по мнению ряда исследователей, биологически неактивны [10].

Для понимания факторов, которые регулируют концентрацию металла в природных водах, их химическую реакционную способность, биологическую доступность и токсичность, необходимо знать не только валовое со-

Среднегодовое содержание поллютантов в водах р. Бира

| Точки отбора проб | рН | Концентрация, моль/дм ³ *10 ⁴ | | | | | | |
|--------------------------------|-----|---|----------|---------|---------|----------|---------|---------|
| | | Железо | Марганец | Фториды | Аммоний | Сульфаты | Хлориды | Нитраты |
| 2007 г. | | | | | | | | |
| ПКиО | 7,2 | 0,066 | 0,005 | 0,089 | 0,122 | 0,843 | 0,714 | 0,129 |
| ул. Невская | 7,3 | 0,050 | 0,001 | 0,110 | 0,227 | 2,021 | 2,857 | 0,081 |
| Водозабор «Сопка» | 7,5 | 0,090 | 0,004 | 0,010 | 0,155 | 0,013 | 0,114 | 0,226 |
| Спасательная станция | 7,1 | 0,073 | 0,011 | 0,068 | 0,172 | 0,885 | 0,714 | 0,113 |
| Августовский водозабор | 7,2 | 0,091 | 0,007 | 0,063 | 0,177 | 1,666 | 0,714 | 0,193 |
| Аремовский водозабор | 7,5 | 0,086 | 0,004 | 0,068 | 0,133 | 1,062 | 0,714 | 0,226 |
| Выше сброса сточных вод с ГОСК | 7,3 | 0,084 | 0,014 | 0,073 | 0,127 | 1,125 | 0,416 | 0,226 |
| Ниже сброса сточных вод с ГОСК | 7,0 | 0,108 | 0,018 | 0,068 | 2,505 | 1,416 | 0,625 | 0,419 |
| 2008 г. | | | | | | | | |
| ПКиО | 7,2 | 0,062 | 0,007 | 0,110 | 0,211 | 2,541 | 0,416 | 0,290 |
| ул. Невская | 7,4 | 0,059 | 0,007 | 0,110 | 0,161 | 1,250 | 0,416 | 0,201 |
| Водозабор «Сопка» | 7,8 | 0,066 | 0,005 | 0,268 | 0,250 | 2,255 | 0,714 | 0,137 |
| Спасательная станция | 7,5 | 0,062 | 0,007 | 0,110 | 0,211 | 0,036 | 0,416 | 0,290 |
| Августовский водозабор | 7,6 | 0,073 | 0,005 | 0,073 | 0,611 | 1,708 | 0,714 | 0,097 |
| Аремовский водозабор | 7,7 | 0,069 | 0,002 | 0,157 | 0,283 | 1,708 | 0,714 | 0,129 |
| Выше сброса сточных вод с ГОСК | 7,7 | 0,036 | 0,005 | 0,115 | 0,177 | 1,947 | 0,714 | 1,725 |
| Ниже сброса сточных вод с ГОСК | 7,4 | 0,100 | 0,016 | 0,100 | 1,755 | 3,406 | 0,781 | 0,370 |
| 2009 г. | | | | | | | | |
| ПКиО | 7,6 | 0,037 | 0,010 | 0,173 | 0,300 | 2,083 | 2,914 | 0,241 |
| ул. Невская | 7 | 0,158 | 0,005 | 0,131 | 0,261 | 0,312 | 0,571 | 0,048 |
| Водозабор «Сопка» | 7,6 | 0,041 | 0,016 | 0,184 | 0,222 | 1,541 | 3,142 | 0,258 |
| Спасательная станция | 7,4 | 0,066 | 0,005 | 0,147 | 0,150 | 0,427 | 0,571 | 0,064 |
| Августовский водозабор | 7,1 | 0,155 | 0,005 | 0,131 | 0,244 | 0,375 | 0,571 | 0,064 |
| Аремовский водозабор | 7,4 | 0,066 | 0,004 | 0,115 | 0,172 | 0,406 | 0,714 | 0,064 |
| Выше сброса сточных вод с ГОСК | 7,4 | 0,067 | 0,000 | 0,110 | 0,177 | 0,708 | 0,742 | 0,419 |
| Ниже сброса сточных вод с ГОСК | 7,0 | 0,069 | 0,005 | 0,094 | 1,044 | 0,760 | 1,171 | 0,919 |

Примечание: ПКиО – парк Культуры и отдыха

держание, но и долю свободных и связанных форм металла, поскольку они имеют различные этотоксикологические свойства (рис. 1).

