

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

Введение

1. Эколого-геохимические особенности почв промышленно-урбанизированных территорий
2. Правовые аспекты и состояние работ по ремедиации почв
3. Общие подходы к ремедиации почв
4. Ремедиация с изъятием почв и грунтов
5. Ремедиация почв *in situ*
  - 5.1. Паровакуумная экстракция и продувка воздухом
  - 5.2. Гидродинамическое воздействие и реагентное растворение
  - 5.3. Электроремедиация
  - 5.4. Биовосстановление почв
  - 5.5. Фиторемедиация
  - 5.6. Другие способы ремедиации загрязненных почв и грунтов
6. Иммобилизация металлов и детоксикация почв
7. Организация работ по ремедиации почв и комплексирование методов очистки

Заключение

Литература

**Введение**

Проблема выявления загрязненных химическими веществами территорий стала привлекать внимание государственных и местных органов управления развитых зарубежных стран главным образом в последние 30–40 лет. Так, в США Федеральная программа по этой проблеме осуществляется с 1981 г., в Канаде – с 1989 г. (в отдельных провинциях раньше), в Англии и Нидерландах – с 1987 г., во Франции – с 1984 г., в ФРГ – с 1970 г. [231]. В настоящее время во многих странах не только активно выполняются исследования по выявлению и инвентаризации зон техногенного загрязнения, но и большое внимание уделяется развитию технологий их очистки, в значительных масштабах проводятся работы по деконтаминации (*decontamination* – обеззараживание, очистка) или, как сейчас пишут в англоязычной литературе, по ремедиации (*remediation* – восстановление, «излечивание») химически загрязненных почв, почвогрунтов и подземных (грунтовых) вод в пределах городов и промышленных территорий.

Особенно большое внимание уделяется инвентаризации и ремедиации загрязненных почв и грунтов, являющихся компонентами среды обитания, депонирующих загрязнения. В этой проблеме особое место принадлежит загрязнению территорий городов тяжелыми металлами, поскольку быстрое и требуемое по соображениям гигиенической и экологической безопасности естественное самоочищение почв от металлического загрязнения затруднено, а во многих случаях практически невозможно. Действительно, в городах и промышленных районах 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 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 [9, 10, 46, 56–58, 79, 84–86, 214, 215],

пространственно совпадающие с зонами техногенного загрязнения, где концентрации химических элементов часто достигают опасных для живых организмов уровней. В развитых странах проблеме очистке загрязненных тяжелыми металлами городских почв уделяется самое пристальное внимание [35, 88, 89, 115, 122, 163].

С эколого-гигиенической точки зрения опасность техногенного загрязнения городских почв определяется [20, 31, 32, 41, 51, 54, 55, 58, 79, 117, 165, 257]: 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 [229, 245]. 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 [232]. 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 возрастать в 3–5 раз [111]. Поступление частиц почвы в организм детей сейчас рассматривается в качестве одного из значимых механизмов воздействия окружающей среды на их здоровье [117, 257]. 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 [97]. Многие загрязняющие вещества, в том числе металлы, могут улетучиваться из почвы в воздух в виде газообразных соединений. Химический состав почв сказывается на качестве агропродукции, выращиваемой в промышленно-урбанизированных районах, и состоянии городских насаждений, а поверхностный сток и фильтрация атмосферных осадков приводят к поступлению поллютантов в поверхностные водные объекты и грунтовые воды.

В начале 1970-х гг. большое внимание охране почв уделяется в странах ЕС, где ремедиация загрязненных земель с целью их дальнейшего использования считается одной из важнейших задач современного общества [211, 233]. В частности, документы Европейского агентства по окружающей среде свидетельствуют, что в качестве главных, приоритетных экологических проблем для Европы рассматриваются проблемы загрязненных почв и проблемы безопасной утилизации отходов. Во многом это обусловлено тем, что в некоторых районах Европы интенсивность загрязнения почв такова, что вряд ли можно ожидать его ослабления только лишь в результате естественных процессов, свойственных самой почве. К тому же физико-химические и биологические механизмы природного самоочищения почв изучены еще недостаточно полно и для окончательных выводов требуется дополнительная информация, необходимая, например, для моделирования процессов мобилизации/иммобилизации поллютантов [131]. В ЕС развивается база данных по почвам как средство оценки риска и принятия решений [195]. В основу ее положена почвенная карта Европы, созданная на основе карт 1:2500000 (1952 г.), карты почв мира 1:5000000 (1975 г.), стран

ЕС 1:1000000 (1985 г.). Компьютерная обработка данных по известной программе CORINE, осуществленная в 1986 г., позволила провести синтез и генерализацию карт и получить возможность автоматизированного построения национальных и региональных почвенных карт масштаба 1:50000 и 1:25000. В базе данных содержатся на 1-м уровне: текстура, структура почв, pH, содержания органического вещества, общего азота, карбонатов, сульфатов, кальция, электрический потенциал, электропроводность, емкость обмена, влагоемкость, плотность, глубина корневой системы, уровень подземных вод, почвообразующий субстрат. На 2-м уровне – данные по агрохимии почв, на 3-м – по региональному районированию почв по почвообразующим субстратам, климату, геоморфологии, растительности или топографии. Опыт свидетельствует, что указанная база данных становится эффективным инструментом для оценки экологического риска, прогноза ситуаций и принятия решений для обеспечения безопасности в будущем. Известен еще один европейский проект – EUROSOL, который ставит своей целью выбор и описание эталонных почв Европы для экотоксикологического тестирования.

В США и Германии проводятся исследования, направленные на установление возможностей и условий природного самоочищения загрязненных почв, которое во многих странах рассматривается как альтернатива активному восстановлению, поскольку последнее часто не может быть реализовано из-за высокой стоимости соответствующих работ [242]. С этой целью изучаются процессы миграции и подвижность загрязняющих веществ, а также роль различных почвенных факторов, процессов биоразрушения, проводятся полевые и лабораторные эксперименты, в том числе, по разработке способов фиторемедиации почв. Тем не менее на состоявшемся в 2000 г. во Франкфурте-на-Майне 1-м Международном симпозиуме по природному самоочищению окружающей среды был сделан вывод, что данный процесс не всегда эффективен с точки зрения полноты очистки, времени и финансовым затратам, он, как правило, должен сочетаться с различными технологиями искусственной очистки [248].

Проблема ремедиации загрязненных земель (причем, не только городских) для России является не менее 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 [21]. 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 относится 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% [68]. По данным [22], 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 водоохранных зонах водных объектов страны также 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 интенсивность и масштабы загрязнения почвенного покрова в городах и их пригородах еще более значительны (см., например, [24, 42, 53, 58, 61, 79–82, 86]). В то же время городские земли совершенно справедливо рассматриваются в качестве составной (и, надо добавить, важной) части национального богатства России [49]. Все это и определяет актуальность разработки процедур инвентаризации, оценки и технологий очистки загрязненных городских почв. Опыт зарубежных стран в области ремедиации загрязненных территорий, безусловно, будет интересен российским специалистам.

**Экспертная оценка остроты экологических проблем землепользования в России, связанных с нарушениями земельного и природоохранного законодательства и обусловленных загрязнением земель [22]**

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 плодородия 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
агрохимикатами	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 площади территории и не имеет приоритетного характера для региона; 2 – проявляется и рассматривается в качестве приоритетной на значительной площади территории региона; 3 – приобретает характер «экологического кризиса» на части территории региона.

### **1. Эколого-геохимические особенности почв промышленно-урбанизированных территорий**

Промышленно-урбанизированные территории отличаются 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. Например, 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.

Антропогенные (прежде всего, 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 [64–67, 99, 100, 110, 116, 147, 176, 182, 190, 214, 215]. Практически одновременно начались работы по геохимическому картированию почвенного покрова городов и промышленно-урбанизированных районов [46, 53–57, 64, 65, 215]. 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 [185].

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 [24, 50, 69, 79]. Наиболее глубоко преобразованные или полностью искусственные городские почвы состоят из гетерогенной смеси собственно почвенных и непочвенных материалов [189]. В некоторых случаях установлено формирование в городских почвах сероводородной среды, где многие металлы образуют сульфиды [50].

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 [20]. Педохимически активные вещества (щелочи, минеральные кислоты, физиологически кислые соли, некоторые газы), как правило, преобладающие в выбросах по массе, изменяют кислотно-щелочные или окислительно-восстановительные условия 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).

Таблица 2

**Макрокомпоненты в пылевых выбросах промышленных предприятий г. Саранска, % [90]**

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

Примечателен усредненный состав промышленной пыли, выпадающей на почвенный покров г. Ярославля:  $\text{CaO}$  – 37,5%,  $\text{SiO}_2$  – 26,0,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 14,3,  $\text{K}_2\text{O}$  – 10,8,  $\text{MgO}$  – 3,5% [50]. 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 [20, 29, 79]. Городские почвы часто содержат большое количество обменных катионов, среди которых преобладает кальций, и характеризуются высокой обогащенностью элементами питания растений (подвижными фосфором и калием).

С эколого-геохимической точки зрения главной особенностью городских почв является формирование в них комплексных по составу техногенных геохимических аномалий, причем уровни содержания многих химических элементов, особенно тяжелых металлов, 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).

Таблица 3

**Геохимические ассоциации в почвах промышленных зон г. Саранска [10, 87]**

Завод	Химические элементы и порядок значений их $K_C^*$				
	>100	100-30	30-10	10-3	3 – 1,5
Электrolамповый	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.

В экстремальных ситуациях в промышленных городах и городских агломерациях формируются техногенные биогеохимические районы, отличающиеся очень высокими концентрациями в почвах и других компонентах среды обитания либо комплекса химических элементов, либо (чаще всего) одного химического элемента, например ртути (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).

Таблица 4

**Структура загрязнения территории г. Темиртау (Карагандинская область) ртутью и ее запасы в верхнем (0-10 см) слое почв [84]**

Уровень загрязнения	Площадь аномалий в почвах		Содержание, мг/кг		$K_C$	Запасы ртути, т
	км <sup>2</sup>	% 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.

Таблица 5

**Металлы в почвах территорий электролампового завода (СЭЛЗ) и завода специальных источников света и электровакуумного стекла (СИС-ЭВС), г. Саранск, мг/кг [87]**

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

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). Отмеченная пространственная неоднородность распределения поллютантов в верхнем слое почв и общего химического состава последних достаточно 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. 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 водораствори-

мых фракций металлов сравнительно невелико (Горбатов, 1983, цит. по [45]). По данным Р.И. Первуниной и С.Г. Малахова [44], 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 непосредственно 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 данным [29], 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

**Химический состав верхнего слоя (0-10 см) почв в окрестностях г. Темиртау, % [90]**

Компонент	Жилой район города в зоне влияния		Территория химического завода			Орошаемые почвы		Фоновые почвы
	Химического завода	Металлургического завода	Юг	Центр	Север	I	II	
SiO <sub>2</sub>	55,08	54,00	73,61	56,60	49,4	64,6	58,82	56,73
TiO <sub>2</sub>	0,34	0,54	0,28	0,39	0,61	0,59	0,66	0,66
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,40	10,00	7,44	8,00	9,57	12,2	11,65	13,00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	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 <sub>2</sub> O	1,20	1,20	1,35	1,10	1,05	1,40	1,45	1,00
K <sub>2</sub> O	1,70	1,95	1,70	1,80	1,95	2,50	2,40	2,35
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,13	0,17	0,17	0,13	0,15	0,14	0,33	0,11
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	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. Орошаемые почвы: I – выше Темиртау (фоновые); II – ниже Темиртау (орошаются загрязненными речными водами); PPP – 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. Камерлинк 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 [32]: 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 являются 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 [137] 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 органоминеральных) 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 рН системы [137]. Специфическая адсорбция происходит в плотной части двойного электрического слоя [45]. 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 [137]. Одновалентные катионы ( $K^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Rb^+$ ) специфически адсорбируются на глинистых минералах (иллитах, вермикулитах, в меньшей степени, монтмориллонитах). Легкогидролизующиеся 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 гидролизующихся 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 [12, 45]. 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 [134]. В другом случае в загрязненных выбросами цинкового завода почвах Pb был ассоциирован преимущественно с органическим веществом [271], с оксидами Fe и Mn было связано 20% Cd, 29% Zn, 27% Pb и 22% Cu [269]. Значительное количество Ni и Cr в загрязненных почвах связано с оксидами Fe и Mn, для Cu преобладала органическая фракция [180], а для Cd – обменные формы [180, 270]. Таким образом, значимая доля валовых содержаний металлов может фиксироваться в загрязненных почвах в подвижных

формах [10, 31, 44, 86]. 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 [86]**

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 [45]. 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 [45]: 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 [45]. Различия в сорбирующей способности обусловлены присутствием в почвах компонентов (гумусовые вещества, соединения железа, карбонаты), специфически адсорбирующих тяжелые металлы, а прочность связи с такими компонентами обусловлена величиной рН почвенного раствора.

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 рН почвенного раствора, содержанием в почвах органического вещества, свободного Fe и глинистых частиц [169]. 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 [32, 95]. 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 [32], первый период полураспада 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 [30], 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.

## **2. Правовые аспекты и состояние работ по ремедиации почв**

В США, ФРГ и Нидерландах загрязненные территории рассматриваются как серьезная угроза здоровью человека и состоянию среды обитания. В Канаде и Великобритании эта проблема, кроме того, 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 [146]. Работы по инвентаризации и очистке загрязненных территорий 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 послужило побудительным мотивом для осуществления специальных программ по ремедиации почв [138]. Действительно, уже сейчас этому вопросу большое внимание уделяется в Чехии и других странах Центральной и Восточной Европы.

В США в целях наиболее эффективного природопользования с учетом региональных особенностей разработаны меры правового регулирования землепользования нормами экологического права в дополнение к традиционному зонированию [47]. В стране известны два основных закона (с последующими поправками), касающиеся загрязненных земель: Закон о рациональном природопользовании и восстановлении земель (1976 г.) и Закон о принятии всеобъемлющих мер по охране окружающей среды, выплате компенсаций и ответственности, известный как Закон о Суперфонде (*Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act – CERCLA*) (1980 г.). Закон о Суперфонде является примером наиболее жестких правовых норм в сфере охраны окружающей среды, устанавливая материальную и финансовую ответственность за причинение ущерба природе. Основной целью принятия закона о Суперфонде было устранение большого количества свалок и деградированных в результате хозяйственной деятельности почв. Главная особенность закона о Суперфонде заключается в том, что он имеет обратную силу и применяется к причинителям вреда, вне зависимости от того, когда был причинен экологический ущерб – до принятия данного закона или после. После выхода данного закона в США на восстановление нарушенного качества окружающей природной среды стали уходить миллиардные суммы. Так, к 1996 г. размеры соглашений о финансировании очистных работ оценивались в 11,9 млрд.

долл. Иски в возмещение причиненного в прошлом ущерба достигали огромных размеров и составляли сотни миллионов долларов.

Закон о Суперфонде определил круг лиц, которые могут быть потенциально ответственны за финансирование очистных работ. К ним были отнесены:

- нынешние владельцы мест нахождения отходов;
- бывшие владельцы, в чьей собственности находилось это место на момент удаления опасных отходов;
- производители опасных отходов, которые отдавали распоряжения об удалении опасных отходов в этом месте;
- транспортировщики опасных отходов, которые выбирали это место для удаления отходов.

По Закону о Суперфонде к ответчикам применяется строгая, солидарная и имеющая обратную силу ответственность. Кроме того, при продаже и покупке недвижимости ответственность ложится как на бывших, так и на новых владельцев и управляющих. Строгая ответственность, устанавливаемая Суперфондом, означает, что ответчик обязан возместить ущерб независимо от того, виноват он в загрязнении или нет. Иначе говоря, во внимание не принимается как действовал ответчик – добросовестно и с соблюдением правил или же халатно. Солидарная ответственность означает, что ущерб является неделимым и не может быть отнесен к каждому ответчику пропорционально его вкладу, то есть, каждая сторона отвечает за весь нанесенный ущерб. Иными словами, любое лицо потенциально ответственное за причиненный ущерб можно обязать возместить все 100% затрат, даже если оно поместило на свалку 1% находящихся там отходов. Например, власти Нью-Йорка обязали ряд фирм оплатить стоимость очистки городской свалки, хотя те никогда не поставляли туда отходов, так как платили за доставку своих отходов на специально оборудованный полигон только на основании того, что перевозчик отходов, дав взятку городскому чиновнику, отправил груз на городскую свалку. Тот факт, что ответчикам ничего не было об этом известно, не имел значения с точки зрения правил Суперфонда. Действие жестких норм Суперфонда привело к тому, что рынки недвижимости стали очень чутко реагировать на вопросы, связанные с загрязнением окружающей среды. Стали развиваться процедуры проверок, снижающие риски приобретения недвижимости, обремененной экологическими долгами. Например, для предотвращения перехода ответственности и снижения стоимости капитала новый владелец в контракте требует гарантию от убытков путем страхования ответственности за прошлую деятельность. Процедура «*environmental due diligence*» стала обычным явлением при займах по сделкам с недвижимостью, в проектном финансировании, финансировании оборудования, кредитных линиях. Термин «*due diligence*» означает должное усердие, тщательное наблюдение, должная добросовестность или всестороннее исследование достоверности предоставляемой информации применительно к вопросам охраны окружающей среды. Термин «*environmental due diligence*» означает анализ воздействия на окружающую среду, в рамках которого определяются и оцениваются риски, связанные с загрязнением окружающей среды и с природоохранными действиями правительства. Процедуру «*environmental due diligence*» можно понимать как тщательное или добросовестное исследование вопросов влияния природоохранных требований и норм на стоимость имущества, например предприятия. Данная процедура включает рассмотрение таких вопросов, как выявление обременений приобретаемого имущества финансовыми обязательствами по возмещению причиненного в прошлом экологического вреда, определение возможных выплат и других материальных и финансовых затрат, связанных с выполнением требований по поддержанию определенного качества природной среды. Анализ воздействия на окружающую среду проводится для того, чтобы инвестору или компании, которая может стать покупателем бизнеса или недвижимости, убедиться в том, будет ли им выгодна данная операция. Знаменитое судебное дело «*the Fleet Factors Liability*», когда при банкротстве фирмы ответственность за прошлый ущерб перенесена на заемщика, имела значительные последствия в деятельности финансовых институтов.

Закон о Суперфонде запрещает сброс «сообщаемого количества» опасного вещества, если не получено федеральное или штатное разрешение, выданное на основе одного из законов о контроле за загрязнением среды. В соответствии со ст. 193 Закона о Суперфонде ответственные лица обязаны немедленно информировать об имеющихся местах выбросах опасных веществ в специальный национальный центр, созданный на основании Закона о чистой воде. Невыполнение данного требования карается лишением свободы на срок до одного года и штрафом до 1000 долл. Владельцы и операторы свалок опасных отходов обязаны также уведомлять Агентство по охране окружающей среды о своих действиях в отношении опасных отходов. Уничтожение соответствующих записей влечет уголовное наказание. Закон о Суперфонде рекомендует разработку Национального плана на случай непредвиденных обстоятельств, предусматривающего меры по перемещению объектов и ремонтным работам в связи с выбросом или угрозой существенного выброса в окружающую среду. План координирует деятельность федерации и штатов. Ст. 106 Закона предоставляет федеральному правительству право предъявить лицу (предприятию, органу власти и т. д.) иск, направленный на прекращение реальной и существенной опасности, связанной с опасными отходами. Одна из наиболее значимых статей Закона о Суперфонде посвящена мерам ответственности лица – владельца или оператора установок, размещавшего или размещающего отходы, приводившего их в порядок либо транспортировавшего опасные отходы на установку по их обработке или размещению. Такое лицо ответственно за утечку или угрозу утечки, за все расходы, связанные с реализацией мер по перемещению объектов либо их ремонту, а также убытки за ущерб или уничтожение природных ресурсов. Применяется принцип ответственности «без вины», в размер возмещения включаются не только убытки как таковые, но и стоимость затрат на определение убытков. Исключение составляют владельцы транспортных средств. Закон предусматривает обстоятельства, исключающие ответственность (стихийное бедствие, состояние войны, действие или упущение третьей стороны). Основной пробел Закона о Суперфонде в том, что он не оговаривает средств судебной защиты за личный вред или ущерб имуществу, причиняемый отдельным лицам при утечке опасных веществ. В начальные периоды своего действия до 75% объема Суперфонда составляли налоговые взносы, а остальная часть – государственные субсидии. Затем доля государства постепенно стала снижаться, а налоговых взносов – увеличиваться. После принятия Закона о Суперфонде в США широко распространились природоохранные (трастовые) фонды, используемые для участия в ликвидации вызванных авариями негативных последствий эффектов и покрытии внешних экономических расходов. Образован также благотворительный фонд, средства которого идут на очистку свалок опасных отходов, когда невозможно найти ответственных за данный участок.

