

Л.Л.Лысенко, А.Э.Шен, Е.Ф.Рында, Н.А.Мищук

ДЕТОКСИКАЦИЯ ГЛИНИСТЫХ ПОЧВ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ ХЛОРБЕНЗОЛОМ, ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Исследованы закономерности изменения рН и скорости электроосмотического течения через очищаемую тонкодисперсную глинистую почву при варьировании параметров электрокинетической обработки. Установлены основные зависимости распределения остаточного хлорбензола по длине загрузки от рН и интегрального объема электроосмотического раствора, прошедшего через обрабатываемую почву. Показано, что электрогидродинамическое регулирование рН порового раствора позволяет повысить скорость и степень удаления хлорбензола. Изучено влияние величины электрического поля на эффективность детоксикации почвы и обоснована целесообразность использования его низких значений. Разработанная методика позволяет удалять не менее 96 % введенного в почву хлорбензола.

ВВЕДЕНИЕ. Постоянное увеличение производства органических веществ, их использование в различных сферах деятельности человека приводит к существенному возрастанию антропогенного давления на окружающую среду, в частности к накоплению в одной из ее основных составляющих – почве. Гидрофобные органические соединения, помимо своей токсичности, обладают некоторыми свойствами, выделяющими их из общего ряда загрязнений. Главные из них — низкая водорастворимость, высокое сродство к почвенным компонентам, малая скорость массопереноса, ограничивающая процесс биодegradации и, как следствие, закрепление в почве на продолжительный период [1—3]. При этом сохраняется возможность медленного выщелачивания в грунтовые воды, в результате чего эти соединения становятся источником постоянного вторичного загрязнения. На время их нахождения в почве, помимо температуры, рН почвенного раствора, взаимодействия с другими токсикантами, влияет ее тип и структура [3, 4].

Тонкодисперсные глинистые почвы являются одним из самых сложных объектов для удаления из них гидрофобных органических соединений. С одной стороны, этот тип почв наиболее склонен к удержанию поступающих в него загрязнений, обусловленному большой удельной поверхностью, обладающей специфическими свойствами. С другой стороны, в силу высоких значений гидродинамического и аэродинамического сопротивлений, выбор метода очистки крайне ограничен. Электрокинетическая очист-

ка является тем способом, для которого наличие у тонкодисперсных глинистых почв специфических свойств обеспечивает его эффективность при удалении незаряженных органических соединений. Отметим, что поскольку этот метод очистки почв достаточно энергоемкий, его применение целесообразно при высоких концентрациях загрязнений и ограниченных площадях их распространения, например, в промышленных зонах.

ОСНОВЫ И ПРОБЛЕМЫ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКОГО МЕТОДА. Метод основан на наложении на обрабатываемую почву внешнего электрического поля, что вызывает возникновение в поровом растворе нескольких процессов, одним из которых является электроосмос. Подробно принципы электрокинетической обработки и факторы, влияющие на ее эффективность, описаны в работе [5]. Здесь же отметим, что для глинистых почв характерен высокий электрокинетический потенциал (ξ -потенциал), обеспечивающий интенсивный электроосмотический транспорт незаряженных органических соединений и высокую степень очистки.

Однако электрокинетический потенциал для одной и той же почвы не является постоянной величиной и изменяется в зависимости от рН порового раствора. Поведение электрокинетического потенциала, прежде всего, связано с поверхностным зарядом одной из основных составляющих глинистых почв — каолинита. Как пример, можно привести изменение ξ -потенциала каолинита, производства фирмы Sigma, для которого

при рН 2 электрокинетический потенциал равен +2 мВ, а при рН 10 изменяет знак и достигает -38 мВ [6]. Из сказанного следует, что максимальная степень очистки может быть достигнута при наличии щелочной реакции порового раствора, обеспеченной, например, предварительным введением гидроксил-ионов.

Одна из основных проблем, возникающих в процессе электрообработки, — образование в результате электродных реакций водород- и гидроксил-ионов, приводящее к изменению начального значения рН порового раствора [5]. Гидроксил-ионы, генерирующиеся на катоде, движутся под действием поля к аноду, водород-ионы, генерирующиеся на аноде, движутся к катоду, соответственно рН со стороны катода повышается, со стороны анода понижается, а в том месте, где происходит встреча гидроксил- и водород-ионов, сопровождающаяся взаимной нейтрализацией, остается без изменений (рис. 1,а).