Основными загрязнителями вод р. Бира являются железо и марганец, причем концентрация железа намного выше, чем марганца (табл. 1). Максимальное содержание

их в воде в границах г. Биробиджана обнаружено ниже сброса сточных вод и в районе ул. Невской. Распределение ионных форм этих металлов зависит от концентрации неорганических лигандов, в основном гидроксил и сульфат ионов (табл. 2), и прочности комплексных соединений (табл. 3).

Таблица 2

Схема образования комплексов ионов железа и марганца с гидроксид и сульфат ионами и расчет констант устойчивости [13]

| Реакция | Константы устойчивости комплексов (lg β) | Реакция | Константы устойчивости комплексов (lg β) |
|--|---|--|---|
| Fe ²⁺ | | Fe ³⁺ | |
| Fe ²⁺ +OH ⁻ ↔ Fe(OH) ⁺ | β ₁ =[Fe(OH) ⁺]/[Fe ²⁺][OH ⁻] | Fe ₃ (OH) ₅ ⁶⁺ +OH ⁻ ↔ Fe ₃ (OH) ₄ ⁵⁺ | β ₆ =[Fe ₃ (OH) ₄ ⁵⁺]/[Fe ₃ (OH) ₅ ⁶⁺][OH ⁻] |
| Fe(OH) ⁺ +OH ⁻ ↔ Fe(OH) ₂ | β ₂ =[Fe(OH) ₂]/[Fe(OH) ⁺][OH ⁻] | Fe ³⁺ +SO ₄ ²⁻ ↔ Fe(SO ₄) ⁺ | β ₁ =[Fe(SO ₄) ⁺]/[Fe ³⁺][SO ₄ ²⁻] |
| Fe(OH) ₂ +OH ⁻ ↔ Fe(OH) ₃ | β ₃ =[Fe(OH) ₃]/[Fe(OH) ₂][OH ⁻] | Fe(SO ₄) ⁺ +SO ₄ ²⁻ ↔ Fe(SO ₄) ⁻ | β ₂ =[Fe(SO ₄) ⁻]/[Fe(SO ₄) ⁺][SO ₄ ²⁻] |
| Fe(OH) ₃ +OH ⁻ ↔ Fe(OH) ₄ ²⁻ | β ₄ =[Fe(OH) ₄ ²⁻]/[Fe(OH) ₃][OH ⁻] | Mn ²⁺ | |
| Fe ²⁺ +SO ₄ ²⁻ ↔ Fe(SO ₄) | β ₁ =[Fe(SO ₄)]/[Fe ²⁺][SO ₄ ²⁻] | Mn ²⁺ +OH ⁻ ↔ Mn(OH) ⁺ | β ₁ =[Mn(OH) ⁺]/[Mn ²⁺][OH ⁻] |
| Fe(SO ₄)+SO ₄ ²⁻ ↔ Fe(SO ₄) ₂ ⁻ | β ₂ =[Fe(SO ₄) ₂ ⁻]/[Fe(SO ₄)] [SO ₄ ²⁻] | Mn(OH) ⁺ +OH ⁻ ↔ Mn(OH) ₂ | β ₂ =[Mn(OH) ₂]/[Mn(OH) ⁺][OH ⁻] |
| Fe ³⁺ | | Mn(OH) ₂ +OH ⁻ ↔ Mn(OH) ₃ | β ₃ =[Mn(OH) ₃]/[Mn(OH) ₂][OH ⁻] |
| Fe ³⁺ +OH ⁻ ↔ Fe(OH) ²⁺ | β ₁ =[Fe(OH) ²⁺]/[Fe ³⁺][OH ⁻] | Mn(OH) ₃ +OH ⁻ ↔ Mn(OH) ₄ ⁻ | β ₄ =[Mn(OH) ₄ ⁻]/[Mn(OH) ₃][OH ⁻] |
| Fe(OH) ²⁺ +OH ⁻ ↔ Fe(OH) ₂ ⁺ | β ₂ =[Fe(OH) ₂ ⁺]/[Fe(OH) ²⁺][OH ⁻] | Mn ₂ ⁴⁺ +OH ⁻ ↔ Mn ₂ (OH) ³⁺ | β ₅ =[Mn ₂ (OH) ³⁺]/[Mn ₂ ⁴⁺][OH ⁻] |
| Fe(OH) ₂ ⁺ +OH ⁻ ↔ Fe(OH) ₃ | β ₃ =[Fe(OH) ₃]/[Fe(OH) ₂ ⁺][OH ⁻] | Mn ₂ (OH) ₂ ²⁺ +OH ⁻ ↔ Mn ₂ (OH) ₃ ⁺ | β ₆ =[Mn ₂ (OH) ₃ ⁺]/[Mn ₂ (OH) ₂ ²⁺][OH ⁻] |
| Fe(OH) ₃ +OH ⁻ ↔ Fe(OH) ₄ ⁻ | β ₄ =[Fe(OH) ₄ ⁻]/[Fe(OH) ₃][OH ⁻] | Mn ²⁺ +SO ₄ ²⁻ ↔ Mn(SO ₄) | β ₁ =[Mn(SO ₄)]/[Mn ²⁺][SO ₄ ²⁻] |
| Fe ₂ (OH) ₅ ⁵⁺ +OH ⁻ ↔ Fe ₂ (OH) ₄ ⁴⁺ | β ₅ =[Fe ₂ (OH) ₄ ⁴⁺]/[Fe ₂ (OH) ₅ ⁵⁺][OH ⁻] | Mn(SO ₄)+SO ₄ ²⁻ ↔ Mn(SO ₄) ₂ ⁻ | β ₂ =[Mn(SO ₄) ₂ ⁻]/[Mn(SO ₄)] [SO ₄ ²⁻] |

