

ПРОЦЕССЫ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ МАРГАНЦА С ОРГАНИЧЕСКИМИ И НЕОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ И ИХ МИГРАЦИЯ В ЭКОСИСТЕМЕ СЛАБОПРОТОЧНОГО ВОДНОГО ОБЪЕКТА

© 2013 г. Е.В. Загайнова

ФГУП «Российский научно-исследовательский институт комплексного использования и охраны водных ресурсов», г. Екатеринбург

Ключевые слова: марганец, гумусовые вещества, комплексообразование, неорганические соединения, карбоновые кислоты, аминокислоты.



Рассмотрены процессы комплексообразования ионов металла в водной системе, содержащей гидрокарбонат- и сульфат-ионы, органические вещества отмершей высшей водной растительности и органические соединения белковой природы. Подтверждена взаимосвязь процессов комплексообразования с миграцией ионов марганца в слабопроточном водном объекте.

Введение

Марганец – один из наиболее значимых микроэлементов, необходимых для жизнедеятельности всех организмов; с другой стороны, он обладает общетоксическим, эмбриотоксическим и мутагенным действием в сравнительно небольших дозах (на уровнях 0,1–1,0 мг/дм³). Выявлено, например, что длительное употребление питьевой воды с содержанием марганца, до семи раз превышающим ПДК, достоверно повышает уровень общей смертности от новообразований, увеличивает заболеваемость населения по классу болезней органов кровообращения и мочеполовой системы, оказывает отрицательное влияние на физическое и психическое развитие детей, усугубляет йоддефицитные заболевания [1–4].

Известно, что поведение марганца в природных водах и его воздействие на водные экосистемы определяется не только общим содержанием, но и формами его существования. В зависимости от условий среды этот элемент существует в нескольких степенях окисления и входит в состав разнообразных органических и неорганических соединений, которые могут быть истинно растворенными, коллоидно-дисперсными или входить в состав минеральных и органических взвесей, обуславливая тем самым различную миграционную способность ингредиента в водной экосистеме [5, 6].

Большой интерес в этом плане представляют комплексные соединения марганца (+2, +4) с неорганическими веществами и органическими соединениями биогенных элементов. К последним относятся разнообразные органические соединения из классов органических кислот, сложных эфиров, фенолов, гумусовых веществ, азотсодержащих соединений (белки, аминокислоты, амины), углеводов, свободных редуцирующих сахаров.

Вследствие того, что высокомолекулярные природные органические вещества и неорганические соединения способны связывать ионы марганца в малотоксичные комплексы и выводить его растворенные формы из системы, данный фактор играет важную роль в процессах миграции элемента в гидросфере [5, 6].

В данной работе исследуются вопросы миграции ионов марганца с органическими и неорганическими соединениями в экосистеме слабопроточного водного объекта. Выполнен обзор научных трудов о процессах комплексообразования ионов марганца с неорганическими и органическими соединениями.

Процессы комплексообразования ионов марганца (обзор)

Комплексообразование с неорганическими соединениями

Показано [5, 7], что ионы марганца образуют растворимые комплексы в основном с бикарбонатами и сульфатами, причем в природных водах, содержащих особенно значительные количества HCO_3^- или SO_4^{2-} , этот фактор является определяющим в распределении марганца между свободными и связанными в комплексы формами. Для комплексов Mn^{2+} с HCO_3^- рассчитана константа устойчивости, равная, по одним данным 63, по другим – 90. Результаты исследований о степени связывания марганца бикарбонатами и сульфатами при характерных для природных вод концентрациях приведены в табл. 1. В растворе, содержащем до $1 \text{ мг/дм}^3 \text{ Mn}_{\text{раств}}$, 250 и $470 \text{ мг/дм}^3 \text{ SO}_4^{2-}$ и HCO_3^- соответственно, половина ионов марганца присутствует в виде комплексных соединений. Увеличение активности ионов HCO_3^- приводит к уменьшению концентрации не связанных в комплексы соединения форм марганца.

Таблица 1. Степень закомплексованности ионов марганца в природных водах (расчетные величины)

Лиганд	$K_{\text{нестойкости}}$	$\lg\beta$, β -константа устойчивости	$[A^{n-}]$, г/моль	Процент связывания, %
Гидроксионы	$5 \cdot 10^{-4}$	3,30	$6 \cdot 10^{-9} - 4 \cdot 10^{-7}$	<0,1
Сульфаты	$3 \cdot 10^{-3}$	2,52	$8 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-3}$	2–40
Хлориды	$1,1 \cdot 10^{-1}$	0,59	$3 \cdot 10^{-6} - 6 \cdot 10^{-3}$	<5
Бикарбонаты	$1,1 \cdot 10^{-2}$	0,95	$6 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-3}$	5–20
Амины	$1,6 \cdot 10^{-7} - 1,9 \cdot 10^{-3}$	6,79–2,72	$10^{-5} - 2 \cdot 10^{-4}$	<9
Органические кислоты	$5,6 \cdot 10^{-6} - 6,0 \cdot 10^{-2}$	5,25–1,22	$1,2 \cdot 10^{-5} - 4,2 \cdot 10^{-4}$	0,5–80,0
Аминокислоты	$8 \cdot 10^{-6} - 7 \cdot 10^{-3}$	5,09–2,15	$10^{-6} - 7 \cdot 10^{-5}$	<2

Сульфат марганца – хорошо растворимое соединение, однако в сильно восстановительной среде, где сульфат-ионы восстанавливаются до сульфид-ионов, образуется нерастворимый MnS. Поэтому ощутимое воздействие ионов SO_4^{2-} особенно проявляется в этих условиях.