Теоретически плоскость рекомбинации водород- и гидроксил-ионов должна находиться на расстоянии около одной трети от катода и двух третей от анода, поскольку электромиграционная подвижность водород-ионов примерно в 1.8 раза выше, чем гидроксил-ионов. Хотя на практике она может быть смещена в ту или иную сторону в зависимости от наличия буферности у почвы, при этом характер профиля будет сохраняться. Пока формирующийся профиль рН лежит в интервале значений, превышающих величину рН, соответствующую точке нулевого заряда (рис. 1,а, кривая 2), наблюдается только неравномерность электроосмотического потока, направленного от анода к катоду, связанная с локальными неоднородностями электрокинетического потенциала и электропроводности, изменение которой приводит к перераспределению напряженности поля.

По мере понижения рН со стороны анода значение электрокинетического потенциала в этой области уменьшается и может достигнуть точки нулевого заряда (рис. 1,а, кривая 3). Дальнейшее движение водород-ионов по объему почвы и понижение рН приведет к смещению точки нулевого заряда в сторону катода, а ближе к аноду электрокинетический потенциал поменяет свой знак на противоположный (рис. 1,а,б, кривая 4), что вызовет изменение направления электроосмотического потока. В результате вокруг точки нуле-

вого заряда может возникнуть зона осушки, нарушится неразрывность электроосмотического потока, а вместе с этим прекратится и удаление незаряженных органических соединений.

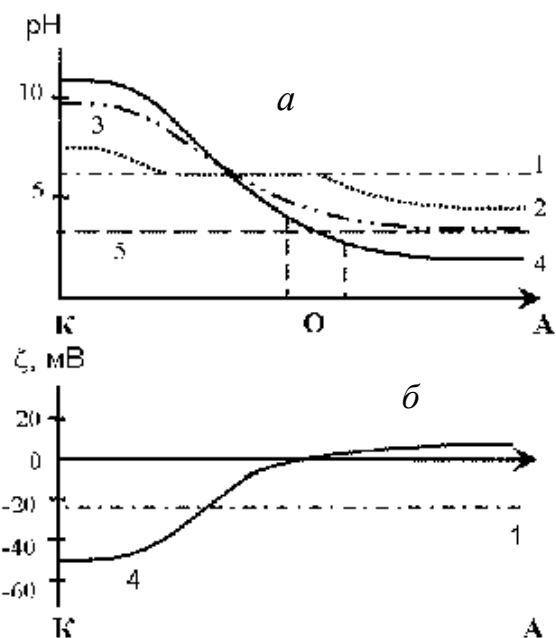


Рис. 1. Схема распределения рН (а) и электрокинетического потенциала (б) в межэлектродном пространстве: 1 – до электрообработки; 2, 3 – в процессе электрообработки; 4 – по окончании электрообработки; 5 – значение рН, соответствующее точке нулевого заряда. К – катод, А – анод, О – зона осушки.

Таким образом, для успешного осуществления электрокинетической очистки должна быть решена задача, состоящая из двух частей: во-первых, необходимо создать такой профиль рН порового раствора, который обеспечит максимально возможное значение электрокинетического потенциала (равномерную сильнощелочную реакцию по всему объему обрабатываемой почвы), а, соответственно, и электроосмотического потока, во-вторых, поддержать этот профиль до окончания очистки. Из сказанного выше следует, что электродные реакции на катоде могут обеспечить решение первой части задачи, а именно служить источником гидроксил-ионов для получения высоких значений рН. При этом для реализации второй части необходимо не допустить попадания в почву водород-ионов, генерирующихся на аноде. Существуют два основных подхода к данной проблеме: реагентный (введение

в анодную камеру соединений, препятствующих понижению рН) [7, 8] и технических (специальные конструкции электродных систем) [9]. На практике в основном используется введение в анодную камеру растворов щелочей, нейтрализующих водород-ионы, выделяющиеся на аноде.

Для того чтобы избежать работы с химически агрессивным соединением, нами предложена модификация электрокинетического метода, позволяющая поддерживать требуемое значение рН порового раствора за счет предотвращения попадания водород-ионов в обрабатываемую почву путем их гидродинамического удаления из анодной камеры [10]. Подробный теоретический анализ процессов, протекающих в электродных камерах, влияние параметров ведения электрообработки на получаемый профиль рН и, соответственно, на скорость электроосмоса приведены в работах [11, 12]. Здесь же отметим, что результат достигается за счет регулирования скорости прокачивания нейтрального раствора электролита через электродные камеры.

