

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМ НАХОЖДЕНИЯ ПРИРОДНЫХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ 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 экокотологическими 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-

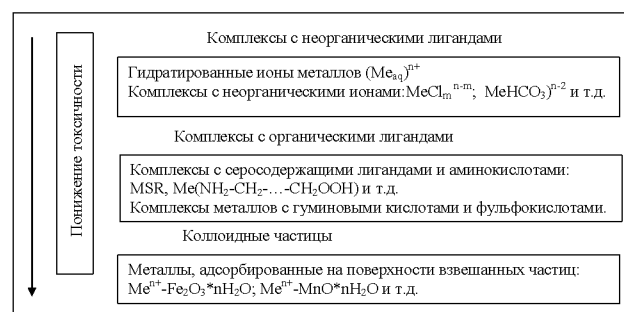


Рис. 1. Характеристика степени токсичности тяжелых металлов в зависимости от форм их существования в поверхностных водах [1]

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:

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

где C_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 $[\cdot]_n$ 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 ($\lg v$) 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 (рН), окислительно-восстановительного потенциала (Еh) 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 рН 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, дренируемыми 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 этоксилогические 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) ₃ ⁶⁺ +OH ⁻ ↔ Fe ₃ (OH) ₄ ⁵⁺	β ₆ =[Fe ₃ (OH) ₄ ⁵⁺]/[Fe ₃ (OH) ₃ 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 (OH) ₂ ²⁺ +OH ⁻ ↔ Mn ₂ (OH) ₃ ⁺	β ₅ =[Mn ₂ (OH) ₃ ⁺]/[Mn ₂ (OH) ₂ ²⁺][OH ⁻]
Fe(OH) ₂ ⁺ +OH ⁻ ↔ Fe(OH) ₃	β ₃ =[Fe(OH) ₃]/[Fe(OH) ₂ ⁺][OH ⁻]	Mn ₂ (OH) ₃ ⁺ +OH ⁻ ↔ Mn ₂ (OH) ₄ ⁻	β ₆ =[Mn ₂ (OH) ₄ ⁻]/[Mn ₂ (OH) ₃ ⁺][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) ₂ ⁵⁺ +OH ⁻ ↔ Fe ₂ (OH) ₃ ⁴⁺	β ₅ =[Fe ₂ (OH) ₃ ⁴⁺]/[Fe ₂ (OH) ₂ 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) ₂ 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 рН 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 рН около 7 (ниже сброса сточных вод)

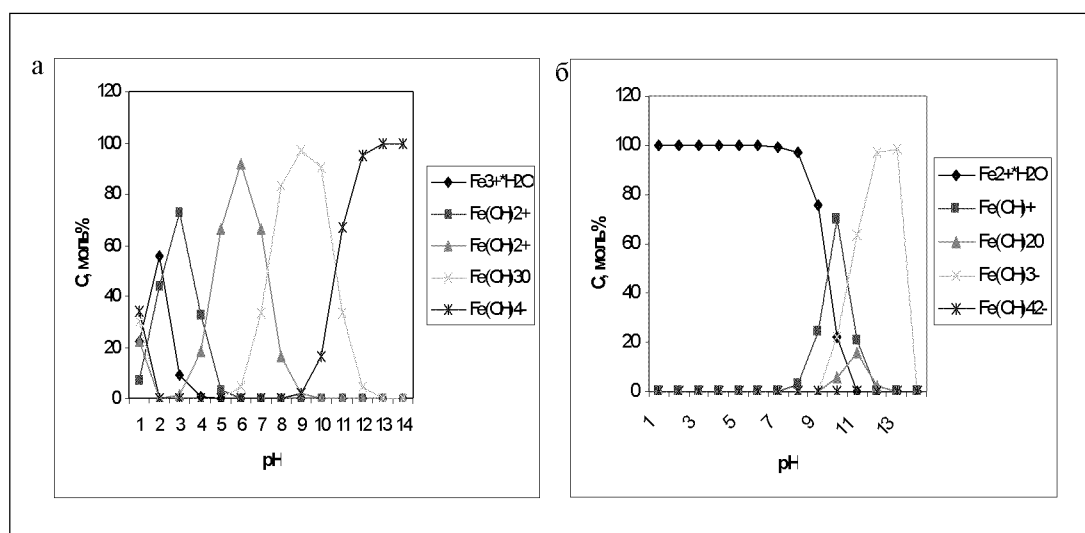


Рис. 2. Зависимость концентрации гидрокомплексов железа от рН: а – Fe²⁺, б – Fe³⁺

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

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.

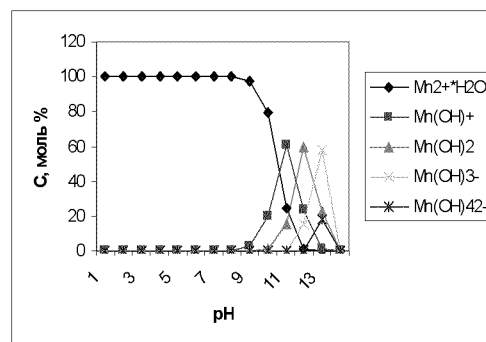


Рис. 3. Зависимость концентрации гидрокомплексов марганца (II) от рН

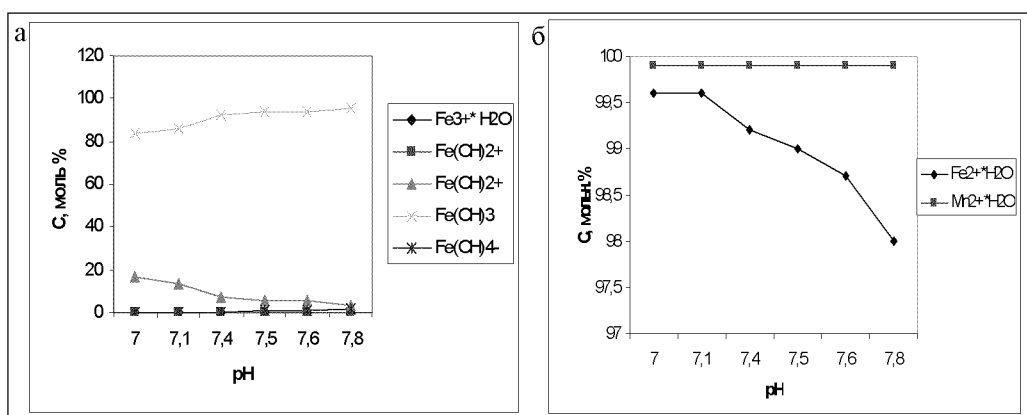


Рис. 4. Содержание гидроксокомплексов металлов в р. Бира: а – железа (III), б – железа (II) и марганца (II)

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

Таблица 4

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

SO_4^{2-} , моль/дм ³ $\cdot 10^4$	Fe^{3+}	$\text{Fe}(\text{SO}_4)^+$	$\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$	Fe^{2+}	$\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$	Mn^{2+}	$\text{Mn}(\text{SO}_4)$
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, осаждаая 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., Фрумид 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., Богуш 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., Богуш 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.