Комплексы ионов двухвалентного марганца с Cl^- являются более слабыми ($K_{\text{MnCl}}^+ = 1$). Чтобы связать в комплексе 50 % Mn^{2+} , концентрация Cl^- должна быть 35 г/л, что в природных водах не наблюдается. Для образования комплексов состава MnCl_2^0 , MnCl_3^- и MnCl_4^{2-} необходима еще более высокая концентрация Cl^- .

Фосфатные ионы также могут образовывать комплексы с Mn^{2+} , однако наблюдаемые в природных водах концентрации фосфатов недостаточны для образования прочных соединений. Возможно также образование комплексов с полифосфатами, но они неустойчивы из-за окисления Mn^{2+} и перехода полифосфатов в ортофосфаты. Такие реакции комплексообразования могут протекать лишь в сточных водах с повышенной концентрацией фосфатов [5].

Комплексообразование с органическими соединениями

Преобладающее количество комплексных соединений марганца с органическими веществами приходится на гумусовые вещества (до 60–80 %), которые представляют биохимически устойчивые, преимущественно высокомолекулярные окрашенные полифункциональные соединения, обладающие свойствами слабых кислот. Концентрация гуминовых кислот (ГК) в природной воде составляет от 0,01 до 30,0 мг/л, содержание фульвокислот

(ФК), как правило, на порядок выше и колеблется в интервале от 1 до 100 мг/л и более. Имея многоосновный и полидисперсный состав, гумусовые вещества (ГВ) принимают участие в процессах разрушения горных пород и первичных минералов и определяют направления процессов связывания и миграции ионов металлов в зоне гипергенеза. Полифункциональность ГВ обуславливает их комплексообразующую способность по отношению к ионам металлов, дисперсность ГВ и существование их в водах в виде различных физико-химических форм (растворенной, коллоидной и взвешенной) в значительной мере определяют миграционные свойства связанных металлов. Образование прочных комплексов ГК и ФК с металлами приводит к снижению их токсического действия, обуславливая буферную емкость водных экосистем к загрязнению металлами [6].

В настоящее время выделяют два основных источника ГВ в поверхностных водах: с одной стороны, это трансформация почвенного гумуса и окисление других терригенных органических веществ, с другой – синтез ГК и ФК в водоеме в процессе ферментативного разложения водных организмов [6, 8, 9]. По современным представлениям, в образовании, например, ГК участвуют разнообразные органические вещества, претерпевающие при этом сложные биохимические и химические превращения, о чем свидетельствует наличие в их составе фрагментов аминокислот, ароматических альдегидов, полифенолов, пуриновых и пиримидиновых оснований, углеводов [6].

Устойчивость комплексных соединений марганца с органическими веществами природных вод изучена недостаточно полно. В настоящее время имеются лишь данные о прочности комплексов Mn^{2+} с веществами гумусовой природы, которые характеризуются как непрочные по сравнению с прочностью гуматных или фульватных комплексов других катионов металлов.

Полевые наблюдения и лабораторные опыты с выщелоченными из природных материалов органическими веществами (в основном фульвокислотами), а также с индивидуальными органическими соединениями показывают четкую корреляцию ($r \approx 0,9$) между цветностью воды и содержанием в ней ионов марганца [10]. Экспериментально установлено, что природные органические вещества, в т. ч. фульвокислоты, легко растворяют пиролюзит и гаусманнит, переводят их в Mn^{2+} , с которым затем образуют комплексы. Можно сделать вывод, что комплексообразование ионов марганца с растворенным органическим веществом препятствует гидролизу и осаждению его соединений из природных вод. Степень связывания ионов марганца, как и других металлов, в комплексы с фульвокислотой возрастает при увеличении pH среды.

В ряде работ предпринята попытка объяснить механизм комплексообразования Mn^{2+} с веществами гумусового характера. Установлено [6, 11, 12], что Mn^{2+} , в отличие от Fe^{3+} и Cu^{2+} , образует с ФК внешнесферные комплексы, обладающие меньшей прочностью, чем внутрисферные комплексы вышеуказанных металлов.