В данной работе рассмотрена возможность удаления из почвы с помощью модифицированного электрокинетического метода хлорбензола — представителя хлорорганических соединений, составляющих одну из основных групп гидрофобных незаряженных органических веществ, подлежащих детоксикации. Хлорбензол является важным органическим растворителем, используется как обезжиривающее средство, кроме того, он применяется в органическом синтезе, например, пестицидов, фенола, а также является полупродуктом в производстве дихлорбензолов и некоторых красителей [13].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА. Электроосмотический транспорт хлорбензола и эффективность очистки почвы при различных параметрах ведения процесса исследовали, используя экспериментальную установку, основными блоками которой являются электрохимическая ячейка (1) с подсоединенными к ней источником питания (6) и амперметром (7), две емкости (2) с раствором минеральной соли (0,1 н. NaNO_3) и два насоса (3), емкость (4) с раствором поверхностно-активного вещества (ПАВ), микробюретка (5) для измерения объема электроосмотической жидкости, прошедшей через почву (рис. 2).

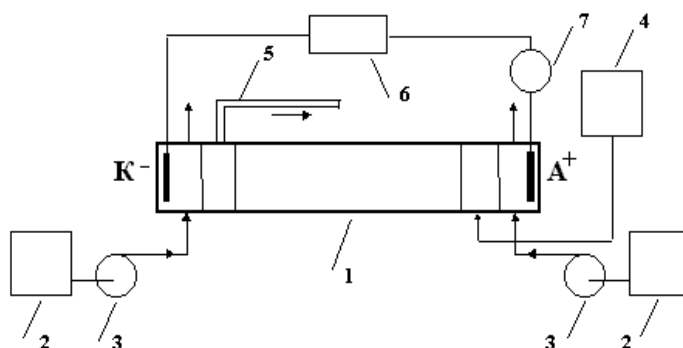


Рис. 2. Принципиальная схема установки: 1 – электрохимическая ячейка; 2 – емкость для раствора электролита; 3 – насос; 4 – емкость для раствора ПАВ; 5 – микробюретка; 6 – источник питания; 7 – амперметр.

Электрохимическая ячейка состояла из двух электродных камер с платиновыми электродами, центральной камеры, заполняемой почвой, камеры подвода раствора ПАВ и камеры отвода электроосмотического потока.

Использование раствора ПАВ обусловлено необходимостью перевода гидрофобного хлорбензола в водорастворимое состояние, доступное для переноса электроосмотическим потоком. Определение влияния вида ПАВ на эффективность десорбции гидрофобных органических соединений в поровый раствор является задачей отдельных исследований ([14, 15]), в данной работе выбран 0,01 М водный раствор полиэтиленгликоля моно(тетраметилбутанол) фенолового эфира (торговая марка Тритон X-100). Емкость с раствором ПАВ также используется для того, чтобы исключить влияние перепадов гидростатического давления на скорость электроосмоса в исследуемой системе. Для этого уровень раствора в емкости в течение эксперимента поддерживается на одной высоте с микробюреткой.

Емкости с раствором NaNO_3 и насосы служат для гидродинамического регулирования рН обрабатываемой почвы. Расчеты критической скорости прокачивания раствора электролита при данных геометрических параметрах ячейки (высота — 2,8 см, ширина — 2,3 см, расстояние от электродов до почвы 1,0 см) и напряженности поля 3 В/см, приведенные в работах [11, 12], показали, что все водород-ионы удаляются из анодной камеры при скорости прокачивания больше 210, а все гидроксил-ионы — больше $85 \text{ см}^3/\text{ч}$. Исходя из этого скорости прокачивания поддер-

живались на уровне 250 и 30 см³/ч для анодной и катодной камер соответственно, что гарантированно не допускало проскока в каолинит водород-ионов при обеспечении сквозного транспорта гидроксил-ионов. При изменении напряженности электрического поля критическая скорость прокачивания уменьшается или увеличивается прямо пропорционально его величине.