Выполнение Закона о Суперфонде координирует Агентство по защите окружающей среды США (EPA USA), проводя регулярную оценку и инспектирование мест и объектов Действующая в стране система ранжирования опасных мест (*Hazard Ranking System HRS*) позволяет вносить места свалок и деградированных почв в Список национальных приоритетов (*National Priorities List NPL*). Подробная информация по системе ранжирования содержится в специальном Руководстве EPA USA, опубликованном в декабре 1992 г. Если участку была присвоена высокая степень опасности, то проводится анализ экономической целесообразности (*Feasibility Study*), в ходе которого осуществляется отбор проб и оценка рисков. По результатам анализа рассматриваются варианты восстановления территории, которые подразумевают систематический мониторинг состояния участков. Закон о Суперфонде послужил ориентиром для развития правовой основы восстановления загрязненных земель в странах Западной Европы.

В конце 1980-х гг. количество загрязненных мест в США, требующих скорейшей очистки и включенных в программу Суперфонда, составляло 1175 [252]. Предполагаемые затраты на их восстановление оценивались в 30 млрд. долл. В конце 1990 г. в США около 33 тыс. участков считались потенциально опасными с позиций химического загрязнения; к 1995 г. их число увеличилось до 35 тыс. [180]. Особое внимание в стране уделяется проблеме заброшенных старых свалок, их выявлению, оценке и рекультивации. В США на промышлен-

ные отходы введены специальные налоги, поступающие в фонд финансирования работ по ремедиации 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 ремедиацию почв, на которую до 2005 г. предполагается затратить 7,3 млрд. долл. [188]. 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 [185]. К настоящему времени обезврежено примерно около трети из них (на каждый объект в среднем расходовалось 25-30 млн. долл.). В США промышленность ежегодно генерирует 2,4 млн. т отходов тяжелых металлов, сельское хозяйство и размещение отходов дают 2 млн. т. Более 60% мест, входящих в национальный приоритетный список, загрязнены именно тяжелыми металлами [173].

В 1993 г. Агентство по охране окружающей среды США выступило с инициативой по восстановлению бывших промышленных зон [208]. Цель данной программы - дать стимул штатам, населению и всем, кто занимается экономическим возрождением, работать вместе по общему плану над преобразованием городских и промышленных земель. В эту программу, предлагающую быстрые и эффективные меры в рамках Закона о Суперфонде, были включены загрязненные территории промышленных зон, подлежащих деконтаминации или использованию в других целях. В рамках указанной программы осуществляются различные дополнительные проекты аналогичной направленности: пилотно-демонстрационные, а также проекты, решающие вопросы юридической ответственности и очистки территорий промышленных зон, партнерство и расширение охвата территорий. К настоящему времени работы по восстановлению старых промышленных зон ведутся во всех штатах страны, что, как подчеркивают авторы цитируемой работы, говорит о существенном успехе программы. Необходимость очистки и повторного использования заброшенных земель в США 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 [193]: 1) когда преследуются интересы охраны окружающей среды, 2) если существует недовольство населения загрязненностью территории, 3) имеются требования законодательства относительно ликвидации техногенного загрязнения. В 2001 г. в США на федеральном уровне состоялся Круглый стол по вопросам технологий очистки территорий (*remediation technologies*) от опасных отходов и загрязнения, который был организован как рабочая группа для создания творческой атмосферы между различными федеральными агентствами, вовлеченными в данную экологическую деятельность [266]. Его участники выступили с инициативой совершенствования и увеличения доступности данных об издержках и результатах использования существующих технологий очистки. К настоящему времени подготовлены и опубликованы, по крайней мере, 140 исследований о различных проектах, основанных на применении таких технологий для очистки почв, зданий, подземных вод. Рассмотрению различных способов очистки почв, загрязненных тяжелыми металлами, были посвящены специальные заседания на конференции и симпозиуме по экологическим проблемам, организованных Американским химическим обществом в Анахайме, шт. Калифорния [163]. В стране существуют прикладные и научные фирмы и компании, специализирующие на очистке почв и переработке загрязненных материалов, на разработке соответствующих технологий (например, *Chemical Land Holdings Inc.* и др.), издаются специальные журналы, посвященные проблемам деконтаминации окружающей среды (например, «*Remediation*» и др.).

В Канаде на общенациональном уровне осуществляется Программа восстановления загрязненных участков, в некоторых провинциях (Квебек, Британская Колумбия, Онтарио и др.) имеются министерства окружающей среды, приняты законодательные акты, установлены гигиенические нормативы содержания в почвах химических элементов, проводится регулярный контроль и инвентаризация химического загрязнения земель [100]. Например, недавно Министерство охраны окружающей среды провинции Онтарио подготовило отчет о результатах исследования почв на участках, примыкающих к промышленной зоне рафинировочной фабрики *Port Colborne* компании *Inco* [158]. Выявлено 16 участков, включая жилые поселки, где концентрации химических веществ достигли опасных для здоровья людей уровней. Министерство обязало компанию провести необходимые работы по ремедиации загрязненных территорий. По данным [238], в стране насчитывается около 100 военнотренировочных центров, где площади загрязнены тринитротолуолом, тринитротриазинном и октагидротетразоцином, хотя и в небольшой степени (концентрации этих веществ не превышают 10 мг/кг). Экотоксикологический уровень по тринитротолуолу оценивается по биохимическим и гистологическим критериям примерно в 2 мг/кг почвы.

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 [217]. 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 загрязненных участков и об оценке экологического риска, с ними связанного. В 2000 г. на 2 тыс. участках такие работы были завершены, был выявлен 801 участок, требующий проведения деконтаминационных мероприятий. Для 450 участков уже подготовлены проекты очистки и полного восстановления. Многие авторы считают, что упомянутый выше закон сыграл важную роль в вовлечении нарушенных земель в хозяйственное использование и в контроле над действующими предприятиями. Он также послужил основой для работы над стратегическим проектом развития бывших промышленных зон, который предусматривает улучшение их экологического состояния и социально-экономическое восстановление окружающих территорий. По данным [201], во Фландрии зарегистрировано около 100 участков (общая площадь 185 га), загрязненных цианидами.

В Великобритании, согласно одной из оценок Агентства по охране окружающей среды страны [164], свыше 150 тыс. га земли, ранее хозяйственно использовавшиеся, в настоящее время загрязнены, что привело к необходимости разработки соответствующих планов по их очистке. По сведениям, приводимым [211], в середине 1990-х гг. общая площадь загрязненных земель в Англии и Уэльсе оценивается от 50000 до 200000 га. По сообщению [203], в стране в результате промышленной деятельности в прошлые годы насчитывается около 100 тыс. загрязненных участков общей площадью 300 тыс. га. В июле 2001 г. была завершена их детальная идентификация, поэтому местные власти (согласно части IIА Закона об охране окружающей среды 1990 г.) могут настаивать на их очистке. С 1 апреля 2000 г. в Великобритании действуют новые правила, согласно которым выделяются загрязненные земли и специальные участки [123]. Под специальными участками понимаются земли, занятые отвалами кислотного гудрона, отходами очистки нефти и битуминозных веществ (без угля), отходами производства взрывчатых веществ и химического оружия. По этим правилам местные власти обязаны периодически обследовать состояние земель и выявлять загрязненные территории. Предварительно должны быть опубликованы параметры, по которым земли относятся к за-

грязненным. Кроме того, отводится 3 месяца на обсуждение и переговоры по добровольной очистке территории, при этом в соответствующем постановлении должно быть определено ответственное за очистку лицо. На момент публикации такие правила еще не были приняты парламентами Уэльса и Шотландии. В 2000 г. вступил в силу закон о так называемом историческом загрязнении, согласно которому расходы по очистке загрязненных территорий могут лечь на нынешних владельцев загрязненных участков, если первоначального виновника невозможно найти. Автор цитируемой работы считает, что инженерам-строителям это очень выгодно – они не только будут проводить оценку и очистку таких участков; одновременно существенно повышается уровень технической оценки риска, связанного с покупкой земли и ее застройкой в будущем.

В Нидерландах, где действует Закон об охране окружающей среды (1992 г.), правовые аспекты ремедиации загрязненных территорий определяются соответствующими законами (Закон об очистке почвы 1983 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., Декрет по охране почв при размещении отходов на свалках 1993 г. и др.). В 1983 г. в стране введены в действие стандарты на допустимые содержания широкой группы поллютантов в почвах, которые в последствие были приняты почти всеми странами ЕС. К концу 1980-х гг. в Нидерландах была проведена целенаправленная идентификация загрязненных земель [132] и выявлено 7,5 тыс. участков с загрязненными почвами [133]; в 1995 г. называлась цифра уже в 110 тыс. участков [108, 178], содержащих 200 млн. т загрязненного грунта [160]. Ответственность за охрану почв и их ремедиацию возложена на Министерство жилищного строительства, районной планировки и окружающей среды [221]. Для управления и контроля за очисткой изъятых почвогрунтов (с общественных земель) создана независимая некоммерческая организация – Центр по обработке почв. Главный руководящий принцип политики Нидерландов по охране и использованию почв – использование (содержание) или восстановление почв должны быть мультифункциональными. Это означает, как отмечалось выше, что концентрация любого поллютанта, присутствующего в почве участка, отнесенного к загрязненным, в конечном счете должно стать меньше голландской величины А. На начальных этапах осуществления деконтаминационных работ в основном применялись достаточно дорогие способы, основанные на изъятии загрязненной почвы и ее обработке на специальных установках; использовались также методы изоляции и стабилизации зон загрязнения. В последние годы все более широкое применение получают способы деконтаминации почв непосредственно на месте. В стране 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 стране особое значение придается составлению локальных карт распределения фоновых концентраций поллютантов в почвах как отправной точке для оценки риска ее техногенного загрязнения [256]. В начале 2000-х гг. в стране ежегодно подвергалось ремедиации 1200–1500 участков (200–300 га), 1400–1600 участков исследовалось (в 60% исследования полностью завершены); ежегодные затраты оцениваются в 400 млн. евро (50% – правительство, 50% – частные партнеры) [263]. В 50% случаев ремедиации подвергались поверхность и грунтовые воды, в 40% – только поверхность, в 10% – только подземные воды. Общее количество средств, необходимых на полную ремедиацию всех загрязненных участков оценивается в 10–12 млрд. евро.

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.) [240]; в 1985 г. начаты научно-исследовательские работы по государственной программе «Концепция защиты почвы» [231]. В конце 1980-х гг. был поставлен вопрос о необходимости проведения региональных исследований природного и



техногенного загрязнения почвенного покрова тяжелыми металлами [223]. В 1989 г. Немецким научно-исследовательским объединением был создан исследовательский центр «Обработка загрязненных почв», главной задачей которого являются обоснование научных основ процессов очистки, оптимизации и разработки практических методов восстановления загрязненных почв [236]. В основном усилия специалистов Центра направлены на создание унифицированных биологических методов в сочетании с физико-химическими процессами, пригодных для очистки почв, загрязненных нефтью. Отдельной областью исследований является разработка систем защиты почв. В марте 1998 г. в Германии введен в действие новый федеральный закон об охране почв (*Federal Soil Protection Act*), 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 [226]. Аналогичный закон действует с 23 февраля 1999 г. в Баварии (*Bavarian Soil Protection Act*).

По данным различных организаций, в 1989 г. в пределах ФРГ существовало 50 тыс. опасных участков, из которых 6 тыс. требовали незамедлительных мер по деkontаминации. В 1995 г. их количество увеличилось до 70 тыс. [178], причем только в районе Берлина располагалось 4,5 тыс. Я. Бретт [107] сообщает, что в ФРГ учтено 139 тыс. загрязненных участков. По сведениям [268], в Германии в 1993 г. насчитывалось более 130 тыс. загрязненных участков, включая 86 тыс. мест размещения отходов и около 53 тыс. закрытых промзон. В стране активно проводятся работы по восстановлению территории бывших военных баз США. Особое внимание уделяется разработке методов выявления и оценке загрязненных тяжелыми металлами. В частности, усилия специалистов направлены на поиск методик, обеспечивающих возможности объективной оценки истинной токсичности загрязненных тяжелыми металлами почв [251]. На отдельные территории Германии созданы эколого-геохимические (цифровые) карты, на основе которых разрабатываются природоохранные мероприятия. В частности, карты масштаба 1:50000 составлены для целого ряда округов и городов земли Северная Рейн-Вестфалия, на которых показано распределение тяжелых металлов, ПАУ и других загрязняющих веществ в верхнем слое почвенного покрова [151]. Составление карт осуществляется при помощи специального модуля земельной информационной системы, содержащего данные по содержанию вредных веществ в почве.

К 1991 г. Министерство по окружающей среде Франции завершило общенациональную инвентаризацию интенсивно загрязненных земель, в ходе которой были выявлены 80 участков, представляющих собой старые свалки и полигоны промышленных отходов [168]. 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 [141]. 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 [178, 193]. Я. Бретт [108] 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 этом перечне [109]. 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 [193]. До недавнего времени в стране насчитывалось до 36 тыс. участков, загрязненных только углеводородами, число которых в последние годы за счет принятых мер сократилось до 20 тыс. [111]. С начала 1990-х гг. во Франции в связи с участвовавшими 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 [194]. Данная проблема активно обсуждается юристами, рассматривающих вопросы дифференциальной оценки ответственности первоначальных и последующих землепользователей в случаях нарушения допустимых норм загрязнения почвы, пути решения спорных вопросов при выявлении фактов скрытого загрязнения, гарантий компенсации возможных убытков [104]. Согласно Закону Франции о гражданской ответственности [108], 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 соответствии 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, произошедших 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 сообщить об этом в местные органы власти, которые создадут комиссию для проверки состояния территории, причем продавец несет юридическую ответственность за достоверность предоставляемой им информации, а за ее сокрытие или за ложную информацию ответственность может быть и уголовной [140].

В Дании широкой известностью пользуется фирма с центром в Арнхеме, специализирующаяся на строительстве заводов по очистке и обеззараживанию почв. Она является ведущей в этом бизнесе в Европе, успешно конкурирует и не менее успешно сотрудничает с соответствующими фирмами США [204]. Один из таких заводов стоимостью 8 млн. долл. был построен в Голландии, в 50 км к югу от г. Роттердама. Он способен перерабатывать 75 тыс. т загрязненной почвы в год и, как отмечает автор приводимого сообщения, приносит не только экологическую пользу, но и экономическую выгоду его владельцам.

В Японии большое внимание уделяется очистке загрязненных территорий (почв и подземных вод), поскольку их существование уже превратилось в серьезную проблему, беспокоящую власти и общество [246]. Особенно популярными в последние годы являются такие относительно новые технологии, как инъекция извести и воздуха, воздушный барботаж, биоремедиация, создание непроницаемых барьеров, широко используются стабилизация и отверждение (при ликвидации металлического загрязнения), а также экстракция, откачка и обработка почвенных газов (для удаления хлорорганических соединений). Порядок проведения оценочных и восстановительных работ определяется существующей нормативно-правовой базой. В стране широко практикуется рециклинг извлеченного при строительстве и проведении дорожных работ грунта. Так, в 1990 г. объем извлеченного материала такого вида составил 370 млн. м<sup>3</sup>, что стало огромной проблемой для страны, поскольку относить весь этот извлеченный грунт к отходам стало уже невозможно [196]. 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 Польше высокая степень загрязнения тяжелыми металлами значительных по площади территорий существенно уменьшает возможности их хозяйственного использования [249]. Вблизи промышленных центров уровни содержания многих тяжелых металлов в 100

раз и более превышают их фоновые уровни [165]. Наиболее интенсивно тяжелыми металлами загрязнены почвы юго-восточной части страны, а в целом таким видом загрязнения охвачено 11% всей территории Польши, на которой проживает 35% ее населения [143]. К началу 1990-х гг. в Польше было выделено 27 экологически опасных района, общей площадью около 35 тыс. км<sup>2</sup> и в которых проживает примерно 13 млн. чел. [130]. Особую опасность представляет загрязнение кадмием и свинцом, которое особенно велико около вблизи крупных промышленных центров и в горнодобывающих районах. Кислотные дожди способствуют выщелачиванию металлов из почв и повышению их биологической доступности. В связи с этим в последние годы чрезвычайно актуальным стал вопрос об определении точных границ подобных зон загрязнения. С этой целью осуществляются специальные исследования (включая мониторинг и картирование) состава почв и грунтов [247]. В стране также проводятся исследования, целью которых является определение наиболее подходящих технологий деkontаминации загрязненных почв и технических условий этого процесса [92]. Основной акцент делается на возможность использования методов ремедиации почв, разработанных в США.

В последние годы в Чехии активизируются работы, связанные с оценкой состояния почв, с выявлением и деkontаминацией загрязненных участков, в том числе, с использованием опыта США и особенно Нидерландов [221, 222]. Геологической службой страны осуществляется исследовательская программа, имеющая название «Геохимический Атлас Чешской Республики» и составной частью которой являются геохимические исследования (картирование) почв [26]. В стране существуют два фонда: Фонд государственного имущества (ФГИ) и Фонд окружающей среды (ФОС). В сферу деятельности ФГИ входит главным образом решение проблем загрязнения на приватизированных предприятиях. ФОС создан для осуществления работ по очистке и восстановлению территорий бывших 73 военных баз Советской армии, 60 из которых требуют деkontаминации почв [222]. К 1996 г. ФГИ было уже заключено 220 договоров на очистку загрязненных участков (на общую сумму в 173 млн. долларов США). В ближайшие несколько лет, после очистки загрязненных участков, образно названных «бремя прошлого», деkontаминационные работы будут осуществляться только за счет предприятий, ответственных за загрязнение почв.

В Швеции с осени 2001 г. функционирует Северо-Шведский центр ремедиации почв, созданный с целью координации и поддержки исследований загрязнения почв и технологий их ремедиации, в который входят различные компании и организации [200]. Общий объем финансирования его в 2001–2007 гг. составил 12,2 млн. евро (28% – Региональный фонд развития ЕС, 45% – национальное финансирование, 27% – частные компании). За время своего существования Центром было выявлено свыше 80000 загрязненных участков, из которых около 1000 очищаются.

В Литве Министерство экологии совместно с Управлением геологии при поддержке Министерства экологии Дании и Фонда ЕС провело исследования по проекту «Очистка от опасных отходов» [162]. Установлено, что наибольшую опасность представляют собой территории 280 бывших военных баз Советской Армии.

Таким образом, во многих (особенно в промышленно развитых) странах проблеме ремедиации загрязненных химическими веществами и их соединениями почв уделяется самое пристальное внимание. По сути дела, в этих странах создана целая индустрия по очистке и восстановлению таких почв. Так, в 1997 г. рынок ремедиации загрязненных почв в странах Европы и Африки оценивался в 6,9 млрд. долл. США, причем в 2002 г., по прогнозам, он должен был возрасти до 9 млрд. долл. [138]. Существенная 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, оцениваются в 941 млн. долл. В Европе 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 середине 1990-х гг. годовые расходы на деkontаминацию загрязнен-

ных участков в Нидерландах достигали 1,5 млрд. французских франков, в ФРГ на очистку 220 участков было затрачено 5,5 млрд. французских франков, во Франции общая стоимость затрат на проведение работ по реабилитации загрязненных территорий, распределенных между органами общественного управления, собственниками загрязненных участков и специальными отраслями промышленности, превысила 1 млрд. фр. франков [108, 178]. В 1995 г. Министерство промышленности Франции выделило для Бюро по геологии, геофизическим исследованиям и полезным ископаемым 4 млн. французских франков на проведение инвентаризации зараженных участков в 4 департаментах страны.

