

## **ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ И ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ГОРОДСКИХ ПОЧВАХ. ОБЗОР**

*К.г.-м.н. Е.П. Янин*

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,  
Москва  
yanin@geokhi.ru

В статье обобщены и систематизированы данные о формах нахождения и особенностях поведения тяжелых металлов в почвах городов и промышленно-урбанизированных территорий. Показано, что для многих тяжелых металлов, поступающих в городскую среду от разнообразных техногенных источников и интенсивно концентрирующихся в почвах, типично накопление их в подвижных и потенциально подвижных формах нахождения. Это определяет роль почв как потенциального вторичного источника поступления металлов в различные компоненты окружающей среды и представляет определенную угрозу для здоровья человека. Особое внимание обращается на необходимость учета буферных свойств почвы в отношении металлов. Разработка гигиенических и экологических нормативов содержания тяжелых металлов, эколого-гигиенические оценки опасности техногенного загрязнения в городах и обоснование мероприятий по ремедиации загрязненных территориях должны основываться на учете не только валовых концентраций металлов в почвах, но и их форм нахождения и особенностей поведения в условиях окружающей среды.

В городах интенсивность многолетнего техногенного воздействия и пространственная картина распространения загрязняющих веществ особенно четко устанавливаются по химическому составу и геохимическим свойствам почв. В почвах формируются техногенные геохимические аномалии, пространственно отражающие зоны различного по своей интенсивности техногенного загрязнения. В свою очередь, почвы, являясь базовым компонентом городской экосистемы и выполняя функцию своеобразного «депо» для многих тяжелых металлов, становятся одним из важнейших био-геохимических барьеров на пути их миграции из атмосферы в грунтовые воды и поверхностные водоемы и одновременно играют роль потенциального вторичного источника загрязнения различных компонентов городской среды и способны оказывать негативное влияние на человека [4, 13, 23, 31, 37, 45, 52, 60]. В частности, некоторые металлы способны улетучиваться из почвы в воздух в виде газообразных соединений; загрязненные металлами почвы оказывают влияние на формирование состава городской пыли, присутствующей в воздухе и поступающей в различные помещения. Высокие уровни тяжелых металлов (особенно их подвижных форм) в почвах негативно влияют на состояние городской растительности, а поверхностный сток и фильтрация атмосферных осадков приводят к поступлению загрязняющих веществ в грунтовые воды и поверхностные водные объекты. Это определяет необходимость изучения распределения в почвах не только ва-

ловых содержаний тяжелых металлов, но и форм их нахождения и особенностей поведения в условиях городской среды. Знание форм закрепления тяжелых металлов в загрязненных почвах необходимо для разработки гигиенических и экологических нормативов [30] и при обосновании мероприятий по ремедиации загрязненных металлами территорий [43, 44].

С точки зрения специфики воздействия на почвы, все поступающие в них поллютанты М.А. Глазовская разделяет на две главные группы [11]: вещества педохимически активные и вещества биохимически активные. Педохимически активные вещества (щелочи, минеральные кислоты, физиологически кислые соли, некоторые газы), как правило, преобладающие в промышленных выбросах по массе, изменяют кислотно-щелочные и/или окислительно-восстановительные условия в почвах. Биохимически активные вещества (прежде всего, тяжелые металлы, радионуклиды, тяжелые углеводороды, многие другие органические соединения, особенно ксенобиотики) действуют на живые организмы, при этом общее изменение почвенно-геохимической обстановки наступает не сразу, а как следствие нарушения процессов нормального функционирования почвенной биоты. М.А. Глазовская [12] при разработке классификации почв по устойчивости к техногенным влияниям, в частности к действию кислотных выпадений, использует два понятия: буферность почв, т. е. их способность противостоять понижению значений рН при воздействии кислот, и устойчивость почв – способность почв при понижении значений рН противостоять до определенных пределов разрушению почвенного поглощающего комплекса, диспергации коллоидов и суспензий и их выносу за пределы профиля, появлению в почвенном растворе токсичных соединений тяжелых металлов, других химических элементов и их соединений. Буферное действие почв является весьма существенным фактором для нейтрализации или иммобилизации поступающих в нее кислот и тяжелых металлов [16–19, 59]. В общем случае буферная способность почвы представляет собой ее сопротивляемость изменению рН при действии кислоты или основания. При добавлении к нейтральной почве возрастающих количеств кислоты или основания значения рН изменяются постепенно, тогда как значения рН чистой воды в подобном эксперименте изменяются резко. Во многом это определится тем, что почва является буферной средой, поскольку противостоит резким изменениям рН. Буферная способность почвы зависит от свойств поглощающего комплекса: глинисто-гумусовые почвы с высокой обменной емкостью обладают высокой буферностью, песчаные почвы с низкой обменной емкостью, напротив, малобуферны [21]. Она также обусловлена поглощением поступающих в почвы ионов  $H^+$  или  $OH^-$  с образованием слабо ионизированных комплексов, в результате чего значения рН изменяются незначительно. Считается, что при извлечении металлов из почвенного раствора растениями или нисходящим водным потоком потери их восполняются из запаса в составе твердых фаз (прежде всего, из пула геохимически подвижных форм металлов). При избыточном поступлении подвижных (особенно легко растворимых) форм химического элемента в почву он может из почвенного раствора переходить в состав твердых фаз, увеличивая запас (пул) его подвижных соединений. Таким образом почва проявляет буферную способность по отношению к поллютантам, стремясь поддерживать их концентрацию в почвенном растворе на постоянном уровне.

Буферная способность почв по отношению к воздействию техногенных потоков вещества непосредственно зависит от совокупности процессов, выводящих избыточные деструкционно активные продукты техногенеза из

биологического круговорота [11]: 1) процессов вымывания токсичных веществ за пределы почвенного профиля, 2) процессов консервации токсичных веществ на геохимических барьерах в недоступных для живых организмах формах, 3) процессов разложения токсичных соединений до форм, не опасных для живых организмов. Как правило, часть (иногда существенная) химических элементов и веществ, поступающих на поверхность почв с техногенными потоками, задерживается в верхнем почвенном горизонте. Интенсивность и характер проявления этого процесса зависят от содержания и свойств гумуса, кислотно-щелочных и окислительно-восстановительных условий, интенсивности биопоглощения и сорбционной способности почвенной матрицы. Другая часть химических элементов проникает внутрь почвенной толщи при нисходящем токе почвенной влаги, а также за счет перемешивающей деятельности почвенной фауны. В пределах почвенного профиля поступающий техногенный поток различных веществ встречает еще ряд почвенно-геохимических барьеров: иллювиально-железисто-гумусовые, иллювиальные коагулированные, карбонатные, гипсовые, солонцовые, глеевые горизонты (табл. 1). При прочих равных условиях основными факторами, влияющими на поведение и эколого-токсикологическую значимость тяжелых металлов, концентрирующихся в почвах, являются щелочно-кислотные и окислительно-восстановительные свойства и содержание органического вещества (прежде всего, гумуса), во многом определяющие устойчивость почв к воздействию техногенного загрязнения (табл. 2).