В качестве модельной почвы использовали Глуховецкий каолинит с невысокой полной обменной емкостью (1.3 мг-экв/100 г) и практически нейтральным рН водной вытяжки (рН 6.37) при отсутствии буферности и органических веществ. Выбор обусловлен желанием минимизировать влияние свойств почвы на динамику установления профиля рН (данный вопрос рассмотрен в работе [12]), а также избежать дополнительного закрепления загрязнения органической составляющей почвы.

Для обеспечения равномерного распределения хлорбензола перед его введением каолинит увлажняли диэтиловым эфиром, тщательно перемешивали и высушивали при 40 °С до полного удаления эфира. Среднее исходное содержание хлорбензола составляло 4.0 ± 0.5 мг/г. За сутки до проведения эксперимента каолинит увлажняли раствором ПАВ до 39 % влажности, обеспечивающей необходимую пластичность для равномерной загрузки экспериментальной ячейки и достаточную для обработки электропроводность.

Концентрацию хлорбензола определяли хроматографическим методом, для чего его извлекали из пробы каолинита путем перегонки с водяным паром, а затем экстрагировали гексаном. Количество, содержащееся в пробе, рассчитывали методом абсолютного градуирования с построением градуировочной зависимости площади хроматографического пика от концентрации стандартного раствора хлорбензола. В связи со значительной летучестью хлорбензола его исходное содержание определяли непосредственно перед загрузкой в электрохимическую ячейку. По окончании электрокинетической очистки проводили послойное определение остаточного содержания хлорбензола.

ИССЛЕДОВАНИЕ И АНАЛИЗ ЭЛЕКТРООСМОТИЧЕСКОГО ТРАНСПОРТА ХЛОРБЕНЗОЛА. Для определения влияния рН межпочвенного раствора и параметров ведения процесса электрообработки на электроосмотический перенос

хлорбензола, а также для подтверждения эффективности предложенного модифицированного метода электрокинетической очистки были проведены серии экспериментов в потенциостатическом режиме: без регулирования рН при напряженности электрического поля 3 В/см; с регулированием рН при напряженности электрического поля 3 и 1.5 В/см.

Особенности поведения электроосмоса во времени, связанные с формированием профиля рН, изменением электропроводности дисперсной системы и, соответственно, с перераспределением напряженности электрического поля при электрообработке почвы, незагрязненной гидрофобными органическими соединениями, описаны в предыдущих исследованиях [11]. Существует вероятность, что в экспериментах по очистке каолинита от хлорбензола с использованием Тритона X-100 в качестве десорбирующего агента скорость электроосмотического потока будет несколько меньше в результате снижения электрокинетического потенциала дисперсных частиц, однако общие тенденции должны сохраняться.

Для подтверждения необходимости регулирования рН при проведении электрокинетической очистки почв от незаряженных органических соединений выполнен эксперимент со скоростями прокачки раствора намного ниже критических значений — 30 см³/ч для обеих камер при напряженности поля 3 В/см. В соответствии с изложенными представлениями и ранее полученными результатами к концу 22-часовой электрообработки электроосмос практически прекратился, при этом прошедшие через каолинит 35 см³ раствора (рис. 3,а, кривая 1) обеспечили вынос 12.3 % исходного хлорбензола.

Следующая группа экспериментов, выполненных также при напряженности поля 3 В/см, была направлена на создание условий, обеспечивающих непрерывный транспорт хлорбензола, то есть на формирование равномерного щелочного профиля рН по всему объему порового раствора. Соответственно с этим скорость прокачки электролита через анодную камеру составила 250, через катодную — 30 см³/ч.

Изменение условий проведения процесса привело к тому, что тот же, что и без регулирования, объем электроосмотического раствора (35 см³) прошел через каолинит всего за 9 ч, а за одинаковое время обработки (22 ч) объем элек-

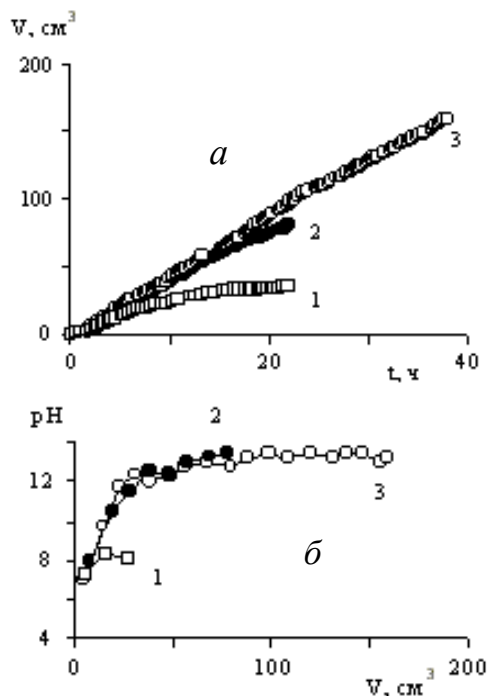


Рис. 3. Интегральное накопление электроосмотической жидкости, прошедшей через каолинит (*a*), и ее pH (*б*). 1 – без регулирования pH, 22 ч; 2 – с регулированием pH, 22 ч; 3 – с регулированием pH, 38 ч.