Значения ступенчатых констант устойчивости комплексов железа и марганца

| Ион | Комплекс | lg β | Литература | Ион | Комплекс | lg β | Литература |
|-----------------------------------|---|-------|----------------------------------|--|---|-------|------------|
| Fe ²⁺ | Fe(OH) ⁺ | 4,50 | 16 | Fe ³⁺ | Fe ₃ (OH) ₄ ⁵⁺ | 49,70 | 16 |
| | Fe(OH) ₂ ⁰ | 7,40 | 16 | | Fe(SO ₄) ⁺ | 4,04 | 13 |
| | Fe(OH) ₃ ⁻ | 11,00 | 16 | | Fe(SO ₄) ₂ ⁻ | 5,58 | 13 |
| | Fe(OH) ₄ ²⁻ | 10,00 | 16 | Mn ²⁺ | Mn(OH) ⁺ | 3,48 | 13 |
| | Fe(SO ₄) ₂ ⁰ | 2,30 | 13 | | Mn(OH) ₂ ⁰ | 5,80 | 16 |
| Fe(OH) ₂ ²⁺ | 11,87 | 13 | Mn(OH) ₃ ⁻ | | 8,30 | 9 | |
| Fe ³⁺ | Fe(OH) ₂ ⁺ | 21,17 | 13 | | Mn(OH) ₄ ²⁻ | 7,70 | 16 |
| | Fe(OH) ₃ ⁰ | 30,67 | 9 | | Mn ₂ (OH) ₃ ³⁺ | 3,44 | 16 |
| | Fe(OH) ₄ ⁻ | 34,40 | 16 | Mn ₂ (OH) ₃ ⁺ | 18,10 | 16 | |
| | Fe ₂ (OH) ₂ ⁴⁺ | 25,05 | 16 | Mn(SO ₄) ₂ | 2,27 | 13 | |

Расчет мольных концентраций (%) гидроксокомплексов железа и марганца выполнен в диапазоне pH от 1 до 14 (рис. 2, 3).