Поглощение тяжелых металлов почвой существенно зависит также от того, какие анионы преобладают в почвенном растворе. В частности, установлено, что в присутствии в почвенном растворе значимых количеств хлор-ионов поглощение тяжелых металлов почвой происходит более интенсивнее; в кислой среде намного активнее сорбируются почвой медь, цинк, свинец; в щелочных условиях интенсивно поглощаются кадмий и кобальт (табл. 3).

В общем случае в почвах тяжелые металлы находятся в двух фазах – твердой (твердое вещество почвы) и жидкой (почвенном растворе) [6, 32]. В твердой фазе они обычно присутствуют в обменном и фиксированном состоянии, входят в состав тонкодисперсных минеральных частиц, в состав органического (прежде всего, гумусового) вещества, фиксируются гелями полуторных окислов, остатками растительных и животных тканей, входят в состав живых микроорганизмов, связаны по механизму комплексообразования с функциональными группами гумусовых кислот и другими органическими компонентами почв, являются составляющей минеральных фаз почв: глинистых и первичных минералов, оксидов и гидроксидов железа и алюминия, карбонатов; в условиях техногенного загрязнения некоторые химические элементы-поглощатели могут образовывать самостоятельные фазы.

Форма существования тяжелых металлов в почвенном растворе зависит прежде всего от его химического состава (главным образом, анионной части и растворимого органического вещества) и реакции среды. Здесь металлы являются основной частью нерастворимых солей в почвенном растворе, присутствуют в ионной форме, в форме растворимых комплексных соединений с неорганическими и органическими лигандами. С точки зрения растворимости и подвижности различают а) нерастворимые формы металлов, входящие в состав почвенных минералов, б) растворимые формы металлов, присутствующие в почвенном растворе, в) обменные формы, находящиеся в динамическом равновесии с ионами данного металла в почвенном растворе. Между ними существует тесная связь и возможно взаимопревращение одних форм в другие.

Типы почвенно-геохимических барьеров [10, 11]

Кислотно-щелочные условия	Окислительно-восстановительные условия	Тип барьера	Подвижность и накопление химических элементов*		легкоподвижны, выносятся
			слабоподвижны, активно накапливаются	умеренно подвижны, накапливаются, частично выносятся	
Кислые	Окислительные	Окислительный кислый	(Mn, Mo)	Pb, As, Se (Ni, Cr, V)	Cd, Hg (Cu, Zn)
	Восстановительные	Восстановительный кислый	As, Se (Mo, V)	Pb, Cd, Hg (Ni, Cr, Cu, Zn, Co)	–
Нейтральные и щелочные	Окислительные	Окислительные, нейтральный и щелочной	Pb	Cd, Hg (Zn, Mo, Cu, Co, Ni, Cr)	As, Se
	Окислительные с испарительной концентрацией	Окислительный испарительный	Pb	{Cd, Hg}** (Zn, Mo, Cu, Co, Ni, Cr)	{As, Se}**
	Восстановительные глеевые	Восстановительные нейтральные и щелочные	Pb, Cd (Cu, Zn, Co)	As, Se (Mo, V, U, Ag)	Hg (Ni)
	Восстановительные сероводородные	Восстановительный сероводородный	Pb, Cd, Hg, As, Se (Cu, Zn, Co, Ni, Ga, Ag)	(V, U, Mo)	–

\* Очень токсичные, в скобках – менее токсичные.

\*\* Накапливаются на испарительном барьере.

Подвижность биохимически активных микроэлементов в различных ассоциациях субаральных почв [9]

Геохимическая ассоциация почв	Подвижность элементов			
	практически неподвижные	слабоподвижные	подвижные	подвижные
Кислые, pH < 5,5	Mo <sup>4</sup>	Pb <sup>2-4</sup> , Cr <sup>3-6</sup> , Ni <sup>2-3</sup> , V <sup>4-5</sup> , As <sup>3</sup> , Se <sup>3</sup>	Sr, Ba, Cu, Zn, Cd, Hg, S <sup>6</sup>	
Слабокислые и нейтральные, pH 5,5-7,5	Pb	Sr, Ba, Cu, Cd, Cr <sup>3-6</sup> , Ni <sup>2-3</sup> , Co <sup>2-3</sup> , Mo <sup>4</sup> , Hg	Zn, V <sup>5</sup> , As <sup>5</sup> , S <sup>6</sup>	
Щелочные и сильнощелочные, pH 7,5–9,5	Pb, Ba, Co	Zn, Ag, Cu, Cd	Mo <sup>6</sup> , V <sup>5</sup> , As <sup>5</sup> , S <sup>6</sup>	

Поглощение тяжелых металлов почвой как функция анионов и pH, в % от исходного количества (Quirk, Posner, 1975, цит. по [20])

Катион	Анион	pH											
		4,7	5,2	5,5	5,9	6,4	7,2	7,5	8,0				
Cu	HN <sub>3</sub>	9	44	76	89	-	-	-	-	-	-	-	-
	Cl	17	55	75	90	-	-	-	-	-	-	-	-
Pb	HN <sub>3</sub>	-	29	38	63	-	-	-	-	-	-	-	-
	Cl	-	43	56	75	-	-	-	-	-	-	-	-
Zn	HN <sub>3</sub>	-	-	-	11	-	19	-	61	-	-	-	-
	Cl	-	-	-	13	-	22	-	68	-	-	-	-
Cd	HN <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	11	-	27	-	41	-	-
	Cl	-	-	-	-	-	23	-	44	-	53	-	-
Co	HN <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-	-	39	-	54	-	78
	Cl	-	-	-	-	-	-	-	39	-	54	-	78

С геохимической точки зрения предлагается различать следующие формы тяжелых металлов в почвах [6]: а) водорастворимые (например, в почвенном растворе), б) обменные, в) связанные с органическими соединениями, г) фиксируемые оксидами железа и марганца, д) собственные минералы (например, карбонаты, фосфаты и сульфиды тяжелых металлов). Растворимая и обменная форма представляют собой наиболее подвижную форму (фракцию) металлов.