троосмотического потока увеличился до 80 см^3 (рис. 3, *a*, кривая 2). При этом pH раствора отражает характер его интегрального накопления. Начальные точки как без регулирования pH, так и с его регулированием практически совпадают (рис. 3, *б*). Это связано с тем, что первые порции электроосмотической жидкости не прошли через весь слой каолинита, а только через прикатодное пространство, pH которого на первоначальном этапе примерно одинаковый. Затем при отсутствии регулирования pH от анода к катоду начинает распространяться кислый фронт, тем самым препятствуя такому же интенсивному возрастанию pH, как в случае его регулирования. Дальнейшая обработка, обусловленная формированием соответствующих профилей, приводит к падению pH в первом случае и к возрастанию во втором.

Для транспорта незаряженных частиц полученная интенсификация электроосмоса имеет большое значение. По окончании эксперимента степень очистки составила 74.7 %. Увеличение продолжительности обработки при сохранении

параметров ведения процесса, обеспечивающих щелочную реакцию порового раствора и, соответственно, увеличение объема электроосмотического потока до 160 см^3 (рис. 3, *б*, кривая 3), позволяет повысить степень очистки до 91.3 %.

Распределение остаточного хлорбензола по длине загрузки каолинита при разных объемах прошедшего электроосмотического потока приведено на рис. 4, *a*. Его характер (максимумы на кривых 1 и 2) отражает нестабильность электроосмотического потока. В первом случае это связано с формированием неоднородного профиля pH в отсутствие его регулирования. Во втором случае это определяется тем, что даже при регулировании pH на первоначальном этапе, пока формируется щелочной профиль pH, также наблюдаются различия локальных значений скорости электроосмоса. Увеличение продолжительности обработки и равномерный электроосмотический поток обеспечивают распределение, представленное кривой 3 (рис. 4, *a*).

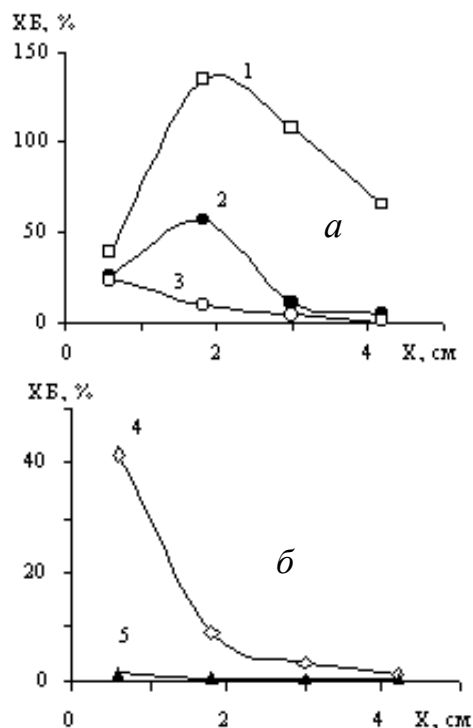


Рис. 4. Распределение остаточного хлорбензола по длине каолинита в направлении от катода к аноду при напряженности поля 3 (*a*) и 1.5 В/см (*б*): 1 – без регулирования pH, 35 см^3 , 22 ч; с регулированием pH: 2 – 80 см^3 , 22 ч; 3 – 160 см^3 , 38 ч; 4 – 80 см^3 , 68 ч; 5 – 160 см^3 , 125 ч.

Однако, несмотря на высокую степень достигаемой очистки, при напряженности поля 3 В/см ситуация осложняется тем, что в процессе обработки происходит резкое увеличение силы тока, приводящее к росту энергозатрат. К факторам, определяющим такое поведение тока в системе, относится увеличение ее электропроводности по ходу эксперимента в результате замены анионов, находящихся в почвенном растворе на более электромиграционно подвижные гидроксил-ионы и повышение температуры за счет прохождения тока в системе.