Обоснованно считается, что технически, несмотря на все еще неудовлетворительное состояние соответствующих исследований, уже найдены способы ограничения вредного воздействия промышленности и других видов хозяйственной деятельности на окружающую среду, а также разработаны технологии, позволяющие восстановить загрязненные территории. Более того, даже в финансовом отношении многие проблемы окружающей среды обходятся относительно недорого для современной экономически развитой страны. Именно поэтому во многих странах, с одной стороны, все яснее осознается тот факт, что охрана и восстановление природы уже представляет собой в гораздо большей степени политическую и организационно-правовую проблему, нежели проблему техническую или финансовую.

### **3. Общие подходы к ремедиации почв**

В настоящее время известны два основных подхода к восстановлению загрязненных почв [34-36, 88, 89, 111, 113]. Первый из них основан на удалении поллютантов из почв тем или иным способом, вернее, на снижении их концентраций до безопасного с экологогигиенической точки зрения уровня содержания (ремедиация в прямом смысле). Второй предполагает проведение мероприятий, направленных на стабилизацию зоны загрязнения и на снижение подвижности и биологической активности поллютантов (иммобилизация загрязняющих веществ и детоксикация почв), включая механические или инженерно-геологические способы изоляции загрязненных мест. Контролируемое размещение загрязненных почвогрунтов на постоянных или временных площадках также считается способом ремедиации.

Практическое применение технологий и способов очистки почв в существенной мере определяется свойствами поллютантов (способность переходить в летучее состояние, образовывать в почве прочносвязанные соединения и т. д.), а также такими характеристиками почв, как гранулометрический состав, особенно соотношение песчаных и глинисто-суглинистых частиц, содержание гумуса и др. Значение имеет также степень однородности распределения как физико-химических свойств почв, так и распределения поллютантов в их толще. С точки зрения интенсивности загрязнения, подлежащие очистке почвы могут типизироваться на участки с очень сильным и локализованным загрязнением, где поллютанты иногда распространились глубоко вниз по почвенному профилю, и на участки, в пределах которых поллютанты более или менее рассеяны и главным образом сосредоточены на поверхности или в верхнем горизонте почв [222]. Способы удаления их из почв в самом общем виде могут основываться на одном из следующих принципов: молекулярное разделение, фазовое разделение, химическое разрушение и биodeградация. Конкретная технология очистки, как правило, часто базируется на нескольких принципах, что определяется свойствами поллютантов и их связи с частицами почвы. Свойства поллютантов, имеющие значение для применяемой технологии ремедиации, включают: летучесть, растворимость в воде или органических растворах, химическую/термическую неустойчивость, способность к биохимическому разложению, поведение в процессах адсорбции/абсорбции, магнитные и электрические свойства, поверхностные свойства, размер, форма и плотность несущих загрязнение частиц.

В зарубежной практике способы и технологии деkontаминации загрязненных почв обычно рассматривают с позиций их места (способа) применения [114, 127]:

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 (так называемая обработка *off-situ*);

2) обработка *in situ* (на месте) 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 (обработка *ex-situ*);

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 (разновидность обработки *in situ*).

К настоящему времени разработаны и внедрены в практику разнообразные методы и технологии деkontаминации почв, загрязненных органическими и неорганическими веществами, радионуклидами, микроорганизмами. Так, уже в начале 1990-х гг. были известны 45 способов деkontаминации почв и сопутствующих технологий, нашедших практическое применение [25].

Основные требования, предъявляемые к различным способам ремедиации почв, сводятся к следующим положениям [36]: 1) возможность применения метода *in situ*; 2) селективность метода по отношению к определенным поллютантам; 3) «экологическая чистота» применяемого метода; 4) относительно высокие степень и скорость очистки; 5) экономическая эффективность метода. Авторы цитируемого обзора предприняли попытку типизировать используемые методы ремедиации так называемой геологической среды, выделив среди них физические (механические, гидродинамические, аэродинамические, термические, электрические, магнитные, электромагнитные), физико-химические (коагуляционные, ионообменные, сорбционные), химические (осаждения, окисления-восстановления, замещения, комплексообразования) и биологические (микробиодеградации, биопоглощения).

В.А. Королев [34] предлагает различать четыре группы методов очистки почвогрунтов от загрязнения: I) Физические: 1) механические методы (механическое удаление поллютантов, механическая деструкция поллютантов, механическая локализация поллютантов); 2) гидродинамические методы; 3) аэродинамические методы (газовое удаление поллютантов, газовая нейтрализация поллютантов); 4) термические методы (термическое удаление поллютантов, термическая деструкция поллютантов, термическая локализация поллютантов); 5) электромагнитные методы (магнитное удаление поллютантов, электромагнитная деструкция поллютантов, электромагнитная локализация поллютантов). II) Электрохимические (электроосмотическое удаление неорганических поллютантов, электрохимическое удаление легкорастворимых солей, электрохимическое удаление тяжелых металлов, электроосмотическое удаление органических поллютантов, электрохимическое удаление радионуклидов, электрофоретическое удаление поллютантов, электрохимическое выщелачивание поллютантов, электрохимические методы деструкции поллютантов, электрохимические методы локализации загрязнения). III) Химические методы (химические методы удаления поллютантов, химическая деструкция поллютантов, химическая локализация загрязнений). IV) Физико-химические (физико-химическое удаление поллютантов, экстрагирование или выщелачивание поллютантов, физико-химическая деструкция поллютантов, физико-химическая локализация поллютантов).

#### 4. Ремедиация с изъятием почв и грунтов

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, вывозом машинами и последующим захоронением на свалках. Этот способ в свое время достаточно широко практиковался во многих странах, особенно при удалении небольших объемов загрязненных почвогрунтов. В то же время, безусловно, 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. В России 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. м<sup>3</sup> загрязненной почвы, что было обусловлено проведением работ по строительству скоростной железнодорожной магистрали, проходящей через город на север страны [154]. 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. [196]. 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 м<sup>3</sup>/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 ремедиации почв, основанных на предварительном изъятии загрязненного материала и его транспортировке в места обеззараживания [101]. 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 [71]. 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 развитых зарубежных странах в случае извлечения загрязненных почв и грунтов практически всегда используется последующая обработка ее с применением различных технологий, которые могут реализовываться как на небольших мобильных заводах (передвижных установках), так и на достаточно крупных стационарных предприятиях с производительностью более 100 т обрабатываемого материала в час (табл. 9).

Таблица 9

**Наиболее распространенные способы обработки изъятых грунтов [222]**

Технология	Область применения	
	Почвы	Поллютанты
Тепловая обработка	Все типы	Органики, ртуть
Экстракция/промывка почв	Песчаные	Все типы
Биологическая обработка:		
Размещение на свалках	Песчаные	Способные к микробиодеградации
Кучная система	Песчаные	Способные к микробиодеградации
Шламовый реактор	Все типы	Способные к микробиодеградации

Среди указанных технологий особое место принадлежит тепловой (термической) обработке почвогрунтов 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 почвогрунтов 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 (мобилизируемые) 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 [188]. 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».

В большинстве используемых технологий термическая обработка загрязненных и изъятых почв представляет собой двухстадийный процесс. На первой стадии создаются необходимые условия, в том числе температура, давление, концентрация кислорода и турбулентность, направленные на перевод твердожидкой фазы, адсорбированной на частицах почвы, в газообразную форму. Очищенный грунт затем охлаждается и может возвращаться на прежнее место или использоваться для планировки территорий и т. д. На второй стадии, включающей термическое окисление, очистке подвергаются отходящие газы с загрязняющими веществами, при этом, как показывает опыт, разрушаются все вещества, способные к окислению; перед выбросом в атмосферу газы обеспыливаются и нейтрализуются. Термические методы традиционно используются 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. [139, 191, 220]. В некоторых применяемых термоустановках в течение 2-3 минут достигается очень высокая степень удаления из очищаемой почвы загрязняющих веществ (например, не менее 99,9% для ртути).

В ФРГ запатентованы метод и устройство для так называемого обновления загрязненных почв (и других сходных материалов) путем их удаления, последующей очистки и, при необходимости, возвращения на прежнее место. Изъятая загрязненная почва подвергается размельчению и высушиванию (при высоких температурах) в дробильно-высушивающем аппарате, затем охлаждается воздухом. Оригинальность данного метода состоит в том, что высушивание материала осуществляется с помощью отработанного воздуха, образующегося при охлаждении термически обработанных почв, а охлаждение – применением отработанных при высушивании газов. Часть отработанных в ходе сушки газов возвращается вновь в высушивающее устройство; часть неиспользованных при сушке газов (при охлаждении почв) применяется в качестве горючих газов в процессе дальнейшей термообработки почв.

В США известен (запатентован) способ удаления из почв органических соединений и летучих металлов [216]. 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 пропуска 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.

В ФРГ в 1990 г. запатентован метод и устройство для тепловой очистки почв, загрязненных органическими соединениями [260]. Этот метод основан на помещении загрязненного почвенного материала в специальный закрытый сосуд, в котором происходит его термическая обработка при высоких температурах. Поллютанты переводятся в такие органические формы соединений, которые затем сжигаются. В сосудах формируются контактные образования, включающие загрязненный почвенный материал, который выводится наружу, а внутри емкости он подвергается тепловому облучению для того, чтобы выделить из контактного фильтра органические составляющие, отсасываемые из сосуда и перемещаемые в пламя для последующего их сжигания. Тепловая обработка положена в основу еще двух запатентованных методов обработки загрязненных почв, также разработанных в ФРГ. В первом случае используется модернизированная бетономешалка с устройством для перемешивания почвы с помощью водных эмульсий, приборами для обезвоживания и приспособлением для транспортировки [261]. Смешивание материала водными эмульсиями осуществляется при подаче тепла (или без нее), промывке, обезвоживании. Некоторые из мешалок заполняются автоматически, по мере необходимости, с помощью специальных наклонных устройств. Перемешивающие и моющие барабаны смонтированы на специальных самоходных рамках для удобства транспортировки и могут менять угол наклона. Наличие входного и выходного устройств делают возможным, с помощью соответствующего барабана, подавать раствор прямо в контейнер для отходов. Устройство работает под давлением и в условиях вакуума, снабжено механизмом для равномерного разделения обрабатываемого материала и энергии. Производственный процесс программируется в зависимости от необходимой степени очистки. Во втором случае изъятые загрязненные почвы подвергаются размельчению и высушиванию в специальном дробильно-высушивающем аппарате [260]. Почва высушивается при высоких температурах и затем охлаждается воздухом. Высушивание почв происходит с помощью отра-



ботанного воздуха, образующегося при охлаждении термически обработанных почв, а охлаждение осуществляется с помощью отработанных при высушивании газов. Часть отработанных при сушке газов возвращается вновь в высушивающее устройство; часть используется в качестве горючих газов в процессе дальнейшей обработки почв.

Достаточно широкое применение в очистке изъятых загрязненных почв и грунтов находят гидрометаллургические методы (чаще всего основанные на экстракции, промывке, отмучивании, обогащении почв). Они включают интенсивное перемешивание загрязненного грунта и последующую экстракцию, т. е. обработку водой или специальными реагентными растворами для извлечения загрязняющих веществ (или фракций почвогрунтов, наиболее обогащенных загрязняющими веществами). Способы, основанные на экстракционно-влажной обработке, первоначально широко применялись в Нидерландах и США для очистки песчаных почв с содержаниями глины и гумуса до 10–15%.

Термин «*soil washing*» (промывка, отмучивание, обогащение предварительно извлеченных почв) используется для названия технологии ремедиации почвогрунтов и других материалов, основанной на физической сепарации или химической экстракции либо на совмещении обоих процессов [121, 126, 135, 159, 187]. В общем случае процесс «*soil washing*» включает экскавацию почвогрунтов, механическое удаление (отсеивание) крупногабаритных материалов из основной массы почвогрунтов, их сепарацию для разделения на грубо- и тонкозернистые фракции, обработку этих фракций (собственно промывку почвогрунтов) и управление образовавшимися остатками. Процесс удаления загрязняющих веществ из почв осуществляется одним из следующих способов: а) растворением или суспендированием их в промывочном растворе (может использоваться обычная вода, иногда с добавками поверхностно-активных веществ и других агентов), который затем обрабатывается общепринятыми методами очистки сточных вод, б) концентрированием их внутри меньшего объема почвы посредством простой сепарирующей техники. Эффективность технологии «*soil washing*» для разных поллютантов и типов почв показана в табл. 10.

Таблица 10

Пригодность способа промывки для очистки почв [135]

Группы поллютантов	Почвы *	
	Песчаные/гравийные	Илистые/глинистые
Органические		
Галогенизированные летучие	■	▼
Галогенизированные полуметучие	▼	▼
Негалогенизированные летучие	■	▼
Негалогенизированные полуметучие	▼	▼
ПХБ	▼	▼
Пестициды (галогенизированные)	▼	▼
Диоксины/фураны	▼	▼
Цианиды	▼	▼
Разъедающие вещества	▼	▼
Неорганические		
Летучие металлы	■	▼
Нелетучие металлы	■	▼
Асбест	□	□
Радиоактивные вещества	▼	▼
Разъедающие вещества	▼	▼
Цианиды	▼	▼
Реакционно-способные		
Окислители	▼	▼
Восстановители	▼	▼

\* ■ – хорошая применимость; ▼ – умеренная применимость; □ – не применимо.

Концепция технологии промывки базируется на том, что многие поллютанты имеют тенденцию связываться (физически или химически) с глинистыми и илистыми (т. е. с наибо-

лее тонкими) частицами почв и грунтов. Тонкие фракции перерабатываются или вывозятся на специальные свалки, грубые – возвращаются на место или используются для каких-либо других целей. Таким образом, основной целью промывки почвогрунтов является отделение тонких (илистых и глинистых) частиц от грубых. Данная технология обычно применяется как предварительный процесс уменьшения объема исходного загрязненного продукта, окончательная переработка которого завершается другими методами (термальными, биоремедиацией и т. п.), и считается одной из самых успешных в последние 15 лет [268]. В общем случае после промывки почвогрунтов образуются: 1) чистые песок и гравий, которые нетоксичны и могут использоваться для засыпки (планировки) местности, 2) чистые ил и глина, которые нетоксичны и могут использоваться для засыпки, 3) меньшее по объему количество почвы, которая включает преимущественно тонкие илисто-глинистые частицы и(или) органическую фракцию, содержащие поллютанты, и которые могут перерабатываться другим способом или размещаться на свалках в соответствии с существующими требованиями, 4) промывные воды, которые могут обрабатываться на месте и(или) сбрасываться в канализацию. Разные общие схемы промывки (обогащения) почв приведены на рис. 1–3.

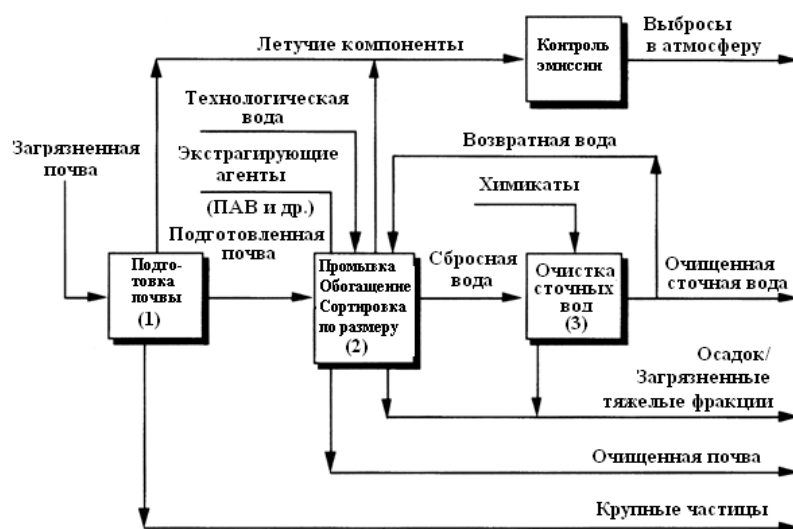


Рис. 1. Общая схема промывки (обогащения) почв [135].

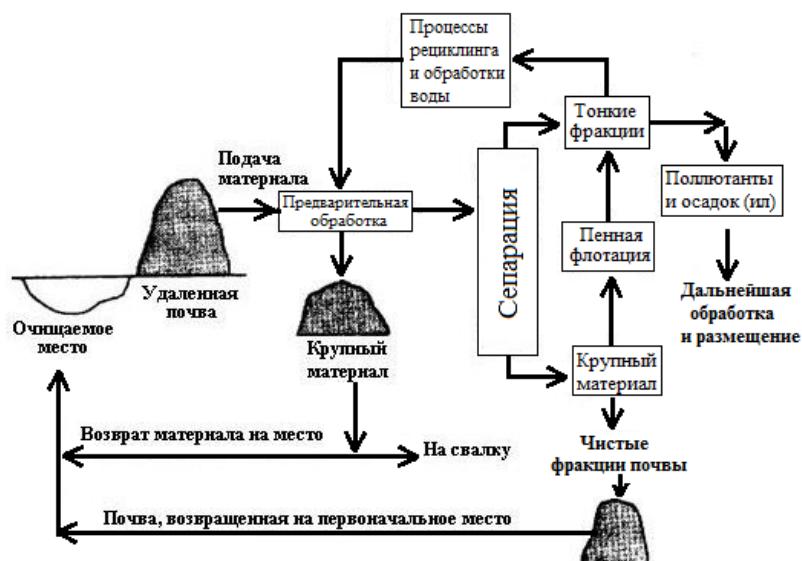


Рис. 2. Общая схема промывки (обогащения) почв [159].



Рис. 3. Общая схема промывки (обогащения) почв [159].

Наиболее широкое применение получила водно-механическая сепарация (водная классификация) загрязненного материала, используемая, например, в одной из первых и наиболее известных технология немецкой фирмы *Harbauer GmbH* (Берлин) [149]. Она включает несколько стадий обработки почвогрунтов и других материалов: предварительное отсеивание, дробление (если требовалось), лопастную промывку, отсеивание, истирание в скруббере), гидравлическую классификацию посредством осаждения или гидравлическую сортировку, окончательное отсеивание. Общая схема процесса промывки выглядит следующим образом (рис. 4). Изъятые почвогрунты механически просеиваются на виброрешете для отделения частиц менее 60 мм в диаметре. Материал крупнее 60 мм в диаметре дробится на механической дробилке и направляется на отсеивающее устройство. После предварительного отсеивания и дробления обрабатываемый материал подается посредством инкапсулированного ленточного конвейера (транспортера) на наивысшую точку перерабатывающего оборудования и затем транспортируется вниз (посредством гравитации), подвергаясь различным промывочным и разделительным процессам. Прежде всего, материал поступает (непрерывно) в двухлопастной промыватель, где смешивается с водой (в пропорциях 1 м<sup>3</sup> воды и 1 т почвы). Непрерывность подачи материала поддерживается специальной контролирующей системой. Затем жидкая смесь почвы и воды («жидкая грязь», «водно-почвенная смесь»), выходящая из промывателя, подается в устройство отсеивания, состоящего из двойного сита (грохота) и гидроциклона. Частицы диаметром < 100 мкм проходят через решетки (через отсеиватель) и циклон и отделяются от жидкой грязи, которая, в свою очередь, откачивается в устройство вакуумной дистилляции. Частицы обрабатываемого материала диаметром от 100 мкм до 2 мм подаются в истирающий скруббер, где дополнительно добавляется рециркулируемая вода, а образующаяся жидкая грязь интенсивно смешивается (эта стадия в данном проекте не применялась). В ходе смешивания поверхностное загрязнение удаляется из грубых фракций в результате абразии частиц друг о друга. Из скруббера водно-почвенная смесь поступает на гидравлическую сортировку, где из водного потока (посредством отсеивания и отмучивания) удаляются всплывающие частицы, которые собираются в специальный бункер.



материала размером  $> 100$  мкм, отделяемые от технологической воды отсеиванием, отмучиваются путем разбрызгивания воды и затем по вертикальной разгрузочной трубе подаются в смеситель, где происходит их смешивание с обработанной тонкой фракцией, поступающей из устройства вакуумной дистилляции. Грубые твердые частицы, отделяемые на начальной стадии отсеивания, подаются в устройство осаждения, где легковзвешивающаяся (всплывающая) фракция удаляется и затем добавляется к всплывающей фракции размером  $100$  мкм –  $2$  мм для окончательного разделения и сбора в бункерах. Наиболее тяжелая грубая фракция, отделяемая в устройстве осаждения, направляется на конечную стадию промывки (отсеивания/разбрызгивания), перед этим смешиваясь с промежуточной отмытой фракцией (размером  $100$  мкм –  $2$  мм) и обработанной в дистилляторе тонкой фракцией. Время полного цикла отмытки одной порции загрязненного материала составляет  $\sim 25$  мин., а максимальное количество обрабатываемого материала – до  $20\text{--}25$  т/час.