Сравнительно невысокая устойчивость фульватных комплексов марганца обусловлена тем, что гидратированные ионы Mn^{2+} преимущественно адсорбируются на поверхности органического вещества за счет электростатических сил физической адсорбции и не образуют прочных химических связей с функциональными группами макромолекулярных лигандов [5, 13–15]. Таким образом, полученные разными авторами данные свидетельствуют о близкой точке зрения относительно строения комплексов и механизме комплексообразования марганца с гумусовыми веществами.

Сравнивая молекулярную массу комплексных соединений марганца, образующихся в природных водах [5], можно видеть, что ионы марганца, в отличие от ионов железа, связываются преимущественно в комплексы со средней молекулярной массой. Если принять содержание ионов марганца во фракциях экстрактов, выделенных из почвы [16], за 100 %, то распределение металла между ними будет выглядеть следующим образом: во фракции с молекулярной массой от 500 до 1000 (30 %), от 1000 до 10 000 (45,6 %) и с молекулярной массой более 10 000 (24,3 %), т. е. основная часть ионов марганца находится в составе комплексных соединений, молекулярная масса которых колеблется от 500 до 10 000.

Количество закомплексованных ионов марганца подвержено значительным сезонным колебаниям. Как правило, наименьшая степень закомплексованности данных ионов наблюдается в зимне-весенний период. В летне-осенний период концентрация закомплексованных ионов марганца в большинстве случаев превышает содержание свободных (гидратированных) ионов Mn^{2+} . Среди комплексов марганца доминируют соединения анионного характера (85–90 % $Mn_{связ}$) [6, 17].

Внутриводоемные процессы могут привести к появлению в водоеме автотонных комплексообразующих реагентов, которые способствуют переходу ионов марганца из осадков в водную толщу. Особенно это характерно для эвтрофных водоемов со значительной биомассой водорослей, продуцирующих при жизни и выделяющих при разложении биомассы разнообразные органические соединения, в том числе и обладающие комплексообразующими свойствами по отношению к металлам.

Специальные исследования в лабораторных условиях, описанные в [7], посвящены влиянию карбоновых кислот на подвижность Mn^{2+} . Появление этих соединений в водоеме возможно либо извне, либо вследствие внутри-

водоёмных процессов. Кроме того, в самих осадках (в зонах произрастания высшей водной растительности) вероятно их выделение корневой системой растений [7]. Соединения марганца, образующиеся в донных отложениях (ДО), более прочные, нежели его комплексы с некоторыми органическими кислотами, например, уксусной, преобладающей в природных водах. Обращает на себя внимание увеличение подвижности ионов марганца в илах с ростом концентрации кислот, что может привести к ухудшению качества воды при их накоплении.

Другим классом органических соединений, испытанных в качестве экстрагента ионов марганца, являются аминокислоты. Появление определенных количеств этих веществ возможно в природных водах в процессе деструкции белковоподобных соединений при воздействии протеолитических ферментов. Результаты эксперимента свидетельствуют об определяющей роли величины рН в поведении ионов металла в системе вода – донные отложения. При рН = 5 подвижность марганца оказывается достаточно высокой вследствие не столько комплексообразующих свойств аминокислот, сколько восстановления ионов марганца, что характерно для содержащих карбоксильные группы соединений [5].

В опытах по выяснению влияния концентрации аминокислот на извлечение марганца из донных отложений установлено, что рост концентрации аминокислот может привести к более интенсивному поступлению марганца из илов в толщу воды, т. е. к вторичному загрязнению водоема.

Экспериментальная часть

Экспериментальная часть, проведенная автором статьи на базе лабораторий ФГУП «Российский научно-исследовательский институт комплексного использования и охраны водных ресурсов», включала три исследования по определению содержания ионов марганца в воде, содержащей органические и неорганические лиганды, при различных условиях:

- наличии в системе гидрокарбонат- и сульфат-ионов (на примере одной из уральских рек);
- при деструкции органического вещества отмершей высшей водной растительности (ВВР) в аэробных условиях;
- наличии в модельных системах органических соединений (белка и глюкозы) в анаэробных условиях.

В качестве объектов исследования была выбрана вода одной из уральских рек и вода модельных систем А и Б. Отбор проб осуществлялся в емкости из полиэтилена в соответствии с ГОСТ Р 51593–2000 и ГОСТ Р 51592–2000 [18, 19].

При определении растворенных форм марганца пробы воды были отфильтрованы через мембранный фильтр 0,45 мкм и подкислены азотной кислотой до $\text{pH} < 2$. Анализ проб осуществляли в соответствии с Методикой выполнения измерений марганца в пробах природных вод методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) [20].

Отбор проб донных отложений водохранилища проводили в соответствии с требованиями к отбору проб донных отложений, изложенными в ГОСТ 17.1.5.01–80 [21]. Предварительно донные отложения были высушены, измельчены и усреднены.

Для определения содержания ионов марганца в зависимости от наличия в системе гидрокарбонат- и сульфат-ионов в первом эксперименте была взята вода одной из рек Урала, подверженной высокой антропогенной нагрузке, и модельный раствор поровой воды донных отложений. Опыт проводили в течение 8 дней при постоянном барботировании систем воздухом. Результаты приведены в табл. 2.