В кислых почвах в почвенном растворе присутствует очень небольшое количество анионов минеральных кислот и одновременно находится много органического вещества фульватного типа [36]. В таких условиях металлы могут образовывать преимущественно растворимые органоминеральные комплексы. В почвах с нейтральной реакцией среды (черноземы) в составе легкорастворимых минеральных солей преобладают бикарбонат и сульфат кальция [2]. Наличие в растворе значительного количества кальция при гуматном типе органического вещества приводит к резкому сокращению доли растворимой фракции гумуса, поэтому металлы, попадая в почвенный раствор таких почв, взаимодействуют в основном с их минеральной частью, образуя нерастворимые и слабо растворимые карбонаты и сульфаты. Общее содержание катионов тяжелых металлов в почвенном растворе в нормальных условиях в целом колеблется в пределах 10–100 мкг/л. К почвенным факторам, значительно влияющим на доступность (подвижность) тяжелых металлов, относятся механический состав, реакция (рН) почвы, содержание органического вещества и катионообменная способность. Емкость катионного обмена (ЕКО) зависит в основном от содержания и минералогического состава глинистой фракции и количества органического вещества в почве. Чем выше ЕКО, тем больше удерживающая способность почв (в определенных пределах) относительно металлов. С процессами ионного обмена связано такое важное свойство почв, как их буферность [28]. В распределении металлов в системе почва-раствор большое значение имеют явления сорбции и десорбции. Считается, что поверхностные свойства почвенных частиц – самый важный фактор, определяющий емкость адсорбции в отношении микроэлементов-катионов [19].

Л. Эванс [50] показал, что накопление металлов в почвах происходит в результате адсорбции с образованием их внешне- и внутрисферных комплексных соединений с поверхностью минеральных и органических компонентов почвы (в том числе, с глинистыми минералами), а также путем реакций осаждения, ведущих к формированию вторичных минералов (минеральных фаз). Если при адсорбции на поверхности образуется более одного слоя, то часто очень трудно разграничить действие этих двух механизмов, поскольку процесс адсорбции может постепенно перейти в процесс образования новых минеральных (и органоминеральных) фаз. Природа процесса адсорбции при неспецифическом поглощении ионов металлов зависит от заряда иона и характера поверхности адсорбента, при специфической адсорбции – от истинных констант образования поверхностных комплексов с участием металла и рН системы [51]. Специфическая адсорбция происходит в плотной части двойного электрического слоя [27]. Она более избирательна, чем неспецифическая адсорбция, и зависит как от свойств сорбируемых ионов металлов, так и от природы поверхностных функциональных групп, поэтому тяжелые металлы обычно достаточно активно (сильно) адсорбируются почвами из растворов. Щелочные и щелочноземельные металлы удерживаются почвами путем ионного обмена, образуя слабые электростатические ассоциаты с поверхностью почвенных час-

тиц [51]. Одновалентные катионы (такие, например, как  $K^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Rb^+$ ) специфически адсорбируются на глинистых минералах (иллитах, вермикулитах, и, в меньшей степени, монтмориллонитах). Легкогидролизуемые металлы (переходные и редкоземельные) образуют внутрисферные комплексы с оксидами и гидроксидами, они могут также прочно связываться почвой посредством лигандного обмена. Для молибдена, ванадия и хрома возможно, кроме того, образование внутрисферных комплексов с лигандным обменом на гидроксил. Для металлов, формирующих прочные связи с кислородом и серой, заметную роль играют процессы комплексообразования с органическим веществом. Эти металлы представлены большей частью гидролизующих катионов, включая  $Hg^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ . При достаточно высокой концентрации металла в почвенном растворе начинается осаждение вторичных фаз, среди которых преобладают гидроксиды, карбонаты и сульфиды. Уровень содержания металла в растворе контролируется растворимостью соединения.

Важным процессом, влияющим на судьбу металлов в почвах, является их закрепление гумусовым веществом, что осуществляется путем образования металами солей с органическими кислотами, адсорбции ионов на поверхности органических коллоидных систем или закомплексовывания их гумусовыми кислотами [6, 27]. Существенную роль в поглощении металлов почвами играют гидроксиды марганца, алюминия и особенно железа (табл. 4, 5). Так, обладая способностью образовывать комплексы, растворимое трехвалентное железо может задерживать извлечение свинца из почвы, особенно в условиях повышенной кислотности [50]. В другом случае в загрязненных выбросами цинкового завода почвах свинец был ассоциирован преимущественно с органическим веществом [62], с оксидами железа и марганца было связано 20% кадмия, 29% цинка, 27% свинца и 22% меди [61]. Значительное количество кадмия в загрязненных почвах было представлено его обменными формами, для свинца была характерна преимущественная связь с органическим веществом [62]. Отмечается также большое сродство фульвокислот к тяжелым металлам (табл. 6).

Тяжелые металлы в почвах могут нести положительный заряд, выступая как катионы, или отрицательный заряд, являясь анионами; так называемые амфотерные элементы в зависимости от pH почвы могут быть заряжены и отрицательно, и положительно. В почве присутствуют также нейтральные формы металлов. Р. Камерлинг и Л. Кайкинс (1982, цит. по [1]) приводят следующую схему взаимодействия металлов с почвой (табл. 7), которая свидетельствует о том, что, оказывая влияние на почвенный поглощающий комплекс с целью уменьшения подвижности металлов, нельзя добиться положительного эффекта одновременно в отношении всех их состояний.