В 1986 г. в Германии появились первые мобильные заводы промывки почв (компания Harbauer GmbH, Берлин), а в 1991 г. – первый стационарный завод промывки почв (компания NORDAC GmbH, Гамбург) [268]. В 1995 г. в стране уже функционировало 22 стационарных завода с ежегодной мощностью свыше  $1,2$  млн. т, еще 17 заводов (общей мощностью  $850$  тыс. т/год) находилось в стадии строительства и планирования. Стоимость очистки  $1$  т загрязненной почвы способом промывки, особенно широко применяемого в Европе, составляет  $\sim 170$  долл. США [170].

Имеются разработки, показывающие, что в ходе осуществления промывки почв эффективно применение различных биополимеров [173]. В эксперименте показана эффективность использования гуминовой кислоты как природного ПАВ при очистке (промывкой) сильно загрязненных органическими соединениями почв, отобранных в районе бывшего химического завода ACNA близ г. Савоны (Сев. Италия) [120].

Немецким специалистом В. Енгстом [262] предложен способ очистки грунтов, загрязненных тяжелыми металлами и(или) углеводородами, который сводится к равномерному распределению грунтов на листовом или блочном основании из адсорбирующего поллютанта 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. В основу другого способа обработки загрязненных почв положена усовершенствованная бетономешалка с устройством для перемешивания с помощью водных эмульсий, приборами для обезвоживания обрабатываемого материала и механизмом для транспортировки. Смешивание почвенной массы с водными эмульсиями осуществляется при подаче тепла или без нее. Некоторые из таких бетономешалок заполняются автоматически с помощью специальных наклонных устройств, по мере необходимости. Перемешивающие и моющие барабаны смонтированы на специальных самоходных рамах для удобства транспортировки и могут менять угол наклона. Специальные входное и выходное устройства делает возможным, с помощью стоящего или вращающегося барабана, подавать раствор прямо в контейнер для отходов. Принципиально то, что запатентованная установка работает под давлением и в условиях вакуума, снабжена механизмом для равномерного разделения обрабатываемого материала и используемой энергии. Производственный процесс программируется в зависимости от степени очистки.

Во Франции обоснованы технические и экономические условия очистки изъятых грунтов методом промывки (отмучивания, обогащения), которая осуществляется на стационарном предприятии производительностью обычно не более  $40$  т грунта в час, или на передвижной установке ( $20\text{--}30$  т в час загрязненного грунта). Способ основан на том, что, как правило,

фракции обрабатываемого грунта размером больше 2 мм загрязнены относительно слабо, а наибольшие концентрации загрязняющих веществ приурочены к фракциям размером менее 0,03 мм. После промывки загрязненного материала остаются подлежащие удалению собранные «загрязнения», объем которых обычно составляет 5-20% от обрабатываемого материала. Стоимость передвижной очистной установки производительностью до 30 т грунта в час (с общей мощностью электромоторов 150 кВт) в середине 1990-х гг. составляла около 800 тыс. экю. Стоимость очистки 1 т грунта существенно зависит от местных условий и колеблется от 50 до 100 экю.

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 загрязняющих веществ 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.

Считается, что гидрометаллургические способы очистки загрязненных почвогрунтов по сравнению, например, с тепловой обработкой имеют более низкую стоимость, характеризуются меньшей эмиссией вредных веществ, поскольку позволяют избежать образования сточных вод благодаря повторному использованию расходуемой жидкости, а также обладают большей гибкостью при очистке от многих металлов и меньшей энергоемкостью. К недостаткам гидрометаллургической технологии относятся коррозия оборудования, образование хлористых соединений, эмиссия хлора и выщелачивание реагентов, растворяющих карбонаты в грунтах, а также необходимость очистки использованных технологических вод (в случае отсутствия их повторного использования).

Для обеззараживания почв и подобных материалов (донных илов, осадков сточных вод), загрязненных тяжелыми металлами и органическими веществами, германскими специалистами предложена (и запатентована) модульная система специальных сооружений, основанная на использовании методов биологической и физико-химической очистки. Система включает в себя обвалованную прямоугольную площадку с дренажным слоем (на которую равномерным слоем распределяется привозимый загрязненный материал с одновременным орошением его подкисленной промывной водой), контейнерный фильтр, биофильтр с высшей водной растительностью и(или) финишный фильтр для очистки промывной воды, повторно используемой для отмывки загрязненных грунтов. Для интенсификации процесса на поверхности обрабатываемого материала высаживается высшая водная растительность, а на слой этого материала воздействуют электрическим полем постоянного напряжения. Обезвреженные грунты и отработанные материалы утилизируются.

Кроме технологий, упомянутых в табл. 9, известны и другие способы и приемы обработки (очистки) изъятых грунтов, существенная часть которых апробирована экспериментально или используется пока еще ограниченно; для некоторых из них характерны низкая эффективность или высокая стоимость, что сдерживает их внедрение в практику реабилитационных работ. Некоторые из них больше ориентированы на переработку отходов, другие разработаны непосредственно для очистки почв. Это: 1) экстракция загрязняющих веществ органическими растворителями или  $\text{CO}_2$ ; 2) витрификация, или остеклование (плавление почвы электронагревом); 3) электромелиорация (удаление ионов под влиянием электрического тока); 4) химическое окисление или восстановление загрязняющих веществ; 5) отгонка загрязняющих веществ паром; 6) пиролиз; 7) способ факельной плазмы (использование ио-

нов и электронов, генерируемых электрической дугой); 8) микроволновый нагрев; 9) отвердевание/стабилизация (загрязняющие вещества физически или химически связываются с основной матрицей для уменьшения их подвижности); 10) использование грибков (вместо бактерий); 11) использование *Thiobacilli* для удаления (мобилизации) тяжелых металлов; 12) дегалогенизация хлорорганических соединений; 13) окисление органических соединений при субкритических или сверхкритических условиях.

Для очистки зараженных металлами почв рекомендуются также способы, основанные на применении электрического тока, в том числе совместно с различными растворителями. Например, 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 [213, 216]. Один из предлагаемых методов основан на пропускании электрического тока через суспензию загрязненной почвы, которая подвергается специальной промывке [213]. 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 обезвреживается и возвращается на первоначальный участок.

За рубежом для локальной очистки интенсивно загрязненных почв используется довольно эффективная, но дорогостоящая технология «биовосстановления» [3]. Загрязненная почва загружается в особый биореактор, оборудованный паровой экстракцией, трубопроводами для подвода кислорода (или воздуха), питательных веществ и системами контроля pH и температуры. Для удаления тяжелых металлов данный способ «биовосстановления» почв нередко комбинируют с химическими методами.

Испанский филиал фирмы «Лурги» на заводе Деконтерра недавно ввел в эксплуатацию промышленный вариант установку по очистке загрязненных почв, работающую с использованием процесса Soilex, отличающегося экономичностью и высокой степенью безопасности, а также эффективностью очистки, в том числе, например, в случае заражения почв нитроароматическими соединениями [250]. Установка работает по замкнутому циклу с утилизацией энергии и агентов, используемых для адсорбции. Загрязненная почва обрабатывается при относительно низких температурах, что позволяет осуществить биологическую реабилитацию. Почва подвергается обработке с целью получения фильтруемой суспензии, на протяжении каждой стадии процесса вредные составляющие переходят в раствор, предпочтительно водный. В ходе последней фильтрации с использованием либо перегретого, либо насыщенного с температурой 160°C и давлением 6 атмосфер, либо острого пара с температурой 250°C окончательно отбираются вредные вещества из загрязненной почвы. Выбор растворителя и температуры пара основывается на типе почвы, а также на характере ее загрязнений. В зависимости от содержания поллютантов на входе и требуемой степени очистки выбирается соответствующая форма очистки. Помимо фильтрации в паровой среде, используется также адсорбент, в качестве которого применяется активированный уголь. Предусмотрена регенерация растворителей. После поступления на установку загрязненная почва проходит через сито, а затем подается в барабан, где обрабатывается реагентами для очистки, после чего она



направляется на классификатор, где измельчается до размера частиц в 1 мм, а из него - в смесительную емкость. На следующем этапе осуществляется фильтрация с помощью пара под давлением в непрерывном режиме. Здесь образуется слой фильтрата за счет добавки флокулянта. После паровой обработки материал поступает в холодильник, после которого происходит кондиционирование почвы. Фильтрат подается на седиментацию и последующую промывку, после чего идет на очистку в фильтр с активированным углем. В технологии предусмотрена возможность регенерации этого угля, которая происходит в трубчатой вращающейся печи с соответствующими реагентами. Газ от этой печи поступает в камеру дожигания, затем в систему промывки, и наконец, в дымоход. Отношение выходной концентрации поллютантов к входной составляет 1:1000 и ниже.

В США для обработки или деструкции ПХБ за счет дехлорирования используется несколько методов [253]. Для деструкции ПХБ обработка загрязненных почв ведется с помощью  $\text{NaBH}_4$ , амина и других веществ в эфирном растворе или непосредственно на месте. В результате даже сложные формы ПХБ легко переходят в биodeградируемые. Побочными продуктами реакции являются натрий, хлор, диоксид титана, а также борат натрия. Тем не менее считается, что этот способ не представляет серьезной угрозы окружающей среды. Другой способ снижения галогенсодержащих веществ предусматривает применение  $\text{NaBH}_4$  (или другого вещества) совместно с полиэфирным гликолем и  $\text{KOH}$ . Определенное соотношение двух последних веществ является эффективным для дехлорирования ПХБ. Однако в этом случае приемлемые величины могут быть получены при температуре более  $100^\circ\text{C}$ . В еще одном методе для деструкции ПХБ используют смесь тетраэтиленгликоля,  $\text{KOH}$ ,  $\text{NaBH}_4$ , которая оказывается еще более активной. Иногда используют катализатор для усиления дехлорирования.

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 гидроэжективированием 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 [40].

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 [237]. 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.

В ряде стран функционируют специальные предприятия, осуществляющие переработку строительного грунта. В США, например, некоторые из них даже принимают такой грунт бесплатно, а после его сортировки, дробления и просеивания возвращают полученный продукт, годный для обратной засыпки и планировке территории, по цене 8 долларов за 1 тонну (при цене щебня, используемого для обратной засыпки в 17 долл./т). Местные власти обычно не возражают против использования переработанного таким способом грунта.

## 5. Ремедиация почв *in situ*

Способы и методы, применяемые непосредственно на месте заражения, направлены по возможности на полное удаление поллютантов из загрязненных почв, но без их непосредст-



венного изъятия последних (табл. 11). 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 [254]; применяют также окисление кислородом и воздухом, особенно при очистке почв и грунтов, неоднородных по проницаемости или слабопроницаемых [36]. 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.

Таблица 11

**Наиболее часто применяемые на практике способы обработки почв *in situ* [222]**

Технология	Область применения	
	Почвы	Поллютанты
Экстракция растворами	Песчаные	Водорастворимые
Паровакуумная экстракция	Песчаные	Летучие
Продувка воздухом	Песчаные	Летучие
Биовосстановление	Песчаные	Способные к микробиодеградации
Электромелиорация	Все типы	Тяжелые металлы
Отверждение/стабилизация	Все типы	Неорганические (органические)
Геогидрологическая изоляция	Все типы	Все типы
Механическая/физическая изоляция	Все типы	Все типы

### 5.1. Паровакуумная экстракция и продувка воздухом

Данная группа способов относится к так называемым аэродинамическим методам ремедиации, которые в основном используются для удаления из почвогрунтов газообразных и жидких поллютантов. Способы очистки почв от загрязняющих веществ с применением продувки газами или воздухом основаны на использовании разницы давлений.

Самым простым способом является продувка загрязненного массива воздухом через скважины с выносом поллютантов на поверхность. Согласно [34], данный способ применяется для поллютантов, находящихся в грунте в виде мелких твердых частиц. Продувка воздухом применяется также при локальном загрязнении нефтяными углеводородами. Недостатками методами являются невысокая степень очистки, малый очищаемый объем и в первом случае нарушение структуры почв и пород. По данным [170], так называемое биовентилирование (*bioventing*), основанное на инжектировании в загрязненный массив почвогрунтов воздуха, способствует усилению биодеградации поллютантов (прежде всего, органических), минимизирует или устраняет поступление в атмосферу летучих поллютантов (рис. 5). Биовентилирование является способом очистки «на площадке», пригодным для грунтов с крупным гранулометрическим составом или песков, содержащих биоразлагаемые загрязняющие вещества (например, ГСМ). В теле загрязненного грунта бурятся скважины, в которые подается воздух. Принудительное вентилирование увеличивает скорость биологического разложения, которая сдерживается недостатком кислорода в грунте. Биовентилирование может сочетаться с технологией откачки грунтовых испарений. В этом случае часть скважин используется для закачки воздуха, а другая – для откачки испарений с дальнейшей очисткой от

летучих загрязняющие веществ. Стоимость очистки 1 т загрязненной почвы данным способом составляет 30–90 долл. США.

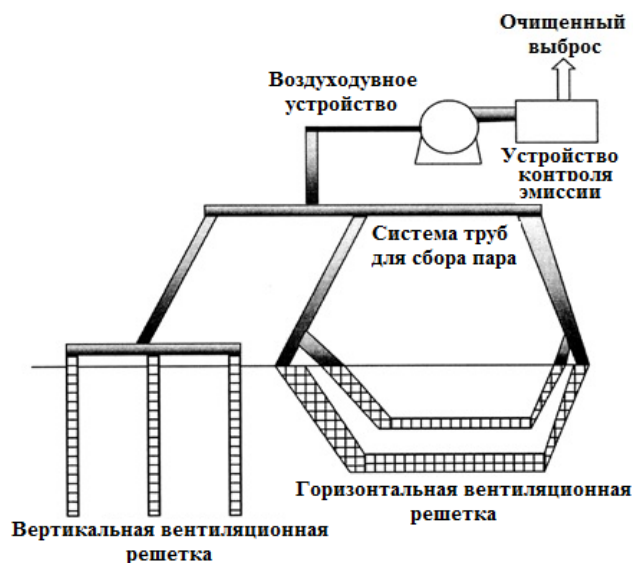


Рис. 5. Схема процесса биовентиляции загрязненных почвогрунтов [170]

Считается, что более эффективна вакуумная очистка почвогрунтов [34]. Обычно применяемая *in situ* система (так называемая паровакуумная экстракция) включает одну экстракционную скважину, работающую независимо или одновременно с инъекционной (нагнетательной) скважиной (рис. 6). Через последнюю в почву вдувается, например, пар либо подогретый воздух, иногда «обычный» воздух. Экстракционная скважина служит для отвода жидкости, загрязняющих веществ, грунтовых вод. Инжекция 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 загрязнителей из почв значительно увеличивается.

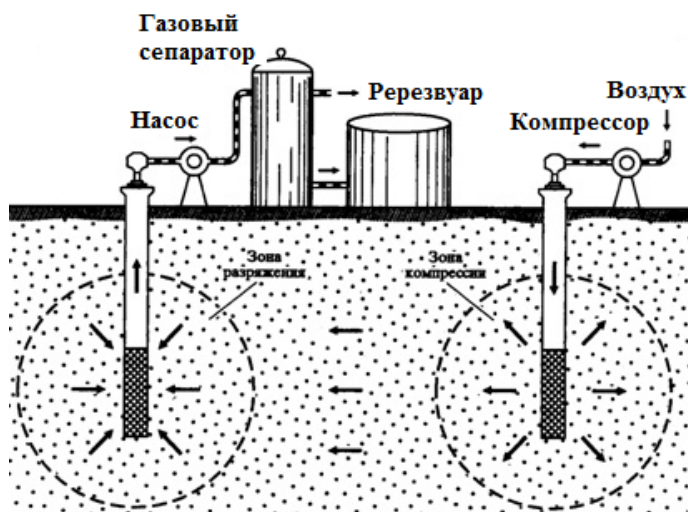


Рис. 6. Схема вакуумной очистки пород зоны аэрации [34].

Инжекционный зонд имеет отверстия, позволяющие жидкости вытекать в горизонтальном направлении. Эти отверстия располагаются ниже уровня, на котором находится основная масса загрязнителей; пар, вдуваемый горизонтально, поднимается вверх. Вакуумирующие скважины имеют специальное устройство, обеспечивающее их герметичность. Вакуумирование в скважинах осуществляется с помощью специальных вакуумных установок (рис. 10). Большинство таких установок может работать и в режиме вакуумирования, и в режиме нагнетания газа.

Один из предлагаемых способов сводится к продувке грунта подогретым воздухом, нагнетаемым под давлением через специальные скважины [258]. 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 очищенных грунтов. Стоимость очистки 1 т грунта данным способом составляет 20–50 долл. США, а, например, захоронение на свалке – 30–60 долл. [170].

В.А. Королев и соавт. [36] приводят сведения зарубежных авторов об использовании паровакуумной экстракции в условиях, когда загрязненный массив горных пород нагревают до перехода воды и летучих загрязнителей в пар, который затем удаляется вакуумированием. Температура в массиве после обработки составляет около 200°C. Метод эффективен в отношении углеводородов, ацетона, бензина и соединений ртути. Термическое воздействие на грунты обладает бактерицидным свойством, так как большинство бактерий и токсичных микроорганизмов не выдерживают длительного воздействия повышенных температур (порядка 80-100°C). Сообщается об использовании для удаления органических загрязнителей продувку грунтов горячим воздухом [150]. Известен также способ газовой нейтрализации загрязнителей, схема и технология которого аналогична газовой силикатизации грунтов, применяемой для закрепления лессов [34]. Через нагнетательные скважины в массив компрессорами под давлением закачивается газ, реагирующий с загрязнителем. Газ подбирается таким образом, чтобы нейтрализовать или разрушить загрязнитель. Для технологической реализации этой схемы могут использоваться вакуумные установки, аналогичные показанной на рис. 7. Метод не применим к инертным по газу загрязнителям, а также он не может использоваться в непористых породах и грунтах с низким коэффициентом проницаемости.

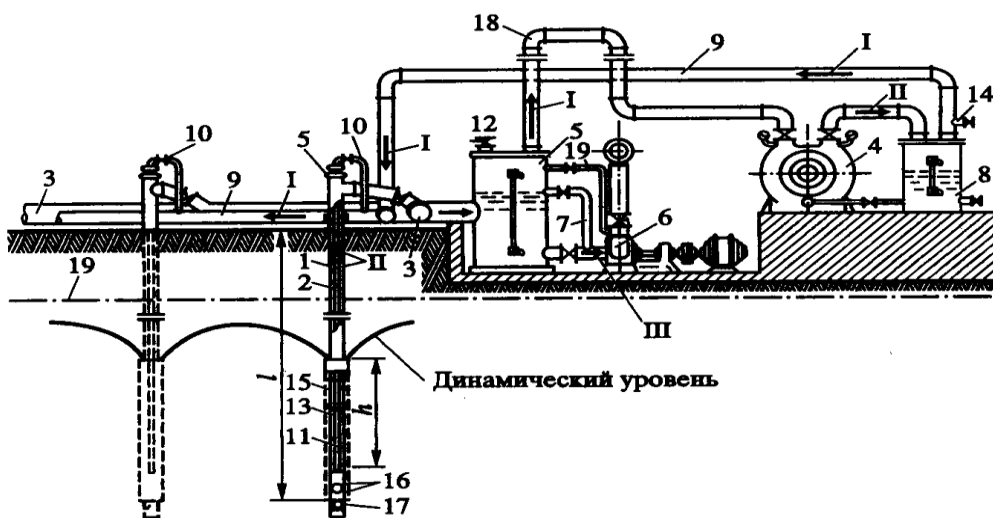


Рис. 7. Схема вакуумной установки [34]:

1 – надфильтровая труба; 2 – воздушная труба; 3 – всасывающий коллектор; 4 – вакуум-насос; 5 – водоотделитель; 6 – центробежный насос; 7, 18 – трубы; 8 – водоотделитель; 9 – распределительный воздухопровод; 10, 12, 14 – краны; 11 – форсунка; 13 – сетка; 15 – осто́в фильтра; 16 – отверстия; 17 – шар; 19 – первоначальный уровень грунтовых вод; I – воздух; II – смесь воздуха с водой; III – вода

Одной из инновационных считается технология промывки почвы *in situ* (*soil flushing*), которая основана на внедрении в загрязненную почву экстракционного раствора путем инъекции или инфильтрации. Загрязненная подземная вода и экстракционный флюид улавливаются и подаются на поверхность с использованием стандартного экстракционного колодца (рис. 8). Стоимость очистки данным способом составляет 25–250 долл. США за 1 куб. ярд грунта [170].