Более детальное изменение концентрации ионов марганца в русле реки и в модельном растворе поровой воды (высокоминерализованной) приведено на рис. 1.

Снижение концентрации ионов марганца (см. рис. 1а) в водной системе можно объяснить переходом Mn^{2+} в Mn^{4+} под влиянием растворенного в воде кислорода. Кроме того, при значении $\text{pH} = 8,1$ образуется малорастворимое соединение – родохрозит MnCO_3 . То есть часть ионов марганца выводится из системы, образуя малорастворимые соединения, а часть – окисляется до нерастворимого MnO_2 .

Отсутствие влияния кислорода воздуха на Mn^{2+} в высокоминерализованных водах (рис. 1б) объясняется образованием стойких сульфатных комплексов Mn^{2+} , препятствующих его окислению до Mn^{4+} , вследствие чего он остается в водной среде. Это один из возможных механизмов трансформации ионов рассматриваемого элемента в содержащей минеральные вещества водной среде, особенно в придонных и поровых водах.

Таблица 2. Содержание ионов марганца в воде русла реки и в модельном растворе поровой воды

Ингредиент	Новое русло		Модель поровой воды	
	исходное содержание	после экспозиции	исходное содержание	после экспозиции
pH	8,11	8,01	6,15	6,95
HCO_3^- , мкг/дм ³	247	130	936	952
SO_4^{2-} , мкг/дм ³	1020	389,3	4256	3989
Mn, мкг/дм ³	0,333	0,01	161,56	197,24

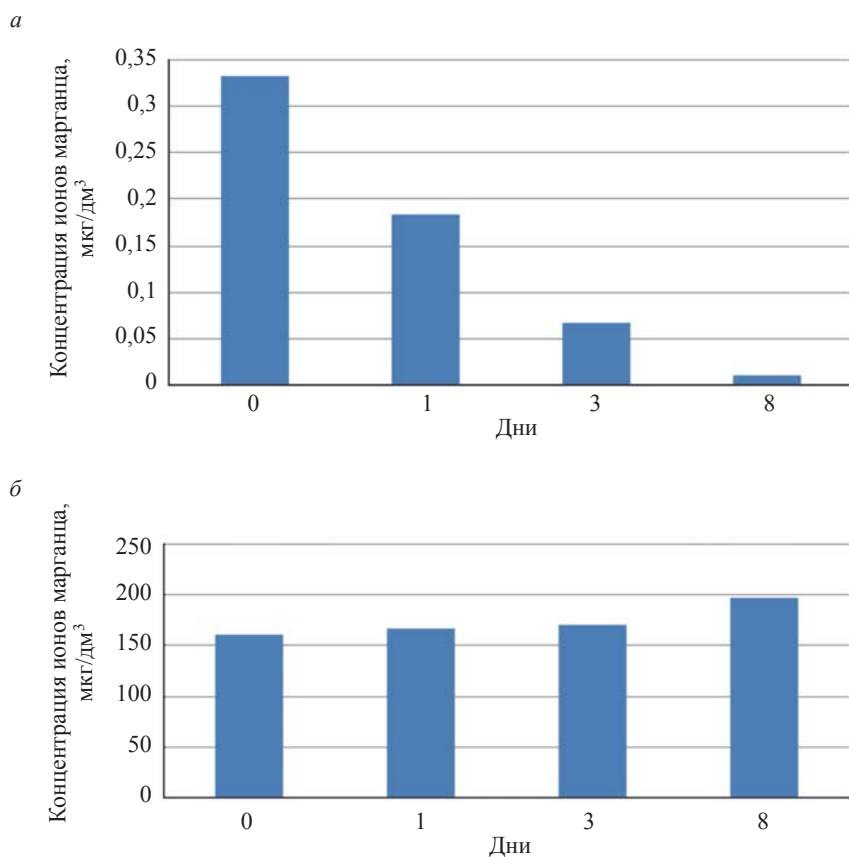
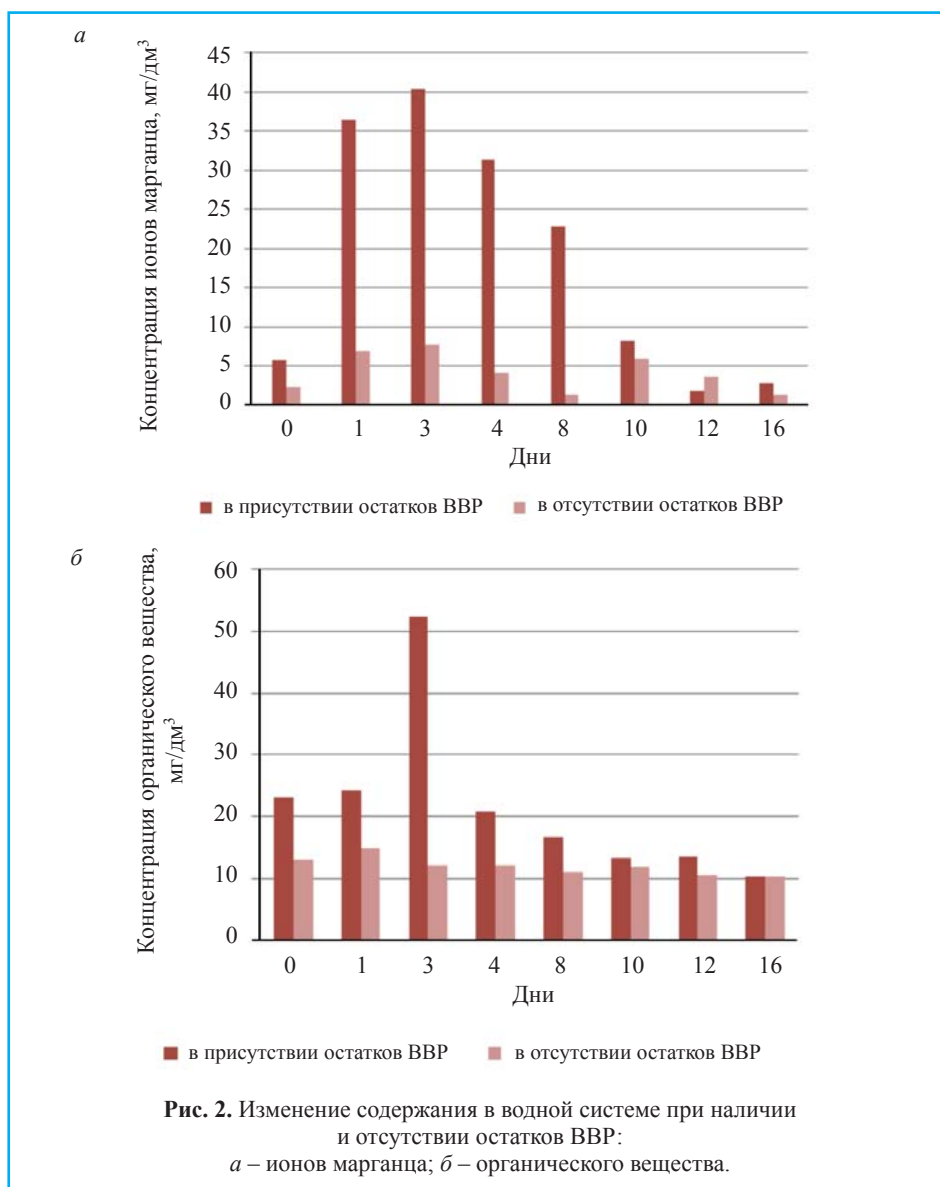