Как видно из рис. 2 и 3, комплексообразование исследуемых ионов металлов дифференцированно зависят от изменения кислотности. Например, железо (III) образует

ные ионы (Fe²⁺) практически остаются свободными и, следовательно, могут мигрировать в поверхностных водах в виде соединений с другими лигандами (табл. 4).

Таким образом, в р. Бира для железа (III) преимущественной формой миграции являются аквакомплексы Fe³⁺*nH₂O, при pH около 7 (ниже сброса сточных вод)

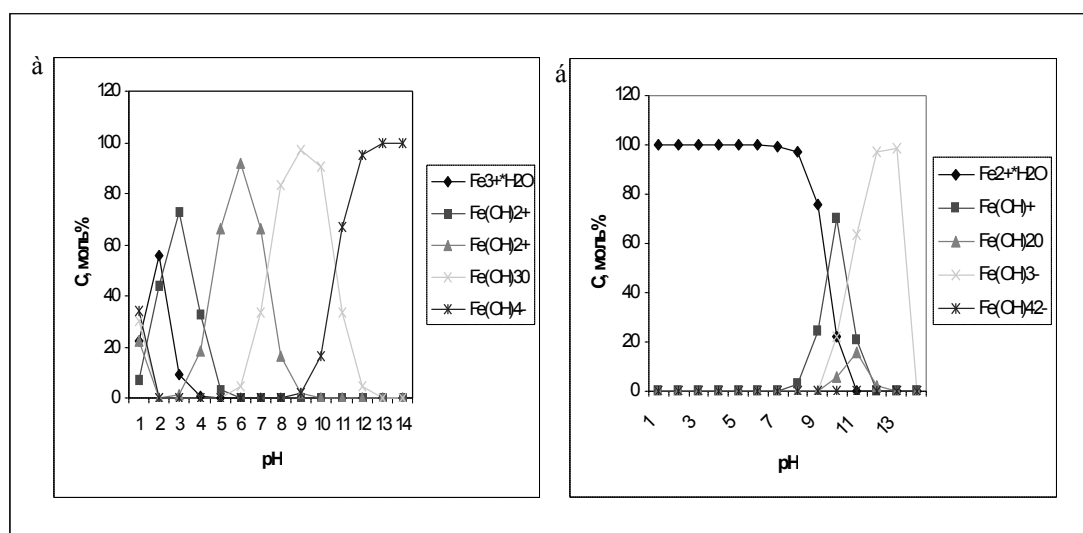


Рис. 2. Зависимость концентрации гидрокомплексов железа от pH: а – Fe²⁺, б – Fe³⁺

аквакомплексы только в кислой среде; по мере уменьшения кислотности увеличивается концентрация всех гидроксокомплексов, достигая своего предельного для каждого соединения значения при определенном pH. Железо (II) и марганец (II) существуют в виде аквакомплексов при широком значении pH, а гидроксокомплексы могут появиться только в щелочной среде (10–13 pH). Максимальная концентрация нейтральных гидроксидов металлов также зависит от кислотности. Например, для Fe(OH)₃ – она равно 9 pH, Fe(OH)₂ – 12 pH, Mn(OH)₂ – 13 pH.

В пределах значений кислотности, характерных для р. Бира, для железа (III) преобладает форма Fe(OH)₃⁰, в незначительных количествах может образовываться Fe(OH)₂⁺, а Fe²⁺ и Mn²⁺* существуют в основном в виде аквакомплексов (рис. 4).

Расчет мольных долей (%) сульфатов, находящихся в равновесии с ионами металлов, в интервале концентраций, приведенных в табл. 4, показывает, что железо (III) может находиться как в виде свободных ионов, так и в виде моно- и бикомплексов, в то время как двухвалент-

возможно появление и выпадение нейтральных гидроксидов Fe(OH)₃; кроме того, во всех точках отбора проб возможно образование метастабильной формы Fe(SO₄)⁺. Двухвалентные ионы железа и марганца образуют в основном аквакомплексы.