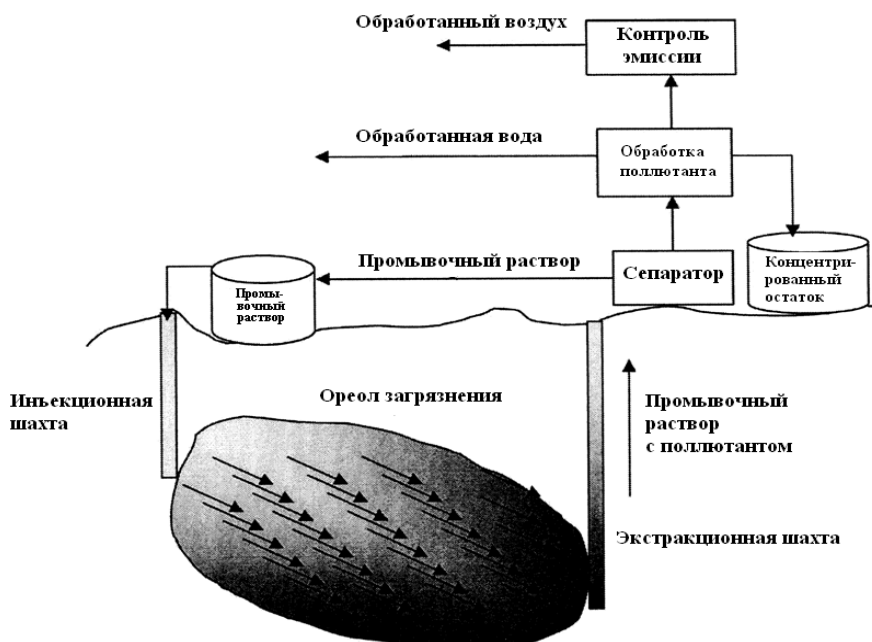


Рис. 8. Схема промывки почв *in situ* [170]

В 1994 г. в г. Бонмати (Испания) была закрыта скважина водоснабжения из-за присутствия перхлорэтилена. Для очистки скважины водоснабжения, закрытой из-за присутствия перхлорэтилена, были использованы паровая экстракция и обработка откачиваемой воды [129]. В ходе очистки из паров ненасыщенной зоны извлечено 4200 кг, а из воды – 560 кг перхлорэтилена; загрязненность скважины снизилась более чем на 90%. Паровая экстракция оказалась значительно более эффективной. В целом же стоимость очистки оказалась в 120 раз дороже затрат на предотвращение загрязнения. В 1986 г. в местечке Полинг (США, шт. Нью-Йорк) в водоснабжающей скважине были обнаружены летучие органические соединения (трихлорэтилен, толуол и др.) [118]. Аналогичные соединения были установлены также в скважине, снабжающей водой предприятия пластмассовых и резиновых изделий корпорации «Полинг». Полагают, что соединения проникли в почву 20–30 лет назад, когда после использования их сжигали в открытых траншеях. Максимальные концентрации веществ в почве достигали 520 мг/кг, причем 95% их было сосредоточено на глубине около 54 м. Корпорация «Полинг» приняла меры к очистке скважин с помощью специальной установки воздухораспределительной системы. Последняя состояла из инъекционных труб, погруженных в скважины ниже зеркала воды. Пары растворителей с воздухом собирались системой экстракции и удалялись из воздушного потока адсорбированием на угле. Этот способ позволил удалить около 90% органических веществ из почвы и подземных вод за 13 месяцев работы.

Во многих случаях грунтовые воды содержат значительные количества органических веществ, которые доступны для биоразложения, однако в связи с дефицитом кислорода в грунтовой воде микрофлора, способная их деструктировать, не развивается. В США запатентованы способ и устройство для аэрирования грунтовых вод [103], в котором предлагается система аэрирования воды в скважине. Согласно способу, часть трубы, погруженная в грунтовую воду, снабжается перфорациями, и в нее опускается пористый диспергатор воздуха,

шлангом связанный с атмосферой. Верхняя часть трубы герметизируется и подключается к вакуумному насосу, при его работе в шланг подсасывается воздух и распыляется в воде диспергатором. В Германии запатентованы способ и устройство для санации грунтовых вод [259]. Способ предусматривает удаление поллютантов с использованием окислительных методов, что может производиться как в зоне грунтовых вод, так и на поверхности. Предложено несколько вариантов, во всех случаях производится бурение ряда скважин и на уровне зеркала воды производится намывка грунта. Скважины располагаются попарно так, чтобы поток воды протекал между ними. Таким образом при установке нескольких пар друг за другом формируется поток. В скважины могут дозироваться реагенты, из них может отбираться вода и т. д.

## *5.2. Гидродинамическое воздействие и реагентное растворение*

Гидродинамическое воздействие широко применяется при очистке массивов пород различного размера, особенно для очистки подземных вод [34]. Оно используется в виде дренажа, откачки, шунтирования, фильтрования и т. п., но в любом случае удаление поллютантов происходит с фильтрующим потоком жидкости. Гидродинамическое воздействие эффективно сочетается с другими способами очистки.

Гидродинамическое удаление поллютантов осуществляется путем промывки водой грунтового массива, растворения и фильтрации воды [34]. Промывка массивов от поллютантов в общем случае представляет собой один из вариантов выщелачивания или экстракции, в котором выщелачивающей жидкостью является вода. Промывка осуществляется в двух вариантах: при диффузной промывке происходит переход отмываемого поллютанта из порового раствора грунта в промывную воду под влиянием разности концентраций при контактировании грунта с промывной жидкостью; при фильтрационной промывке (способом вытеснения) происходит переход поллютанта в промывную жидкость, частично за счет его вытеснения из порового раствора, замещения промывной жидкостью и растворения. Методы гидродинамического растворения токсичных поллютантов основаны на способности некоторых соединений образовывать с водой идеальные или неидеальные растворы. В целях очистки промышленно загрязненных почв и грунтов от растворимых солей токсичных соединений используют поверхностное и подземное затопление водой и выщелачивающими растворами. Данный метод малоэффективен и может вызвать загрязнение более глубоких почвенных горизонтов и подземных вод. Его применение возможно только в комплексе с другими химическими и гидродинамическими методами. Метод не применим для изотропных по проницаемости почв и пород. Промывка массивов от поллютантов наиболее часто осуществляется по схеме рассоления грунтов, например, применяемого при агромелиорации для ликвидации вторичного засоления почв. В этом случае поллютант растворяется и разбавляется поступающей в массив водой и выносится либо в специально созданную дренажную канаву, либо в нижележащие горизонты подземных вод. Данный метод очистки имеет ряд ограничений. Он может применяться лишь для таких поллютантов, токсичное воздействие которых может быть снижено разбавлением водой, а также когда исключается вредное воздействие его на подземные воды. Он не применим к глубоко залегающим поллютантам и в основном эффективен для удаления поверхностных водорастворимых поллютантов. Он требует значительного количества пресной воды. Перед промывкой поверхность массива выравнивается, глубоко вспахивается и разбивается валиками на чеки – прямоугольные участки размером 0,1–0,3 га. Затем чеки затопляются водой. Промывные нормы воды устанавливаются в зависимости от степени загрязненности массива, водопроницаемости грунтов, состава поллютанта, его растворимости и т. п. Например, для рассоления метрового слоя почвы необходимо 4–10 тыс. м<sup>3</sup>/га воды. Промывные воды отводят через рассоляющий дренаж для того, чтобы они не попали в нижележащие водоносные горизонты. Длительность промывки при рассолении достигает до 1–2 лет, при этом очистка массива никогда не бывает полной [34]. Рассоляющий дре-

наж используют в двух вариантах: вертикальном и горизонтальном. Горизонтальный дренаж может иметь разную глубину (до 3 м и более). Наиболее целесообразен систематический (равномерно распределенный на территории массива) горизонтальный трубчатый дренаж с уклоном дна не менее 0,001 и нормальным сбросом дренажных вод в водоприемник (рис. 9). В том случае, если не обеспечивается самотечный сброс дренажных вод, устанавливаются насосные станции, откачивающие дренажные воды. Из водоприемника загрязненные воды подлежат дополнительной очистке каким-либо из специальных способов водоподготовки. Вертикальный систематический рассоляющий дренаж состоит из системы вертикальных скважин, равномерно размещенных на всей площади загрязненного массива. Глубина скважин может достигать 30–150 м, диаметр их меняется в пределах 15–30 см и более, высота качания 6–20 м, а расход воды составляет до 25–300 л/с. Вертикальный дренаж может успешно работать при наличии достаточно мощного водопроницаемого пласта, находящегося в гидравлической связи с промываемым грунтом.

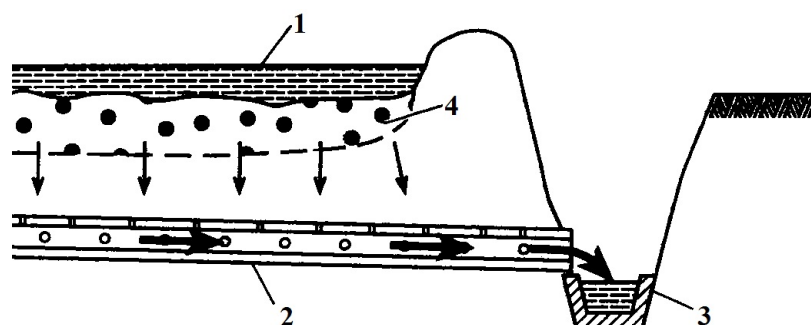


Рис. 9. Схема горизонтального рассоляющего дренажа при промывке загрязненного массива грунтов [34]:  
1 – чека; 2 – дренажная трубка; 3 – водоприемник; 4 – поллютант

Вариант промывки массивов и загрязненных водонасыщенных пластов пород представлен в виде схемы замкнутого цикла (рис. 10). В этом случае используется система из нескольких нагнетательных и эксплуатационных скважин. Через нагнетательные скважины подается промывочная вода, поступающая в очищаемый горизонт массива, а через эксплуатационные скважины производится откачка воды вместе с растворенным в ней поллютантом. Затем вода подвергается очистке и поступает в резервуар, откуда вновь насосами подается в нагнетательную скважину. Система водоочистки зависит от состава загрязнения и состоит из различных сепараторов, очистных блоков и фильтров, с помощью которых от воды отделяют поллютанты.

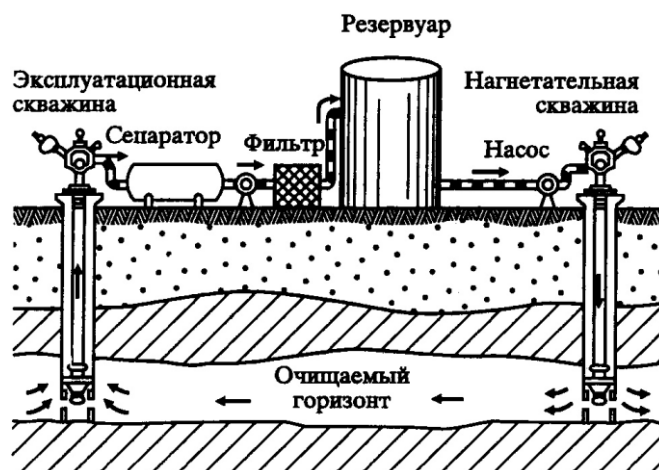


Рис. 10. Схема замкнутого цикла очистки водоносного горизонта [34].

Способы реагентного растворения (экстрагирования, выщелачивания) применяют для извлечения из загрязненных почв и грунтов многих тяжелых металлов. В данном случае значение имеет выбор соответствующего вещества (растворителя, экстрагента), обуславливающего перевод максимального количества загрязнителя в растворимые (подвижные) формы. В зарубежной практике в качестве реагентов чаще всего применяют аммиачную селитру, хлористый калий, орто- и пирофосфаты, органические и неорганические кислоты [36]. Например, запатентованный в США метод очистки загрязненных тяжелыми металлами почв и грунтовых вод *in situ* состоит в инъекции жидкости через скважины [160]. Вводимая жидкость способствует тому, что загрязняющие 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 инжестируемой жидкости с токсичными веществами.

Экстрагирование (выщелачивание) загрязнителей представляет собой извлечение одного или группы загрязнителей из грунтов с помощью соответствующих избирательных реагентов (экстрагентов) и технологий [34]. Оно подчиняется законам массообмена. Движущей силой этого процесса является разность между концентрациями загрязнителей, растворяемого в порах грунта и в основной массе экстрагента. Механизм экстракции в общем случае включает следующие стадии физико-химических процессов: 1) проникновение экстрагента в поры, пустоты и микротрещины грунта, 2) растворение загрязнителя, 3) перенос его под действием молекулярной диффузии из глубины твердых минеральных частиц к поверхности раздела фаз «грунт-экстрагент», 4) перенос загрязнителя под действием конвективной диффузии от поверхности раздела фаз в объем экстрагента. Для грунтов, обладающих существенной емкостью обмена, к этим стадиям добавляется процесс ионного обмена. Принципиальная схема удаления загрязнителей из массива выщелачиванием показана на рис. 11.

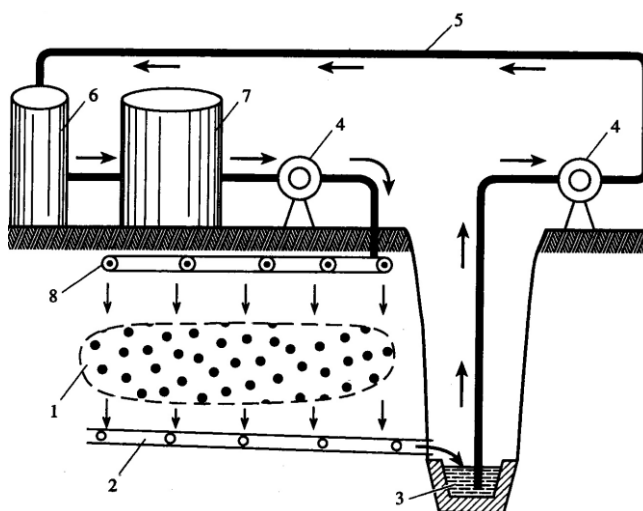


Рис.11 . Схема удаления загрязнителей выщелачиванием [34]

1 – загрязнитель; 2 – дренаж экстрагента с загрязнителем; 3 – сбросной канал; 4 – насосы; 5 – трубопровод; 6 – регенератор и

Согласно этой схеме, из резервуара, в котором хранится экстрагент, последний с помощью насоса подается в сеть коллектора и оттуда закачивается в загрязненный массив, выщелачивая загрязнители. Через дренажную систему экстрагент, обогащенный загрязнителями,

сбрасывается в канал или откачивается с помощью насосов из наклонных скважин. Затем экстрагент подается через систему трубопроводов в регенератор и сепаратор, где загрязнитель отделяется. Регенерированный экстрагент вновь подается в систему выщелачивания.

Удаление загрязнителей выщелачиванием из грунтовых массивов может проводиться и по иным схемам (рис. 12). Такие схемы могут быть реализованы лишь в подходящих гидрогеологических условиях, в частности, в том случае, когда возможная миграция загрязнителей ограничивается горизонтом, подстилающимся пластом из непроницаемых для загрязнителя пород. В этом случае в центре очага загрязнения создается скважина, через которую в массив закачивается экстрагент. По периметру очага создается круговая сеть скважин, через которые осуществляется откачка экстрагента, обогащенного загрязнителем. Выбор той или иной схемы для выщелачивания определяется гидрогеологическими и геологическими условиями загрязненного массива.

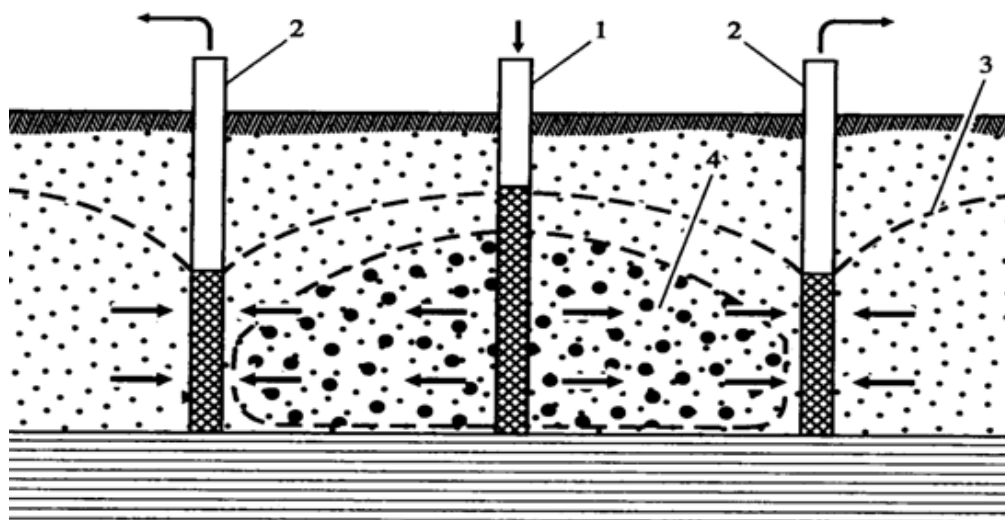


Рис. 12. Схема удаления загрязнителя из массива с помощью системы вертикальных скважин (разрез) [34]

1 – нагнетательная скважина экстрагента; 2 – скважины для откачки экстрагента; 3 – уровень подземных вод; 4 – загрязнитель

Перспективным представляется использование в качестве экстрагентов слабых органических кислот, например, цитрата аммония, смесей, содержащих тетраты или оксалаты и цитраты, а также этилендиаминтетрауксусную и диэтиленetriаминпентауксусную кислоты. Для экстрагирования тяжелых металлов и радионуклидов из загрязненных почв и отходов применяют лимонную кислоту, которая затем подвергается биodeградации и фотохимической деструкции с извлечением загрязняющих веществ. В лабораторных условиях установлена возможность использования для очистки (от Cd, Cr, Pb и Zn) суглинисто-песчаных почв растворов, содержащих хелатный реагент  $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ , восстанавливающий реагент  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  и смесь этих соединений. Установлено, что примерно 70% Cd легко переходило в раствор при нейтральной pH; для Zn эта величина составляла 25–30%, для Cr – 20–25%, для Pb – 10%. В целом наиболее эффективным очищающим раствором являлся  $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ , который в максимальной степени удалял Pb, в меньшей – Zn и Cd и в незначительной степени – Cr. Степень очистки почв от кадмия и особенно цинка увеличивалась, если к раствору 0,01 М  $\text{Na}_2\text{-EDTA}$  добавляли раствор 0,1 М  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ . Считается, что такая смесь является оптимальной при очистке почв от тяжелых металлов методом промывания. В лабораторных условиях создана установка и изучены возможности удаления фенола из почв на основе использования метода суперкритической экстракции [153]. Для экстракции фенола из загрязненных почв возможно также применение водных растворов перекиси водорода, гидроксида натрия и деионизированной воды, причем при совместном использовании перекиси водорода и щелочи экстрагировалось до 80% фенола [202].



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 [174]. 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.