Рис. 1. Изменение содержания ионов марганца: *а* – в новом русле р. Железянки; *б* – в высокоминерализованных водах.

Были проведены эксперименты по влиянию процесса распада органического вещества отмершей высшей водной растительности (ВВР) на концентрацию ионов марганца в воде. В эксперименте использовали два аквариума с водой: в первый поместили биомассу высшей водной растительности (рдест в конце вегетационного периода в количестве 400 г), второй аквариум содержал только воду. В обоих аквариумах были созданы аэробные условия.

В ходе исследования в воде определяли содержание легкоокисляемого органического вещества (перманганатной окисляемости). До внесения остатков ВВР концентрация марганца в воде была 2,47 мг/дм³. После внесения остатков растительности в воду содержание марганца составило 5,9 мг/дм³. При этом повысилось и содержание органического вещества, что свидетельствует о его переходе из частично разрушенной биомассы растения.

Увеличение в воде концентрации ионов марганца (рис. 2а) и увеличение перманганатной окисляемости (рис. 2б) объясняются интенсивным распадом тканей растительности с переходом поглощенных ею соединений марганца, а снижение его концентрации и содержания растворенного органического вещества – окислением как органического вещества, так и двухвалентного марганца с выпадением его в осадок. Окисление происходит за счет растворенного в воде кислорода.



Анализ результатов показывает, что при наличии остатков ВВР в воде увеличивается перманганатная окисляемость, т. е. при отмирании ВВР в природных водах увеличивается содержание легкоокисляемого органического вещества, а следовательно, и комплексных соединений марганца.

В анаэробных условиях исследовано влияние содержащихся в модельных системах (А и Б) органических соединений (белка и глюкозы) на концентрацию ионов марганца в воде. В системы А и Б, содержащие донные отложения (Волчихинское водохранилище, Свердловская обл.) и воду, были добавлены белок и глюкоза соответственно. Причем белок – в начале опыта, глюкоза – на восьмой день. В аквариумах были созданы анаэробные условия. Параллельно при отборе проб для анализа измеряли содержание растворенного кислорода. Изменение содержания ионов марганца в анаэробных условиях в системах А и Б представлено на рис. 3.

