

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

Введение

В городах интенсивность многолетнего техногенного воздействия и пространственная картина распространения загрязняющих веществ особенно четко устанавливаются по химическому составу и геохимическим свойствам почв - наиболее устойчивому и в определенной мере консервативному компоненту городских ландшафтов. Почвы активно аккумулируют химические вещества, поступающие от техногенных источников, и в целом обладают слабой «самоочищающей» способностью, особенно в отношении тяжелых металлов. В конечном счете в почвах формируются техногенные геохимические аномалии [4, 5, 28, 35-37, 54, 58-60], пространственно совпадающие с так называемыми зонами техногенного загрязнения, где концентрации химических элементов часто достигают опасных для живых организмов уровней.

С эколого-гигиенической точки зрения опасность техногенного загрязнения городских почв определяется [8, 15, 16, 23, 31, 33, 34, 37, 54, 82, 151]: 1) эпидемиологической значимостью загрязненной химическими веществами почвы; 2) ролью почвы как вторичного источника загрязнения приземного слоя атмосферного воздуха, природных вод, жилой и производственной среды; 3) возможностью опосредованного и непосредственного воздействия загрязненной почвы, обладающей повышенным токсическим потенциалом, на человека и другие живые организмы; 4) важностью почвы как универсального абсорбента и биологического нейтрализатора поллютантов, осуществляющего минерализацию многих органических веществ; 5) изменением буферной способности и снижением биоактивности почвы в условиях интенсивного загрязнения.

Техногенное загрязнение почв приводит к изменению количественного и группового состава обитающих в них микроорганизмов. В загрязненной почве на фоне уменьшения истинных представителей почвенных микробоценозов (антагонистов патогенной кишечной микрофлоры) и снижения ее биоактивности отмечается увеличение положительных находок патогенных энтеробактерий и геогельминтов, которые более устойчивы к химическому загрязнению, нежели представители естественных почвенных микробоценозов. Загрязненные почвы оказывают влияние на формирование химического состава городской пыли, присутствующей в воздухе, в том числе в помещениях, и часто обогащенной тяжелыми металлами [139, 148]. Почвенная пыль попадает в организм людей с грязных рук и предметов. Учет и оценка неблагоприятных последствий загрязнения почв важны в связи с известными случаями геофагии у детей при их играх на загрязненных свинцом игровых площадках. Так, при содержании этого металла в почве на уровне 500 мг/кг фиксировалось повышение его концентраций в крови, что, в свою очередь, сопровождалось изменением психоневрологического статуса у детей [142]. Среднему повышению уровня свинца в почве на 1000 мг/кг соответствует среднее увеличение его в крови детей на 5 мкг/100 мл, причем в отдельных группах прибавка может возрасти в 3-5 раз [75]. Поступление частиц почвы в организм детей сейчас рассматривается в качестве одного из значимых механизмов воздействия окру-

жающей среды на их здоровье [82, 151]. Например, установлено, что в организм детей в возрасте от 1 года до 4 лет в процессе их обычной деятельности (игры, прогулки и т. п.) в среднем попадает 24-26 мг почвы в день [65]. Многие загрязняющие вещества, в том числе металлы, могут улетучиваться из почвы в воздух в виде газообразных соединений. Химический состав почв сказывается на качестве агропродукции и состоянии городских насаждений, а поверхностный сток и фильтрация атмосферных осадков приводят к поступлению поллютантов в поверхностные водные объекты и грунтовые воды.

Именно поэтому в городах необходимы специальные усилия как по своевременному выявлению зон техногенного загрязнения, так и проведение деконтаминации (decontamination – обеззараживание, очистка) или, как пишут в последние годы в англоязычной литературе, ремедиации (remediation – восстановление, «излечение») городских почв. В этой проблеме особое место принадлежит загрязнению территорий городов тяжелыми металлами, поскольку быстрое и требуемое по соображениям гигиенической и экологической безопасности «излечение» почв от металлического загрязнения естественным путем очень затруднено, а во многих случаях просто невозможно. В развитых странах проблеме очистке загрязненных тяжелыми металлами городских почв уделяется самое пристальное внимание [18, 80, 84]. Есть надежда, что их опыт будет интересен российским специалистам.

Организационно-правовые аспекты инвентаризации и деконтаминации загрязненных почв

Общая площадь поверхности Земли составляет 14477 млн. га, из которых 13251 млн. га свободны ото льда. Согласно классификации ФАО, имеется 4 основных категории используемых земель: пашни, пастбища, леса и земли общего пользования (включая неиспользуемые земли в городах, бросовые земли и пустоши). Последняя категория охватывает около 1/3 земной поверхности, т.е. 4373 млн. га, из которых более 3000 млн. га подвержены негативному воздействию химических веществ [146]. Согласно данным, приводимым в докладе о состоянии окружающей среды в Европе (так называемая «Добржишская оценка»), критические уровни закисления почв превышены более чем на 60% территории Европы («Зеленый мир», 1996, № 2). В середине 1970-х гг. площадь земель, занятых городами, оценивалась примерно в 150 млн. га [48].

Проблема химического загрязнения почв стала привлекать внимание государственных и местных органов управления главным образом в последние 25-30 лет. Так, в США Федеральная программа по этой проблеме осуществляется с 1981 г., в Канаде – с 1989 (в отдельных провинциях раньше), в Англии и Нидерландах – с 1987, во Франции – с 1984, в ФРГ – с 1970 г. [141]. В США, ФРГ и Нидерландах загрязненные территории рассматривают как серьезную угрозу здоровью человека и состоянию среды обитания. В Канаде и Великобритании эта проблема оценивается в основном в контексте возможностей будущего использования земель. Во многих странах действует принцип: «расходы по очистке должен нести виновный в создании загрязнения»; в Великобритании до последнего времени очистка конкретного участка территории зависела целиком от воли его владельца [98]. Работы по инвентаризации загрязненных почв и их восстановлению активно осуществляются также в Японии, Швейцарии, Дании, Испании, Италии и других странах Европы. Считается, что для стран Восточной Европы (прежде всего, Польши, Венгрии, Чехии) вступление в ЕЭС послужит побудительным мотивом для осуществления специальных программ по деконтаминации почв [92].

В США имеется два основных закона (с последующими поправками), касающиеся загрязненных земель: Закон о рациональном природопользовании и восстановлении земель (1976 г.) и Закон об ответственности и возмещении ущерба окружающей (1980 г.). В конце 1990 г. в стране около 33 тыс. участков считались потенциально опасными с позиций их химического загрязнения; к 1995 г. их число увеличилось до 35 тыс. [114]. Особое внимание в стране уделяется проблеме заброшенных старых свалок, их выявлению, оценке и рекультивации [12, 57]. В США на промышленные отходы введены специальные налоги, поступающие в фонд финансирования работ по деконтаминации территорий. Успешно функционирует Служба обеспечения использования почв. Проводятся работы по экологическому восстановлению территорий бывших военных полигонов, для чего Министерством обороны разработана и осуществляется (инженерным корпусом армии США) Программа комплексной очистки (восстановления), включающая и деконтаминацию почв, на которую до 2005 г. предполагается затратить 7,3 млрд. долл. [117]. В настоящее время в ведении Программы восстановления находится 9 тыс. бывших владений Министерства обороны. В 1983 г. в США был принят Закон об экологически аварийных участках федерального значения, число которых достигает почти 4000 [116]. К настоящему времени обезврежено примерно около трети из них (на каждый объект в среднем расходовалось 25-30 млн. долл.). Необходимость очистки и повторного использования заброшенных земель стимулируется требованием общественности сдерживать рост городских территорий. Однако трудность заключается в том, что обычно намного легче застраивать неосвоенный участок, нежели заброшенные загрязненные промышленные зоны. К тому же, частные инвесторы неохотно осваивают индустриальные пустыри, поскольку опасаются, что на них будет возложена ответственность за остаточное загрязнение участков. Это, в свою очередь, активизирует усилия властей по выявлению и очистке таких территорий с целью их последующего экономически выгодного освоения. Обычно восстановление загрязненных и нарушенных промышленностью участков происходит в следующих случаях [145]: 1) преследуются интересы охраны окружающей среды, 2) существует недовольство населения загрязненностью территории, 3) требования законодательства относительно ликвидации техногенного загрязнения. Недавно в США на федеральном уровне состоялся Круглый стол по вопросам технологий очистки территорий от опасных отходов и загрязнений, который был организован как рабочая группа для создания творческой атмосферы между различными федеральными агентствами, вовлеченными в данную экологическую деятельность [155]. Его участники выступили с инициативой совершенствования и увеличения доступности данных об издержках и результатах использования существующих технологий очистки (remediation technologies). К настоящему времени подготовлены и опубликованы 140 исследований о различных проектах, основанных на применении этих технологий для очистки почвы, зданий, подземных вод и т. д.

В начале 1980-х гг. во Фландрии (Бельгия) многие заброшенные промышленные участки, загрязненные химическими веществами, были включены в городские территории. Проведенная позднее инвентаризация установила 6500 участков, представляющих собой главным образом бывшие промышленные зоны и свалки отходов [133]. В 1995 г. во Фландрии был принят Закон о восстановлении загрязненных почв, основанный на следующих ключевых положениях: 1) проведение инвентаризации загрязненных территорий, 2) разделение «нового» и «остаточного» (исторического) загрязнения, 3) различие между обязанностью деконтаминации почв и ответственностью за загрязнение, 4) поэтапная процедура восстановления загрязненных участков, 5) существование специальных процедур передачи земли и закрытия промышленных предприятий. Только

во второй половине 1990-х гг. в этом регионе Бельгии было подготовлено 10 тыс. отчетов об особенностях загрязнения различных территорий. Одновременно правительством Фландрии приняты решения о проведении детальных исследований выявленных участков и оценки экологического риска, с ними связанного. В 2000 г. на 2 тыс. участках такие работы были завершены, в ходе которых выявлен 801 участок, требующий проведения деконтаминационных мероприятий. Для 450 участков уже подготовлены проекты очистки и полного восстановления. Обоснованно считается, что упомянутый выше закон сыграл важную роль в вовлечении техногенно нарушенных земель в хозяйственное использование и в контроле над действующими предприятиями. Он послужил также основой для работы над стратегическим проектом развития бывших промышленных зон, который предусматривает улучшение их экологического состояния и социально-экономическое восстановление окружающих территорий.

В Великобритании, согласно последней оценке Агентства по охране окружающей среды страны [105], свыше 150 тыс. га земли, ранее хозяйственно использовавшиеся, в настоящее время техногенно загрязнены, что привело к необходимости разработки соответствующих планов по очистке таких территорий. При оценках степени загрязнения почв химическими элементами и их соединениями пользуются различными показателями, в том числе такими, как естественный уровень, допустимый уровень и уровень опасного загрязнения (в их основу обычно положены реальные уровни содержания поллютанта в почвах). Как правило, территории с опасным уровнем загрязнения подлежат срочной санации.

В Нидерландах правовые аспекты деконтаминации загрязненных территорий определяются соответствующими законами (Закон об очистке почвы 1982 г., Закон о восстановлении урбанизированных и сельскохозяйственных территорий 1984 г., Закон об охране почвы 1986 г., переработанный Закон об охране почвы 1994 г., включающий главу об их очистке, Закон о природопользовании 1993 г. и др.). К концу 1980-х гг. в стране была проведена целенаправленная идентификация загрязненных земель [88] и выявлено 7,5 тыс. участков с загрязненными почвами [89]; в 1995 г. называлась цифра уже в 110 тыс. участков [73, 112]. Осуществляется несколько исследовательских проектов, объединенных в общую программу изучения почв, основными направлениями которой являются: 1) сравнительные исследования техногенного загрязнения почв и воздействия его на живые организмы; 2) изучение динамических аспектов загрязнения; 3) установление связи доза-эффект; 4) разработка моделей для установления безопасных уровней загрязнения почв.

В ФРГ правительство уже с 1970 г. работает над проблемой защиты территорий от загрязнения; в стране приняты Законы об обезвреживании отходов (1972 и 1988 гг.) и Закон о защите окружающей среды (1974 г.) [146]; в 1985 г. начаты научно-исследовательские работы по государственной программе «Концепция защиты почвы» [141]. В марте 1999 г. в Германии введен в действие новый федеральный закон об охране почв, устанавливающий основные виды негативных воздействий, нарушающих качество почв и облик ландшафтов, определяющий ответственность землевладельцев, землепользователей и проектировщиков за предотвращение загрязнения почв, необходимость своевременной разработки и реализации мероприятий по рекультивации ранее нарушенных и загрязненных территорий [138]. По данным различных организаций, в 1989 г. в пределах ФРГ существовало 50 тыс. опасных участков, из которых 6 тыс. требовали незамедлительных мер по деконтаминации. В 1995 г. их количество увеличилось до 70 тыс. [112], из которых только в районе Берлина располагалось 4,5 тыс. Я.

Бретт [72] сообщает, что в ФРГ учтено 139 тыс. загрязненных участков. В стране активно проводятся работы по восстановлению территории бывших военных баз США.

К 1991 г. Министерство по окружающей среде Франции завершило инвентаризацию интенсивно загрязненных земель, в ходе которой были выявлены 80 участков, представляющих собой старые свалки и полигоны промышленных отходов [107]. Систематическому исследованию подвергались также регионы с высокой плотностью расположения промышленных предприятий, рассматриваемые как зоны риска. Согласно первому учету загрязненных участков, в 1993 г. их число составляло 553 [95]. В декабре 1994 г. указанное Министерство опубликовало временную инструкцию по инвентаризации загрязненных участков. Планировалось также издание национального каталога техногенно нарушенных и загрязненных территорий. Первые региональные исследования, выполненные в Верхней Нормандии, Лотарингии, Центральных Пиренеях и в районе Прованс-Альпы-Лазурный берег, позволили оценить степень риска и наметить приоритеты по реабилитации загрязненных участков. Есть сведения, что их число в целом по стране составляет 669, примерно 19,5% из которых были загрязнены в результате размещения отходов химической и фармацевтической промышленности, 18% - черной металлургии, 10,6% - нефтегазовой промышленности, 9,6% - коксохимического производства, 7% - цветной металлургии [112, 122]. Я. Бретт [73] приводит цифру в 700 загрязненных участков. В 1997 г. во Франции был опубликован второй государственный перечень загрязненных территорий, а Министерство окружающей среды разослало префектам округов циркуляр с просьбой представить отчет о мерах, предпринятых по каждому из 896 мест, указанных в перечне [74]. Но, судя по всему, масштабы химического загрязнения почв в стране более существенные. Так, есть сведения, что во Франции насчитывается от 45 до 65 тыс. загрязненных участков, из которых от 450 до 1100 требуют принятия срочных рекультивационных мер [122]. До недавнего времени в стране насчитывалось до 36 тыс. участков, загрязненных только углеводородами, причем в последние годы за счет принятых мер их число сократилось до 20 тыс. [76]. С начала 1990-х гг. во Франции в связи с участившимися случаями купли-продажи земли новые собственники ставят вопрос об очистке загрязненных почв, что требует проведения экологического аудита, а также специальной диагностики почв с целью определения природы и масштабов загрязнения [123].