Уменьшение напряженности электрического поля не только позволит снизить абсолютное значение силы тока, но и должно привести к замедлению темпов роста электропроводности системы, а значит, и к замедлению увеличения силы тока. Однако при этом скорость электроосмотического потока также замедлится, поскольку его величина прямо пропорциональна напряженности поля. В этом случае для достижения тех же значений степени очистки, что и при более высоких напряженностях, необходимо увеличить время обработки, что может привести к возрастанию энергозатрат. В результате эффективность очистки будет определяться соотношением уменьшения энергозатрат за счет снижения напряженности электрического поля и их возрастания за счет увеличения продолжительности обработки.

С целью выяснения влияния снижения величины электрического поля на эффективность очистки была выполнена серия экспериментов при напряженности 1.5 В/см. Для прохождения 80 см³ электроосмотического раствора в этом случае понадобилось 68 ч, что примерно в 3 раза больше аналогичного эксперимента при 3 В/см (22 ч). Однако при этом сила тока на протяжении всей обработки не превышала 12 мА, тогда как при 3 В/см это значение к окончанию обработки составило 300 мА, что однозначно свидетельствует о том, что с точки зрения энергозатрат более низкая напряженность электрического поля предпочтительнее. Что касается эффективности удаления хлорбензола, то и степень очистки при более низкой напряженности электрического поля оказалась выше и составила 85.0 % по сравнению с 74.7 % при 3 В/см. Это связано с тем, что при уменьшении скорости электроосмотической промывки возрастает время контакта

раствора ПАВ с каолинитом, что в свою очередь обеспечивает более полную десорбцию хлорбензола в поровый раствор.

Такое различие в совокупности с тем, что на начальных этапах обработки при более низкой напряженности поля разница локальных значений скорости электроосмоса меньше, приводит и к изменению характера распределения остаточного хлорбензола по длине обрабатываемой загрузки — на кривой исчезает максимум по сравнению с аналогичным распределением при 3 В/см (рис. 4, кривые 2, 4). При увеличении объема электроосмотического раствора, прошедшего через каолинит, до 160 см³ общая степень очистки от хлорбензола при 1.5 В/см составила 99.3, что выше по сравнению с 95.8 % при 3 В/см (распределение представлено на рис. 4, б, кривая 5). И хотя абсолютная разница в процентах невелика, однако это более существенный результат, поскольку именно хвостовые количества загрязняющего вещества удаляются гораздо труднее.

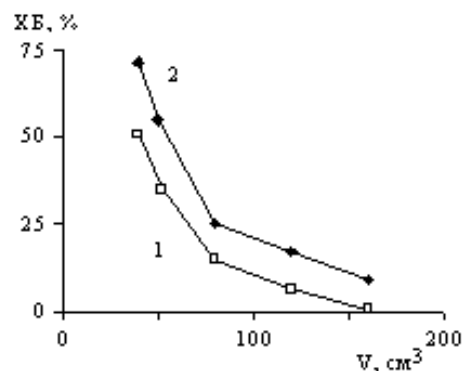


Рис. 5. Зависимость остаточного содержания хлорбензола от объема электроосмотического раствора, прошедшего через каолинит: 1 – 1.5; 2 – 3.0 В/см.

На рис. 5 представлены данные по очистке каолинита от хлорбензола при разных объемах, прошедшего через каолинит электроосмотического раствора, при напряженности поля 1.5 и 3 В/см. Как видно из приведенных кривых, остаточное содержание хлорбензола быстро снижается на первоначальных этапах обработки, что обусловлено его удалением из легкодоступных для ПАВ и электроосмотического потока мест. Дальнейшее извлечение хлорбензола замедляется как за счет снижения его остаточной концентрации, так и из-за сложности извлечения примесей из зазоров между частицами.

Полученные зависимости подтвердили, что снижение напряженности электрического поля, сопровождающееся уменьшением скорости электроосмотического потока, позволяет повысить степень очистки по отношению к его объему, прошедшему через каолинит. И хотя при этом увеличивается время обработки, значительное снижение силы тока обеспечивает выигрыш в энергозатратах на удаление одного и того же количества хлорбензола.