### 5.3. Электроремедиация

Электрические методы ремедиации почвогрунтов базируются на использовании электрохимических (электролиз, электрокоагуляция, электродеструкция, электрохимическое выщелачивание и окисление, электродиализ, электрохимический ионный обмен) и электрокинетических (электроосмос, электрофорез и электромиграция) процессов, происходящих в почвогрунтах под действием электрического тока [28, 34]. Электрохимические процессы осуществляются с участием или под действием электрического тока; электрокинетические процессы обусловлены наличием на поверхности частиц грунта двойного электрического слоя и вызваны электроповерхностными явлениями. Часто электрохимические и электрокинетические процессы могут протекать одновременно, и их при этом трудно разделить. Несмотря на то, что все еще остаются недостаточно изученными закономерности электрохимической миграции многих ионов тяжелых металлов и механизм взаимодействия тяжелых металлов с поверхностью глинистых частиц, электрические способы ремедиации находят все больше применение во многих странах. Преимущество этих методов – в высокой эффективности, экобезопасности и возможности воздействия на грунт непосредственно в массиве (*in situ*). Электрохимические и электрокинетические способы очистки особенно эффективны в том случае, когда загрязненные грунты обладают низкими фильтрационными характеристиками и к ним нельзя применить методы промывки, выщелачивания и т. п.

Электрохимические методы основаны на применении постоянного электрического тока к загрязненным водонасыщенным грунтам [34]. При наложении такого поля в грунте возникает целый ряд электрохимических и электроповерхностных процессов и явлений, таких как электроосмос, электрофорез, электролиз, электромиграция и т. д., в результате которых поллютанты передвигаются к одному из полюсов либо разрушаются под действием тока. Общая схема реализации электрохимической очистки водонасыщенных глинистых грунтов электроосмотическим методом показана на рис. 13. Скважины, устройства которых служат анодом и катодом, имеют специальную конструкцию и позволяют одновременно с электроосмотическим фильтратом извлекать содержащиеся в нем поллютанты.

Электрохимические методы деструкции поллютантов применяются в массиве грунта с помощью электролиза, т. е. химических реакций, протекающих под действием электрического тока на электродах, помещенных в раствор или расплав электролита [34]. В электрическом поле положительно заряженные ионы (катионы) движутся к катоду, а отрицательно заряженные (анионы) – к аноду. С помощью электролиза осуществляются реакции окисления и восстановления различных поллютантов, что позволяет осуществить их частичное или полное разрушение. Разработан метод электролизной очистки почв и пород от ртутного загрязнения в присутствии хлорида натрия. 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 [36]. В почвах и грунтах такими несовершенными мембранами служат глины.

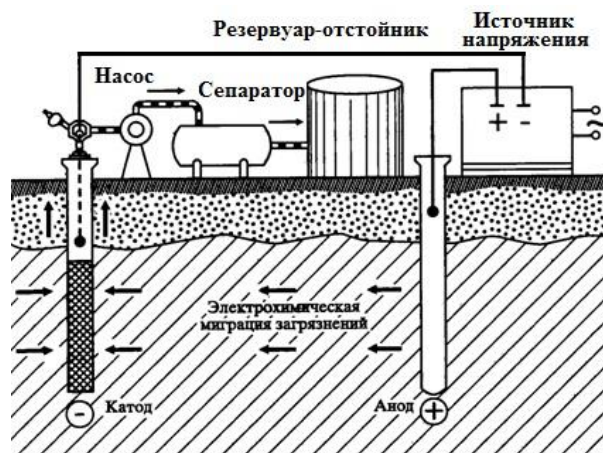


Рис. 13. Схема электрохимической очистки водонасыщенных глинистых грунтов [34].

Наиболее экономичной и экологически оправданной является технология электрохимического ионного обмена [34]. Установку наземного базирования используют для изоляции и восстановления тяжелых металлов, галоидных соединений и некоторых органических веществ. В зависимости от целей дальнейшего применения исходные концентрации загрязнителей могут быть снижены с 10–500 до 1–20 мг/кг. Процесс позволяет очищать растворы с низкими исходными концентрациями загрязнителей, восстанавливать примеси из раствора в виде чистых концентратов, возвращать и регенерировать реагенты. 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. Наиболее эффективное разделение раствора, содержащего загрязнитель и образующего электролит, достигается методом электродиализа с помощью ионоселективных мембран или диафрагм (рис. 14).

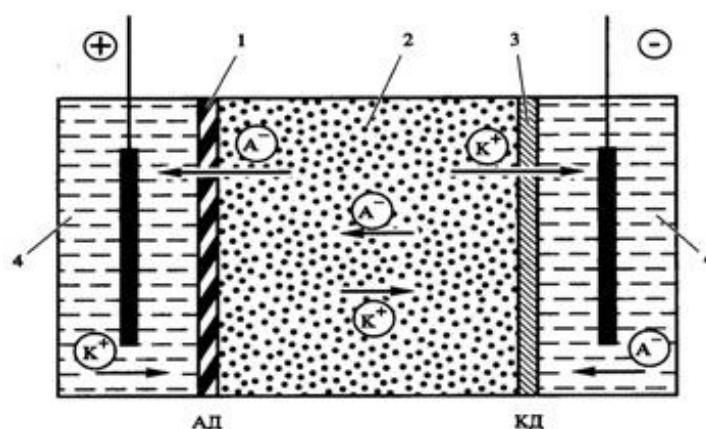


Рис. 14. Схема электродиализа раствора с помощью ионоселективных мембран [34]:

1 – анионитная диафрагма (АД); 2 – грунт, содержащий раствор электролита; 3 – катионитная диафрагма (КД); 4 – раствор электролита

Электролиз используется для очистки грунтов от микроорганизмов (электрохимическое обеззараживание); эффективность его 95–99% [36]. В методе электрокоагуляции используют железные и алюминиевые аноды, при растворении которых образуются гидроксиды, адсорбирующие загрязнители в виде ионов и выпадающие затем в осадок. Эффективность метода «алюминиевых электродов» достигает 99,9%. К недостаткам его, как отмечают авторы обзора [36], относится выпадение в осадок на катоде гидроксида магния и карбоната кальция.

Электрохимическое окисление используется при очистке объектов среды от хлорированных углеводородов, фенола, радионуклидов. Электрохимическое выщелачивание позволяет переводить содержащиеся в почвах и грунтах тяжелые металлы и другие соединения в подвижные формы, но этот метод требует внесения дополнительных химических реагентов, что представляется не всегда оправданным в городских условиях. Электродеструкция применяется для очистки от органических поллютантов водонасыщенных почв и грунтов. Метод отличается высокой эффективностью и низкой стоимостью очистки. Метод электрического нагревания используют для удаления летучих углеводородов, органических растворителей, нефти и нефтепродуктов, аминов. Эффективность очистки почв с исходным содержанием органики более 20000 мг/кг составляет 98–99,9%. Метод используется в комплексе со способами улавливания и последующего обезвреживания поллютантов. Авторы обзора [36] сообщают, что стоимость очистки подобным методом составляет 60–120 долл. за 1 м<sup>3</sup> грунта. Одной из модификаций электротермического метода является электровитрификация пород, содержащих тяжелые металлы и другие поллютанты. Для витрификации (остеклования) грунтов методом электроплавания при температурах от 1600 до 2000°C используют электрический ток [34]. После такой обработки порода приобретает прочностные показатели и устойчивость к выветриванию и выщелачиванию. После обработки грунт содержит стекло и приобретает микрокристаллическую структуру. Передвижная витрификационная установка базируется на трех полутрейлерах. Электроэнергию обычно получают от энергосети с напряжением 12,5 или 13,8 кВ. Типичное потребление энергии составляет от 800 до 1000 кВт/ч на тонну обработанной почвы. В процессе витрификации могут быть уничтожены или устранены органические и в больших количествах иммобилизованные неорганические поллютанты. Высокая влажность пород и отсутствие достаточного количества силикатного материала приводят к увеличению затрат на очистку. Иногда введение в породу дополнительных количеств стеклосодержащего материала необходимо для создания требуемой электропроводности. Эффективность крупномасштабного применения этого метода ограничена: 1) объемами одного участка не более 150 куб футов, 2) содержанием гальки 20%, 3) содержанием горючей органики от 5 до 10% в зависимости от температурного режима нагревания.

Судя по всему, активнее, нежели электрохимические методы, используются электрокинетические методы деконтаминации почв и грунтов [91]. Отчасти это связано с тем, что влияние различных физико-химических факторов на интенсивность электрокинетических процессов изучается уже с начала XX в., а практическое применение электрокинетических методов для рассоления и дезактивации почв и пород, для уплотнения отходов и экстрагирования из них воды известно с 1940-х гг. [6]. Методы электрокинетической обработки применяют для очистки глинистых и суглинистых грунтов, неоднородных по составу и строению массивов пород в состоянии полного и неполного водонасыщения [34]. Применение этого метода оправдано в случае загрязнения почв и грунтов тяжелыми металлами, радионуклидами, цианидами, хлорированными органическими растворителями, неэлектропроводными органическими веществами (нефтью, отработанным машинным маслом, дизельным топливом и др.). Одним из важных преимуществ метода является высокая степень контроля перемещения поллютантов в грунтах. 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 толщина глинистых отложений отсутствует или залегает 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. Установлено, что мно-

гие радиоактивные изотопы образуют в грунтах ионные формы, поэтому они в поле постоянного электрического тока способны мигрировать к соответствующему полюсу. Этот процесс сопровождается электроосмосом, электромиграцией, сорбцией-десорбцией в зависимости от значений pH, меняющихся от анода к катоду [34].

Электрокинетическая ремедиация 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 [206]. 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. Ведущим процессом в передвижении и удалении поллютантов в грунтах является электроосмос – движение жидкости через тонкопористую мембрану (или тонкопористый грунт) под действием внешнего электрического поля [34]. Для катионитных мембран (т. е. состоящих из отрицательно заряженных частиц, окруженных катионами ДЭС) электроосмотический поток движется к отрицательному полюсу, т. е. к катоду, для анионитных мембран – к аноду. В процессе электроосмоса жидкость, содержащая поллютанты, передвигается относительно неподвижной заряженной поверхности минеральных частиц грунта, как в капиллярной поре (увлекая при этом и загрязнения). Определяющим фактором при оценке эффективности этого метода для удаления поллютантов является электроосмотическая скорость потока, пропорциональная произведению силы электрического тока и величины  $\zeta$ -потенциала. Электроосмотический перенос поллютантов возможен только в глинистых породах, т. е. в высокодисперсных породах с развитым ДЭС и большой долей, занимаемой им в общем объеме порового пространства.

Если в грунте поллютант содержится в виде тонкодисперсных частиц, то при определенных условиях они могут быть удалены из грунта с помощью электрофореза [34]. Электрофорез, т. е. движение частиц дисперсной фазы под действием внешнего электрического поля, происходит в грунтах при неподвижном поровом растворе и при условии достаточно широких пор, в которых могли бы передвигаться более мелкие частицы-поллютанты. Технология электрофоретической очистки аналогична электроосмосу. В процессе ее электрическое поле прикладывается к грунтам, которые частично или полностью насыщены загрязненными водами или коллоидными поллютантами. Под действием приложенного электрического поля воды и растворенные в ней дисперсные загрязнения перемещаются к соответствующим электродным резервуарам, из которых затем извлекаются на поверхность. В поверхностных условиях извлеченный раствор подвергают химической и физико-химической обработке для получения и вторичного использования веществ.

Электромиграцией называют особый механизм перемещения разно заряженных ионов в растворе с различной скоростью (метод электромиграции в основном используется для изотопного разделения), причем более подвижные ионы концентрируются у электрода, соответствующего знаку их заряда. Для увеличения эффекта разделения создают постоянный противоток ионов противоположного знака. Скорость электромиграции ионов в поровом растворе почв и пород пропорциональна напряженности электрического тока и валентности ионов. Электромиграция не зависит от пористости пород и поэтому является одним из основных процессов массопереноса заряженных компонентов поллютантов под действием постоянного электрического тока в глинах и суглинках. Электромиграция осложняется процессами электролиза. Тем не менее имеющиеся материалы свидетельствуют об эффективности таких методов для очистки почв, загрязненных тяжелыми металлами, радионуклидами, нефтью и нефтепродуктами.

В общем случае электрокинетический метод (его еще называют методом подземной гальванизации) удаления тяжелых металлов из почвогрунтов основан на переводе поллютантов в подвижные формы и последующим направленным переносе в грунтах в виде положи-

тельно или отрицательно заряженных ионов (комплексов) под воздействием электрического поля. Он включает в себя следующие стадии [62, 63]: 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. В качестве реагентов применяют ЭДТА (этилендиаминтетрауксусная кислота), в том числе в сочетании с уксусной и лимонной кислотами и другие синтетические и природные комплексообразователи. Например, изучение процессов мобилизации осажденных на катоде тяжелых металлов с помощью ЭДТА показало, что в песчаных почвах, искусственно загрязненных свинцом и цинком, ЭДТА способствует растворению осажденных на катоде металлов. Растворенные комплексы затем движутся к аноду и удаляются из почвы. Эффективность очистки почв от металлов этим способом в лабораторных условиях достигала практически 100%. Считается, что модифицируя условия с целью увеличения концентрации лиганда и длительность его пребывания в почве, можно увеличить эффективность его использования.

Достаточно эффективен способ ремедиации, основанный на выщелачивании поллютантов из почв и грунтов под действием постоянного электрического тока в проточном варианте. Этот способ, по своей сути, представляет комплексное использование электроосмоса и(или) электрофореза в так называемом проточном варианте (рис. 15) и позволяет переводить содержащиеся в почвах и грунтах тяжелые металлы и их соединения в подвижные формы, но он требует внесения дополнительных химических реагентов, что представляется не всегда оправданным, например, в городских условиях. При электроосмосе в проточном варианте к полному аноду непрерывно подводится выщелачивающий экстрагент, а через полый катод осуществляется откачка экстрагента, обогащенного поллютантами за счет электрохимического выщелачивания. Этот способ позволяет переводить металлы, радионуклиды и другие соединения в подвижную форму и удалять их из массива.

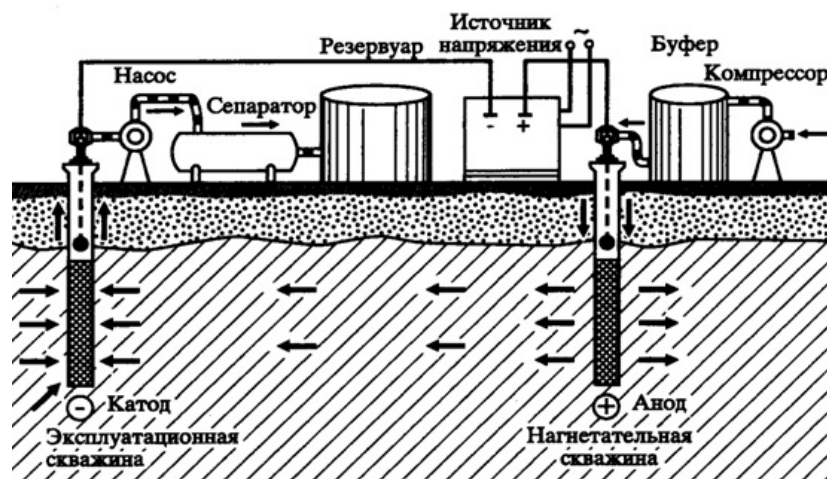


Рис. 15. Проточный вариант электрохимической очистки глинистых грунтов в массиве [34].

К середине 1990-х гг. в США были осуществлены достаточно многочисленные демонстрационные, полевые и исследовательские проекты по применению электрокинетических способов для ремедиации загрязненных (ртутью, свинцом, хромом, ураном, радионуклидами, неорганическими цианидами, органическими веществами) почв и грунтовых вод в местах размещения и сбросов отходов [161].

Американская компания *Geokinetics* активно использует электрокинетические технологии восстановления загрязненных объектов. Успех в создании таких технологий обеспечивается учетом значительной ионно-обменной способности почв. В частности, для удаления загрязняющих веществ в форме ионов осуществляется предварительная десорбция под воздей-

ствием мигрирующих ионов ( $H^+$ ,  $OH^-$ ), меняющих pH в зоне загрязнения. Основные моменты работы электрокинетической технологической системы, созданной в этой компании, таковы: 1) создается сеть ячеек (скважин) с катодами и анодами, между которыми происходит круговая циркуляция электролита; 2) при подаче энергии на электроды происходит электролиз воды, меняющий pH среды и десорбирующий загрязняющие вещества; 3) под влиянием приложенных потенциалов происходит миграция их ионов к соответствующим электродам и накопление в ячейках. Включение в процесс электрохимического ионного обмена значительно увеличивает эффективность очистки. Данная система эффективна при низких концентрациях загрязняющих веществ и может извлекать ионы селективно; регенерация происходит без добавления химикатов; кинетика процесса повышается на три порядка. При этом «нейтральные» компоненты возвращаются обратно в почву. Обычно электрокинетическая очистка проводится *in situ* (в том числе и для очистки подземных вод), но может осуществляться и в специальных емкостях (в том числе для очистки шламов). При необходимости указанный процесс дополняется вакуумной экстракцией для удаления летучих органических соединений, а также использованием микроорганизмов и агрессивных окисляющих агентов для разрушения органических загрязняющих веществ.

Один из вариантов электрокинетического метода разработан исследователями из Национальной лаборатории Министерства энергетики США [254, 255]. 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 воды способствует обмену ионов. Уже апробированное в натурных условиях Лабораторией соответствующее оборудование устанавливается непосредственно в пределах загрязненного участка.

Американские исследователи показали [155], 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 изoeлектрической фокусировки, и изучение этого процесса с помощью математического моделирования показали, что эффект фокусировки может устраняться изменением pH среды посредством промывания катоды водой. В случае иммобилизации в процессе осаждения карбонатами или соосаждаемым материалом для удаления загрязняющих веществ может возникнуть дополнительная потребность в хелатирующих агентах и в регуляции окислительно-восстановительного потенциала субстрата. Авторы цитируемой работы предлагают одну из возможных методик быстрого определения pH и Eh, необходимых для мобилизации металлов, загрязняющих почву. Дальнейшая оптимизация процесса очистки основывается на использовании математических моделей, учитывающих химическую форму металлов.

Специалистами из Южной Кореи был проверен (в лабораторных условиях) новый способ электрокинетической очистки почвы, загрязненной тяжелыми металлами. Этот способ отличается быстротой и эффективностью даже при обработке глинистых отложений, обладающих низкой проницаемостью. Благодаря сочетанию таких механизмов, как электромиграция, электроосмос, диффузия и электролиз воды из загрязненных почв можно удалять неполярные органические поллютанты и ионы тяжелых металлов. Степень удаления Pb и Cd зависела от напряжения, силы тока, типа очищающих растворов, а также проницаемости и зета-потенциала почвы и составляла за 4 дня 75–85% для каолинита и 50–70% для почвы, в которой присутствовали отходы. Кроме того, на полноту удаления металлов существенное

влияние оказывают их адсорбционная способность и подвижность в почве. Авторами [171] предложен метод усиленной электрокинетической инъекции, в котором циркуляция электролита осуществляется при обратной полярности электродов по отношению к почве. Разработанная система усиленного инжестирования питательных веществ (аммоний) и TeAs (конечный акцептор электронов, в данном случае  $\text{SO}_4^{2-}$ ) может быть эффективно использоваться для биоразрушения органических веществ в почве.

В последнее время усилия специалистов направлены на комплексирование электрокинетических методов с другими. Так, в лабораторных условиях изучена возможность электрокинетической очистки (в ячейке с постоянным током) почвы от тяжелых металлов, начальные концентрации которых составляли для цинка 19000 и для меди 2100 мг/кг. Загрязненная почва предварительно промывалась смесью концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и воды, что увеличивало подвижность металлов. Значительная часть образующегося раствора, насыщенного металлами, отделялась гравитационной сепарацией, что существенно снижало время и энергозатраты на электрохимическую очистку. В результате обработки загрязненной почвы таким способом уровни цинка и меди снизились в ней до нормативов, установленных для территории промышленных площадок (до 5000 и 1500 мг/кг соответственно).

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» [62, 63]. 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 почвогрунтов от цезия-137 достигала 67%. Согласно [63], электрокинетический способ очистки грунтов предусматривает перевод радионуклидов и металлов в подвижную форму и последующий направленный перенос в грунте в виде положительно или отрицательно заряженных ионов или комплексов под воздействием электрического поля. Способ включает в себя следующие составные части:

1. Подбор реагента для перевода поллютанта в подвижную форму; реагент должен отвечать требованиям экологической безопасности и экономической доступности. Эти исследования проводятся в лабораторных условиях, в результате исследований необходимо обосновать реагент и режим его применения.