Анализ диаграммы, изображенной на рис. 3а, показывает, что в течение двух дней при снижении концентрации растворенного кислорода (рис. 4а) наблюдается выделение ионов марганца из донных отложений и увеличение его концентрации в воде. Затем идет постепенное снижение содержания ионов металла, несмотря на небольшое количество растворенного в воде кислорода. На пятый день в аквариуме появляется запах сероводорода, вызванный жизнедеятельностью анаэробных бактерий. Сероводород связывает ионы Mn^{2+} в нерастворимое соединение – сульфид марганца MnS и постепенно выводит его из системы. Образование сульфидов – один из факторов торможения процесса выделения марганца в восстановительных условиях, которые создаются за счет влияния агрессивной углекислоты в анаэробных условиях и выделения H_2S .

На 16-й день концентрация ионов марганца в воде вновь возрастает. В данном случае росту содержания ионов металла способствовало появление в воде органических веществ – промежуточных продуктов разложения белка, а именно – органических кислот. К последним, прежде всего, относятся аминокислоты жирного ряда, они и способствуют поступлению ионов марганца из донных отложений в толщу воды. Величина рН в этом случае играет незначительную роль, поскольку при рН = 7,8 в раствор аминокислот переходит лишь 4 % марганца [7]. Определяющим фактором в данном случае является низкий уровень растворенного в системе кислорода. Дальнейшее понижение содержания марганца объясняется образованием нерастворимых комплексов и неорганических соединений ($MnCO_3$). Минимальная концентрация ионов рассматриваемого металла на 35-е сутки эксперимента обусловлена возобновлением процесса аэрирования.

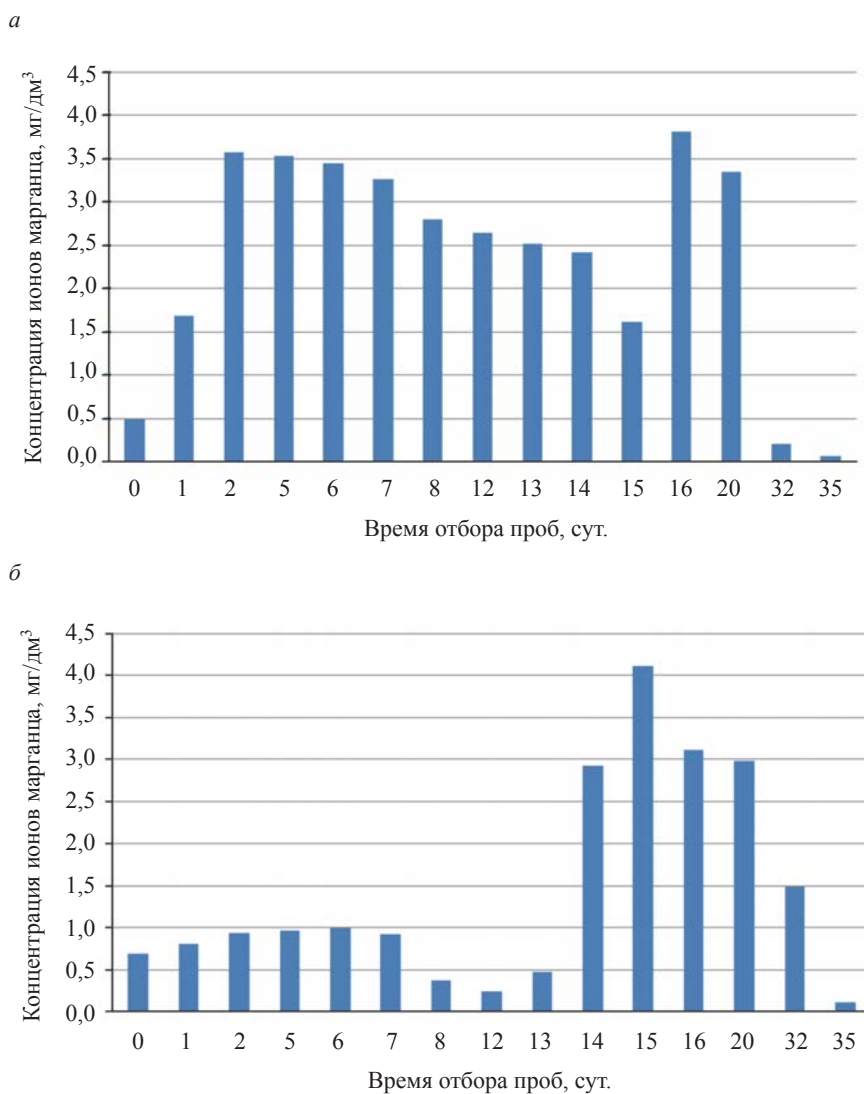
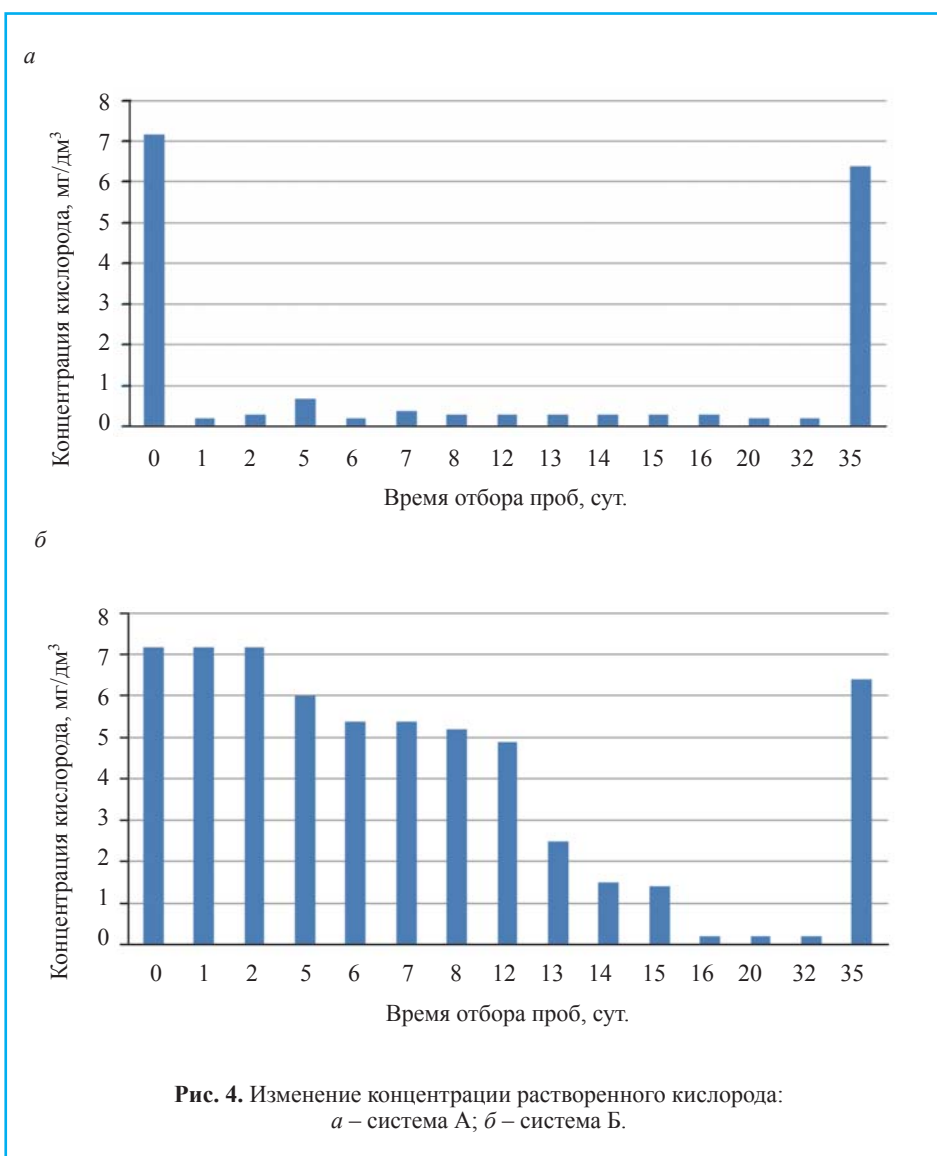