Согласно Закону Франции о гражданской ответственности [73], если известен виновник (источник) загрязнения участка, то расходы по его деконтаминации несет он, а в случае неизвестных или не найденных источников загрязнения или в связи с истечением длительного периода времени после факта загрязнения очистка осуществляется за счет средств местного бюджета. В 1994 г. в соответствие с дополнением к статье 1602 Гражданского кодекса от 19 июля 1976 г., видоизмененного в 1992 г., были внесены дополнения и изменения в Горнорудный кодекс Франции, в котором появилось условие обязательного информирования будущего покупателя обо всех изменениях, происшедших на участке земли за период его эксплуатации. Новые положения обоих Кодексов требуют представления информации о степени риска для окружающей среды и для здоровья человека, проистекающего от условий эксплуатации продаваемого участка, в том числе о количестве, видах и степени опасности отходов, которые образовались за период эксплуатации участка. В случае продажи участка продавец должен проинформировать местные органы власти, которые создадут комиссию для проверки состояния территории, но в любом случае именно продавец несет юридическую ответственность за достоверность предоставляемой им информации, а за ее сокрытие или за ложную информацию ответственность может быть и уголовная [94].

В Дании широкой известностью пользуется фирма с центром в Арнхеме, специализирующаяся на строительстве заводов по очистке и обеззараживанию почв. Компания является головной в этом бизнесе и лидером в Европе, успешно конкурирует и не менее успешно сотрудничает с соответствующими фирмами США [126]. В частности, один из таких заводов стоимостью 8 млн. долл. был построен в Голландии, в 50 км к югу от Роттердама. Завод способен перерабатывать 75 тыс. т загрязненной почвы в год и, как отмечает автор приводимого сообщения, приносит не только экологическую, но и экономическую выгоду его владельцам.

В Японии в последние годы широко практикуется рециклинг извлеченного при строительстве и проведении дорожных работ грунта. Так, в 1990 г. объем извлеченного материала такого вида составил 370 млн. м³, что стало огромной проблемой для страны, поскольку относить весь этот извлеченный грунт к отходам стало уже невозможно [124]. В связи с этим в 1991 г. на правительственном уровне было принято решение об интенсификации работ по утилизации таких грунтов с целью их последующего использования для планировки местности или в дорожном строительстве. В стране созданы специальные фирмы по разработке и внедрению в практику соответствующих технологий.

В Литве Министерство экологии совместно с Управлением геологии при поддержке Министерства экологии Дании и Фонда ЕС провело исследования по проекту «Очистка от опасных отходов» [104]. Установлено, что наибольшую опасность представляют собой территории 280 бывших военных баз Советской Армии.

Проблема деконтаминации загрязненных земель (причем, не только городских) для России является чрезвычайно актуальной. Так, обследование интенсивности загрязнения тяжелыми металлами 31,1 млн. га сельскохозяйственных земель страны (примерно 14% от общего фонда сельскохозяйственных земель) установило, что 519 тыс. га загрязнено Pb, 184 тыс. га - Cd, 326 тыс. га - Zn, 71 тыс. га - Cr, 527 тыс. га - Ni, 1416 тыс. га - Cu, 328 тыс. га - Co [9]. Кроме того, в 1996 г. органами Госкомэкологии РФ было выявлено более 16 тыс. объектов захламления земель на общей площади 32 тыс. га, около 9 тыс. га отведено под временное накопление отходов. В настоящее время земли населенных пунктов в России составляют 20,9 млн. га, еще 17,6 млн. га относятся к землям промышленности, транспорта, энергетики и т. п. В самой населенной области России – Московской – земли населенных пунктов составляют 10,5%, земли промышленности, транспорта, связи – 6,4% [46]. По официальным данным [10], около 10% городов страны имеют высокий уровень загрязнения среды обитания, в том числе почв. Наиболее острыми экологическими проблемами городского землепользования считаются загрязнение, захламление и нарушение земель, недостаточные объемы их рекультивации. Отмечается также постоянный рост площади земель, подверженных загрязнению выбросами промышленных предприятий (табл. 1).

Результаты государственного контроля использования и охраны земель, например, в водо-охраных зонах водных объектов страны показывают, что наиболее распространенными видами экологических нарушений являются загрязнение земель химическими и радиоактивными веществами, производственными отходами и сточными водами, а также их захламление. Научные публикации свидетельствуют о том, что масштабы загрязнения почвенного покрова в городах и их пригородах, безусловно, более значительны (см., например, [11, 24, 32, 37, 39, 54-56, 60]). В то же время городские земли совершенно справедливо рассматриваются в качестве составной (и, надо добавить, важной) части национального богатства России [29]. Все это и определяет акту-

альность разработки процедур инвентаризации, оценки и технологий очистки загрязненных городских почв.

Таблица 1. Экспертная оценка остроты экологических проблем землепользования в России, связанных с нарушениями земельного и природоохранного законодательства и обусловленных загрязнением земель [10]

Проблемы	Распределение территорий по остроте проявления экологических проблем землепользования					
	1		2		3	
	кол-во регионов	% площади земель	кол-во регионов	% площади земель	кол-во регионов	% площади земель
Связанные с нарушением земельного и природоохранного законодательства (общая площадь земель=100%)						
Загрязнение земель в результате хозяйственной деятельности и аварийных ситуаций	28	41,3	30	33,1	15	17,8
Нарушение земель и их рекультивация	51	74,4	16	22,4	6	3,2
Деградация почв в результате невыполнения почвозащитных и иных природоохранных мероприятий	22	49,6	42	44,1	9	6,3
Невыполнение федеральных и региональных программ повышения плодородий почв	15	41,1	37	20,5	21	38,4
Связанные с загрязнением земель (общая площадь земель=100%)						
нефтью и нефтепродуктами	55	68,6	11	12,2	6	6,3
тяжелыми металлами	55	73,6	11	11,1	4	7,4
агροхимикатами	55	79,3	14	11,8	3	1,1
бытовыми стоками	51	71,0	19	20,9	1	0,3
промышленными отходами	46	59,5	20	24,3	7	8,4
отходами животноводства	58	80,1	10	11,2	3	0,8

Примечание: Степень остроты проблемы: 1 – проявляется на незначительной части территории и не имеет приоритетного характера для региона; 2- проявляется и рассматривается в качестве приоритетной на значительной части территории региона; 3 – приобретает характер «экологического кризиса» на части территории региона.

Геохимические особенности городских почв

Город отличается от природных экосистем гораздо более интенсивным метаболизмом на единицу площади, большим притоком концентрированной энергии, поступающей главным образом в виде горючих ископаемых, большими потребностями в поступлении веществ извне (пища, вода, другие материалы), более мощным потоком отходов жизни, многие из которых намного токсичнее, чем естественное сырье, а также ярко выраженным разорванным циклом элементов. Город, как правило, оказывает прямое или опосредованное воздействие на территории, превосходящие его по площади. Именно в городе наиболее проявлен закон развития системы за счет окружающей ее

среды. И именно город характеризуется особенно ярким выражением двух явлений техногенеза: концентрированием значительных масс химических веществ и их рассеиванием. Важнейшая особенность города - значительное разнообразие и большое количество источников загрязнения. Техногенные потоки вещества, образующиеся в городах, характеризуются высокими концентрациями многих химических элементов и их соединений. Включаясь в природные циклы миграции, они приводят к быстрому распространению поллютантов в различных компонентах городского ландшафта, что обуславливает загрязнение среды обитания, создающему для населения специфические эколого-геохимические условия, неизвестные до недавнего времени в природе, что проявляется в образовании техногенных геохимических аномалий, выраженных в виде взаимоувязанных в пространстве зон повышенных концентраций химических элементов и соединений во всех природных средах.

Городские почвы стали объектом исследований почвоведов, экологов и геохимиков в последние 25-30 лет. Первые работы были посвящены главным образом изучению их техногенного загрязнения, оценке почв как индикаторов загрязнения атмосферного воздуха в городах, как своеобразного планшета, депонирующего поллютанты, особенно тяжелые металлы [40-43, 67, 68, 75, 81, 99, 110, 115, 120, 130, 131]. Практически одновременно начались работы по геохимическому картированию почвенного покрова городов и промышленно-урбанизированных районов [28, 32-36, 40, 41, 131]. Хорошо известно, что в городах и городских агломерациях на фоне различных строений и сооружений, асфальтированных автострад, улиц и площадей распространены не только естественные, но и различные по степени техногенной трансформации преобразованные почвы и даже искусственно созданные почвоподобные образования, в ряде классификаций получившие название антропоземов, техноземов, культуроземов, урбаноземов, индустриоземов и т. п. В англоязычной литературе такие почвы часто именуются антропосолями, или антросолями. При этом, с одной стороны, справедливо подчеркивается, что существующие классификации естественных почв практически неприменимы для анализа их городских аналогов; с другой – отмечается, что городские почвы (как реальное геологическое тело) изучены недостаточно полно, и дальнейшее развитие системы их классификации требует проведения разнообразных по содержанию исследований [119].

К настоящему времени установлено, что городские почвы обладают специфическими литолого-морфологическими, физико-химическими и геохимическими свойствами, отличаются своеобразием распределения и поведения многих химических элементов и их соединений, что заметно отличает их от зональных (естественных) почв. Обычно городские почвы характеризуются увеличением уплотнения, объемной массы, содержания тонкодисперсных (глинистых) фракций, гумуса (в составе которого, как правило, преобладают гуминовые кислоты), изменением структуры почвенных горизонтов в сторону слоистости и формирования крупнопластинчатых отдельностей [11, 24, 30, 47, 54]. Наиболее глубоко преобразованные или полностью искусственные городские почвы состоят из гетерогенной смеси собственно почвенных и непочвенных материалов [119]. В некоторых случаях установлено формирование в городских почвах сероводородной среды, где многие металлы образуют сульфиды [30].

С точки зрения специфики воздействия на почвы, все поступающие в них поллютанты М.А. Глазовская разделяет на две главные группы: вещества педохимически активные и вещества биохимически активные [8]. Педохимически активные вещества (щелочи, минеральные кислоты, физиологически кислые соли, некоторые газы), как правило, преобладающие в выбросах по массе, изменяют кислотно-щелочные или

окислительно-восстановительных условиях в почвах. Биохимически активные вещества (прежде всего, тяжелые металлы) действуют на живые организмы. Как известно, значительная часть загрязняющих веществ поступает на поверхность городских почв в составе пылевых выбросов промышленных предприятий, обычно обогащенных такими макрокомпонентами, как железо и кальций, иногда в повышенных концентрациях присутствуют магний и калий (табл. 2). Примечателен усредненный состав промышленной пыли, выпадающей на почвенный покров г. Ярославля: CaO – 37,5%, SiO₂ – 26,0, Fe₂O₃ – 14,3, K₂O – 10,8, MgO – 3,5% [30]. Поступление промышленной пыли подобного состава, с одной стороны, способствует ожелезнению городских почв, практически не влияющего на щелочно-кислотные и окислительно-восстановительные условия миграции химических элементов; с другой стороны, приводит к карбонатизации почв, к увеличению их щелочности, насыщению поглощающего комплекса основаниями, изменению их буферности, увеличению поглотительной способности, к связыванию металлов в карбонаты и уменьшению миграционной способности многих металлов [8, 12, 54]. Городские почвы часто содержат большое количество обменных катионов, среди которых преобладает кальций, и характеризуются высокой обогащенностью элементами питания растений (подвижными фосфором и калием).

Таблица 2. Макрокомпоненты в пылевых выбросах некоторых промышленных предприятий г. Саранска, % (неопубликованные данные Е.П. Янина)

Завод	Fe	CaO	MgO
Инструментальный	56,40	10,10	0,89
Тепловозоремонтный	38,00	4,97	0,73
Авторемонтный	30,30	-	-
Литейный	12,72	0,99	0,44
Механический	12,86	2,83	2,35
Автосамосвалов	10,41	7,75	1,18
Крупнопанельного домостроения	3,63	21,28	2,84
Теплоизоляционных материалов	3,48	17,03	9,45
Электроламповый	3,36	7,95	2,27
Фоновые почвы Мордовии	4,00	0,47	0,70

С эколого-геохимической точки зрения главной особенностью городских почв является формирование в них комплексных по составу техногенных геохимических аномалий, причем уровни содержания химических элементов многократно превышают не только природный фон, но и гигиенические нормативы. Пространственно-морфологическое строение техногенных геохимических аномалий, фиксируемых городскими почвами, довольно сложное и в общем случае определяется характером и расположением источников загрязнения, метеорологическими условиями рассеивания поллютантов в атмосферном воздухе, геоморфологическими условиями территории и спецификой ее застройки. Как правило, обширные по площади зоны загрязнения образуют химические элементы, масса которых преобладает в техногенных выбросах, хотя абсолютные концентрации их могут быть не очень высокими. Наиболее же интенсивные по степени концентрирования аномалии характерны для химических элементов, специфическими для того или иного производства, абсолютные концентрации которых в выбросах обычно очень велики. Максимальные содержания таких элементов, как правило, приурочены к почвам территории промышленных зон (табл. 3). В экстремальных ситуациях в почвах городов и городских агломерациях формируются техногенные

биогеохимические районы, отличающиеся чрезвычайно высокими концентрациями в почвах и других компонентах среды обитания либо комплекса химических элементов, либо (чаще всего) одного, как правило, очень токсичного химического элемента (табл. 4). Тем не менее и в таких условиях резко проявляется важнейшая особенность техногенного загрязнения – неоднородность пространственного распределения концентраций химических элементов в городских почвах, которая особенно типична для промышленных зон. Однако вариабельность концентраций здесь фиксируется на общем высоком уровне валовых содержаний химических элементов (табл. 5). Показательно, что верхний слой городских почв характеризуется чрезвычайно неоднородным в пространственном отношении валовым химическим составом даже в пределах относительно небольших по площади городов, естественным фоном для которых служит практически один и тот же тип почв (табл. 6).

Таблица 3. Геохимические ассоциации в почвах промышленных зон г. Саранска [61]

Завод	Химические элементы и порядок значений их K_C^*				
	>100	100-30	30-10	10-3	3 – 1,5
Электроламповый	Hg	Sb-Ag-Pb	Mo-Cd-Tl- W-Zn	Cu-Ba-Ge-F- Sn	Cr-Co-V-Ni-Bi- As-Be-
Источников света и электростекла	-	Pb	Hg	Mo-W-Cu-F- V-Zn-Sb	Cd-Ge-Cr-Li-Ag- Bi-As-Sn-B
Электровыпрямитель	-	Mo	Cd-W-Cu- Ag	Sn-Hg-Pb-Ge- Bi-F-Be-Zn	B-Co-V
Силовой электроники	-	-	Mo-	W-Pb-F-Be- Cu-Bi	Ge-Mn-Cr-Cd- Co-B-Zn-Ag-
Полупроводниковых изделий	-	-	-	Pb-F-Bi-Be	Cu-Ge-B-Co-Mo- Hg-Zn-V-Li
Точных приборов	-	-	-	Be-F-Pb-Bi	Ge-Cu-Hg-Mo- B-V-Co

* K_C – коэффициент концентрации относительно содержания в фоновых почвах.