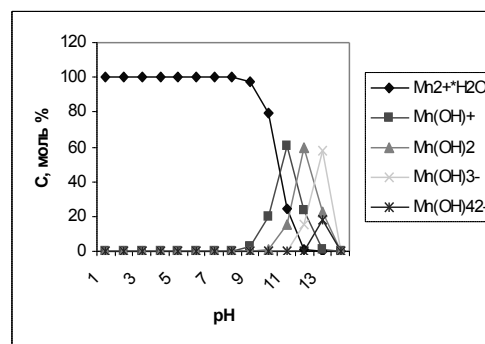


Рис. 3. Зависимость концентрации гидрокомплексов марганца (II) от pH

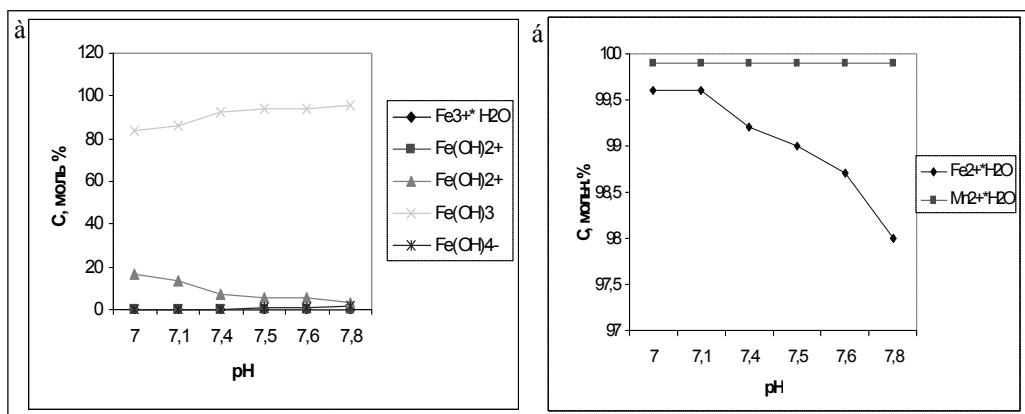


Рис. 4. Содержание гидроксокомплексов металлов в р. Бира: а – железа (III), б – железа (II) и марганца (II)

Следовательно, на формирование этотоксикологической ситуации в р. Бира может влиять гидроксид железа (III), который оказывает вредное воздействие на мальков

Т а б л и ц а 4

Мольные доли сульфатов, находящихся в равновесии с железом (II) и (III) и марганцем (II), (%)

| SO_4^{2-} , моль/дм ³ ·10 ⁴ | Fe^{3+} | $Fe(SO_4)^+$ | $Fe(SO_4)_2^-$ | Fe^{2+} | $Fe(SO_4)_2$ | Mn^{2+} | $Mn(SO_4)$ |
|--|-----------|--------------|----------------|-----------|--------------|-----------|------------|
| 0,5 | 66,5 | 33,3 | 0 | 99,0 | 1,0 | 99,0 | 1,0 |
| 1,0 | 49,9 | 49,9 | 0 | 98,0 | 2,0 | 98,0 | 2,0 |
| 1,5 | 38,6 | 61,2 | 0 | 96,9 | 3,0 | 96,9 | 3,0 |
| 2,0 | 33,3 | 66,5 | 0 | 96,1 | 3,8 | 96,1 | 3,8 |
| 2,5 | 28,4 | 71,3 | 0 | 95,2 | 4,8 | 95,2 | 4,8 |
| 3,0 | 23,9 | 75,4 | 0,3 | 94,0 | 5,9 | 94,0 | 5,9 |
| 4,0 | 19,9 | 79,6 | 0,4 | 92,6 | 7,3 | 92,6 | 7,3 |

рыб, осаждаясь на жабрах, и растворимые комплексы железа и марганца, обладающие раздражающими, мутагенными и канцерогенными свойствами, поражающие центральную нервную систему [5].