Рис. 3. Изменение концентрации ионов марганца в анаэробных условиях:
а – система А; *б* – система Б.

Диаграмма, изображенная на рис. 3б, показывает, что при постепенном снижении концентрации кислорода (см. рис. 4б) наблюдается увеличение содержания ионов марганца в воде. На 12-й день $[Mn^{2+}] = 0,253$ мг/дм³ достигла минимума. Эти колебания можно объяснить изменениями содержания кислорода и связанным с этим колебанием окислительно-восстано-



вительного потенциала. Колебания рН были незначительны и не сказались на динамике изменения концентрации ионов металла. Падение концентрации ионов марганца на 16–20-й день обусловлено процессами образования нерастворимых комплексов с органическими веществами, которые образуются в процессе распада глюкозы, а именно, с уксусной кислотой. Последняя меньше всего влияет на выделение ионов марганца из донных отложений. Кроме того, часть ионов металла сорбируется на органических

компонентах взвешенных веществ и донных отложений. Взвешенные вещества и донные отложения водоемов замедленного стока, особенно высокопродуктивных, содержат значительные количества органических веществ разного состава и свойств, способных сорбировать катионы и удерживать их в осадках [7].

Выводы

На примере одной из рек Урала, подверженной высокой антропогенной нагрузке, и модельного раствора поровой воды донных отложений автором статьи было подтверждено, что увеличение активности HCO_3^- -ионов приводит к снижению концентрации растворенных форм марганца при значениях $\text{pH} > 8,1$, поскольку образуется малорастворимое соединение – родохрозит MnCO_3 . Сульфат-ионы восстанавливаются до сульфид-ионов с образованием нерастворимого MnS в восстановительной среде, таким образом выводятся металл из системы.