Таблица 4. Структура загрязнения территории г. Темиртау (Карагандинская область) ртутью и ее запасы в верхнем (0-10 см) слое почв [58]

Уровень загрязнения	Площадь аномалий в почвах		Содержание, мг/кг		K_C	Запасы Hg, т
	км ²	% от площади города	среднее	пределы		
Фоновый	1,1	2,6	0,015	0,01-0,02	1,5	0,002
Слабый	10,6	26,3	0,08	0,021-0,1	8	0,102
Средний	6,7	16,6	0,3	0,11-0,39	30	0,241
Сильный	18,8	46,4	0,9	0,40-2,09	90	2
Опасный	0,5	1,3	3	2,10-21	300	0,180
Очень опасный	1,7	4,2	10	4-21	1000	1,4
Чрезвычайно опасный	1,1	2,6	375	21-2000	37500	49
Общее	40,5	100	-	-	-	~ 53

Примечание: K_C – коэффициент концентрации относительно фонового содержания; в городе расположен химический завод, использующий при производстве ацетальдегида ртуть в качестве катализатора, общая эмиссия которой оценивается в 1200 т.

Отмеченная пространственная неоднородность распределения поллютантов в верхнем слое почв и общего химического состава последних достаточна типичны для зон загрязнения. Она может быть обусловлена дискретностью поставки элементов с выбросами и твердыми отходами, наличием в пределах промзон различных по мощности локальных источников загрязнения, неоднородностями ветрового поля, своеобразием химического и гранулометрического состава почв. Имеют значение продолжительность и объем эмиссии поллютантов. При наличии мощных и длительно действующих источников практически весь почвенный профиль (до глубины в 80-120 см) характеризуется аномальными содержаниями токсичных элементов.

Таблица 5. Металлы в почвах территорий электролампового завода (СЭЛЗ) и завода специальных источников света и электровакуумного стекла (СИС-ЭВС), г. Саранск, мг/кг [60]

Металл	СЭЛЗ			СИС-ЭВС		
	Среднее	Пределы	Коэффициент осцилляции	Среднее	Пределы	Коэффициент осцилляции
Hg	28,3	0,08-300	1059	0,84	0,015-5	593
Sb	60	30-300	450	3	1,5-5	116
Ag	1,8	0,05-50	2775	0,08	0,05-0,3	312
Tl	4	3-5	50	-	-	-
Ba	2530	100-30000	1181	380	100-1500	368
Cd	6	3-50	783	1	0,3-3	270
Pb	213	10-1000	464	20	10-10000	49950
Zn	950	80-6000	623	280	50-1000	339
Sr	225	30-1000	431	75	30-300	360
Mo	8,7	0,5-100	1143	6,6	1-100	1500
W	9	5-30	277	11	5-70	590
Sn	11,7	1-60	504	5,4	3-30	500
Cu	198	30-300	136	186	30-1000	522
Cr	199	30-2000	990	136	30-2000	1448
Ni	63	20-300	444	49	20-150	265
V	202	70-600	262	345	80-600	150

Интенсивное накопление тяжелых металлов в почвах объясняется тем, что основная их часть в составе промышленной пыли присутствует в форме труднорастворимых соединений. Так, фазовый состав элементов в пылевых выбросах, например, предприятий цветной металлургии в целом однотипен и представлен преимущественно оксидами (71-88% от вала). Количество сульфидов и водорастворимых фракций металлов сравнительно невелико (Горбатов, 1983, цит. по [27]). По данным Р.И. Первуниной и С.Г. Малахова [26], в составе пыли, выбрасываемой в атмосферу заводом по выплавке Pb и Zn, преобладали оксиды металлов (свыше 50%). На долю водорастворимой формы Zn и Cd приходилось 6-7%, водорастворимый Pb отсутствовал. Имеющиеся у автора этих строк данные свидетельствуют о том, что для ряда тяжелых металлов в пылевых выбросах промышленных предприятий может быть велико значение относительно подвижных форм (извлекаемых ацетатно-аммонийной вытяжкой). При поступлении промышленной пыли в атмосферу в составе выбросов начинается ее сепарация, когда более крупные и тяжелые частицы пыли осаждаются вблизи источника. Возможно, именно этим отчасти и объясняется формирование интенсивных аномалий непосредст-

венно около источников загрязнения. К тому же, именно вблизи заводов происходит осаждение значительной части пыли, поступающей в воздух с так называемой вентиляционной пылью и другими неорганизованными выбросами. Распределение частиц пыли по размеру и удельной массе нередко означает также и их сепарацию по химическому составу. В общем случае размеры зон загрязнения определяются как концентрацией твердых частиц в выбросах, так и высотой заводских труб. По некоторым данным [13], максимальная концентрация поллютантов в промышленных выбросах (главным образом, газовых) достигается на расстоянии от источника, которое в 5-20 раз превышает высоту заводской трубы.

Таблица 6. Валовый химический состав верхнего слоя (0-10 см) почв в окрестностях г. Темиртау, % (неопубликованные данные Е.П. Янина)

Компонент	Жилой район города в зоне влияния		Территория химического завода			Орошаемые почвы		Фоновые почвы
	Химического завода	Металлургического завода	Юг	Центр	Север	I	II	
SiO ₂	55,08	54,00	73,61	56,60	49,4	64,6	58,82	56,73
TiO ₂	0,34	0,54	0,28	0,39	0,61	0,59	0,66	0,66
Al ₂ O ₃	7,40	10,00	7,44	8,00	9,57	12,2	11,65	13,00
Fe ₂ O ₃	0,87	4,10	1,46	2,33	3,18	3,98	4,83	4,06
FeO	2,37	1,44	2,16	0,86	1,51	1,44	1,22	1,80
MnO	0,09	0,12	0,09	0,10	0,12	0,11	0,18	0,16
CaO	12,46	6,54	3,86	11,55	8,36	1,52	1,98	3,65
MgO	0,90	1,90	0,80	1,00	1,40	1,70	1,80	2,30
Na ₂ O	1,20	1,20	1,35	1,10	1,05	1,40	1,45	1,00
K ₂ O	1,70	1,95	1,70	1,80	1,95	2,50	2,40	2,35
P ₂ O ₅	0,13	0,17	0,17	0,13	0,15	0,14	0,33	0,11
H ₂ O	0,60	3,04	0,84	1,42	2,60	2,06	2,38	3,58
S	0,12	0,57	0,18	0,20	0,20	0,10	0,12	0,10
ППП	16,86	15,00	5,50	14,13	20,2	7,75	11,66	11,50

Примечание: Общий зональный тип – каштановые почвы; орошаемые почвы: I – выше г. Темиртау (фоновые); II – ниже г. Темиртау (орошаются загрязненными речными водами); ППП – потери при прокаливании.

Тяжелые металлы в почвах содержатся в разных формах и 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 и нейтральные формы металлов. Р. Камерлинг и Л. Кайкинс (1982, цит. по [1]) приводят следующую схему взаимодействия металлов с почвой (табл. 7), которая, в частности, свидетельствует, что, оказывая тем или иным способом влияние на почвенный поглощающий комплекс с целью уменьшения подвижности металлов, нельзя добиться положительного эффекта одновременно в отношении всех указанных форм металлов. С геохимической точки зрения принято различать следующие формы тяжелых металлов в почвах [16]: 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 подвижную фракцию металлов. Другие формы являют-

ся более или менее неподвижными. Мобилизация металлов из них или трансформация подвижных фракций металлов в неподвижные являются процессами медленными, которые контролируются в основном кинетическими факторами.

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

Примечание: ППК – почвенный поглощающий комплекс; M^+ - катион; M^- - анион; M^\pm - амфотерный элемент; M^0 – нейтральная форма.

В обобщении Л. Эванса [91] показано, что накопление металлов в почвах происходит в результате адсорбции с образованием внешне- и внутрисферных комплексных соединений металла 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 органоинеральных) фаз. Природа процесса адсорбции при неспецифическом поглощении ионов металлов зависит от заряда иона и характера поверхности адсорбента. При специфической адсорбции - зависит от истинных констант образования поверхностных комплексов с участием металла и pH системы [91]. Специфическая адсорбция происходит в плотной части двойного электрического слоя [27]. Она более избирательна, чем неспецифическая, и зависит как от свойств сорбируемых ионов, так и от природы поверхностных функциональных групп, поэтому тяжелые металлы сильно адсорбируются почвами из растворов. Щелочные и щелочноземельные металлы удерживаются почвами путем ионного обмена, образуя слабые электростатические ассоциаты с поверхностью почвенных частиц [91]. Одновалентные катионы (K^+ , Cs^+ , Rb^+) специфически адсорбируются на глинистых минералах (иллитах, вермикулитах, 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 Mo, V, Cr 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 гидролизуемых 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 металлами солей с органическими кислотами, адсорбции ионов на поверхности органических коллоидных систем или закомплексовывания их гумусовыми кислотами [7, 27]. Существенную роль в поглощении металлов почвами играют гидроксиды Mn и особенно Fe. Так, обладая способностью образовывать комплексы, растворимое трехвалентное Fe может задерживать извлечение Pb из почвы, особенно в условиях повышенной кислотности [90]. В другом случае в загрязненных выбросами

цинкового завода почвах Pb был ассоциирован преимущественно с органическим веществом [158], с оксидами Fe и Mn было связано 20% Cd, 29% Zn, 27% Pb и 22% Cu [157]. Значительное количество Ni и Cr в загрязненных почвах связано с оксидами Fe и Mn, для Cu преобладала органическая фракция [114], а для Cd – обменные формы [114, 158]. Таким образом, значимая доля валовых содержаний металлов может фиксироваться в загрязненных почвах в подвижных формах [5, 15, 24, 26, 60]. Как правило, степень подвижности тяжелых металлов в почвах неодинакова в различных зонах города, но часто достигает наибольших значений в пределах интенсивно загрязненных участков. Даже в случае незначительного (в общем балансе) содержания подвижных форм их концентрации могут превышать фон и ПДК (табл. 8). Наряду с увеличением подвижности металлов в городских почвах наблюдается пространственное разнообразие их форм сосуществования.

Таблица 8. Легкоподвижные формы металлов в почвах г. Саранска, мг/кг [60]

Район города	Хром	Кобальт	Никель	Медь	Цинк	Свинец
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

Примечание: 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.

Поступившие в почву металлы, особенно их мобильные формы, претерпевают различные преобразования. Первый этап трансформации, например, оксидов в почвах – взаимодействие 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. Следующим этапом трансформации после растворения неустойчивых оксидов, является ионообменная и специфическая адсорбция. Несколько упрощенно процесс преобразования поступивших в почву преимущественно в виде оксидов металлов (в составе пыли), например Zn, Cd и Pb, можно представить следующим образом [27]: 1) преобразование оксидов Pb и Cd в гидроксид (карбонат, гидрокарбонат) Pb и карбонат Cd; 2) растворение оксида Zn, гидроксида (карбоната, гидрокарбоната) Pb, карбоната Cd 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 тяжелые металлы претерпевают трансформационные изменения в зависимости от особенностей самого металла: Cd, например, связывается почвами преимущественно в обменной форме, Pb – в составе органического вещества, Zn – оксидами и гидроксидами железа [27]. Различия в сорбирующей способности обусловлены присутствием в почвах компонентов (гумусовые вещества, соединения железа, карбо-

наты), специфически адсорбирующих тяжелые металлы, а прочность связи с такими компонентами обусловлена величиной pH почвенного раствора.

Вынос, удаление тяжелых металлов из почв в значительной степени зависит от кислотно-щелочных и окислительно-восстановительных условий, содержания и 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 pH почвенного раствора, содержанием в почвах органического вещества, свободного Fe и глинистых частиц [106]. Подвижность Fe и Al в почве усиливается при образовании комплексов этих металлов с органическими лигандами. Подвижность Cd, Cu, Pb и Zn определяется интенсивностью ионного обмена и поверхностной адсорбцией.

Многие авторы указывают, что загрязнение почвы тяжелыми металлами имеет весьма устойчивый характер [16, 64]. Вероятно, с утилитарной точки зрения загрязнение почв, особенно тяжелыми металлами, практически вечно. Металлы, аккумулирующиеся в почвенном покрове, очень медленно удаляются при выщелачивании, потреблении растениями, водной и ветровой эрозии. По расчетам японских авторов, приводимых в [16], первый период полужизни тяжелых металлов для почв в условиях лизиметра сильно варьируется и составляет: для Zn - 70-510 лет (в условиях интенсивной промывки – 70-81 год), для Cd - 13-1100 лет, для Cu - 310-1500 лет, для Pb - 740-5900 лет. Риск, обусловленный загрязнением почв, тем более велик, что многие токсиканты накапливаются небольшими дозами в течение продолжительного периода времени, а загрязнение проявляется после того, как содержание их достигает предельно допустимых величин. В то же время, есть мнение [14], что чем дольше находится металл в почве, тем прочнее он закрепляется в ней и тем меньше проявляется его фитотоксичность.

Таким образом, городские почвы характеризуются повышенным накоплением широкой группы химических элементов и органических веществ, выраженной пространственной неоднородностью физико-химического состава, своеобразной пестротой распределения поллютантов как в верхнем слое почв, так и в их профиле. Для многих металлов, концентрирующихся в загрязненных почвах, типично накопление потенциально подвижных форм.

Общие подходы к деконтаминации почв

Сейчас можно говорить о двух основных подходах к восстановлению загрязненных почв и грунтов. Это, во-первых, собственно очистка, главной целью которой является максимально полное удаление поллютантов из почв тем или иным способом (деконтаминация в прямом смысле). Второй подход основан на стабилизации зоны загрязнения и на подавлении активности вредных веществ (иммобилизация поллютантов и детоксикация почв).

Основные требования, предъявляемые к различным способам очистки окружающей среды от поллютантов, сводятся к следующим положениям [19]: 1) возможность применения метода *in situ* («на месте»); 2) селективность метода по отношению к определенным поллютантам; 3) «экологическая чистота» применяемого метода (т. е. отсутствие негативных побочных явлений); 4) относительно высокая степень и скорость очистки; 5) экономическая эффективность метода. Авторы цитируемого обзора пред-

приняли попытку типизировать используемые методы деконтаминации так называемой геологической среды, выделив среди них физические (механические, гидродинамические, аэродинамические, термические, электрические, магнитные, электромагнитные), физико-химические (коагуляционные, ионо-обменные, сорбционные), химические (осаждения, окисления-восстановления, замещения, комплексообразования) и биологические (микробиодеградации, биопоглощения).

В зарубежной практике методы и технологии деконтаминации загрязненных почв часто рассматривают с позиций их места (способа) применения [79, 87]: 1) обработка вне загрязненного участка, которая связана с извлечением обычно больших объемов загрязненного грунта и переработкой его в специальных стационарных установках (представляющих собой по сути промышленные предприятия), расположенных относительно далеко за пределами рекультивируемой территории; 2) обработка *in situ* с инжектированием в загрязненный участок соответствующих химических агентов и последующей утилизацией выделяющихся парогазообразных фракций поллютантов; 3) обработка извлеченной почвы (как правило, небольших ее объемов) непосредственно вблизи загрязненного участка с последующим возвращением очищенных грунтов на место их прежнего залегания; 4) локализация поллютантов в пределах участка посредством проведения физико-химической стабилизации (использование цемента, шлаков, жидкого стекла и т. п.), что осуществляется, как правило, для предотвращения загрязнения грунтовых вод. К настоящему времени разработаны и внедрены в практику разнообразные методы и технологии деконтаминации почв, загрязненных органическими и неорганическими веществами, радионуклидами, микроорганизмами. Например, в начале 1990-х гг. были известны 45 способов деконтаминации почв и сопутствующих технологий, нашедших достаточно широкое практическое применение [69].