Таблица 4

#### Формы нахождения цинка в почве [46]

Форма	мг/кг воздушно-сухой массы	Доля от вала, %
Неспецифически адсорбированная	0,02–0,58	<0,1–2,2
Специфически адсорбированная	0,16–6,67	0,3–14,0
Органическая	0,37–4,24	0,4–7,4
Связанная с оксидами Mn	0,14–4,20	0,5–4,5
Связанная с оксидами Fe и Al	2,0–64,7	9,8–43,7
Остаток	12,1–143,4	45,4–89,4

Таблица 5

**Формы нахождения тяжелых металлов в почвах Пражской агломерации, обобщенные данные, % от общего содержания [14]**

Форма	Cd	Co	Cu	Ni	Pb	Zn
Ионно-обменная	8–48	1–4	0–1	0–1	1–10	0,5–20
Карбонаты	9–21	1–6	0–2	0–6	2–19	4–7
Fe-Mn оксиды	29–70	34–55	6–17	18–38	48–60	50–71
Органические	3–10	2–12	42–65	9–17	12–22	8–13
Нерастворимый остаток	3–10	31–55	31–44	52–70	8–25	9–28

Таблица 6

**Химические элементы в глинистой фракции и органическом веществе почв, мг/кг сухой массы [33]**

Почва	Элемент	Содержание в глинистой фракции (< 1 мкм)			
		В целом	Органическое вещество	Гуминовая кислота	Фульвокислота
Чернозем	Cu	90	33,0	3,6	29,4
	Zn	116	41,5	3,4	38,1
	Mn	1110	262	Следы	254
	Mo	5	1,7	0,8	0,9
Подзол	Cu	44	17,9	1,2	16,7
	Zn	80	44,7	15,6	29,1
	Mn	1830	307	44	267
	Mo	3	0,7	0,2	0,5

Имеющиеся в литературе многочисленные данные свидетельствуют о двух достаточно четко выраженных тенденциях изменения форм нахождения металлов в городских почвах (т. е. в условиях техногенеза) по сравнению с почвами природных (фоновых) территорий: обычно в зонах техногенного (особенно интенсивного) загрязнения фиксируется трансформация баланса (соотношения) основных форм нахождения металлов и увеличение (нередко заметное) относительной доли их подвижных (т. е. геохимически активных) форм нахождения. Естественно, что указанные тенденции могут проявляться по-разному для различных металлов. Тем не менее важно отметить, что практически всегда эти изменения наблюдаются при заметно более высоких (по сравнению с фоновыми почвами) общих (валовых) содержаниях металлов в городских почвах. Например, в почвах Минска на долю подвижных форм меди приходилось от 54 до 100% от ее валового содержания, причем в общем балансе подвижных форм незначительная (1–10%) часть их была представлена обменными ионами [22]. С гидроксидами железа было связано 8,6–39% меди. Показательно, что в почвах Березинского заповедника (природная, фоновая территория) медь в существенной мере была связана с органическим веществом (в среднем 49,1%). Если в городских почвах цинк находился в виде обменных ионов (в среднем около 29% от его валового содержания), органических комплексов (около 30%), был

сорбирован на гидроксидах железа, алюминия и марганца (в среднем 30%), то в почвах Березинского заповедника его основная часть была связана с органическим веществом и указанными гидроксидами. Для кадмия, марганца, хрома, никеля и свинца в городских почвах был также установлен иной, нежели в фоновых почвах, баланс (соотношение) основных форм нахождения.

Таблица 7

**Влияние типа обмена ионов в почве на их подвижность \***

Тип обмена	Удерживаются ППК	Не удерживаются ППК
Анионный	$M^-$ , $M^{\pm}$	$M^+$ , $M^0$
Катионный	$M^+$ , $M^{\pm}$	$M^-$ , $M^0$
Смешанный	$M^+$ , $M^-$ , $M^{\pm}$	$M^0$

\* ППК – почвенный поглощающий комплекс;  $M^+$  – катион;  $M^-$  – анион;  $M^{\pm}$  – амфотерный элемент;  $M^0$  – нейтральная форма.

Изучение форм нахождения металлов в почвах, интенсивно загрязненных атмосферными выбросами металлургического завода, показали, что в верхнем почвенном слое сумма подвижных форм, включая обменную (которая преобладала), сорбированную и карбонатную, достигала 50% от общего содержания меди, свинца и цинка, тогда как в подповерхностном слое она не превышала 10% [54]. Коэффициенты подвижности металлов имели четкую положительную корреляцию с общим содержанием данных загрязнителей и отрицательную – с количеством глинистых частиц. Установлено также, что с увеличением плотности почвы (типичное явление многих городских почв) возрастает концентрация ионов металлов, адсорбированных твердой фазой [3]. Как правило, степень подвижности металлов в почвах различных зон города неодинакова, но часто достигает наибольших значений в пределах интенсивно загрязненных участков (табл. 8, 9). Даже при незначительной доле подвижных форм их удельные концентрации могут превышать валовые фоновые содержания и ПДК. Наряду с увеличением подвижности наблюдается также пространственное разнообразие форм металлов в пределах относительно небольших по площади территорий города [5, 16, 25, 38, 39]. Повышенные содержания подвижных форм металлов в городских почвах часто обусловлены их присутствием в поступающей в городскую среду промышленной пыли [41]. Исследования почв различных районов Монреаля показали, что в почвенном растворе до 50% растворенного кадмия находилось в форме свободных ионов, медь, свинец, цинк и (в меньшей степени) никель были представлены преимущественно органическими комплексами [53]. В почвах г. Абердин (Шотландия) свинец был в основном связан с оксидами железа, никель и цинк – с остаточной фракцией (нерастворимым остатком), медь – с различными фракциями почв (кроме растворимой) [63]. По влиянию на состояние и массу микроорганизмов, присутствующих в почвах, металлы образуют следующий ряд: растворимый свинец > растворимый цинк > растворимые и органически связанные медь и никель. В. Саломонс [58] так (во многом условно) интерпретирует подвижность различных форм металлов в почвах и донных отложениях (табл. 10).

Легкоподвижные формы металлов в почвах г. Саранска, мг/кг [39] \*

Район города	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Pb
Промзона СИС-ЭВС	0,9(1,2)	1,4(1,5)	1,8(3)	2,23(5,7)	66(111)	85(254)
Центр	0,8(1,1)	0,82(0,9)	1(1,2)	0,4(0,7)	34(58)	4,4(11)
Заречный	0,8(0,9)	0,7(0,8)	1(2)	0,2(0,3)	59(65)	1(1,5)
Светотехника	0,8(0,9)	0,8(0,9)	1(1,2)	0,2(0,3)	42(45)	1(1,5)
Южный	0,7(0,8)	1,1(1,2)	1(1,2)	0,6(0,7)	13(15)	9(10)
Фоновые почвы	0,7	0,6	1	0,2	5	1
ПДК	6	5	4	3	23	6

\* В скобках указаны максимальные концентрации; легкоподвижные формы извлекались ацетатно-аммонийной вытяжкой (рН=4,2); СИС-ЭВС – завод по производству специальных источников света и электровакуумного стекла.