2. Определение электрических параметров для конкретных условий применения метода, расчет расстояния между электродами и продолжительности очистки грунтов до заданного уровня. Эта часть исследований выполняется в лабораторных условиях с использованием специальных электрокинетических колонок, на которых моделируется данный процесс.

3. Утилизация поллютантов, извлеченных с помощью электрокинетического способа.

Разработаны три технологических схемы электрокинетического способа, отличающиеся характером утилизации поллютантов и геологическими условиями участка очистки:

- электросорбционная технология используется в тех случаях, когда ниже загрязненного слоя залегают глинистые отложения;
- электромиграционная технология используется в тех случаях, когда ниже загрязненного слоя грунта толща глинистых отложений отсутствует или залегает на значительных глубинах;
- электроосадительная технология, которая может применяться практически в любых геологических условиях.

Наиболее радикальной является электроосадительная технология, в ней используются электроды, оснащенные камерой для приема ионов поллютанта, называемые электродами-металлоприемниками. По данной схеме электроды устанавливаются непосредственно в слое загрязненного грунта. Под воздействием электрического поля ионы-поллютанты в зависимости от знака заряда направляются к аноду или катоду, где они концентрируются в электродных камерах, заполненных буферными растворами, периодически извлекаются и направляются на хранение или захоронение.

Независимо от технологической схемы регламент очистки грунтов включает в себя следующие операции:

- бурение рабочих (для электродов) и контрольных скважин на всю глубину загрязнения с отбором проб грунта и геофизическими исследованиями по скважинам (радиометрический каротаж);
- установка электродов в рабочие скважины;
- включение электродов;
- периодический контроль динамики очистки по наблюдательным скважинам (радиометрический каротаж);
- контрольный отбор проб и радиометрический каротаж по всем скважинам.

Относительно недавно был предложен новый способ, обеспечивающий эффективную очистку почв, загрязненных Pb, Cd, Zn и Mn, получивший название СЕНХМ-процесс (*couple electric-hydraulic gradient assisted by ion exchange medium* – «комбинированный электрогидравлический градиент с вспомогательной ролью ионно-обменной среды»). Он основан на использовании электрохимических явлений при наличии градиента электрических потенциалов и вызванного этим фактором перемещения ионов металлов. При этом достигается снижение выделения тяжелых металлов в зоне, подвергшейся обработке. Удаляемые металлы накапливаются в процессе обработки в ионообменном материале. Полевые испытания на песчаных почвах показали, что данная технология обеспечивает возможность удаления из почв более 97% названных выше металлов в течение 100 часов обработки. Удельный расход электроэнергии составлял 345 кВт·ч/м<sup>3</sup> обрабатываемой почвы.

#### 5.4. Биовосстановление почв

Биовосстановление (биоочистка) загрязненных территорий основано на стимулировании микробиологической деградации органических соединений в почвах. Питательные вещества, кислород или другие электронные акцепторы, микрокомпоненты и поверхностно-активные вещества (ПАВ) вносятся в почву путем фильтрации водной фазы, которая затем откачивается через специальные скважины (так называемая биоэкстракция). Кислород может также поставляться посредством впрыскивания воздуха. Иногда применяют сочетание микробиодеградации, продувки воздухом летучих загрязняющих веществ и экстракцию водорастворимых веществ [222]. Авторы цитируемой работы утверждают, что сочетание местной водной экстракции, паровакуумной экстракции и биоремедиации особенно эффективно при относительно проницаемой структуре почв.

Считается, что биоочистка является перспективной технологией для обработки загрязненных почв (особенно нефтепродуктами, их производными и другими органическими поллютантами), несмотря на то, что многие способы в этой области пока еще находятся в стадии экспериментирования и моделирования [181]. В существенной мере их перспективность определяется тем, что эти способы являются недорогими, не очень трудоемкими и достаточно эффективны при низких уровнях содержания поллютантов, когда применение других способов очистки становится нерентабельным (они просто не работают).

Микроорганизмы, разлагающие углеводороды и некоторые другие органические вещества, достаточно широко распространены в природе [251], реже встречаются микроорганизмы, разлагающие такие соединения, как, например, ПАУ, ПХБ и другие высокохлорированные соединения. Эффективность микробиологического метода достаточно высока даже при низких концентрациях поллютантов, «не доступных» другим методам [80]. В общем виде суть используемого метода заключается в заселении санируемого пространства соответствующими микроорганизмами и в обеспечении их жизнедеятельности кислородом и питательными веществами. Считается, что по сравнению с такими способами, как промывка почв и грунтов или их термическая обработка, этот метод отличается дешевизной и мягкостью воздействия на среду обитания. К недостаткам метода следует отнести длительность процес-



са деконтаминации. Особо необходимо отметить труднопредсказуемый риск, связанный с токсичностью метаболитов, превосходящий иногда токсичность исходных поллютантов. Кроме того, метод неэффективен в неоднородных и слабопроницаемых грунтах, а также в случае нахождения поллютанта в разнообразных формах и, особенно, в малоподвижных соединениях. Опыт применения этой технологии для очистки конкретных участков показал [218], что данный метод приносит 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) санирование грунта; 5) санирование остаточного ореола загрязнения в подземных водах. Известны случаи успешного применения указанной стратегии при очистке двух загрязненных нефтью участков в Южном Гессене в ФРГ.

Биологические способы обработки почвы и очистки грунтовых вод (биоремедиация), главным образом, от органических поллютантов стали в последние годы весьма популярны в США и особенно в Европе [145]. Так, исследовательская группа, объединяющая более 30 коллективов в Германии, разработала Базу данных, которая обобщает опыт биовосстановления почв, полученный к настоящему времени [142]. Кроме научных организаций, этой Базы данных могут пользоваться все заинтересованные организации, в том числе международные (предусмотрена процедура перевода на различные языки).

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 [219]. 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.

Финская фирма «Валтамери» использует бактерии для очистки загрязненных грунтов. Стоимость обработки 1 т почвы стоит 65 долларов. Эти методы ремедиации, 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 значительного разнообразия форм нахождения поллютантов и, особенно, в малоподвижных соединениях. Опыт применения этой технологии для очистки конкретных участков показал [218], 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.

Запатентованы способ очистки почв, загрязненных тяжелыми металлами, и установка для его реализации [192]. Способ основан на применении микроорганизмов, находящихся в почвах, и воспроизводящихся в анаэробных условиях на съедобных продуктах, и включает в себя стадии изоляции и селекции почв, смешивания почв, подлежащих очистке со смесью микроорганизмов и стерилизованных съедобных материалов, и сохранения смеси почв, съедобных продуктов и микроорганизмов во влажных условиях путем введения воды и/или сахарного раствора и аэрированных инъекций и/или всасыванием воздуха при pH 2–10. В этих условиях обеспечивается дренирование растворов комплексов тяжелых металлов, загрязняющих почву. В качестве съедобных продуктов применяют сухие или влажные измельченные хлебные злаки, фруктовые кожицы и их смеси. Съедобные продукты стерилизуют паром при температурах 100–180°C. Сахарный раствор содержит более 20–40 масс. % глюкозы.

Показана возможность использования (внесения) *Ashergillus* sp., *Penicillium* sp., *Streptomyces* sp., *Bacillus* sp. для концентрирования стронция, цезия, плутония из ультраразбавленных растворов; окисление сульфидов осуществляют *Thiobacillus thiooxidans* [20].

Немецкими исследователями проведены исследования по очистке почв и вод, загрязненных нефтепродуктами [166]. Для экспериментов выбрано две территории: в одном случае загрязнение произошло при утечке нефтепродуктов из цистерны, в результате чего была загрязнена почва и грунтовые воды на глубину до 8 м на площади около 3000 м<sup>2</sup>. Концентрация нефтепродуктов в грунтовых водах достигала 11 мг/л. Во втором случае загрязнение нефтепродуктами составило площадь около 2400 м<sup>2</sup>. Грунтовые воды оказались загрязненными на глубине 0,8–3 м. Искусственное введение микроорганизмов в почву и воды привело к очищению территорий за сравнительно короткое время. Вода очистилась на 91% за 35 дней и на 98% за 60 дней. Для очистки почвы на 69% понадобилось 60 дней, а на 85% – 5 месяцев. В лабораторных условиях была показана возможность использования микроорганизмов для очистки почв и вод, загрязненных нафталином, пиреном, бензопиреном и другими соединениями.

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 [179]. 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 фермента, способного поглощать ртуть и переводить ее в менее токсичные соединения. На одном га ржаного поля совокупная длина корней превышает 161 млн. км. Американские исследователи выделили из почв вблизи свинцового рудника (шт. Кентукки) штамм *Rseudomonas aeruginosa*, который способен удалять свинец из почв и подложных материалов [264].

Непосредственно на месте заражения часто проводят биологическую обработку с применением микроорганизмов и бактерий. 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. [244].

На избирательной способности бактерий извлекать из многокомпонентных грунтов определенные химические элементы основаны способы очистки почвогрунтов методом бактериального выщелачивания [34]. При бактериальном выщелачивании химические элементы извлекаются посредством их растворения микроорганизмами в водной среде. Этот способ уже несколько десятилетий применяется в горном деле для извлечения ценных компонентов (металлов) из руд и отходов производства. В.А. Королев [34] обоснованно полагает, что этот способ может применяться для очистки почвогрунтов от тяжелых металлов. Бактериальное выщелачивание поллютантов может использоваться при всех способах выщелачивания, не связанных с повышенным давлением и температурой.

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 [21]. Например, на Северной железной дороге с помощью биопрепарата «Деворойл» обезврежено замазученного грунта 6388 м<sup>3</sup>, обработано водной поверхности 2,1 га. Биопрепараты других типов для очистки грунта от нефтепродуктов широко применяются на Октябрьской, Дальневосточной и других железных дорогах. Бактериальные препараты по очистке загрязненных нефтепродуктами и другими поллютантами грунтов, разработанные российской фирмой «Полиинформ», признаны экологически безопасными и рекомендованы к применению. С помощью этих бактерий уже были ликвидированы последствия аварий на нефтепроводах в Саратовской и Ростовской областях, на Октябрьской железной дороге и очищена территория ряда нефтебаз и автозаправочных станций в различных регионах. Новосибирский научно-инженерный центр «Экология» МПС РФ приступил к изготовлению передвижных и стационарных комплексов по очистке грунтов, загрязненных нефтепродуктами, фенолами и другими соединениями. Растет также интерес к разработке как теоретических основ процессов биоремедиации, так и самих технологий со стороны и отечественных исследователей, в том числе, микробиологов [7]. Так, отечественными специалистами разработана комбинированная биотехнология рекультивации почв, загрязненных тяжелыми металлами, нефтью и нефтепродуктами [48]. Она включает поэтапное удаление металлов водой, их осаждение биомассой коагулянта на основе Fe(III) и биохимическое разложение нефти и нефтепродуктов рыхлением почвы с последующим нанесением на поверхность распылением инокулятов природных нефте окисляющих штаммов бактерий либо природных ассоциаций микроорганизмов.

В случае интенсивного загрязнения почв и грунтовых вод минеральными маслами необходимо (до начала биоочистки почв) применять технологию удаления их из водных горизонтов. Обычно толщина слоев масел находится в диапазоне от нескольких см до 1 м, но иногда наблюдаются слои толщиной до 9 м. Предложена система удаления масел из воды в количествах 10–100 л/га [198]. Для повышения эффективности процесса масла возможно удалять в статическом и динамическом режимах. Деятельность микроорганизмов активизируется подачей питательных веществ и кислорода. Мониторинг параметров почв и грунтов, в т. ч. содержания минеральных масел, кислорода, питательных веществ, микроорганизмов, температуры и pH четко выявил эффективность процесса биоразложения. После окончания процесса биоочистки грунтовые воды вновь инфильтруются в почвы. В течение двух лет из грунтовых вод удалено 18000 л масел, при этом стоимость очистки почвы и грунтовых вод составила 38 немецких марок на 1 м<sup>3</sup> почв.

### *5.5. Фиторемедиация*

Интерес к развитию технологий очистки почв, загрязненных тяжелыми металлами, с помощью растений (фиторемедиация, фитоэкстракция) особенно возрос в последние несколько лет. Фиторемедиация (фитоэкстракция; этот способ в литературе иногда называют также фитопротекторным) заключается в выращивании в течение определенного периода

времени на загрязненных почвах специально подобранных видов растений, способных извлекать из почвы тяжелые металлы корневой системой и накапливать их в надземной части, которая впоследствии пожинается и утилизируется.

В общем виде технология фитоэкстракции тяжелых металлов из загрязненных почв включает два этапа: подготовительный и собственно фитоэкстракцию (рис. 16). Прежде всего, проводятся работы по идентификации загрязненного участка почв, что включает отбор проб, их аналитические исследования и сравнение релевантных концентрация тяжелых металлов и существующими нормативами. Особое внимание уделяется установлению форм нахождения металлов в почвах, особенно доступных растениям. Затем осуществляется поиск и подбор концентрирующих металлы растений, характерных для данных почвенно-климатических условий и типа загрязнения. Эти растения должны отвечать следующим требованиям: быть толерантными к высоким концентрациям металлов, способны активно поглощать их в значительных количествах и эффективно транспортировать из корневой системы в надземную пожинаемую часть, одновременно интенсивно и максимально накапливаясь в ней, отличаться быстротой роста и производить большую биомассу, глубоко разрастающуюся корневую систему, иметь высокую сопротивляемость к болезням и вредителям, выращиваться при обычной агротехнике, быть удобными для уборки и не привлекательными для домашних и диких животных, чтобы не вызвать случаи отравления и не послужить причиной включения металлов в пищевые цепи.

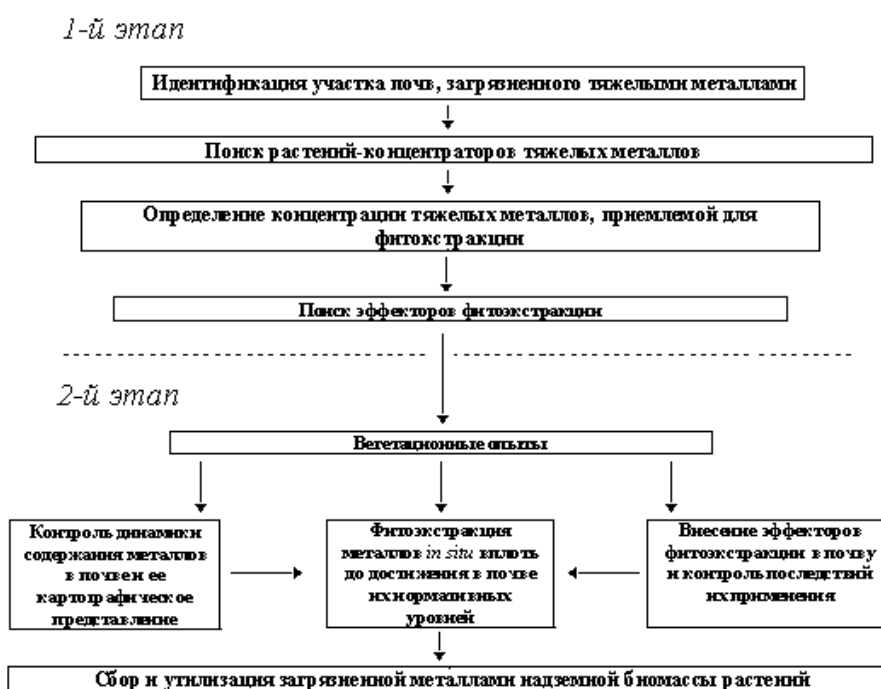


Рис. 16. Общая схема фитоэкстракции тяжелых металлов из загрязненных почв [18].

Существуют растения, которые способны очень быстро и в значительных количествах концентрировать тяжелые металлы. Например, болгарские исследователи установили, что всего лишь через неделю после высаживания растений *Cannabis sativa* (конопля), *Polygonum aviculare* и *Lycopersicon esculentum* (томаты) в почву, загрязненную отходами Пловдивского металлургического комбината, концентрации в них тяжелых металлов в несколько раз превышали допустимые уровни [199]. Наиболее резко накапливались цинк, кадмий, свинец, концентрации которых в растительных тканях соответственно в 460, 433 и 397 раз превышали норматив, заметно меньше цинк. Особенно интенсивно все металлы, особенно свинец, концентрировались в листьях *Cannabis sativa*. Благодаря поступлению металлов в растения их содержание в почве уменьшилось на 40–87%, хотя и оставалось выше допустимого сани-

тарного уровня. И.В. Манаенков и др. [39] сообщают, что для очистки почв от тяжелых металлов могут быть использованы масличные культуры (клешевина, конопля, горчица сизая, лен масличный, кенаф). Ю.В. Алексеев и А.И. Осипов [2] предлагают использовать свойства некоторых сорных растений избирательно поглощать тяжелые металлы, причем концентрации последних в культурных растениях уменьшаются. Для успешного применения данного способа требуется лишь определить соотношение количества культурных и сорных растений, а также предусмотреть простой прием отделения их друг от друга в конце вегетации. Затем в лабораторных условиях устанавливается приемлемая для фитоэкстракции концентрация тяжелых металлов в почве, что идентифицируется по отсутствию выраженных фитотоксических симптомов и летального исхода у растений. Далее осуществляется поиск повышающих эффективность фиторемедиации веществ – так называемых эффекторов фитоэкстракции, т. е. веществ, увеличивающих подвижность металлов в почве, поглощение их растениями и транслокацию из корневой системы в надземную биомассу растений обычно используемых в этом случае сельскохозяйственных культур. Этот процесс носит название индуцированной фитоэкстракции и отличается от постепенной фитоэкстракции, которая проводится без добавления в почву соответствующих стимуляторов-эффекторов, но с выращиванием на загрязненном участке так называемых растений-гиперконцентраторов, обычно из числа диких видов, накапливающих более 1% некоторых металлов на сухую надземную массу. При проведении индуцированной фитоэкстракции в качестве эффекторов используют различные хелатообразующие агенты, вносимые в почву по достижении оптимальной биомассы растений и способствующих резкому насыщению их металлами (увеличивающими биодоступность последних). Для этих целей используются EDTA (чаще всего), HEDTA, DTPA, EGTA, EDDHA, комбинации EDTA с лимонной, уксусной и азотной кислотами, с KOH, а также Ca-EDTA, Na<sub>2</sub>Ca-EDTA и др. [18, 19, 96, 148, 152, 156, 207, 224, 241] Есть сведения, что (в определенных условиях и в отношении некоторых металлов) в качестве дополнительных добавок могут применяться отстой навозной жижи, свиной и коровий навоз, экстракт птичьего помета [19, 96, 183, 184]. В этих же целях осуществляют изменение pH почвенной среды, применяются окислительно-восстановительные добавки [235]. Известен ряд практических вариантов использования почвенных микроорганизмов, увеличивающих эффективность фиторемедиации загрязненных металлами почв [167].

Обычно посев культур на загрязненном участке осуществляется несколько раз в течение вегетационного периода (обычно до 3-х раз). В случае постепенной фитоэкстракции растения-гиперконцентраторы накапливают металлы в течение полного цикла их роста и развития, но характеризуются низкой биомассой. Сейчас наиболее развивающимся способом, приобретающим коммерческий характер, является индуцированная фитоэкстракция. В конечном счете, полученная на первом этапе информация позволяет приступить непосредственному проведению фитоэкстракции *in situ*. Для этого проводят вегетационные опыты с ранее идентифицированными видами растений-концентраторов, а также с эффекторами очистки почв, вносимых в разных дозах. Эти опыты должны подтвердить в конкретных почвенных условиях эффективность извлечения металлов данным видом растения, а также определить оптимальную дозу эффектора фиторемедиации. Фитоэкстракция тяжелых металлов *in situ* заключается в выращивании растений-концентраторов с соблюдением всех правил агротехники. Большое значение имеет контроль экологических последствий применения эффекторов фитоэкстракции, например, путем анализа ферментативной активности почвы и миграции комплекса хелатообразующего агента с тяжелыми металлами по почвенному профилю. Завершающим моментом описанной технологии фитоэкстракции является сбор и утилизация насыщенной металлами надземной биомассы растений, которые обычно заключаются в форме рекуперации из нее цветных металлов или использования в качестве биотоплива. Следует помнить, что применение фиторемедиации обычно лимитируется слоями почвы в пределах ризосферы, максимальным количеством металлов, которое может быть поглощено растениями, количеством продуцируемой надземной пожинаемой биомассы используемым видом растений. Кроме того, данный способ очистки почв обычно требует длительного пе-

риода времени [172]. Некоторые специалисты рекомендуют использовать метод фиторемедиации как дополнительный после очистки почв термическими способами или методами химической экстракции [136].