Деконтаминация с изъятием почв

Самый простой и наиболее доступный метод очистки загрязненных почв и грунтов в условиях города связан с механическим удалением их зараженных объемов с помощью различных технических средств и последующим захоронением на свалках. Этот способ в свое время достаточно широко практиковался во многих странах. Безусловно, что его применение - вынужденная мера, не всегда способная решить проблему, поскольку в данном случае поллютанты всего лишь перемещаются из одного места в другое. К тому же нарушается (говоря проще, уничтожается) формирующийся тысячелетиями почвенный слой. Известны случаи, когда зараженные тяжелыми металлами гумусовые горизонты городских почв вывозились за пределы города с целью захоронения на свалках, однако в конечном счете попадали, например, на дачные участки, где использовались в качестве насыпных грунтов.

Тем не менее этот метод используется на практике и в настоящее время, главным образом, при новой застройке городских территорий. С этой точки зрения его применение вполне оправдано и достаточно эффективно. Так, например, в 1991-1992 гг. из окрестностей г. Фретен (Франция), с территории старой свалки, было вывезено более 300 тыс. м³ загрязненной почвы, что было обусловлено проведением работ по строительству скоростной железнодорожной магистрали, проходящей через город на север страны [101]. Удаление загрязненной почвы позволило исключить вероятность контакта строителей дороги с поллютантами, а также уменьшить риск дестабилизации травяного покрова вдоль трассы.

Специалистами японской фирмы «Кавасаки дзюкогё» разработаны и внедрены технологии (используемые как стационарно, так и в передвижном режиме) рециклинга извлеченного при строительстве и дорожных работах грунта, содержащего булыжники, камни, кирпичи, бетон, металл и пр. [124]. Эти системы включают в себя предварительную обработку извлеченных грунтов – дробление, два вида просеивания, магнитную сепарацию и т. п. Для улучшения физико-химических и механических свойств извлеченных и предварительно обработанных грунтов используют негашеную известь, а также ее смеси с упрочняющими добавками. При внесении негашеной извести происходит, с одной стороны, обезвоживание грунтов, а с другой - в результате ионообменных реакций наблюдается снижение вязкости, агломерации и увеличение несущей способности частиц грунта. Для одной промышленной системы рециклинга был сконструирован смеситель ударного типа, который использовался для обработки части грунта, задерживаемого специальными решетками после дробления и просеивания и содержащего достаточно твердые и крупные частицы. При этом после вторичного просеивания размер частиц обрабатываемого грунта уменьшался до 13 мм, а необходимые добавки извести в ходе проведения работ удалось снизить с 2,8 до 2,2% (по объему грунтов). Для строительной организации, специализирующейся на строительстве трубопроводов, фирмой «Кавасаки дзюкогё» была поставлена система рециклинга производительностью 60 т перерабатываемого грунта в час. «Восстановленный» грунт использовался для планировки местности при прокладке трубопроводов. Фирмой разработаны также мобильные установки на колесном ходу для рециклинга извлеченного грунта с производительностью 30 м³/ч, в которых помимо извести используются добавки особых связующих материалов. Опыт свидетельствует, что системы рециклинга грунтов с применением извести и упрочняющих добавок особенно эффективны для обработки влажных и вязких почв.

В принципе, «механические» методы («земляные работы») являются составной частью большинства распространенных систем деконтаминации почв, основанных на предварительном изъятии загрязненного материала и его транспортировке в места обеззараживания [69]. Известны разработки различных устройств, необходимых для снятия, например, верхнего слоя загрязненных почв и грунтов. Так, в Киевском университете создано одно из таких устройств, предназначенное для монтажа на машине с роторным рабочим органом, обладающее повышенной надежностью, достигаемой автоматической защитой элементов устройства от поломок [49]. Запатентованное устройство включает соединенную с базовой машиной раму, на которой смонтирован барабан с горизонтальной осью вращения и радиальными ножами, а также радиальные опоры с осью поворота; для повышения надежности ось поворота радиальных опор подрезного ножа расположена выше и сзади оси вращения барабана. Устройство обеспечивает автоматическое возвратно-поступательное перемещение подрезного ножа при превышении допустимых нагрузок.

В настоящее время в мировой практике в случае извлечения загрязненной почвы практически всегда используется последующая деконтаминация ее с применением различных технологий, среди которых особое место принадлежит термической обработке при высоких температурах, особенно эффективной для удаления летучих и легкоподвижных органических и неорганических соединений. Эти методы особенно широкое распространение получили в США и во Франции.

Методы термообработки загрязненных грунтов в определенной мере базируются на исходном положении, что с точки зрения миграционной способности все типы соединений тяжелых металлов в почвах можно разделить на подвижные (мобильные),

потенциально подвижные (мобилизуемые) и неподвижные (немобильные). Обычно к подвижным (мобильным) формам относятся адсорбированные, карбонатные, органические соединения металлов; к потенциально подвижным (слабоподвижным) и неподвижным - кристаллические оксиды металлов, силикаты, соединения, извлекаемые царской водкой [118]. Эксперименты, выполненные авторами цитируемой статьи, показали, что с увеличением температуры обработки загрязненной почвы подвижность тяжелого металла уменьшается, что обусловлено повышением степени его фиксации частицами почв. Так, после обработки почв при температуре 800°C в них в основном остаются тяжелые металлы, связанные с труднорастворимыми соединениями, извлекаемыми царской водкой, с кристаллическими оксидами, а также с силикатами. После обработки при 1000°C в почве преобладают силикатные соединения металлов. Поскольку в зонах загрязнения для многих тяжелых металлов обычно характерно преобладание подвижных и потенциально подвижных форм нахождения, то температура обработки в 600-800°C, по мнению авторов указанной работы, является достаточной для удаления значительной части «металлических поллютантов».

Термические методы традиционно применяются для так называемой демеркуризации загрязненных почв и грунтов (т. е. для удаления из них ртути). В ряде стран запатентовано несколько методов и устройств для демеркуризации загрязненных почв, промышленных отходов и т.п. Многие из них основаны на использовании не только термической, но и химической обработки загрязненных материалов. Одно из таких изобретений, запатентованное в США, относится к системам, предназначенным для химической обработки почв и опасных отходов, включая золоостатки мусоросжигательных станций, содержащих ртуть и ее соединения, и их переводу в неопасное состояние за счет удаления поллютанта и его последующей утилизации или рециклинга с минимизацией риска для окружающей среды и обслуживающего персонала [121]. Загрязненный ртутью материал (например, почва) перед обработкой подвергается измельчению, становясь более однородным по своим физическим характеристикам. Затем он смешивается с соответствующими аддитивами, которые могут представлять собой металлические соединения, облегчающие разложение галоидных соединений ртути, содержащихся в отходах, с образованием термически стабильных нелетучих галоидных соединений металлов и элементарной ртути или ее подвижных (термически разлагающихся) соединений, из которых элементарная ртуть легко удаляется на стадии термообработки, либо же эти соединения способны реагировать с серой, содержащейся в загрязненном материале, образуя устойчивые сернистые соединения. В качестве аддитива используют, например, СаО, который способствует разложению галоидных соединений и стабилизации серы. Это, в частности, резко снижает концентрацию SO₂ в отходящих газах, образующихся при термической обработке загрязненного материала. Термообработка проводится в особом устройстве, состоящего из печи, конденсатора и колонки для очистки образующихся газов. В ходе такой обработки происходит сушка смеси загрязненного материала, а затем испарение ртути и ее соединений, ртутьсодержащий газ охлаждается и конденсируется в конденсаторе; металл утилизируется или может использоваться как товарный продукт. Очищенный материал имеет концентрацию ртути ниже гигиенических нормативов.

Другой метод демеркуризации предложен известной компанией «General Electric» [93]. Процесс извлечения ртути и ее соединений из загрязненных материалов основан на обработке последних водным экстрагирующим раствором, в состав которого входят окислительный агент, в качестве которого используется йод (в количестве, достаточном для окисления элементарной ртути до оксидного состояния), и комплексообразующий

агент, в качестве которого применяется водный раствор галоидных соединений типа RX или RX_2 , где R выбирается из группы K, Li, Na, Ca или NH_4 , а X - J или Cl (также в количествах, достаточных для образования водорастворимых комплексных соединений ртути, и сепарации водного экстрагирующего соединения из твердого материала). По мнению изобретателей, достоинством данного метода является тот факт, что из образующегося комплексного соединения ртути можно легко получить элементарную ртуть, а экстрагирующий раствор, из которого выделяются ртуть и(или) ее соединения, после регенерации может быть снова использован в демеркуризационном процессе. Важен и тот факт, что рабочая температура, при которой протекает процесс, находится в диапазоне всего лишь $20-65^\circ C$.

Сообщается также о проведенных практических экспериментах по очистке загрязненных ртутью почв путем их термической обработки при температурах в $350^\circ C$ и $600^\circ C$, что обеспечивало частичное и даже полное удаление этого поллютанта [136]. В процессе экспериментов проводилась фитотоксикологическая экспертиза качества очистки, основанная на выращивании контрольных растений. Использование подобной термической обработки почв особенно эффективно для их очистки при очень высоком уровне ртутного загрязнения, что, в частности, типично для промышленных площадок.

В США запатентовано несколько изобретений, относящихся к процессам и устройствам для удаления органических и неорганических поллютантов, включая тяжелые металлы, из самых различных материалов, в том числе из загрязненных почв, илов, глин, рыхлых отложений, водных суспензий [129, 132]. Один из предлагаемых методов основан на пропускании электрического тока через суспензию загрязненной почвы, которая подвергается специальной промывке [129]. Вода, используемая для этих целей, содержит специальные добавки для облегчения процесса и последующего отделения загрязненных компонентов, вымываемых из частиц почвы. За счет пропускания тока почвенная суспензия, обладающая определенным электрическим сопротивлением, кипит вследствие выделения тепловой энергии. Кипение имеет объемный характер (т. е. происходит в самой суспензии), вследствие чего возбуждается процесс промывки, причем нет необходимости доводить весь объем суспензии до кипения. Пузырьки пара, образующиеся на загрязненных частицах почвы, обуславливают выделение из них загрязняющих веществ. Этот процесс можно интенсифицировать путем применения центрифуги или циклона, в которых имеются электроды, находящиеся в непосредственном контакте с почвенной суспензией, движущейся вдоль стенок, например, циклона. Разделение матрицы (собственно почвенного материала) и поллютантов, концентрирующихся в ней, может происходить и с использованием специального осадительного бассейна. В конечном счете водная суспензия очищается и используется для подготовки следующей порции почвенной суспензии, а восстановленный почвенный материал обезвоживается и возвращается на первоначальный участок.

Другое изобретение относится к удалению из почв органических соединений и летучих металлов [132]. В данном случае почва помещается на ленточный конвейер, который проходит через камеру термической десорбции (термокамеру). Содержание кислорода и температура в камере, а также скорость движения транспортера выбираются таким образом, чтобы избежать сжигания поллютантов; они должны перейти в летучее состояние. Для удаления образующихся летучих соединений через термокамеру пропускают газ-носитель в направлении, противоположном движению транспортера. Затем газ, обогащенный поллютантами, проходит через системы конденсации и очистки, в результате получается очищенный газ и загрязненная конденсированная жидкость. Очищенный газ может быть направлен обратно в камеру термической десорбции

для использования в качестве носителя или после пропуски через систему окончательной очистки выбрасываться в атмосферу. Конденсационная жидкость проходит систему обработки с целью получения очищенной воды, которая может быть охлаждена и повторно использована для охлаждения очищенного материала.

Немецким специалистом В. Енгстом [153] предложен способ очистки грунтов, загрязненных тяжелыми металлами и(или) углеводородами, который сводится к равномерному распределению грунтов на листовом или блочном основании из адсорбирующего поллютанты материала, уложенном на водонепроницаемом поддоне, с последующим орошением их водой или раствором соответствующего реагента. В качестве адсорбирующего материала используются гранулированные или дробленые эластомеры. В результате вымывания и растворения поллютанты переходят в водную фазу, а затем в результате сорбции или поглощения фиксируются материалом основания (эластомерами). Обезвреженный грунт удаляется и заменяется новой порцией загрязненного материала. Циклы повторяются до насыщения поглощающего эластомера, после чего последний регенерируется, а затем захороняется или сжигается. Автором изобретения предложено несколько конструкций устройств для реализации разработанного способа деконтаминации почвогрунтов.

Необходимо отметить, что в западноевропейских странах иногда используется так называемая технология деструкции поллютантов со снятием лишь самого верхнего слоя грунта (как правило, максимально загрязненного) и последующим гидроэжектированием различных химических агентов, что приводит к деградации основных загрязняющих веществ, присутствующих даже в микроконцентрациях. Например, в заявке Европейского патентного ведомства 0287694 описана методика деконтаминации почв, согласно которой почва после механической обработки подвергается воздействию, по крайней мере, одного растворителя, циркулирующего по замкнутому кругу, что обуславливает экстракцию из нее поллютантов [22].

Известны многочисленные исследования, направленные на разработку методов и приемов очистки почв от радиоактивного загрязнения. Но, безусловно, это тема особого разговора. Здесь лишь отметим, что сравнительно недавно в США предложен метод восстановления больших объемов радиоактивно загрязненных почв, который считается наиболее перспективным [144]. Автор цитируемой работы сообщает также, что в разное время в стране для радиоактивно зараженных почв применялось их удаление (с последующим захоронением на специальных полигонах), а также химическая промывка, которая в отдельных случаях проводилась с целью выщелачивания урана и трансурановых элементов, существующих в виде несвязанных с частицами почвы анионных комплексов.

Деконтаминация почв *in situ*

Способы и методы, применяемые непосредственно на месте заражения, направлены по возможности на полное удаление поллютантов из загрязненных почв, но без их непосредственного изъятия последних. Такие методы часто основаны на промывке почвы избыточным количеством воды, содержащей активные химические агенты, что позволяет связывать загрязняющие вещества, на введении реакционно-способных газов, обычно в виде разбавленных воздушных смесей сероводорода или азота; есть сообщения об использовании для удаления органических поллютантов продувки грунтов горячим воздухом [149]; применяют также окисление кислородом и воздухом, особен-

но при очистке почв и грунтов, неоднородных по проницаемости или слабопроницаемых [19]. Чрезвычайно перспективны и уже используются во многих странах электрические методы деконтаминации и методы биовосстановления и микробиологической обработки загрязненных почв. Широко практикуются процессы осаждения, экстрагирования, испарения, флокуляции, фильтрации с применением активированного угля. Они позволяют достичь степени очистки, составляющей 90-95%, и, например, развиты в Германии, Нидерландах, Франции. В последние годы усилия специалистов направлены на разработку технологий, использующих одновременно или последовательно несколько упомянутых выше методов и приемов деконтаминации почв, грунтов, горных пород, что позволяет достигнуть особенно высокой степени очистки загрязненных почв, хотя, конечно, стоимость процесса деконтаминации увеличивается.