Органические вещества, входящие в состав комплексных соединений марганца, в основном представлены гуминовыми и фульвокислотами. Комплексообразование ионов марганца с растворенным органическим веществом препятствует гидролизу и осаждению его соединений из природных вод. Как правило, наименьшая степень закомплексованности марганца наблюдается в зимне-весенний период. Эксперименты, описанные в статье, показали, что при отмирании ВВР увеличивается содержание легкоокисляемого органического вещества, а, следовательно, и комплексных соединений марганца.

Исходя из сопоставления подвижности марганца при действии аминокислот и карбоновых кислот, можно сделать вывод, что аминокислоты сильнее влияют на степень извлечения марганца из донных отложений, что и было подтверждено в экспериментальной части статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бандман А.Л., Волкова Н.В., Грехова Т.Д. Вредные химические вещества. Неорганические соединения V–VII групп. Л.: Химия, 1989. 592 с.
2. Борзунова Е.А., Коньшина Л.Г., Романцова О.А., Хазимова Л.А. Гигиеническая оценка влияния марганца питьевой воды на здоровье населения // Вопросы гигиены и профессиональной патологии в металлургии. 1989. С. 11–17.
3. Кашин В.К., Иванов Г.М. Особенности распределения марганца в природных водах Забайкалья // Водные ресурсы. 2005. № 5. С. 597–600.
4. Soldin O.P. Effects of manganese on thyroid hormone homeostasis: Potential links // Neuro Toxicology, 2007. No. 28. P. 951–956.
5. Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Л.: Гидрометеиздат, 1986. 272 с.

6. Лапин И.А., Красюков В.Н. Роль гумусовых веществ в процессах комплексообразования и миграции металлов в природных водах // Водные ресурсы. 1986. № 1. С. 134–145.
7. Нахшина Е.П. Микроэлементы в водохранилищах Днепра. Киев: Наукова Думка, 1983. 265 с.
8. Семенов А.Д., Семенова И.М., Гончарова И.А. Инфракрасные спектры гуминовых кислот природных вод // Гидрохимические материалы. 1964. Т. 38. С. 157–161.
9. Stevenson F.J., Goh K.M. Infrared spectra of humic acids and related substances // Geohim. Cosmochim. Acta. 1971. V. 35. P. 471–483.
10. Zajicek O.T., Pojasek R.B. Fulvic acid and manganese transport // Water Resour. Res. 1976. V. 12. No. 2. P. 305–308.
11. Gamble D.S., Tong J.P.K. The structure and equilibria of a manganese (II) complex of fulvic acid studied by ion exchange and nuclear magnetic resonance // Can. Journ. Chem. 1976. 54. No. 8. P. 1239–1245.
12. Deczky K., Langford C.H. Application of water nuclear magnetic resonance relaxation times to study of metal complexes of the soluble soil organic fraction fulvic acid // Can. Journ. Chem. 1978. 56. No. 14. P. 1947–1951.
13. Alberts J.J., Schindler J.E., Nutter D.E. Elemental infrared spectrophotometric and electron spin resonance investigations of non-chemically isolated humic materials // Geochim. Cosmochim. Acta. 1976. 40. No. 3. P. 369–372.
14. Bloom P.R., McBride M.B. Metal ion binding and exchange with hydrogen ions in acid-washed peat // Soil Sci. Soc. Amer. Journ. 1979. 43. No. 7. P. 687–692.
15. McBride M.B. Transition metal bonding in humic acid: An ESR study // Soil Sci. 1978. 126. No. 2. P. 200–208.
16. Doig M.T., Martin D.F. The effect of naturally occurring organic substances on the growth of the red tide organism // Water Res. 1974. 8. No. 9. P. 601–606.
17. Линник П.Н., Набиванец Ю.Б. Сезонная динамика форм существования марганца и меди в Днепровско-Бугском лимане // Гидробиологический журнал. 1987. Т. 23. № 6. С. 71–76.
18. ГОСТ Р 51593–2000. Вода питьевая. Отбор проб. М.: Изд-во стандартов, 2000. 8 с.
19. ГОСТ Р 51592–2000. Вода. Общие требования к отбору проб. М.: Изд-во стандартов, 2000. 35 с.
20. ПНД Ф 14.1.2:4.139–98. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений железа, кобальта, марганца, меди, никеля, серебра, хрома и цинка в пробах питьевых, природных и сточных вод методом атомно-абсорбционной спектроскопии. М. 2010. 24 с.
21. ГОСТ 17.1.5.01–80. Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб донных отложений водных объектов для анализа на загрязненность. М.: Изд-во стандартов, 2002. 7 с.

Сведения об авторе:

Загайнова Екатерина Владимировна, инженер, ФГУП «Российский научно-исследовательский институт комплексного использования и охраны водных ресурсов» (ФГУП РосНИИВХ), 620049, г. Екатеринбург, ул. Мира, 23; e-mail: ermine1987@yandex.ru