ЛИТЕРАТУРА:

- Будников Г.К. Тяжелые металлы в экологическом мониторинге водных экосистем // Соросовский образовательный журнал. 1998. № 5. С. 23–29.
- Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Кошечева И.Я., Дорофеева В.А. и др. Изучение химических форм элементов в поверхностных водах // Журнал аналитической химии. 1983. № 38. С. 159–160.
- Вредные химические вещества. Неорганические соединения V–VIII групп: справ. изд. / под ред. В.А. Филова и др. Л.: «Химия», 1989. 203 с.
- Дмитриев В.В., Фрумин Г.Т. Экологическое нормирование и устойчивость природных систем. СПб.: СПбГУ, РГГМУ, 2004. 294 с.
- Коган Р.М. Антропогенные загрязнители территории Еврейской автономной области. Владивосток: Дальнаука, 2001. 165 с.
- Кочарян А.Г. Формы существования тяжелых металлов в водах, донных отложениях и высшей водной растительности водохранилищ Волжского каскада // В кн.: Актуальные проблемы рационального исполь-

зования биологических ресурсов водохранилищ. Рыбинск: Изд-во ОАО «Рыбинский дом печати», 2005. С. 151–161.

- Леонова Г.А., Богущ А.А., Бобров В.А., Булычева Т.М. и др. Химические формы тяжелых металлов в воде Новосибирского водохранилища: оценка их биодоступности и потенциальной экологической опасности для планктона // Химия в интересах устойчивого развития. 2006. № 5. С. 453–465.
- Леонова Г.А., Богущ А.А., Бычинский В.А., Бобров В.А. Оценка биодоступности и потенциальной опасности химических форм тяжелых металлов в экосистеме озера Большое Яровое (Алтайский край) // Экологическая химия. 2007. 16(1). С. 18–28.
- Лидин Р.А., Андреева Л.П., Молочко В.А. Справочник по неорганической химии. Константы неорганических веществ. М.: Химия, 1987. 320 с.
- Линник П.Н., Набиванец Б.И. Комплексообразование ионов металлов в природных водах // Гидробиологический журнал. 1983. № 19. С. 83–95.
- Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Л.: Гидрометеоиздат, 1986. 270 с.
- Линник Р.П., Запорожец О.А. Сравнительная оценка расчетных и экспериментальных данных о сосуществующих формах железа, кобальта и никеля в пресных поверхностных водах // Экологическая химия. 2003. 12(2). С. 79–92.
- Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1979. 480 с.
- Онихимовский В.В., Беломестных Ю.С. Полезные ископаемые Хабаровского края (перспективные для освоения месторождения и проявления). Хабаровск: Хабаровская краевая типография, 1996. 484 с.
- Перельман А.И. Взаимосвязь учения о биохимических провинциях и геохимии ландшафтов // Проблемы геохимии и геохимической экологии. Труды биогеохимической лаборатории. М.: Наука, 1998. С. 115–133.
- Пестриков С.В., Исаева О.Ю., Сапожников Е.Н., Набиев А.Т., Астахова В.Л. и др. Упрощенный термодинамический расчет эффективности гидроксидного метода удаления ионов тяжелых металлов из сточных вод // Фундаментальные исследования. 2004. № 5. С. 49–53.

17. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / под ред. А.Д. Семенова. Л.: Гидрометеоиздат. 1977. 380 с.
18. Скуратов Ю.И., Дука Г.Г., Мизити А. Введение в экологическую химию. М.: Высшая школа, 1994. 390 с.
19. Форощук В.П. Водоохранная деятельность и экологическое нормирование качества водной среды // Гидробиологический журнал. 1986. № 1. С. 36–41.
20. Фрумкин Г.Т., Жаворонкова Е.И. Оценка состояния водных объектов и экологическое нормирование. СПб.: Изд-во Синтез, 1998. 96 с.
21. Фрумкин Г. Т. Экологическая химия и экологическая токсикология: учеб. пособие. СПб.: РГГМУ, 2002. 204 с.
22. Фрумкин Г.Т., Жаворонкова Е.И. Токсичность и риск воздействия металлов на гидробионты // Экологическая химия. 2003. № 12(2). С. 93–96.

The article deals with a distribution of complex compounds of iron (III) and (II) and manganese (II) in the Bira-river, which is running across the territory of the Jewish autonomous region.