Методы очистки почв от загрязняющих веществ с применением продувки газами или воздухом основаны на использовании разницы давлений. Обычно применяемая *in situ* система (так называемая паровакуумная экстракция) включает одну экстракционную скважину, работающую независимо или одновременно с инъекционной скважиной. Через последнюю в почву вдувается, например, пар либо подогретый воздух, иногда «обычный» воздух. Экстракционная скважина служит для отвода жидкости, загрязняющих веществ, грунтовых вод. Инъекция и экстракция осуществляются с помощью многократно используемых зондов, что делает данную систему, если можно так сказать, более портативной, не требующих больших капитальных затрат, необходимых, например, при использовании стационарных скважин. Существенная разница давления образуется в результате применения максимального разрежения давления соответственно в экстракционной и инъекционной скважинах. Благодаря наличию большого градиента давлений скорость (темпы, интенсивность) извлечения поллютантов из почв значительно увеличивается. Инъекционный зонд имеет отверстия, позволяющие жидкости вытекать в горизонтальном направлении. Эти отверстия располагаются ниже уровня, на котором находится основная масса поллютантов; пар, вдуваемый горизонтально, поднимается вверх. Один из предлагаемых способов сводится к продувке грунта подогретым воздухом, нагнетаемым под давлением через специальные скважины [152]. Отходящий воздух конденсируется, нагревается и по меньшей мере частично направляется на рециркуляцию через скважину в очаг загрязнения. Для очистки конденсата он подвергается фазовому разделению, фильтрации, отгонке летучих соединений с доочисткой их методом абсорбции. Доля рециркулируемой после конденсации части отходящего воздуха обратно пропорциональна газопроницаемости обезвреживаемых грунтов. В.А. Королев и соавт. [19] приводят сведения зарубежных авторов об использовании паровакуумной экстракции в условиях, когда загрязненный массив горных пород нагревают до перехода воды и летучих поллютантов в пар, который затем удаляется вакуумированием. Температура в массиве после обработки составляет около 200°C. Метод эффективен в отношении углеводов, ацетона, бензина и соединений ртути.

Методы экстрагирования (реагентного растворения, или выщелачивания) применяются для извлечения из загрязненных почв и грунтов многих тяжелых металлов. В данном случае значение имеет выбор соответствующего вещества (растворителя, экстрагента), обуславливающего перевод максимального количества поллютанта в растворимые (подвижные) формы. В зарубежной практике в качестве реагентов чаще всего применяют аммиачную селитру, хлористый калий, орто- и пирофосфаты, органические и неорганические кислоты [19]. Например, запатентованный в США метод очистки загрязненных тяжелыми металлами почв и грунтовых вод *in situ* состоит в инъекции жидкости через скважины [103]. Вводимая жидкость способствует тому, что загряз-

няющие вещества образуют устойчивые нейтральные (нетоксичные) соединения в результате прямого взаимодействия с ней или при создании условий, когда они формируют нетоксичные соединения с присутствующими в почве веществами. При наличии нетоксичных металлических соединений вводятся сульфиды и сульфаты для того, чтобы образовались соответствующие соединения металлов. Можно также инжектировать инертный газ для стимуляции развития в почве микроорганизмов, которые, в свою очередь, поглощают металлы. Для инъекции рекомендуется использовать две скважины, через одну из которых жидкость вводится, а через другую – отводится ее неиспользуемая часть. Поток жидкости через скважины организуется таким образом, чтобы обеспечить контакт инжектируемой жидкости с токсичными веществами.

Немецкими специалистами (С. Menschel, R. Koch, R. Feller, 1993) разработаны способ и устройство для обезвреживания грунтов и других сыпучих материалов (крупность фракций до 20 мм) от органических соединений, биогенных элементов, тяжелых металлов. Сущность предложенной технологии заключается в интенсивной воздушной продувке загрязненного материала во вращающемся сетчатом барабане с последующей обработкой загрязненной суспензии илистых частиц химическими или биологическими методами. Количество промывной воды при разрушении структуры грунта и отмывке поверхности отдельных частиц грунта от поллютантов составляет 2-10 объемов на 1 объем обезвреживаемого материала. При необходимости в ходе промывки в водную суспензию вводятся порошкообразные активированный уголь, глина, бентонит, флокулянты, активный ил, растворители и др. Разделение суспензии и очистка жидкой фазы осуществляются традиционными гравитационными, фильтрационными и биологическими методами. Очищенная вода повторно используется для промывки следующих порций загрязненного грунта.

Как известно, городские почвы часто интенсивно загрязнены свинцом, поэтому очистка их от этого токсиканта очень актуальна. В лабораторных условиях для деконтаминации загрязненных свинцом почв (с его концентрациями от 1000 до 10000 мг/кг) использовали экстрагирование, основанное на переводе присутствующих в почвах соединений металла в подвижную сульфатную форму и на последующем удалении его из почвы [108]. Эксперименты показали, что более 80% поллютанта трансформировалось в сульфат свинца. Обычно процесс деконтаминации занимает непродолжительное время, не трудоемок в исполнении, имеет достаточно высокие показатели по удалению токсиканта из почв. Следует, однако, отметить, что при уровнях содержания свинца, типичных для многих городских почв, даже удаление 80% его валовых количеств не позволяет говорить о полной детоксикации почв.

В последние годы, пожалуй, самое пристальное внимание исследователей и специалистов-практиков уделяется двум группам методов деконтаминации почв: методам, основанным на электрообработке почв (электрические методы), и методам микробиологической обработки почв (микробиологические методы).

Электрические методы деконтаминации почв с каждым годом находят все более широкое применение. Базируются они на использовании электрохимических (электролиз, электрокоагуляция, электродеструкция, электрохимическое выщелачивание и окисление, электродиализ, электрохимический ионный обмен) и электрокинетических (электроосмос, электрофорез и электромиграция) процессов. Согласно обзору [19], электрохимическое выщелачивание позволяет переводить содержащиеся в почвах и грунтах тяжелые металлы и их соединения в подвижные формы, но этот метод требует внесения дополнительных химических реагентов, что представляется не всегда оправданным в городских условиях. При электродиализе почвенных растворов используют

катионитовые и анионитовые мембраны, позволяющие получить в средней части межэлектродного пространства обессоленный раствор и разделить катионы и анионы при их удалении. В почвах и грунтах такими несовершенными мембранами служат глины.

Судя по всему, активнее, нежели электрохимические методы, используются электрокинетические методы деконтаминации почв и грунтов. Отчасти это связано с тем, что, как известно, электрокинетическая техника исторически применяется для рассоления и дезактивации почв и грунтов, для уплотнения отходов и экстрагирования из них воды. Имеющиеся материалы свидетельствуют об эффективности таких методов для очистки почв, загрязненных тяжелыми металлами, радионуклидами, нефтью и нефтепродуктами. Электрокинетическая деконтаминация основана на использовании таких процессов, как электроосмос, электрофорез, электролитическая миграция поллютантов в ионной и полярной формах. В пористой среде, каковой являются почвы, заряженные почвенные частицы и жидкость, содержащая ионы, под воздействием электрического поля (создаваемого внедренными в почву электродами) могут быть направлены в определенные коллекторы, откуда в свою очередь затем удаляются [128]. Необходимо отметить, что электрокинетические методы требуют достаточно высокой влажности почвы, чтобы гарантировать высокую подвижность ионов у катода, и, как правило, наиболее эффективны на почвах с высокой проницаемостью.

В общем случае электрокинетический метод (его еще называют методом подземной гальванизации) удаления тяжелых металлов из почвы основан на переводе поллютантов в подвижные формы и последующим направленном переносе в грунтах в виде положительно или отрицательно заряженных ионов (комплексов) под воздействием электрического поля. Он включает в себя следующие стадии [44, 45]: 1) подбор «экологически безопасных» реагентов для перевода металлов в растворенную (анионную или катионную) форму и обоснование режима его подачи в грунт; 2) определение электрических параметров для конкретных условий применения метода, расчет расстояния между электродами и продолжительности очистки грунтов до заданного уровня; 3) утилизация загрязняющих веществ, извлеченных из почв и грунтов.

К настоящему времени известны три технологических схемы электрокинетического способа: 1) электросорбционная технология, которая применяется в случаях, когда ниже загрязненного слоя залегают глинистые отложения; 2) электромиграционная технология, которая используется в тех случаях, когда ниже загрязненного слоя толща глинистых отложений отсутствует или залегают на значительных глубинах; 3) электроосадительная технология, используемая практически в любых инженерно-геологических условиях. Наиболее рациональной считается последняя технология, в которой применяются электроды, оснащенные камерой для приема ионов металлов (так называемые электроды-металлоприемники). Электроды устанавливаются непосредственно в слое загрязненного грунта, в котором поллютанты в зависимости от знака заряда направляются к аноду или катоду, концентрируясь в электродных камерах, заполненных буферными растворами, откуда они периодически извлекаются и направляются на переработку и т. п.

Один из вариантов электрокинетического метода разработан исследователями из Национальной лаборатории Министерства энергетики США [149, 150]. В данном случае электроды внедряют в почву и пропускают по ним электрический ток. В результате начинают действовать два противоположных по направлению процесса: 1) электромиграция ионов тяжелых металлов из почвенного раствора к одному из электродов; 2) электроосмос - движение внутрипочвенных вод к катоду. Комбинация этих двух процессов может заставить ионы металлов передвигаться к тому или другому электроду и

способствовать их удалению из почвы. Загрязняющие вещества обычно удаляют с помощью осаждения непосредственно на самом электроде, осаждения в растворе или соосаждения. Как правило, ускорение потока вода способствует обмену ионов. Уже апробированное в натуральных условиях Лабораторией соответствующее оборудование устанавливается непосредственно в пределах загрязненного участка.

Американские исследователи показали [102], что удаление металлов из почвенных проб, помещенных в электрическое поле, давало очень хорошие результаты в лабораторных условиях, но было значительно менее эффективным в полевых условиях. Авторы объясняют это связыванием металлов с присутствующими в почве природными электролитами, гумусовыми веществами и(или) соединениями техногенного происхождения. Экспериментальное воспроизведение иммобилизации поллютантов, аналогичное изоэлектрической фокусировки, и изучение этого процесса с помощью математического моделирования показали, что эффект фокусировки может устраняться изменением рН среды посредством промывания катода водой. В случае иммобилизации в процессе осаждения карбонатами или соосаждаемым материалом для удаления загрязняющих веществ может возникать дополнительная потребность в хелатирующих агентах и в регуляции окислительно-восстановительного потенциала субстрата. Авторы цитируемой работы предлагают одну из возможных методик быстрого определения рН и Eh, необходимых для мобилизации металлов, загрязняющих почву. Дальнейшая оптимизация процесса очистки основывается на использовании математических моделей, учитывающих химическую форму металлов.

Надо отметить, что в России опытно-исследовательские работы по использованию электрокинетического метода для очистки грунтов от радионуклидов и тяжелых металлов ведутся на предприятии МосНПО «Радон» [44, 45]. Так, в полевых условиях успешно испытаны электроды фирмы ISOTOP (США) для очистки грунтов от ртутного загрязнения. На промышленно-опытных участках эффективность применения электромиграционной технологии для очистки почво-грунтов от цезия-137 достигала 67%.

Биологические методы обработки почвы и очистки грунтовых вод, главным образом, от органических поллютантов стали в последние годы весьма популярны в США и особенно в Европе [97]. Например, финская фирма «Валтамери» использует бактерии для очистки загрязненных грунтов. Стоимость обработки 1 т почвы стоит 65 долларов. Эти методы деконтаминации, особенно микробиологические и особенно для удаления органического загрязнения, имеют, безусловно, большую перспективу, поскольку основаны по сути на использовании квазиприродных процессов микробиологического разложения органических поллютантов на безвредные составляющие, например нефтепродуктов - на углекислый газ и воду. Эффективность микробиологических методов достаточно высока даже при низких концентрациях загрязняющих веществ, «не доступных» другим технологиям. В общем виде суть микробиологических методов заключается в заселении загрязненного пространства соответствующими микроорганизмами и в обеспечении их жизнедеятельности кислородом и питательными веществами. Считается, что по сравнению с такими способами, как воздушная или химическая промывка почв и грунтов или их термическая обработка, микробиологические методы отличаются дешевизной и «мягкостью» воздействия на среду обитания. К их недостаткам следует отнести длительность процесса деконтаминации. Особо необходимо отметить трудно предсказуемый риск, связанный с токсичностью метаболитов, превосходящий иногда токсичность исходных загрязняющих веществ. Кроме того, эти методы неэффективны в неоднородных и слабопроницаемых грунтах, а также в случае значительно разнообразия форм нахождения поллютантов и, особенно, в малоподвижных соеди-

нениях. Опыт применения этой технологии для очистки конкретных участков показал [134], что микробиологический метод дает ожидаемые результаты лишь в сочетании с целым рядом других мероприятий, выполняемых строго в определенной последовательности, включающей следующие этапы: 1) устранение источника загрязнения; 2) локализация очага загрязнения в водоносном горизонте; 3) удаление самостоятельных фаз поллютанта из грунта; 4) деконтаминация зараженного грунта; 5) санирование остаточного ореола загрязнения в подземных водах.

Анализ реализации программы Агентства по охране окружающей среды США по оценке инновационных технологий Суперфонда по методам биовосстановления почв и грунтовых вод показал, что в настоящее время имеется 15 микробиологических технологий и 10 конкретных проектов восстановления загрязненных участков [135]. Методы микробиологического восстановления непосредственно на месте применяются для обработки грунтовых вод и реализуются для очистки почв. Судя по всему, в США практикуются два основных способа микробиологического восстановления почв. Первый способ заключается в расширении загрязненного участка и введении в него одного или нескольких видов микроорганизмов, селективных к тому или иному поллютанту. Имеется несколько фирм, поставляющих на рынок микроорганизмы, которые могут вызвать деградацию ряда органических веществ. Второй метод основан на селекции, разведении и применении штаммов, специфичных для конкретного участка.

Работы по совершенствованию биологических и микробиологических методов деконтаминации почв ведутся в самых разнообразных направлениях и часто приводят к неожиданным открытиям. Например, на одном из бельгийских заводов по производству цинка в отходах были обнаружены бактерии *Alcaligenes eutrophus*, которые, как оказалось, обладают уникальными свойствами поглощать металлы из растворов, что может использоваться для выделения поллютантов из отходов и загрязненных грунтов [113]. Для этих бактерий характерны все три вида бактериального связывания ионов металлов: осаждение металла на внешней оболочке клетки, биоадсорбция ионов на мембранных структурах, биоаккумуляция на специфических протеинах цитоплазмы. Специалисты университета штата Джорджия (США) методом геной инженерии привили сорняку *Arabidopsis* бактериальный ген, который побуждает растение к производству энзима, способного поглощать ртуть и переводить ее в менее токсичные соединения. На одном га ржаного поля совокупная длина корней превышает 161 млн. км.

Иногда при использовании методов микробиологической очистки почв с применением микроорганизмов и бактерий предварительно осуществляют газообразную (или иную) обработку загрязненных участков (или изъятых грунтов) с созданием соответствующих условий для биodeградации органических поллютантов, определяющей трансформацию последних в безвредные продукты микробного метаболизма. Среди технологий, способствующих этому процессу, используют компостирование, обработку в биореакторах, почвенные биофильтры и др. [147].

В России биологические методы также начинают применяться для очистки почв и грунтов, загрязненных нефтепродуктами, главным образом после аварийных разливов последних, с использованием главным образом зарубежных препаратов и преимущественно в системе Министерства путей сообщения РФ [9].

Из других методов деконтаминации почв можно назвать высокоградиентную магнитную сепарацию, основанную на способности некоторых неорганических веществ приобретать различную остаточную намагниченность, что делает метод высокоселективным. Согласно данным, приводимым В.А. Королевым и соавт. [19], одна из разновидностей подобного метода разработана и успешно используется для дезактивации

почв, содержащих америций, плутоний и другие радионуклиды. Магнитный сепаратор помещают в вертикальных скважинах на той глубине, где отмечается максимальная концентрация поллютантов, с учетом гидродинамических условий загрязненного участка. Удаление и консервация загрязняющих веществ осуществляются в поверхностных условиях.