ВЫВОДЫ. Полученные закономерности распределения остаточного хлорбензола по длине загрузки при разных напряженностях поля, pH порового раствора и интегральном объеме электроосмотического раствора, прошедшего через обрабатываемую почву, позволили определить оптимальные условия проведения очистки тонкодисперсной глинистой почвы от хлорбензола. В частности, экспериментально доказана эффективность использования электрогидродинамического метода регулирования pH, обеспечивающего высокие значения электрокинетического потенциала и, соответственно, скорости электроосмоса, что способствует интенсификации удаления загрязняющего вещества из тонкодисперсной глинистой почвы. Достигнутые величины общей остаточной концентрации хлорбензола в почве показали, что во всех случаях более эффективной и менее энергоемкой является электроосмотическая очистка при низкой напряженности поля. При этом из почвы удаляется более чем 99 % исходного количества хлорбензола.

РЕЗЮМЕ. Досліджено закономірності зміни pH та швидкості електроосмотичної течії через очищуваний тонкодисперсний глинистий ґрунт при варіюванні параметрів електрокінетичної обробки. Встановлено загальні залежності розподілу залишкового хлорбензолу по довжині завантаження від pH та інтегрального об'єму електроосмотичного розчину, що пройшов через оброблюваний ґрунт. Показано, що електрогидродинамічне регулювання pH порового розчину дозволяє підвищити швидкість та ступінь видалення хлорбензолу. Вивчено вплив величини електричного поля на ефективність детоксикації ґрунту та обґрунтовано доцільність використання його низьких значень.

Розроблена методика дозволяє видалити не менше 96 % введеного в ґрунт хлорбензолу.

SUMMARY. A study of patterns of change in pH and the velocity of electroosmotic flow through the purified fine clay soil under variation of parameters of the electrokinetic treatment is performed. The basic patterns of distribution of the residual chlorobenzene along the cell length depending on the pH and integral electroosmotic volume of solution passed through the treated soil are established. It is shown that the electrohydrodynamic adjustment of pH of pore solution improves the rate and degree of chlorobenzene removal. The influence of the electric field strength on the effectiveness of soil detoxification is studied, and the expediency of the use of its lower values is substantiated. The developed method allows to remove at least 96 % of chlorobenzene added to the soil.

ЛИТЕРАТУРА

1. Paria S. // Adv. Coll. Interface Science. -2008. -**138**, № 1. -P. 24—58.
2. Kim S.S., Kim J.H., Han S.J. // J. Hazard. Mater. -2005. -**118**. -P. 121—131.
3. Pazos M., Rosales E., Alcántara T. et al. // J. Hazardous Materials. -2010. -**177**, № 1—3. -P. 1—11.
4. Bamforth S.M., Singleton I. // J. Chem. Technol. Biotechnol. -2005. -**80**. -P. 723—736.
5. Aca Y.B., Alshawabkeh A.N. // Environmental Science and Technology. -1993. -**27**, № 13. -P. 2638—2647.
6. Teh E.-Jen, Leong Y.K., Liu Y. et al. // Chem. Engin. Sci. -2009. -**64**, № 17. -P. 3817—3825.
7. Saichek R.E., Reddy K.R. // Chemosphere. -2003. -**51**, № 4. -P. 273—287.
8. Yuan S.-H., Wan J.-Z., Lu X.-H. // J. Environmental Sciences. -2007. -**19**, № 8. -P. 968—976.
9. Shen Z., Chen X., Jia J. et al. // Environmental Pollution. -2007. -**150**, № 2. -P. 193—199.
10. Пат. України. UA 101879. C2. МПК B09C 1/00. -Бюл. № 9. -2013 р.
11. Лысенко Л.Л., Мищук Н.А., Рында Е.Ф. // Химия и технол. воды. -2011. -**33**, № 3. -С. 243—255.
12. Lysenko L.L., Mishchuk N.A. // Colloids and Surfaces, A. -2009. -**333**, № 1—3. -P. 59—66.
13. Gomes H.I., Dias-Ferreira C., Ribeiro A.B. // Chemosphere. -2012. -**87**, № 10. -P. 1077—1090.
14. Alcántara M.T., Gomez J., Pazos M., Sanroman M.A. // J. Hazardous Materials - 2009. -**166**. -P. 462—468.
15. Yang J.-W., Lee Y.-J., Park J.-Y. et al. // Eng. Geology. -2005. -**77**, № 3—4. -P. 243—251.