Характеристика почв различных зон заречной части г. Н. Новгорода, мг/кг [35]

Показатель	Промышленная	Транспортная	Селитебно-транспортная	Селитебная	Рекреационная	Агротехногенная	Естественные ландшафты
Свинец	47,4	41	41,5	31,1	18,9	33,9	5,7
Кадмий	0,82	1,86	0,68	0,52	0,55	0,61	0,32
Медь	32,3	32,6	25,2	11,4	7,8	25,6	3,9
Цинк	45,7	50,4	52,1	33,1	36,7	42,9	16,4
Хром	12,7	23,4	11,1	8,7	7,9	15,9	5
Кобальт	4,6	3,7	5,1	4,5	9,4	6,6	2
			Подвижные формы, % от вала				
Свинец	29,1	26,5	33,4	33,7	53,5	47,0	39,1
Кадмий	18,8	11,1	21,9	24,7	15,6	20,6	23,5
Медь	3,9	4,7	3,4	2,9	5,2	2,6	5,9
Цинк	21,8	22,9	21,4	20,6	24,2	21,1	10,2
Хром	4,5	11,8	5,1	4,7	6,1	4,5	6,9
Кобальт	23,1	23,9	25,3	27,1	18,7	21,9	25,5

Относительная подвижность и биодоступность тяжелых металлов [58]

Формы или группы форм нахождения	Характеристика подвижности
Катионообменные	Высокая. Изменение состава главных катионов может обуславливать ионный обмен.
Соединения металлов, связанные с гидроксидами железа и марганца	Средняя. Изменения редокс-условий может быть причиной высвобождения, при наличии сульфидов формируются нерастворимые сульфиды металлов
Металлы поверхностно-сорбированные или фиксированные органическим веществом	Средняя. После разложения органического вещества.
Металлы, связанные с сульфидной фазой	Подвижность сильно зависит от условий окружающей среды. В обстановках, богатых кислородом, имеет место окисление сульфидов.
Металлы, поверхностно-сорбированные или связанные минеральными частицами	Низкая. После выветривания (и/или) разложения.

По мнению [34], как положительное, так и отрицательное влияние тяжелых металлов в почве на биологические процессы зависит прежде всего от соотношения между различными водорастворимыми, нерастворимыми и коллоидальными формами металла и от кинетики реакций, ведущих к перераспределению металлов между этими формами. Физический эффект от взаимодействия ионов металлов с различными фракциями органического вещества почвы в плане доступности катионов и потенциальное влияние этого взаимодействия на биотические компоненты экосистемы относительно широко варьируются в зависимости от типа органического вещества и природы взаимодействия. Органические компоненты могут быть слабо-растворимыми (гуминовые кислоты или гумин) или легко-растворимыми (например, фульвокислоты и некоторые продукты микробного обмена с небольшими молекулярными массами) в воде. Устойчивость металлорганических соединений зависит от типа взаимодействия между металлом и органическим компонентом (например, ионные связи значительно слабее, чем связи в хелатах). Судя по всему, в результате взаимодействий органическое вещество-катион могут формироваться различные продукты – от нерастворимых в воде прочных комплексов с металлами (металлы, хелатированные гуминовыми кислотами) до непрочных соединений (ионное связывание между металлами и простыми органическими кислотами, например уксусной кислотой). Считается, что теоретически возможно предсказать растворимость большинства химических соединений тяжелых металлов, присутствующих в почве [8]. Однако реальные почвенные обстановки существенно отличаются от стандартных. Результаты экспериментальных наблюдений свидетельствуют о том, что уравнения, основанные на теоретических расчетах, не дают действительных значений растворимости металлов, так как процессы обмена, десорбции ионов и комплексообразования протекают быстрее, чем реакции осаждения-растворения, а состав почвенных растворов и твердой фазы почв, температурный и водный режимы контролируют кинематику и термодинамику химических реакций и соответственно растворимость соединений тяжелых металлов [13, 55].

Поступившие в почву металлы со временем претерпевают различные преобразования, что связано с процессами растворения-осаждения, окисления-восстановления, выщелачивания, включения в минералы, с сорбцией минеральными и органическими компонентами почв, с биологическим поглощением, а также с миграцией поллютантов в профиле почв и их выносом с внутрипочвенным и внутригрунтовым стоком; для некоторых металлов определенную роль играет дегазация в атмосферный воздух (например, для ртути). Известно также, что представители почвенной биоты способны селективно извлекать микроэлементы. Например, земляные черви активно концентрируют кадмий, никель и цинк. Первый этап трансформации, например, оксидов металлов в почвах обусловлен взаимодействием их с почвенным раствором и его компонентами [27]. Сложная конфигурация кривых кинетики трансформации оксидов тяжелых металлов в почвенных суспензиях объясняется сочетанием двух процессов – растворения оксидов и адсорбции почвой катионов тяжелых металлов, образующихся при растворении оксидов. Катионы тяжелых металлов, присутствующие в почвенном растворе, часто довольно прочно связываются с органическими лигандами – с фульвокислотами, гуминовыми кислотами и органическими веществами малой молекулярной массы (негумусовые вещества – полисахариды, протеины, пептиды, аминокислоты, полифенолы, органические кислоты) [34]. Следующим этапом трансформации после растворения неустойчивых ок-