В США разработаны и запатентованы оригинальный метод и соответствующее устройство для криогенного восстановления загрязненных почв [86]. Согласно изобретению, используется повторяющееся прохождение фронта замерзания (например, на границе раздела поверхностей жидкость–твердое тело) через влажную пористую передающую среду (которая может примыкать к зоне, подлежащей очистке, или находится в ней самой) таким образом, что поллютанты из этой зоны концентрируются в том месте, откуда их можно удалять. Обычно теплопередающая система размещается внутри обрабатываемой (очищаемой) среды и охлаждает ее таким образом, что устанавливается возрастающая в объеме замерзающая оболочка вокруг этой системы. По мере роста размеров оболочки фронт замерзания продвигается вперед, поперек среды, от места размещения теплопередающей системы до специальной зоны сбора. По мере того, как фронт замерзания перемещается через среду, вода, содержащая поллютанты в незамерзшей части зоны, движется к незамерзающей стороне фронта замерзания, т. е. к границе раздела фаз жидкость-твердое тело. Когда вода замерзает вместе с загрязняющими веществами, это приводит к перемещению фронта замерзания через зону. После того, как фронт замерзания продвинется до зоны сбора, вода с высокой концентрацией поллютантов концентрируется в последней и затем собирается для извлечения из нее загрязняющих веществ. Очищенная вода, в свою очередь, может инжектироваться в почву и, при необходимости, процесс очистки повторяется.

Иммобилизация металлов и детоксикация почв

Главная цель данной группы приемов и методов заключается в локализации зон загрязнения, переводе металлов в труднорастворимые (прочносвязанные) соединения и тем самым снижение вероятности распространения их в сопредельные среды - в грунтовые воды, в приземный слой воздуха, в растения, особенно в сельскохозяйственные, что имеет значение для многих российских городов, отличающихся широким развитием районов с индивидуальной застройкой.

Существует мнение [15], вполне обоснованное, что при относительно «небольшом» загрязнении тяжелыми металлами почва в состоянии переводить их в малоактивную форму, делая тем самым безопасным существование почвенной биоты и возделывание в условиях города сельскохозяйственных и особенно декоративных культур. Сложности, однако, заключаются в том, что в настоящее время далеко не всегда ясно какой уровень загрязнения считать «небольшим», тем более что очень часто, как отмечает и автор цитируемой работы, так называемые защитные возможности почв ограничены, особенно если она малогумусна и обладает легким гранулометрическим составом. К тому же, все еще недостаточно полно выяснены ведущие процессы связывания токсичных веществ почвенным гумусом и не установлены возможности и условия искусственного вмешательства с целью ускорения и управления данными процессами.

Тем не менее уже давно известны способы детоксикации почв, основанные на использовании природных процессов и свойств самих почв [15, 16]. Они, как правило, направлены на защиту растений и используют две главные реакции – выщелачивание

легкоподвижных форм и перевод геохимически активных поллютантов в их малоактивные и(или) малотоксичные соединения. В качестве примера в табл. 9 систематизированы данные из работы [16].

Таблица 9. Способы селективной детоксикации почв

Элемент	Способ детоксикации
Литий	Внесение извести в почвы может снижать токсичное действие Li, поскольку Ca ингибирует его поглощение растениями
Цезий	Внесение извести и торфа в почву подавляет биодоступность Cs.
Медь	Внесение извести, торфа и фосфатов снижает токсичность Cu
Барий	Возможное токсическое действие Ba на растения может быть понижено внесением в среду развития растений солей Ca, Mg, S
Цинк	Внесение извести и(или) органического вещества снижает биодоступность Zn
Кадмий	Методы детоксикации основаны на повышении pH и катионообменной емкости почв; известкование эффективно не для всех почв и растений
Бор	Солонцовые почвы при опасном избытке В можно улучшить путем внесения гипса, который переводит легкорастворимый метабора́т Na в слабо­растворимый метабора́т кальция. Применение $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ снижает доступность В, особенно в кислых почвах
Алюминий	Фосфор является эффективным средством для снижения токсического действия избытка Al
Свинец	Растворимость Pb может быть понижена известкованием. В почвах, где образуются Pb-органические комплексы, катионы Ca не лимитируют сколько-нибудь заметно биодоступность Pb. Сера замедляет перенос Pb из корней в побеги
Мышьяк	Увеличение окислительного состояния почв ограничивает биодоступность As. При содержаниях в почве растворимого (в 0,05 N HCl) As менее 10 мг/кг эффективно применение веществ, способствующих осаждению и связыванию этого элемента (например, сульфата Fe, карбоната Ca). Сера оказывает смягчающее действие на токсичность As в почвах. В определенных случаях внесение удобрений, главным образом фосфатных, также снижает биодоступность As
Селен	Внесение в почву фосфора, серы и азота способствует снижению вредного воздействия Se на растения. Сернистые удобрения эффективны в снижении токсического воздействия Se только для растений, растущих на почвах с низким его содержанием
Хром	Известкование, применение фосфора и органических веществ заметно снижают токсичность хроматов в загрязненных почвах. При загрязнении почв Cr^{6+} подкисление и затем применение восстанавливающих агентов (серы и лиственной подстилки) могут использоваться для интенсификации восстановления этого иона, после чего рационально проведение известкования почв, которое содействует осаждению соединений Cr^{3+}
Фтор	Для снижения темпов поглощения фтора используют вещества, повышающие pH почв, а также сорбционную способность последних в отношении ионов фтора.

Для иммобилизации химических элементов, присутствующих в почвах, используют различные добавки и сорбционные материалы, в том числе гипс, $Al_2(SO_4)_3$, их смеси, смеси портландцемента, летучей золы, доменного шлака, плавленного кварца и извести, известь, фосфаты, торф, другие органические мелиоранты и удобрения, глауконитовый песок, органические сорбенты, активность которых в связывании поллютантов превышает таковую естественного органического вещества почвы [6, 16, 62, 127]. Сера оказывает смягчающее действие на токсичность целого ряда химических элементов. Известно, что анион серной кислоты при взаимодействии с некоторыми тяжелыми металлами образует труднорастворимые соли. В лабораторном эксперименте установлено, что применение декарбонизированного кальцита в дозе 2-3 т/га достаточно для ощутимого снижения выноса из загрязненных почв Кольской Субарктики Ni, Cu и S [3]. В условиях натурального эксперимента было показано, что обработка пастбища бентонитом заметно снижала поступление ^{137}Cs в организм животных [70]. Есть примеры успешного использования (в экспериментах) для снижения поступления в растения некоторых металлов и радионуклидов мелиорирования легких почв глинами, содержащими алюмосиликаты типа монтмориллонита, а также совместного внесения глины и органического вещества. Для удаления за пределы корнеобитаемого слоя почвы Cd, Cr, Mn, Ni и Cu рекомендуют внесение на загрязненных участках хорошо растворимых солей железа [1]. Известны полевые опыты по использованию на почвах, расположенных в зоне влияния цинковых шахт, технической соляной кислоты и воды с последующим внесением фосфорно-магниевых удобрений и силиката кальция для снижения доступности кадмия. Сообщается также о высокой эффективности органо-карбонатных и органических сапропелей в качестве мелиорантов почв, загрязненных этим металлом [25]. Дозу сапропеля для снижения миграции кадмия из почвы в растения целесообразно рассчитывать с учетом изменения емкости катионного поглощения почвы. Для органо-карбонатных сапропелей, которые одновременно с изменением емкости катионного поглощения нейтрализуют почвенную кислотность, эффективна доза, увеличивающая емкость поглощения почвы на 10%. Для органических – она должна превышать емкость катионного поглощения на 20%. Для прочной фиксации цинка и кадмия в пахотных почвах успешно применялся монтмориллонит, содержащий алюминий в качестве связующего материала [116].

Одним из наиболее известных приемов детоксикации избытка тяжелых металлов в почвах является внесение известкового мелиоранта (обычно негашеной или гашеной извести или мергеля). Уменьшение поступления тяжелых металлов в растения при известковании почв объясняется следующими явлениями [1, 111]: 1) из-за возрастания pH металлы выпадают из почвенного раствора в осадок в виде гидроксидов, карбонатов и фосфатов; 2) в результате возрастания pH и увеличения содержания в почве Ca^{2+} уменьшается способность корней растения к поглощению ряда токсичных металлов; 3) известкование благоприятствует образованию металлоорганических комплексов; 4) нейтральная или близкая к ней реакция почвенной среды активизирует деятельность бактериальной микрофлоры в отношении поглощения металлов.

Тем не менее внесение извести, приводящее к росту pH почвы, не всегда приводит к ожидаемому результату, т. е. к снижению подвижности металлов. Так, известкование нейтральной почвы с целью снижения подвижности и фитотоксичности металлов практически не дает никакого эффекта с рассматриваемой точки зрения [1]. Как правило, оно относительно действенно на почвах с повышенными концентрациями водорода, подвижных Al, Fe, Mn. Металлы, присутствующие в почве преимущественно в форме высокомолекулярных органических хелатов, могут оставаться растворимыми даже по-

сле сильного известкования. Такое явление установлено для Cu, Zn и Cr [16]. Хром и молибден в нейтральных и слабощелочных почвах более подвижны, чем в кислых почвах. В принципе, известкование не рекомендуется для почв, загрязненных Mo, As, Se [15].

В настоящее время не существует единой точки зрения относительно доз внесения в почвы известьесодержащих материалов. Например, для увеличения pH на единицу в песчаные почвы рекомендуется вносить извести (CaO) от 1 до 2 т/га, в суглинистые – 2-3 т, глинистые – 3-5 т/га [21]. Считается, что для практических целей достаточно нейтрализовать обменную кислотность почв. По другим данным, необходимо подщелачивание до полной нейтрализации гидролитической кислотности. Однако даже внесение таких высоких доз CaCO₃, как 30 т/га, не позволяло уменьшить интенсивность перехода тяжелых металлов в растения. С другой стороны, исследования на лесных почвах в Западном Берлине, сильно загрязненных Pb, показали, что известкование значительно снижало в почвах его валовые концентрации [154]. Полагают [111], что потребление ртути корнями растений может быть сведено до минимума путем нейтрализации почвы известью. Однако в других экспериментах сильное известкование было неэффективным в отношении понижения фитотоксического действия избытка этого металла в почве [143]. Судя по всему, в каждом конкретном случае необходим индивидуальный подход, основанный на знании свойств почв и форм нахождения металлов.

Практика свидетельствует, что в большинстве случаев эффективно совместное внесение извести, органического вещества (например, торфа) и фосфатов, способствующее заметному снижению поступления тяжелых металлов в растения, особенно растущих на кислых песчаных почвах, что является следствием физико-химических реакций в почвах и взаимодействия катионов, свойственного для физиологии растений. В то же время известны работы, в которых показано, что внесение извести приводило к снижению поступления Zn, Pb и Cu в растения, тогда как одновременное применение торфа и хелатов способствовало их активному поглощению растениями [63]. Последний прием может использоваться для биологической очистки («фитоочистки») загрязненных городских почв (конечно, при высаживании соответствующих видов растений и должном контроле). Следует отметить, что, несмотря на обилие литературных данных, по-прежнему серьезную проблему представляет практически полное отсутствие каких-либо надежных обоснований конкретных доз внесения торфа и других органических удобрений, необходимых для достижения эффекта детоксикации.

Благоприятный режим фосфора в почвах снижает токсическое действие тяжелых металлов, прежде всего тех, которые обладают способностью образовывать нерастворимые фосфаты (как в почвах, так и в растениях) [16]. Обогащение почв растворимыми соединениями ортофосфорной кислоты, с одной стороны, повышает содержание фосфора в почве, с другой – способствует образованию нерастворимых соединений тяжелых металлов. Ю.В. Алексеев [1] приводит данные зарубежных авторов о том, что данный прием наиболее эффективен при сильном загрязнении почв, поскольку для образования нерастворимого осадка нужна определенная концентрация, обеспечивающая образование насыщенного раствора соли того металла, осаждения которого необходимо добиться. Фосфоритирование (внесение суперфосфата или фосфоритной муки) кислых почв рассматривается как один из действенных методов инактивации избыточных количеств тяжелых металлов. Фосфогипс также благоприятно влияет на устойчивость лесных насаждений в зонах интенсивного загрязнения, является источником кальция, а также веществом, увеличивающим буферность почв [38].

Существует значительная литература по успешному применению цеолитов для снижения уровней содержания и детоксикации присутствующих в почвах тяжелых металлов [2, 51-53, 66]. Экспериментальные данные показывают, что цеолиты уменьшают в почвах содержания подвижных форм многих металлов [2]; в присутствии клиноптилолита существенно снижалось поступление в растения токсичных металлов, находящихся в почвенном растворе в виде катионов; уровень поступления анионных форм металлов не изменялся [51]. В последнем случае опыты проводились на почвах, удобренных компостами, содержащих цветные металлы. Проведенные на искусственно загрязненном субстрате исследования показали, что за счет сорбции на клиноптилолите значительно снижается содержание Cs, Sr, Cd, Zn и Pb в зеленой массе и зерне ячменя. Длительность действия клиноптилолита определяется явлением самоочистки, обусловленного периодичностью поступления загрязняющих веществ [52].

В.Б. Ильин [15] приводит сведения зарубежных исследователей об использовании на сильнокислых почвах для инактивации тяжелых металлов невысоких доз полистирола в сочетании с мергелем. Для этих же целей иногда используют ионообменные смолы, которые содержат карбоновые и гидроксильные группы. Смолы применяются в кислой форме либо в форме, насыщенной ионами K, Ca, Mg или их смесью. Обычно они вносятся в почву в виде гранул или порошка в количестве, зависящем от концентрации тяжелых металлов (Baeyer, 1974, цит. по [1]). Для снижения активности содержащихся в почвах пестицидов добавляют активированный уголь, а также специальные вещества (белковые и синтетические органические препараты), поглощающих или разлагающих эти органические соединения [31]. В России известны разработки органоминеральных сорбентов (группы СОРБЭКС), внесение которых в почву способствовало ее детоксикации и повышению плодородия [17]. В отдельных случаях для ограничения возможной токсичности металлов могут использоваться известные антагонистические взаимодействия между химическими элементами, а также выращивание в условиях города толерантных к химическому загрязнению культур. В Японии для обезвреживания загрязненных металлами почв применяли перемешивание загрязненного верхнего слоя с незагрязненным грунтом, а также засыпку «чистым» грунтом поверх загрязненной почвы или снятие ее верхнего слоя [16]. Отечественными исследователями предложен метод подавления образования пыли и аэрозолей с помощью связующих веществ – водорастворимых полиэлектролитов [50]. При обработке почв такими веществами на поверхности почвенных частиц образуется нетоксичная пленка, скрепляющая частицы между собой в более крупные конгломераты или сплошную корку. Эксперименты по изучению эффективности подавления выноса из почв с воздушными и водными потоками Cd и Zn показали, использование соответствующих комбинаций водных растворов полиэлектролитов (полиакриловой кислоты, полиэтиленimina, едкого натра) эффективно подавляет пылеобразование, уменьшая эоловый вынос металлов из загрязненных почв более чем на два порядка. Одновременно на 2-4 порядка снижается водная подвижность исследованных металлов. При этом не нарушается водо- и воздухопроницаемость почв. Не исключено, что использование подобных приемов может быть особенно эффективно в пределах промышленных площадок и территорий заводов.

В последние годы в зарубежной практике для локализации поллютантов (пестицидов, диоксинов, Hg, Cr, радионуклидов) довольно часто применяют метод витрификации - остеклование грунта при высокой температуре [19]. Для таких целей эффективно также использование различных неорганических вяжущих (цемент, зола, Na- и K- силикаты, доменный шлак, смесь зола-известь, вещества типа бентонита и целлюлозы). В США запатентован метод ограничения распространения поллютантов под землей

[103]: по периферии загрязненного участка почвы делается система скважин, через которую подается воздух или инертный газ. Давление газа должно быть достаточным для обеспечения снижения водопроницаемости почвы на участке от места вдувания газа до поверхности земли. Таким образом создается барьер, препятствующий перемещению грунтовых вод в загрязненную область и из нее. Наличие барьера ограничивает объем работ по очистке почвы, а после прекращения вдувания он быстро исчезает. Оптимальные размеры, конфигурация и ориентация инъекционных скважин определяются размером и формой загрязненного участка, инженерно-геологическими параметрами района, скоростью движения грунтовых вод, экономическими факторами. Считается, что такая система может применяться совместно с системами отвода загрязненных вод, извлечения загрязненной почвы и ее очистки, в частности, вкуче с биологическими методами очистки почв. Другой метод, направленный на фиксацию и стабилизацию способного к выщелачиванию свинца в почвах и твердых отходах, основан на двухэтапном процессе [94]. На начальном этапе используют сульфатные компоненты (например, гипс), на втором – фосфатные реагенты (например, фосфорную кислоту). После тщательного перемешивания и формирования твердого конечного продукта свинец трансформируется в химически стабильное соединение, устойчивое в течение очень длительного (авторы изобретения пишут, что геологического) времени. Использование метода позволяет снизить концентрации выщелачиваемого из почв свинца до уровня ниже ПДК, установленной Агентством по окружающей среде США. Метод рекомендуется для быстрой стабилизации значительных объемов загрязненных свинцом отложений в самых различных ситуациях.

Организация работ по деконтаминации почв и комплексирование методов очистки

В настоящее время во многих зарубежных странах создана, можно сказать, целая индустрия по очистке и восстановлению загрязненных почв. В середине 1990-х гг. годовые расходы на деконтаминацию загрязненных участков в Нидерландах составляли 1,5 млрд. французских франков, в ФРГ на очистку 220 участков было затрачено 5,5 млрд. французских франков, во Франции расходы на проведение работ по реабилитации загрязненных территорий составили от 0,3 до 0,5 млрд. французских франков, однако при этом общая стоимость затрат, распределенных между органами общественного управления, собственниками загрязненных участков и специальными отраслями промышленности, превысила 1 млрд. французских франков [73, 112]. В 1995 г. Министерство промышленности Франции выделило для Бюро по геологии, геофизическим исследованиям и полезным ископаемым 4 млн. французских франков на проведение региональной инвентаризации зараженных участков в 4 департаментах страны. В 1997 г. рынок ремедиации загрязненных почв в странах Европы и Африки оценивался в 6,9 млрд. долл., причем в 2002 г., по прогнозам, он должен был возрасти до 9 млрд. долл. [92]. Основная доля рынка приходится на рекультивацию мест свалок (2,2 млрд.) и очистку загрязненных нефтью почв (2 млрд. долл.). Затраты на восстановление участков, пострадавших в результате военных действий, оценивались в 941 млн. долл. В странах Европы все еще нуждаются в очистке огромные площади земель, нарушенные при добыче полезных ископаемых. Например, в Испании на восстановление земель, загрязненных отвалами горнодобывающих предприятий, ежегодно расходуется около 200 млн. долл. США.

В существующей в западных странах системе деконтаминации особое значение отводится научным основам организации работ по защите и очистке загрязненных почв. Обычно такие работы включают [141]: идентификацию сценария загрязнения, оценку поллютанта с точки зрения его поведения в абиотической среде, оценку переноса загрязняющего вещества по биологическим трофическим цепям, устойчивость загрязняющего вещества. Особое значение имеют прогнозные математические модели миграции поллютантов, нахождения оптимальных путей деконтаминации и восстановления почв и экосистемы в целом. Для практического применения многих методов требуется детальное знание свойств загрязненных почв (гранулометрический состав, плотность, магнитная чувствительность, электропроводимость, данные по содержанию металлов и органических соединений, их видам и т. д.).

В ФРГ работы по санации загрязненного участка почв и грунтов начинаются с его детального обследования: проводятся геофизические, геохимические и геолого-гидрогеологические исследования [109]. На основании полученных данных делается заключение о степени опасности загрязненного участка для окружающей среды (стоимость составления подобного заключения составляет 1000-3000 немецких марок) и затем разрабатывается проект его восстановления. Обычно в практике работ по деконтаминации используется несколько вариантов: производят выемку грунта и его захоронение; консервируют (изолируют) загрязненный участок; очищают его. За размещение загрязненного грунта (с высоким содержанием опасных веществ) на специальных свалках взимается плата в 100-450 марок за 1 т грунта. Умеренно загрязненный грунт можно сжигать на мусоросжигательных заводах (затраты составляют 100-150 марок/т), сильно загрязненный - в специальных установках (1000-2000 марок за 1 т). Существует несколько способов изоляции загрязненного грунта на месте, позволяющих исключить проникновение токсичных веществ в грунтовые воды и их выделение в воздух. Затраты на устройство изоляционных покрытий из глины составляют 40-60 марок/м², из синтетических материалов - 50-70, из металла - 60-280 марок/м². Для деконтаминации используют промывку водой (затраты составляют 100-300 марок/т) или моющими средствами (100-350), биологические способы (100-500), отсасывание загрязненного воздуха (5-10), иммобилизация (стабилизация) поллютантов путем добавления различных связывающих материалов (150 марок/т). В каждом конкретном случае вопрос об оптимальном с эколого-экономической точки зрения методе (комплексе методов) очистки почв решается индивидуально [125].

Во Франции, как отмечалось выше, существует специальная инструкция по инвентаризации загрязненных территорий. В стране создано профессиональное объединение предприятий, занимающихся деконтаминацией загрязненных участков. По оценкам его специалистов, ежегодные вложения на реабилитацию должны были составить порядка 1 млрд. французских франков на протяжении, как минимум, 15 лет [112]. За счет введения новых налогов на специальные отходы в рамках Закона об усилении ответственности за защиту окружающей среды, образован фонд в размере 100 млн. франков, предназначенный для деконтаминации заброшенных участков. При выработке стратегии очистки главное внимание уделяется тем участкам, где существует постоянная угроза загрязнения грунтовых вод, являющихся источниками водоснабжения. Второе место отводится загрязненным участкам, в пределах которых размещены отходы химической промышленности, и участкам несанкционированных свалок с опасными отходами. Третья категория участков - это территории на горных породах, загрязнение которых представляет опасность из-за возможной фильтрации поллютантов.

В общем случае действия по реабилитации загрязненных почв включают множество стадий: диагностику, оценку возможных методов деконтаминации, собственно очистку, контрольные исследования [78]. Как уже говорилось, необходимым элементом этих действий является аудит, проводимый по месту, позволяющий реализовать меры по деконтаминации. Обычно классическое проведение аудита по месту разделяется на две фазы: 1) сбор данных; 2) анализ данных и их интерпретация. Первая фаза, в свою очередь включающая несколько стадий, предназначена для оценки характеристик участка и выбора наилучших методов исследования. Для этого используются документальные и литературные данные; проводится анкетирование участка; оценивается предыдущая деятельность на участке; исследуется происхождение отходов (загрязняющих веществ) с целью определения возможности их рециклинга и т. д. Сбор данных является элементом диагностики участка, позволяющим определить природу загрязняющих веществ, выбрать способы обработки. Обычно на этом этапе широко используются архивные данные департаментов, национального географического института, топографические карты, данные аэрофотосъемки, техническая документация, геологические и гидрологические данные; анализируется степень загрязнения подземных вод. Если уже имеющихся данных недостаточно, то проводятся отбор проб почвогрунтов для последующего анализа их на содержания загрязняющих веществ, устанавливается степень загрязнения подземных вод. В конечном счете определяются объем и масштабы загрязнения почвы и подземных вод, особенности распределения поллютантов в вертикальном и горизонтальном направлениях, своеобразие их миграции. Вторая фаза аудита, также состоящая из нескольких стадий, прежде всего включает анализ проб почвы и подземных вод, оценку риска для здоровья человека и окружающей среды, выдачу рекомендаций по деконтаминации с целью снижения риска; устанавливается иерархия риска. Затем следует стадия принятия решений, сопровождающаяся технико-экономическим анализом с определением объемов финансирования и трудовых затрат. Конечной стадией является разработка проекта реабилитации участка.

В опубликованном в ноябре 1997 г. втором официальном перечне загрязненных участков Франции говорится, что главная задача государства заключается в том, чтобы организовать контроль и оценить опасность каждого из подобных участков, провести первичную диагностику их состояния, а затем выполнить более глубокие исследования возможной опасности для среды обитания, определить планы реабилитации территорий, а уже затем приступить к их реализации [74]. Особое внимание обращалось, во-первых, на опасность, связанную с наличием вредных веществ на поверхности почвы (в этом случае требуется немедленное удаление таких веществ или установка ограждений, препятствующих доступу к ним); во-вторых, на контроль влияния вод загрязненных участков на грунтовые или поверхностные воды сопредельных районов (установление пьезометров по периметру загрязненных территорий). Собственно работы по деконтаминации почв проводятся в несколько этапов [72, 97]. На 1-м этапе определяется геологическое положение загрязненного участка, изучается история землепользования, осуществляется диагностика потенциально опасных участков с целью определения параметров загрязнения и масштабов и специфики воздействия его на окружающую среду, главным образом на почву и подземные воды. Затем идентифицируют источники загрязнения, их локализацию, генезис, объем и физико-химическое состояние поллютантов, механизмы их фиксации и(или) переноса, анализируются пути воздействия загрязняющих веществ на почву, воды, воздух, флору и фауну. Например, вывозу из окрестностей г. Фретен (см. выше) более 300 тыс. м³ загрязненной почвы предшествовала длительная экспертиза, в ходе которой осуществлялись комплексные анализы состава

почв и подземных вод вдоль будущей магистрали, оценивались эффективность дренажной системы, наличие источников природного газа, противопожарная безопасность [101]. Интересно отметить, что среди привлекаемых в качестве контролирующих организаций был Институт Пастера. На 2-м этапе определяют степень риска поллютантов для отдельных компонентов природной среды. На 3-м этапе проводят обработку с целью снижения концентрации загрязняющих веществ или их полной ликвидации. Прежде всего, как правило, осуществляют изъятие поллютантов из загрязненных участков (например, извлечение загрязненных почв), затем производят обработку вывезенных грунтов на специальных установках или захоронение их на оборудованных свалках. Следующим способом обработки является термический метод, при котором происходит деструкция загрязняющих веществ, например, во вращающихся печах, печах с кипящим слоем, печах с ИК-излучением при температурах от 400 до 1200°C. Этот вид обработки применяют обычно для утилизации органических соединений. Другим видом является физико-химическая обработка, когда загрязняющие вещества переводят из опасной формы существования в нейтральную или в полезный продукт. Для этого, например, используют промывку зараженных почв жидкостями, содержащими различные аддитивы, эффективных в отношении тяжелых металлов. Одновременно извлекаются и органические соединения. Поллютанты могут также переводиться в летучие соединения. Этот способ применяют к почвам, содержащим галогенорганические соединения.

Довольно часто исследования химического состава загрязненных почв требуют высоких затрат и пока не обеспечивают землевладельцев данными о его ответственности за ущерб, нанесенный окружающей среде. В этом плане интересен опыт деконтаминации почв в окрестностях Лондона, а также санация территории площадью 81 га в Мидленде [71]. В районе Лондона использовался подход, обеспечивающий снижение экологической ответственности низкозатратным способом. В Мидленде был разработан пакет специальных стандартов загрязнения воды и почвы, положенных в основу стратегии восстановления земель. В соответствии с этими документами загрязнение почвы классифицируется в зависимости от содержания в ней тяжелых металлов, фитотоксичных химических элементов, цианидов, органических веществ, а показатели качества воды – согласно требованиям директив 80/778 и 75/440 ЕЭС. В результате применения оригинального метода обработки большого массива химико-аналитических данных и другой информации были разработаны модели нагрузки поллютантов на среду обитания, на основе которых выработывалась стратегия обезвреживания и восстановления загрязненных земель. Исследования показали, что в принципе возможен баланс между экологической ответственностью и экономической ценностью, а загрязненные территории можно вернуть в систему землепользования.

В 1994 г. в Литве в ходе выполнения упомянутого выше проекта [104] было проведено обследование загрязненных территорий, в том числе 200 участков, где располагались военные базы Советской Армии, с целью определения объема затрат на деконтаминацию и рекультивацию территорий. Помимо риска, связанного с возможным загрязнением поверхностных и грунтовых вод, в ходе работ оценивали также влияния участков на почву, лес, флору и фауну. Была разработана относительно простая аналитическая модель для классификации участков, базирующаяся на основных характеристиках степени опасности их загрязнения для землепользования, поверхностных и грунтовых вод. Участки были разбиты на 4 класса (по степени опасности), было также установлено 4 типа землепользования в отношении чувствительности к поллютантам, 4 типа уязвимости для грунтовых вод и 4 типа уязвимости для поверхностных вод. Таким образом, масштабный фактор риска для каждого участка находился в диапазоне от 0 до

16. В итоге 636 обследованных полигона и(или) свалок были разделены на 4 группы: 1) группа А (масштабный фактор > 8) включает 22 участка с максимальной степенью риска для человека и окружающей среды, в основном эти участки являются местом захоронения опасных химических отходов; 2) группа В (масштабный фактор 2,5-8) объединяет 114 участков, из которых 26 участков отнесены к 3-му классу опасности; 3) группа С (масштабный фактор $> 0-2,5$) со 118 участками, для которых намечена только программа мониторинга; прочие 302 участка (масштабный фактор 0) представляют собой территории небольших свалок с незначительным объемом отходов (обычно несколько сотен куб. метров; опасные отходы отсутствуют). По результатам этих работ были даны рекомендации по очистке наиболее опасных участков. Практически сразу же начались работы в районе бывшей авиабазы Советской Армии в районе Шауляя, территория которой интенсивно загрязнена различными сбросами, авиационным топливом и смазочными маслами. Площадь участка 11 км², что составляет 17% от территории города. Стоимость реализации проекта очистки оценивалась в 550 тыс. долл. США. Работы предполагалось завершить к 1998 г., когда будет завершена полная деконтаминация почв.