сидов является ионообменная и специфическая адсорбция. Несколько упрощенно процесс преобразования поступивших в почву преимущественно в виде оксидов цинка, кадмия и свинца (например, в составе промышленной пыли) можно, по мнению [27], представить следующим образом: 1) преобразование оксидов свинца и кадмия в гидроксид (карбонат, гидрокарбонат) свинца и карбонат кадмия; 2) растворение оксида цинка, гидроксида (карбоната, гидрокарбоната) свинца, карбоната кадмия и адсорбция катионов металлов твердыми фазами почв; 3) образование фосфатов металлов. Трансформация соединений тяжелых металлов в почвах приводит к быстрому уменьшению их водорастворимых фракций, содержание которых возрастает с увеличением дозы поступления металла и существенно зависит от рН почвенного раствора. В загрязненных почвах первичные формы нахождения тяжелых металлов претерпевают трансформационные изменения в зависимости от особенностей самого металла: кадмий, например, связывается почвами преимущественно в обменной форме, свинец – фиксируется органическим веществом, цинк – оксидами и гидроксидами железа [27]. Различия в сорбирующей способности обусловлены присутствием в почвах компонентов (гумусовые вещества, соединения железа, карбонаты), специфически адсорбирующих тяжелые металлы, а прочность связи с такими компонентами обусловлена величиной рН почвенного раствора. Обычно, чем выше содержание гумуса в почве, тем большее количество металлов связывается в результате необменной хемосорбции в малорастворимые металлоорганические комплексы, особенно устойчивые в нейтральной и слабощелочной среде [13].

Вынос (удаление) тяжелых металлов из почв в значительной степени зависит от кислотно-щелочных и окислительно-восстановительных условий, количества и качественного состава органического вещества в почве и почвенном растворе, а также от физических свойств почв, определяющих их водопроницаемость и скорость фильтрации атмосферных осадков. Экспериментально установлено, что интенсивность сорбции тяжелых металлов почвами в условиях, имитирующих загрязнение, определяется в значительной мере значениями рН почвенного раствора, содержаниями в почвах органического вещества, свободного железа и глинистых частиц [56]. Подвижность железа и алюминия в почве усиливается при образовании комплексов этих металлов с органическими лигандами. Подвижность кадмия, меди, свинца и цинка обуславливается интенсивностью ионного обмена и поверхностной адсорбцией. Определенное значение имеют процессы осаждения-растворения, в результате которых в почвах формируются новые минеральные и органоминеральные фазы. Образование прочных комплексных соединений в почвенном растворе (в том числе с гумусовыми кислотами), иммобилизация тяжелых металлов в образующихся твердых фазах малорастворимых солей и особенно в почвенном поглощающем комплексе за счет специфической адсорбции способствует существенному снижению термодинамической активности металлов в растворе, их миграционной способности и поступлению в живые организмы [26]. Полагают, что основным фактором, определяющим протекторное действие физико-химических механизмов иммобилизации тяжелых металлов в почвах, является не общее количество связанных поллютантов, а прочность их связи с иммобилизующими компонентами почв. Еще одним путем удаления металлов из почвенного раствора является их переход в биологическую систему (в корни растений, черви, микроорганизмы и т. д.). Существует также мнение [15], что

чем дальше находится металл в почве, тем прочнее он закрепляется в ней и тем меньше проявляется его фитотоксичность.

Необходимо отметить, что осаждение и адсорбция металлов представляют собой два взаимосвязанных процесса в почвах. Так, например, в почвах, содержащих тяжелые металлы, внесение минеральных удобрений может привести к увеличению концентрации фосфатов и других солей и вызвать осаждение металлов, способных вновь перейти в почвенный раствор вследствие адсорбции корнями растений. При известковании почв карбонаты или гидроксиды способны вновь осажаться с образованием карбонатов тяжелых металлов, при этом может измениться растворимость первоначальной соли [29]. При изменении влажности почвы (например, в ходе широко практикуемого в городах дождевания) и условий для прохождения окислительно-восстановительных реакций оксиды железа и марганца остаются в активной форме, а осаждение двухвалентных катионов оксидами приводит к возникновению отрицательного поверхностного электрического заряда, что вызывает адсорбцию на поверхности других катионов. Установлено, что городские почвы, в разрезе которых наблюдаются явления засоления и солонцеватости, характеризуются сложной и изменчивой картиной распределения химических элементов [24]. Так, весной верхние горизонты таких почв обычно обогащаются В, Cu, Zn, Br, Sr, V, Cr, Rb, Cs. В летне-осенний период в процессе рассоления все названные химические элементы, кремнезем и гумусовые вещества начинают активно выноситься в нижние части почвенного профиля, что, очевидно, не исключает их возможности поступать в грунтовые воды.

Экспериментальные исследования (в течение года) поведения тяжелых металлов в песчаных и лессовых почвах Израиля показали, что характер и скорость перераспределения зависели от природы металла, его концентрации и свойств почвы [51]. Добавленный в почвы кадмий переходил из обменной в карбонатную фракцию почвы. Остальные металлы (медь, хром, никель, цинк) также (при небольших концентрациях) переходили из форм, связанных с восстанавливаемыми и легковосстанавливаемыми оксидами, и обменной фракции (формы) в карбонатную. Однако при более высоких концентрациях все металлы переходили из обменной и карбонатной фракций во фракцию органического вещества и восстанавливаемых оксидов. Общее движение металлов между различными их фракциями имело комбинированный характер, определяемый их своего рода приспособлением к новым условиям, возникающим в почве при длительном поступлении в нее поллютантов. В целом же практически все металлы со временем переходили в более устойчивые формы нахождения. Характерно, что в контрольных образцах почв (без добавления поллютантов) металлы вели себя практически аналогичным образом. Описанные процессы наблюдались как в аэробных, так и в анаэробных условиях. Авторы цитируемой работы пришли к выводу, что загрязненные почвы стремятся к достижению своеобразного квазиравновесного фракционного состояния, свойственного исходным, незагрязненным почвам, т. е. со временем процессы, протекающие в загрязненных почвах, способствуют не только снижению валовых концентраций металлов, но и приводят к восстановлению природного баланса их основных форм нахождения. В этом, очевидно, и заключается главная сущность процессов, получивших название «самоочищение почв».

Тем не менее загрязнение почвы тяжелыми металлами имеет весьма устойчивый характер [19, 47, 57]. Металлы, накапливающиеся в почвенном покрове, очень медленно удаляются при выпелачивании, потреблении рас-

тениями, водной и ветровой эрозии. Например, по данным японских авторов, приводимых в [19], первый период полуудаления тяжелых металлов для почв в условиях лизиметра сильно варьируется и составляет: для цинка – 70–510 лет (в условиях интенсивной промывки – 70–81 год), для кадмия – 13–1100 лет, для меди – 310–1500 лет, для свинца – 740–5900 лет. Оценка скорости вертикальной миграции «автомобильного» свинца, осаждающегося с растворимыми галогенизированными аэрозолями, свидетельствует о том, что этот металл может сохраняться в почвах на протяжении 100–200 лет [49]. Работами шведских исследователей установлено, что скорости выщелачивания металлов из загрязненных горизонтов почв (в районе медеплавильного завода) составляют: для кадмия – 0,5% в год (от исходной концентрации), для меди и цинка – 0,4% [48]. Именно поэтому важнейшим способом ликвидации техногенного загрязнения городских почв является проведение ремедиационных мероприятий с использованием специальных технологий очистки [40, 42–44].

Таким образом, для многих тяжелых металлов, поступающих в окружающую среду городов и промышленно-урбанизированных районов от разнообразных техногенных источников и интенсивно концентрирующихся в почвах, типично накопление их в подвижных, геохимически активных формах нахождения. Это определяет роль городских почв как потенциального вторичного источника поступления металлов в различные компоненты окружающей среды и представляет определенную угрозу для здоровья человека. Разработка гигиенических и экологических нормативов содержания тяжелых металлов, эколого-гигиенические оценки опасности техногенного загрязнения в городах и обоснование мероприятий по ремедиации загрязненных металлами территорий должны основываться на учете не только валовых концентраций тяжелых металлов в почвах, но и на знании их форм нахождения и особенностей поведения в условиях окружающей среды.

## Литература

1. *Алексеев Ю.В.* Тяжелые металлы в почвах и растениях. – Л.: Агропромиздат, 1987. – 142 с.
2. *Афанасьева Е.А.* Черноземы Средне-Русской возвышенности. – М., 1966. – 224 с.
3. *Барбер С.А.* Биологическая доступность питательных веществ в почве: Механистический подход: Пер. с англ. – М.: Агропромиздат, 1988. – 376 с.
4. *Башаркевич И.А., Морозова И.А., Самаев С.Б.* Влияние химического состава городских почв на состояние древесных насаждений // Экология большого города, 1998, № 3, с. 62–73.
5. *Буренков Э.К., Янин Е.П., Кижаскин С.А. и др.* Эколого-геохимическая оценка состояния окружающей среды г. Саранска. – М.: ИМГРЭ, 1993. – 115 с.
6. *Варишал Г.М., Велюханова Т.К., Кошечева И.Я. и др.* Определение сосуществующих форм загрязняющих компонентов в почвах методами химического фазового анализа // Почвоведение, 1991, № 9, с. 148–154.
7. Влияние атмосферного загрязнения на свойства почв. – М.: Изд-во МГУ, 1990. – 205 с.
8. *Воробьева А.А., Руданова Т.А., Лобанова Е.А.* Элементы прогноза уровня концентрации тяжелых металлов в почвенных растворах // Тяжелые металлы в окружающей среде. – М.: Изд-во МГУ, 1980, с. 28–33.

9. Глазовская М.А. Принципы классификации почв по их устойчивости к химическому загрязнению // Земельные ресурсы мира; их использование и охрана. – М., 1978, с. 85–99.

10. Глазовская М.А. Теория ландшафтов в приложении к изучению техногенных потоков рассеяния и анализу способности природных систем к самоочищению // Техногенные потоки вещества в ландшафтах и состоянии экосистем. – М.: Наука, 1981, с. 7–41.

11. Глазовская М.А. Геохимия природных и техногенных ландшафтов СССР. – М.: Высшая школа, 1988. – 328 с.

12. Глазовская М.А. Опыт классификации почв мира по устойчивости к техногенным кислотным воздействиям // Почвоведение, 1990, № 9, с. 82–96.

13. Глазовская М.А. Методологические основы оценки эколого-геохимической устойчивости почв к техногенным воздействиям. – М.: Изд-во МГУ, 1997. – 102 с.

14. Дюриш М. Геохимическая и экологическая оценка территории Праги // Прикладная геохимия. Вып. 2: Экологическая геохимия. – М.: ИМГРЭ, 2001, с. 354–363.

15. Зырин Н.Г., Каплунова Е.В., Сердюкова А.В. Нормирование содержания тяжелых металлов в системе почва-растение // Химия в сельском хоз-ве, 1985, № 6, с. 45–48.

16. Ильин В.Б. Тяжелые металлы в системе почва-растения. – Новосибирск: Наука, 1991. – 151 с.

17. Ильин В.Б. Оценка буферности почв по отношению к тяжелым металлам // Агрохимия, 1995, № 10, с. 109–113.

18. Ильин В.Б. Буферные свойства почвы и допустимый уровень ее загрязнений тяжелыми металлами // Агрохимия, 1997, № 11, с. 65–70.

19. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях: Пер. с англ. – М.: Мир, 1987. – 439 с.

20. Ковда В.А. Биогеохимия почвенного покрова. – М.: Наука, 1985. – 263 с.

21. Лозе Ж., Матье К. Толковый словарь по почвоведению: Пер. с франц. – М.: Мир, 1998. – 398 с.

22. Лукашев В.К., Ожунь А.В. Загрязнение тяжелыми металлами окружающей среды г. Минска. – Минск: Институт геологический наук АНБ, 1996. – 80 с.

23. Методические указания по оценке степени опасности загрязнения почвы химическими веществами. – М.: Минздрав СССР, 1987. – 25 с.

24. Морозова П.А., Самаяев С.Б., Якубов Х.Г. Некоторые особенности засоления почв Москвы как техногенного процесса // Прикладная геохимия. Вып. 2. Экологическая геохимия. – М.: ИМГРЭ, 2001, с. 415–426.

25. Мырляин Н.Ф., Настас Г.П., Милкова Л.Н. Геохимическая трансформация распределения и форм нахождения тяжелых металлов в городских почвах // Вест. МГУ. Сер. 5, 1992, № 6, с. 84–91.

26. Пинский Д.А. Физико-химические механизмы иммобилизации тяжелых металлов в почвах // Тяжелые металлы в окружающей среде: Мат-лы Междунар. симп., Пуццино, 15–18 окт., 1996. – Пуццино, 1997, с. 281–292.

27. Почвенно-экологический мониторинг и охрана почв. – М.: Изд-во МГУ, 1994. – 272 с.

28. Почвоведение. – М.: Агропромиздат, 1989. – 719 с.