Многие рассмотренные методы очистки почв, обладающие высокой селективностью в отношении конкретного поллютанта, часто не справляются с комплексным загрязнением (органическими веществами, тяжелыми металлами, другими химическими элементами), типичным для условий города. В связи с этим в последние годы особое внимание уделяется созданию своеобразных технологических систем очистки почв, основанных на использовании комплекса методов и приемов и определенной последовательности работ. Одна из таких систем, используемая для очистки почв и грунтовых вод от химического загрязнения, разработана в США [144]. В пределах загрязненного участка бурятся инъекционные скважины сквозь водоносную зону на глубину ниже уровня грунтовых вод, который определяет верхнюю границу водоносного слоя. Скважина, предназначенная для экстракции, бурится до глубины выше водоносного слоя. Через инъекционную скважину под давлением подается насыщенный кислородом газ, а из экстракционной скважины воздух отсасывается. Поллютанты удаляются из грунтовых вод и водоносной зоны благодаря комбинации физических, химических и биологических процессов. Дополнительная биологическая очистка осуществляется уже на поверхности путем обработки извлеченного воздуха. Почти полностью растворенные поллютанты извлекаются и одновременно почва в зоне, расположенной выше водоносного слоя, очищается. Для интенсификации процесса биоразложения естественные для данного места микробы выделяют, анализируют, ферментируют и возвращают назад, часто добавляя питательную среду.

Подобное комплексирование методов иногда обусловлено тем, что значительная часть, например, мест захоронения отходов располагается в глинистых грунтах, очистка которых особенно затруднена. С этой целью Ф. Бродски, американский ученый из фирмы «Monsanto», разработал своеобразную систему очистки глинистых почв и грунтов на месте с использованием комбинации нескольких приемов [137]. Почву, содержащую токсичные химические соединения, путем инъекции воды и песка разделяют на пористые горизонтальные слои, в которых происходит разложение органических веществ с участием микроорганизмов, а соединения железа нейтрализуются путем добавления промышленных отходов, содержащих хлорированные растворы. Сверху и снизу помещают электропроводящие материалы, например графит. Установленная вертикально труба служит электродом, к которому прикладывают напряжение. При пропускании тока происходит нейтрализация токсичных веществ. Опытные исследования по-

казали, что в течение нескольких недель с помощью этого метода в почве было нейтрализовано 99% паранитрофенолов, меди и трихлорэтилена. Данный метод применим для почв и грунтов, содержащих смеси химических веществ, поскольку дает возможность совмещать разные биологические и химические методы. Он, в частности, может использоваться для очистки грунтов под городскими зданиями.

Группой исследователей из университета Юж. Калифорнии разработаны так называемые «тонкие многокомпонентные технологии» восстановления загрязненных металлами и углеводородами почв [80]. Эффективность подобных технологий в конкретных случаях определяется выбором оптимальной комбинации процессов микробиологической и химической деградации и ориентированного электрокинетического переноса поллютантов в определенное место в зависимости от биологических, физических, химических и геологических условий восстанавливаемого участка. В основу технологий положены процессы химической и биологической деградации загрязняющих веществ и их преобразования в безопасные формы или промежуточные соединения, способные активно мигрировать в почвенной толще. Для ускорения миграции поллютантов или их промежуточных форм в почвах используются электрические поля, создаваемые постоянным током. Это позволяет увеличить объемную скорость переноса веществ в 50-60 раз, а сами загрязняющие вещества концентрировать в определенных зонах (с последующим удалением).

Следует отметить, что в США в 1980 г. составлен и постоянно пополняется (Агентством по охране окружающей среды) специальный список площадок (объектов), загрязненных особо токсичными отходами [140]. Это же Агентство отвечает за предварительное обследование таких участков, после чего решается вопрос об их отнесении к аварийным или «несрочным» (как правило, собственно работы и публикация отчета занимают 1-2 года). В первом случае (аварийный участок) осуществляют его детальное изучение (в течение 2-3 лет), после чего публикуются экономические расчеты стоимости будущих восстановительных работ, по которым проводятся публичные слушания, а с учетом их результатов составляется предварительный проект. На его основе публикуется «комплект основных решений», после чего уже разрабатывается собственно проект. Его осуществление может занять 10 и более лет (особенно если приходится очищать откачиваемую воду). Формально общественность всегда привлекается к обсуждению результатов исследований и проекта, но фактически полноценного участия ее не происходит, поскольку обсуждение сложных технических вопросов, даже с помощью специалистов, ей не доступно или мало доступно. Естественно, что компании-виновники загрязнения, заинтересованные в снижении стоимости проектов деконтаминации, охотно вступают в научно-технические дискуссии, где их противникам часто довольно трудно доказать свою правоту. Самый, пожалуй, известный пример: компания «Дженерал Электрик», сбрасывавшая в р. Гудзон ПХБ, что привело и очень сильному загрязнению реки, уже очень долго доказывает, что они разлагаются в донных отложениях «естественным образом», и потому изымать и утилизировать эти отложения нет смысла.

Серьезную проблему представляет восстановление плодородия очищенных от химического загрязнения почв. Не исключено, что с этой точки зрения очень перспективно использование разнообразных биотехнологических способов [20]. Авторы цитируемой работы исходят из того, что при рекультивации почв, как правило, приходится одновременно решать несколько вопросов: создание или компенсация гумусового компонента почв, сохранение и восстановление баланса отдельных микрокомпонентов – азота, фосфора, микроэлементов; сохранение физического состояния почв (достигается

применением биофлокулянтов). Задача создания гумусового слоя может решаться двумя основными путями: внесение гумуса, полученного с помощью вермикультуры на основе органических отходов (навоз, растительные отходы, солома, опилки древесных пород и др.); второй путь – микробиологический, основанный на культивировании почвенных бактерий и микроводорослей, которые формируют гумусовый слой в процессе отмирания и за счет выделения органических компонентов. Биотехнологические методы оказываются эффективными для обогащения почв азотом, его биологически активными формами. С этой целью могут быть использованы гетеротрофные азотфиксирующие бактерии и почвенные микроводоросли. Относительно простым способом рекультивации почв с низкой степенью антропогенной деформации является внесение гумуса или смешанной культуры микроводорослей. Для рекультивации глинистых и супесчаных почв оптимальным является использование смеси микроводорослей. Культура микроводорослей дает эффективный результат и для рекультивации суглинков и супесей. Ее внесение в почву позволяет получать до 1-2,5 см гумусового слоя в течение 3-4 месяцев.

Заключение

В настоящее время в развитых странах мира проблеме очистке загрязненных в процессе человеческой деятельности городских почв уделяется пристальное внимание. Для этих целей в них при поддержке и непосредственном участии государства создана целая индустрия по выявлению, инвентаризации и оценке экологической значимости техногенно нарушенных территорий (независимо от их размеров), по очистке и восстановлению загрязненных почв; существуют профессиональные объединения предприятий, занимающихся деконтаминацией загрязненных участков; функционируют предприятия по производству необходимого оборудования и строительству заводов по очистке почв. В ряде стран законодательно утверждены нормативы содержания поллютантов в почвах, при которых необходимо обязательное и немедленное проведение работ по обезвреживанию и восстановлению зараженных территорий.

В сложившейся системе деконтаминации важное значение отводится научным основам организации работ по инвентаризации (выявлению и оценке) загрязненных территорий и очистке загрязненных почв, которые включают идентификацию сценария загрязнения, оценку поллютанта с точки зрения его поведения в абиотической среде и переноса по биологическим трофическим цепям, изучение физико-химических свойств почв, установление потенциальной подвижности загрязняющего вещества. Обычно работы по санации территорий начинаются с детального обследования загрязненных почв и участка в целом (выполняется комплекс геофизических, геохимических и геолого-гидрогеологических исследований). Широко используются прогнозные математические модели переноса поллютантов, нахождения оптимальных путей деконтаминации и восстановления почв и экосистемы в целом.

Можно говорить о двух основных подходах к восстановлению загрязненных почв: 1) деконтаминация в прямом смысле (главной целью которой является полное удаление поллютантов из почв тем или иным способом), 2) иммобилизация поллютантов и детоксикация почв (основаны на стабилизации зоны загрязнения и подавлении активности, подвижности вредных веществ). К настоящему времени разработаны и внедрены в практику разнообразные приемы, методы и целые системы технологий деконтаминации почв, загрязненных различными веществами, в том числе тяжелыми металлами.

Обычно выделяют физические (механические, гидродинамические, аэродинамические, термические, электрические, магнитные, электромагнитные), физико-химические (коагуляционные, ионообменные, сорбционные), химические (осаждения, окисления-восстановления, замещения, комплексообразования) и биологические (микробиодеградации, биопоглощения) методы. С точки зрения способа и места применения методов деконтаминации различают: 1) обработку извлеченных больших объемов загрязненной почвы на стационарных установках, расположенных за пределами восстанавливаемой территории; 2) обработку почвы *in situ*; 3) обработку небольших объемов извлеченной почвы вблизи загрязненного участка с последующим возвращением очищенного материала на место прежнего залегания; 4) локализацию загрязняющих веществ в пределах участка посредством проведения физико-химической стабилизации. По оценкам экспертов, наиболее перспективными, судя по всему, являются электрические методы деконтаминации и методы биовосстановления и микробиологической обработки загрязненных почв.

Анализ опубликованных данных показывает, что на сегодня не существует универсальной технологии для эффективной и относительно недорогой деконтаминации городских почв. Действие конкретных методов зависит от масштабов, интенсивности и химической специфики загрязнения, от физико-химических свойств загрязненных почв, условий расположения загрязненного участка, его размеров и т. д. Тем не менее в последние годы особое внимание уделяется разработке универсальных технологических систем одновременной очистки почв от широкой группы поллютантов, основанных на использовании комплекса методов и определенной последовательности работ.

Литература

- 1.
- 2.
- 3.
4. Буренков Э.К., Борисенко И.Л., Москаленко Н.Н., Янин Е.П. Экологическая геохимия городских агломераций. - М.: Геоинформмарк, 1991. - 79 с.
5. Буренков Э.К., Янин Е.П., Кижаккин С.А. и др. Эколого-геохимическая оценка состояния окружающей среды г. Саранска. - М.: ИМГРЭ, 1993. - 115 с.
- 6.
- 7.
- 8.
- 9.
- 10.
- 11.
- 12.
- 13.
- 14..
- 15.
16. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях: Пер. с англ. - М.: Мир, 1987. - 439 с.
- 17.
- 18.
- 19.

- 20.
- 21.
- 22.
23. Методические указания по оценке степени опасности загрязнения почвы химическими веществами. - М.: Минздрав СССР, 1987. - 25 с.
- 24.
- 25.
- 26.
- 27.
28. Ревич Б.А., Саэт Ю.Е., Смирнова Р.С., Сорокина Е.П. Методические рекомендации по геохимической оценке загрязнения территорий городов химическими элементами. - М.: ИМГРЭ, 1982.- 112 с.
- 29.
- 30.
- 31.
32. Саэт Ю.Е., Алексинская Л.Н., Башаркевич И.Л. и др. Оценка состояния окружающей среды г. Москвы по геохимическим данным и рекомендации по ее улучшению. - М.: ИМГРЭ, 1980. -70 с.
33. Саэт Ю.Е., Ревич Б.А. Геохимические аспекты экологии человека в городе // Проблемы экологии человека. - М.: Наука, 1986, с. 33-42.
34. Саэт 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.
35. Саэт Ю.Е., Ревич Б.А., Смирнова Р.С. и др. Город как техногенный субрегион биосферы // Биогеохимическое районирование и геохимическая экология. - М.: Наука, 1985, с. 133-166.
36. Саэт Ю.Е., Смирнова Р.С. Геохимические принципы выявления зон воздействия промышленных выбросов в городских агломерациях // Вопросы географии, 1983, № 120, с. 45-55.
37. Саэт Ю.Е., Ревич Б.А., Янин Е.П. и др. Геохимия окружающей среды. - М.: Недра, 1990. - 335 с.
- 38.
39. Смирнова Р.С., Павлова Л.Н. Геохимические карты в оценке окружающей среды городов // Исследование окружающей среды геохимическими методами. - М.: ИМГРЭ, 1982, с. 38-45.
40. Сорокина Е.П. Геохимическая структура техногенных ореолов промышленных зон различного типа // Новые области применения геохимических методов. - М.: ИМГРЭ, 1981, с. 8-13.
41. Сорокина Е.П. Картографирование техногенных аномалий в целях геохимической оценки урбанизированных территорий // Вопросы географии, 1983, № 120, с. 55-67.
42. Сорокина Е.П., Кулачкова О.Г., Онищенко Т.Л. Сравнительный геохимический анализ воздействия на окружающую среду промышленных предприятий различного типа // Методы изучения техногенных геохимических аномалий. - М.: ИМГРЭ, 1984, с. 9-20.
43. Сорокина Е.П., Янишевская Н.Б., Борисенко И.Л. Техногенные аномалии в почвах городов как индикатор загрязнения атмосферы промышленными выбросами //

Исследование окружающей среды геохимическими методами. - М.: ИМГРЭ, 1982, с. 25-37.

44.

45..

46.

47.

48.

49.

50.

51.

52.

53.

54.

55. Эколого-геохимическая оценка городов различных регионов страны (Сб. науч. статей). - М.: ИМГРЭ, 1991. - 124 с.

56. Эколого-геохимические исследования в районах интенсивного техногенного воздействия (Сб. науч. статей). - М.: ИМГРЭ, 1990. - 162 с.

57. Янин Е.П. Геотехнические и геогидрологические аспекты захоронения и обработки отходов // Новые книги за рубежом. Сер. А. Вып. 2. - М.: Мир, 1988, с. 128-131.

58. Янин Е.П. Ртуть в окружающей среде промышленного города. - М.: ИМГРЭ, 1992. - 169 с.

59. Янин Е.П. Геохимические особенности и экологические последствия загрязнения свинцом городской среды // Геохимические исследования городских агломераций. - М.: ИМГРЭ, 1998, с. 77-103.

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

61. Янин Е.П. Введение в экологическую геохимию. -М.: ИМГРЭ, 1999. - 68 с.

62.

63.

64.

65.

66. Barrer R.M. Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves.- New York: Academic Press, 1978. - 497 p.

67. Beavington F. Contamination of soil with zinc, copper, lead, and cadmium, in the Wollong city area // Australian J. Soil Res., 1973, 11, p. 23-31.

68.

69.

70.

71.

72.

73.

74.

75.

76.

77.

78.

79.

80.

- 81.
- 82.
- 83.
- 84.
85. Containment of subsurface contaminants: Пат. 5345034 США, МКИ5 В 09 В 3/00
Corey J.C.; US Depart. of Energy. - № 12.864; Заявка 3.2.93; Опубл. 6.9.94.
- 86.
- 87.
- 88.
- 89.
- 90.
- 91.
- 92.
- 93.
- 94.
- 95.
- 96.
- 97.
- 98.
- 99.
- 100.
- 101.
- 102.
- 103.
- 104.
- 105.
- 106.
107. 108. Krishnamurthy S. Extraction and recovery of lead species from soil // Environ.
Progr., 1992, 11, № 4, p. 256-260.
- 109.
- 110.
- 111.
- 112.
- 113.
- 114.
- 115.
- 116.
- 117.
- 118.
- 119.
- 120.
- 121.
- 122.
- 123.
124. Nagaoka Shigenori, Miyauchi Yoshitake, Nakagawa Tokuyuki, Sakurai Tamaki //
Kawasaki juko giho.=Kawasaki Techn. Rev., 1995, № 125, p. 44-49.
- 125.
- 126.

127.
128.
129.
130.
131.
132.
133.
134.
135.
136.
137.
138.
139.
140.
141.
142.
143.
144.
145.
146.
147.
148.
149.
150.
151.
152.
153.
154.
155.
156.
157.
158.