29. Рэуце К., Кьрстя С. Борьба с загрязнением почвы: Пер. с румын. – М.: Агропромиздат, 1986. – 221 с.

30. Сает Ю.Е., Ревич Б.А. Эколого-геохимические подходы к разработке критериев нормативной оценки состояния городской среды // Изв. АН СССР, сер. географ., 1988, № 4, с. 37–46.

31. Сает Ю.Е., Ревич Б.А., Янин Е.П. и др. Геохимия окружающей среды. – М.: Недра, 1990. – 335 с.

32. Снакин В.В., Присяжная А.А., Рухович О.В. Состав жидкой фазы почв. – М.: РЭФИА, 1997. – 325 с.

33. Степанова М.Д. Микроэлементы в органическом веществе почв. – Новосибирск: Наука, 1976. – 105 с.

34. Тейт Р. Органическое вещество почвы: Биологические и экологические аспекты: Пер. с англ. – М.: Мир, 1991. – 400 с.

35. Титова В.П., Дабажов М.В., Шафранов О.А. Геохимические особенности формирования почв индустриального города // Экология почвы. Избранные лекции 10-й Всероссийской школы. Т. IV. – Пушкино: ОНТИ ПНЦ РАН, 2001, с. 274–278.

36. Тюрин П.В. К изучению процесса подзолообразования // Почвоведение, 1944, № 10, с. 441–455.

37. Хуа Ло Оценка и прогноз загрязнения почв // Международный агропромышленный журнал, 1989, № 6, с. 70–75.

38. Экогеохимия городских ландшафтов. – М.: Изд-во МГУ, 1995. – 336 с.

39. Янин Е.П. Электротехническая промышленность и окружающая среда (эколого-геохимические аспекты). – М.: Диалог-МГУ, 1998. – 281 с.

40. Янин Е.П. Деконтаминация городских почв, загрязненных тяжелыми металлами (проблемы, состояние, методы) // Ресурсосберегающие технологии, 2002, № 20, с. 3–49.

41. Янин Е.П. Промышленная пыль в городской среде (геохимические особенности и экологическая оценка). – М.: ИМГРЭ, 2003. – 82 с.

42. Янин Е.П. Особенности и экономические аспекты организации работ по ремедиации загрязненных территорий в зарубежных странах // Экономика природопользования, 2012, № 3, с. 140–148.

43. Янин Е.П. Ремедиация территорий, загрязненных химическими элементами: общие подходы, правовые аспекты, основные способы (зарубежный опыт) // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов, 2014, № 3, с. 3–105.

44. Янин Е.П. Имобилизация химических элементов и детоксикация загрязненных почв (основные подходы и методы) // Научные и технические аспекты охраны окружающей среды, 2017, № 3, с. 2–27.

45. Янин Е.П. Химический состав и эколого-геохимические особенности городских почв // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов, 2020, № 2, с. 40–73.

46. Adriano D.C. Trace elements in the terrestrial environment. – New York e. a.: Springer-Verlag, 1986. – 533 p.

47. Applied Soil Trace Elements. Ed. B.E. Davies. – John Wiley & Sons, New York, 1980. – 482 p.

48. Eklund M., Hakansson K. Distribution of cadmium, copper and zinc emitted from a swedish copperworks. 1750–1900 // J. Geo. Chem. Explor., 1997, 58, p. 291–299.

49. Erel Y. Mechanisms and velocities of anthropogenic Pb migration in mediterranean soils // Environ. Res., A., 1998, 78, № 2, p. 112–117.

50. Ernst W.H.O. Decontamination or Consolidation of Metal-Contaminated Soils by Biological Means // Heavy metals. Problems and solutions. – Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1995, p. 141–149.

51. *Evans L.J.* Chemistry of metal retention by soils // *Environ. Sci. and Technol.*, 1989, 23, № 9, p. 1046, 1048–1056.
52. *Fengxiang H., Bamit A.* Long-term transformations and redistribution of potentially toxic heavy metals in arid-zone soils incubated. I. Under saturated conditions // *Water, Air, and Soil Pollut.*, 1997, 95, № 1–4, p. 399–423.
53. *Ge Y., Murray P., Hendershot W.H.* Trace metal speciation and bioavailability in urban soils // *Environ. Pollut.*, 2000, 107, № 1, p. 137–144.
54. *Kabala C., Singh Bal Ram* Fractionation and mobility of copper, lead, and zinc in soil profiles in the vicinity of a copper smelter // *J. Environ. Qual.*, 2001, 30, № 2, p. 484–492.
55. *Kiekens L.* Behavior of heavy metals in soils // *Util. Sewage Sludge Land Rateis Appl and Long-Term Eff. Metals. Proc. Semin.*, Uppsala, June 7–9, 1983. – Dordrecht e. a., 1984, p. 126–134.
56. *Kettrup A., Fischer K., Rainer C., Bieniek D.* Removal of heavy metals from soil components uder influence of amino acid // *ICP Inf. Newslett.*, 1992, 18, № 6, p. 341.
57. *Nikolaidis N.P., Hellerich H.A.* Natural restoration of heavy metal contaminated soils: the role of interfacial processes // *IAHS Publ.*, 2002, № 275, p. 127–132.
58. *Salomons W.* Assessment and impact of large ccale metal polluted sites // *Remediation and management of Degraded River Basins with Emphasis on Central and Eastern Europe.* – Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, 1995, p. 255–289.
59. *Stigliani W.M.* Buffering capacity: its relavance in soil and water pollution // *New J. Chem.*, 1996, 20, № 2, p. 205–210.
60. *Van Wijnnun J.H., Clausing P., Brunekreef B.* Estimated soil ingestion by children // *Environ. Res.*, 1990, 51, № 2, p. 147–162.
61. *Xian Xingfu* Chemical partitioning of cadmium, zinc, lead, and copper in soil near smelter // *J. Environ. Sci. and Health*, 1987, A22, № 6, p. 527–541.
62. *Xian Xingfu, Homma Shin, Kuno Katsuji* // *Нихон сансигаку азасси=J. Sericult. Sci. Jap.*, 1988, 57, № 5, p. 379–387.
63. *Yang Yuangen, Paterson E., Campbell C.* // *Huanjing kexue=Chin. J. Environ. Sci.*, 2001, 22, № 3, p. 44–48.