Один из таких способов фиторемедиации почв, загрязненных Sb, As, Ba, Be, Cd, Cr, Co, Cu, Au, Pb, Mn, Mo, Ni, Pd, Se, Ag, Sr, Sn, V, U или Zn, запатентован в США [209]. Он включает в себя выявление загрязненного участка, посадку здесь определенных видов растений, обработку почвы достаточным количеством хелатообразующего агента с тем, чтобы образовалось растворимое комплексное соединение металла, поддержание растений в условиях и в течение времени, достаточных для получения содержания металла в растении выше, чем в почве. Почву обрабатывают уксусной или лимонной кислотой с доведением pH почвы до не более 5. Данный способ был реализован на практике с использованием растений семейства *Brassicaceae* (крестоцветные, семейство двудольных растений порядка каперсовых, обычно травы, редко полукустарники или кустарнички).

В США в шт. Нью-Джерси проведены опыты по практическому применению фиторемедиации для очистки интенсивно загрязненной свинцом почвы [105]. Здесь в качестве растения-концентратора использовался *Brassica juncea* в сочетании с эффе́кторами, содержащими ЭДТА. В результате применения данного способа среднее содержание свинца в поверхностном слое почв уменьшилось на 13%, а запланированное количество этого металла, равное 400 мг/кг, было достигнуто на 72% обрабатываемой площади в течение одного вегетационного периода.

В университете г. Отльденбурга (ФРГ) для целей деконтаминации почв использовали гречиху сахалинскую [13]. В опытах гречиха показала себя как растение, устойчивое к загрязнению, способное поглощать из почвы большое количество тяжелых металлов. По результатам исследований, в расчете на 1 га площади гречиха может извлечь из загрязненной почвы около 1,4 кг кадмия, 24 кг свинца и 322 кг цинка (при размещении на 1 погонный метр 3–4-х растений). Растения скашивают, надземную массу или сжигают в печах, снабженных фильтрами для улавливания соединений металлов, или подвергают захоронению на полигонах токсичных отходов. Специалисты считают, что при использовании гречихи сахалинской в качестве мелиоранта можно за 2–3 года вернуть загрязненные почвы в агропроизводство. Выведена форма гречихи сахалинской, которая отличается повышенной способностью поглощать много тяжелых металлов из почвы. Эти растения размножают методом *in vitro* и затем используют в работах по биоремедиации почв. Микроразмножением гречихи сахалинской и сбытом посадочного материала занимаются фирмы *Peko Plants* и *De-Kowe*. Выведенную новую форму гречихи сахалинской в настоящее время испытывают для рекультивации загрязненных почв в районе Бременской гавани. Некоторые специалисты предостерегают от распространения на больших площадях этого экзотического для Германии растения из-за опасности его неконтролируемого размножения вегетативным способом.

Российскими специалистами из Мещерского филиала ВНИИ гидротехники и мелиорации установили, что в условиях города наиболее устойчивыми к воздействию свинца оказались мятлик луговой и овсяница красная. В экспериментах эти растения особенно активно извлекали соединения свинца из смеси дерново-подзолистой и серой лесной почв. Исследователи считают, что именно такую смесь следует использовать при создании придорожных газонов, а в состав травяной смеси следует включать овсяницу красную и мятлик луговой (Природно-ресурсные ведомости, 2002, № 52). Сообщалось, что устойчивые и не фитопатогенные виды грибов могут быть использованы при биоремедиации загрязненных почв [27].

Считается, что методы фитоочистки почв являются перспективными, причем в ближайшем будущем они будут развиваться за счет поиска наиболее эффективных растений, при этом решающую помощь должны оказать принципы молекулярной биологии и генной инженерии [270]. Действительно, в разработку способов фиторемедиации почв уже включились специалисты по генной инженерии. В частности, индийским ученым удалось получить растения, которые могут поглощать мышьяк из почвы [<http://www.solvay-pharma.ru/doctors/new.asp?pr=1&id=6806>]. Они полагают, что при помощи методов генной

инженерии можно получить также разновидности растений, способных извлекать из почвы другие вредные вещества. В данном исследовании ученые ввели в геном *Arabidopsis thaliana* два гена из генома бактерии *Escherichia coli*, что позволило растениям поглощать соединения мышьяка из почвы. Соединения мышьяка обычно накапливаются в почве вблизи районов добычи полезных ископаемых, хранения промышленного мусора. Даже небольшая концентрация мышьяка вызывает повреждения нервной системы и способствует возникновению рака. Особенно опасно, когда мышьяк попадает в воду. Особенно тяжелая ситуация с загрязнением соединениями мышьяка сложилась в Бангладеш и индийском штате, Западной Бенгалии, где от этого страдают миллионы людей. Традиционные методы очистки почв, загрязненных соединениями мышьяка, кадмия, ртути, меди и цинка предполагают полное удаление почвы в этих регионах, перевоз и хранение ее в другом месте. Однако, если соединения мышьяка будут накапливаться в листьях и стеблях растений, то методы очистки станут намного дешевле и безопаснее. Наиболее остро проблема с загрязнением почвы ядовитыми соединениями сложилась в Бангладеш и индийском штате, Западной Бенгалии, где от этого страдают миллионы людей. Традиционные методы очистки почв, загрязненных соединениями мышьяка, кадмия, ртути, меди и цинка предполагают полное удаление почвы в этих регионах, перевоз и хранение ее в другом месте. Однако, если соединения мышьяка будут накапливаться в листьях и стеблях растений, то методы очистки станут намного дешевле и безопаснее.

Специалисты университета штата Джорджия (США) методом генной 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. Известно, что почвенные микроорганизмы, особенно грибы, менее чувствительны к воздействию тяжелых металлов, чем, например, прокариоты. Грибы осуществляют детоксикацию металлов, сорбируя их стенками мицелия, метаболически усваивая или способствуя образованию хелатов между металлами и внеклеточными продуктами их жизнедеятельности.

#### 5.6. Другие способы ремедиации загрязненных почв и грунтов

Дополнительно к выше названным *in-situ* технологиям известны и другие способы (как правило, находящиеся на стадии разработки или пилотного освоения) очистки загрязненных почв, среди которых термические способы, включая электро- или высокочастотный нагрев почвогрунтов (удаление летучих веществ), гидрофрактуринг (увеличение проницаемости почвогрунтов посредством инъекции сжатой воды), пневмофрактуринг (увеличение проницаемости почвогрунтов посредством инъекции сжатого воздуха), местная витрификация (обжиг или плавление почвы и грунтов для создания защитных экранов).

Термическое удаление поллютантов основано на явлении термоосмоса, поэтому данный метод применим лишь для массивов дисперсных или тонкопористых скальных грунтов, в которых возможен термоосмос [34]. Термоосмос представляет собой движение жидкости в тонкопористой среде под воздействием градиента температуры. При наличии вдоль оси капилляра градиента температуры возникает движение жидкости – термоосмос. Скорость термоосмотического потока пропорциональна перепаду температуры на концах капилляра. Если в массиве поллютант содержится в поровом растворе или в парогазовой фазе, то при наличии температурного градиента в разных частях массива он будет двигаться вместе с термоосмотическим потоком жидкости или газа от области с более высокой температурой к области с более низкой температурой. При термоосмосе в не полностью водонасыщенных грунтах передвижение в порах воды или поллютанта может осуществляться как в жидкой, так и в газовой фазе. Технологическая реализация термоосмотического удаления поллютанта базируется на установке, состоящей из источника нагрева породы, который может помещаться в скважину на требуемую глубину. В качестве нагревателя могут служить специальные фильтры с

электрическими нагревательными элементами. Наиболее рациональна такая схема расположения скважин, при которой в центральной скважине осуществляется нагрев пород, создавая требуемый для термоосмоса температурный градиент, а в окружающих ее скважинах проводится откачка поллютанта, который передвигается от центра к периферии. Вакуумируемые скважины при такой схеме соединяются трубопроводом и подключаются к единому вакуумному насосу. Откачиваемый при этом поллютант (газ или жидкость) собирается в емкость и затем утилизируется. Наиболее эффективен термоосмотический метод очистки в не полностью водонасыщенных пористых грунтах зоны аэрации. Недостатком метода является его относительно большая продолжительность: создаваемый температурный градиент необходимо поддерживать в массиве по несколько дней, поскольку скорость термоосмотического перемещения жидкости в породе весьма мала (порядка  $10^{-6}$ – $10^{-8}$  см/с). Определенным преимуществом метода является то, что он может быть применен в не полностью водонасыщенных грунтах, когда, например, невозможна откачка или промывка.

Термическая деструкция поллютантов часто используется в массивах [34]. Очистка достигается в разных случаях как за счет нагревания, так и за счет охлаждения массива. Нагревание используется во всех тех случаях, когда поллютант является термически нестойким соединением. При температурном воздействии поллютант может разлагаться на нетоксичные соединения или разрушаться. Особую роль термические методы играют при конечном уничтожении или разложении поллютантов. Нагревание грунта с целью деструкции поллютанта осуществляется с помощью различных термических методов воздействия, многие из которых используются в технической мелиорации грунтов. Для осуществления термической деструкции поллютантов необходимо иметь информацию об их термустойчивости, которая может быть оценена по данным термогравиметрического и дифференциального термического анализа.

В зарубежной практике для локализации пестицидов, диоксинов, Hg, Cr, радионуклидов и стабилизации зон загрязнения часто применяют метод витрификации, т. е. остекловывание грунта при высокой температуре [36]. Витрификация представляет собой процесс остекловывания грунта при высокой температуре, при этом часть поллютантов разлагается, а часть стабилизируется (рис. 17). Имеются примеры использования этого метода для стабилизации ртути, хрома, радиоактивных веществ.

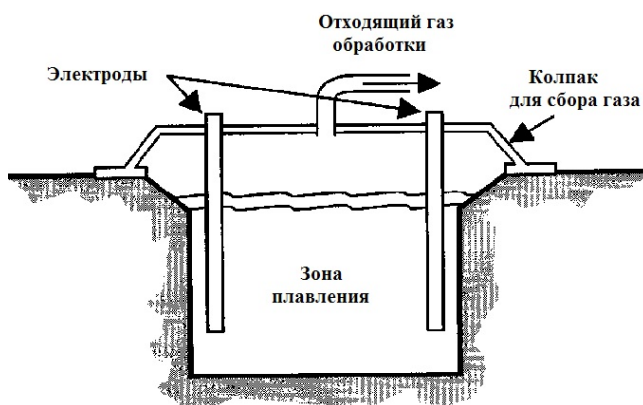


Рис. 17. Схема витрификации загрязненных почвогрунтов [36].

Термическая локализация поллютантов может осуществляться в различных вариантах. Суть их состоит в том, что вокруг очага загрязнения, который необходимо иммобилизовать, создается с помощью термического воздействия непроницаемый монолитный экран из оплавленных или обожженных грунтов, препятствующий рассеиванию поллютантов. [34]

Для локализации загрязнения эффективно 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 пол-



лютантов под землей [160]: по периферии загрязненного участка почвы делается система скважин, через которую подается воздух или инертный газ. Давление газа должно быть достаточным для обеспечения снижения водопроводимости 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, вкупе 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 [140]. 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.

При использовании отрицательных температур путем замораживания также могут создаваться водонепроницаемые экраны, изолирующие загрязнение [34]. Экраны из замороженных грунтов создаются в таких температурных условиях, где невозможно по тем или иным причинам осуществлять нагрев и плавление пород. Для этого применяются холодильные установки, используемые в технической мелиорации грунтов и в строительстве. В США разработаны и запатентованы оригинальный метод и соответствующее устройство для криогенного восстановления загрязненных почв [125]. Согласно изобретению, используется повторяющееся прохождение фронта заморзания (например, на границе раздела 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 замораживающая оболочка вокруг этой системы. По мере роста размеров оболочки фронт заморзания продвигается вперед, поперек среды, от места размещения теплопередающей системы до специальной зоны сбора. По мере того, как фронт заморзания перемещается через среду, вода, содержащая поллютанты в незамерзшей части зоны, движется к незамерзающей стороне фронта заморзания, т. е. к границе раздела фаз жидкость–твердое тело. Когда вода замораживает вместе с загрязняющими веществами, это приводит к перемещению фронта заморзания через зону. После того, как фронт заморзания 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 инъектироваться в почву и, при необходимости, процесс очистки повторяется.

Во Франции для ограничения поступления в почвы твердых отходов и токсичных соединений используют различные геотекстильные материалы и геомембраны. Отметим, что российскими исследователями предложен метод подавления образования пыли и аэрозолей с помощью связующих веществ – водорастворимых полиэлектролитов. 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 общем случае используемый в качестве защитного слоя материал должен обладать однородностью, механической прочностью и пройти ряд тестов на непроницаемость для газов, водяного пара и набора специфических поллютантов. Известно достаточно много фирм, специализирующихся на разработке и внедрении синтетических защитных пленок [210]. Широко ведутся работы по созданию новых изоляционных материалов, в том числе и в России. Например, в Институте Механики МГУ на основе бентонитовой глины недавно был создан новый материал – кавеласт (полимин), обладающий высокими водоизолирующими свойствами и перспективный для изоляции дна и стенок хранилищ отходов.

В Германии предложен способ капсулирования загрязненных территорий путем поверхностной цементации. Суть этого метода, прошедшего опытно-промышленную апробацию, сводится к нанесению на поверхность санируемой территории 1–2-х слоев специального цемента толщиной 7,5–10 см, перемешиванию его с верхним слоем почвы (до 75 см) с последующим уплотнением смеси тяжелыми катками. В результате последующего схватывания цемента загрязненный слой капсулируется и становится практически недоступным для выщелачивания из него токсичных компонентов. Данная технология может быть эффективной при санации территорий предприятий, отличающихся, как правило, интенсивным загрязнением почвогрунтов.

Показателен опыт обезвреживания загрязненных органическими веществами почв в Нидерландах, в частности, в районе г. Утрехта, где на протяжении более 100 лет интенсивно эксплуатировались установки по производству газа (сжигание угля) и бензола [128]. Последняя установка подобного типа была установлена в 1960 г. Площадь рекультивируемого участка составляла 8 га, а глубина загрязнения почвы в некоторых местах достигала 50 см. Первоначально для очистки почвы предполагали использовать термический метод непосредственно на месте на всю глубину проникновения поллютантов (до температуры 350°C) для их возгорания. Однако из-за возможного большого выброса в воздух углеводородов от этого метода пришлось отказаться. Второй вариант санации заключался в снятии и вывозе верхнего слоя почвы, его обработке и последующем возврате, но был отклонен из-за значительных материально-финансовых затрат. Третий вариант состоял в частичной изоляции наиболее загрязненных мест герметичными бетонными стенками, что тем не менее не исключало вероятности проникновения поллютантов вниз по профилю почв и поступления в подземные воды. В конечном счете был использован вариант, который предусматривал сооружение защитных стенок из бентонита с добавлением цемента. При этом вертикальные стенки опирались на горизонтальный водоупор из местных глин, находящихся на глубине около 50 м. Такая стенка позволяла надежно защитить подземные воды и предотвратить дальнейшее распространение загрязнения. Подземные воды, находящиеся в загрязненной толще грунтов, предполагалось откачивать с помощью наносов и затем обрабатывать, а сама почва – обновляться путем замены соответствующих объемов на незагрязненные грунты.

В последние годы предпринимаются попытки использовать для детоксикации и очистки грунтов и водных растворов, загрязненных тяжелыми металлами, различных природных соединений растительного происхождения (лигнина, древесины и коры различных деревьев) и их модифицированных производных, а также опавшей сухой листвы (дуба, платана, дерева гинко), обладающей способностью адсорбировать ионы тяжелых металлов. Разработаны технологии получения сорбентов на основе коры деревьев. Есть сообщения о попытках использовать для уменьшения фитотоксичности меди в почве с ее содержанием более 3000 мг/кг гумуса с добавками Fe, Al, MnO или Mn(OH)<sub>2</sub>.

В США запатентован способ ограничения распространения загрязняющих веществ под землей: 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, вкупе 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. 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. Применение данного способа позволяет снизить концентрации выщелачиваемого из почв свинца до уровня ниже ПДК, установленной Агентством по окружающей среде США. Он рекомендуется для быстрой стабилизации значительных объемов загрязненных свинцом отложений в самых различных ситуациях.

Используется также механическая локализация загрязненного участка, которая осуществляется путем создания механических экранов. Это непроницаемые для поллютантов экраны, создаваемые из различных природных или искусственных материалов, помещаемые в массив и окружающий очаг загрязнения со всех или некоторых сторон (рис. 18). Вокруг очага загрязнения на поверхности массива выкапывается дренажная канава для отвода воды с учетом уклона и рельефа местности. Канава располагается на таком расстоянии от зоны загрязнения, чтобы исключить взаимный контакт воды и поллютантов. После подготовки дренажной канавы на поверхность загрязненного массива укладывается защитный экран и закрепляется по всему периметру таким образом, чтобы его не сдуло ветром и чтобы дождевая вода с него стекала в дренажную канаву. Это, в сущности, временная мера. В качестве непроницаемых экранов используются всевозможные пленки, покрытия или слои из синтетических материалов.

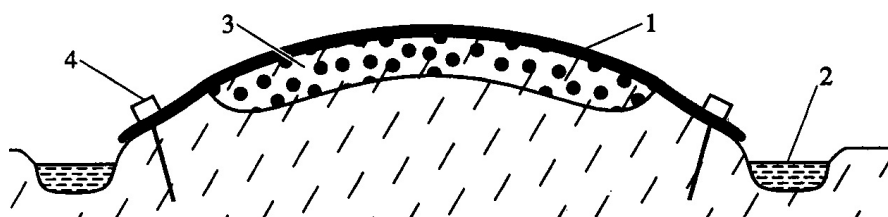


Рис. 18. Защитный поверхностный экран на загрязненном массиве [34]:

1 – защитное покрытие; 2 – дренажная канава; 3 – очаг поверхностного загрязнения; 4 – крепление покрытия

Для создания защитных экранов и химической иммобилизации поллютантов (стабилизации загрязнения) могут использоваться различные способы химического инъекционного закрепления грунтов в массиве [34]: битумные защитные экраны (горячая и холодная битумизация), силикатные защитные экраны, которые широко применяются в технической мелиорации, смоляные защитные экраны создаются с помощью смолизации грунтов, также применяемых в технической мелиорации, защитные экраны на основе полимерных материалов, цементация, глинизация грунтов, е-глина (компания «Envirotreat»), цементные смеси

(компания «Vertgen»). Технология создания защитных экранов химическими инъекционными способами в настоящее время довольно хорошо разработана [16, 25]. Американские исследователи разработали технологию изоляции зараженных участков, основанную на создании особого защитного барьера. Для ее апробации в шт. Сев. Каролина создан экспериментальный загрязненный участок с целью изоляции и нейтрализации токсичных отходов, попавших в почву. Источником загрязнения являлся цех нанесения хромовых покрытий, эксплуатировавшийся более 30 лет, в течение которых в почву поступали соединения хрома и органические растворители. В процессе работ по изоляции участка в 1996 г. была возведена подземная преграда из пористого железа, содержащего отдельные зерна размером порядка 0,4 мм с поверхностью пор 0,8–0,9 м<sup>2</sup>/г. Длина барьера составляла 46 м, глубина – 7,3 м. Установлено, что его использование обеспечивает преобразование хромсодержащих соединений в нерастворимый компаунд гидроксида хрома и железа, а также обеспечивает изолирование и снижение концентрации трихлорэтилена и других загрязняющих веществ.

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. [36], 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.

Электромагнитные методы ремедиации основаны на действии различных электромагнитных полей как на загрязняющие вещества, так и на естественные химико-минералогические компоненты грунтов [34]. С помощью этих методов поллютанты могут удаляться из массива, разрушаться на месте или могут быть локализованы защитным экраном. Магнитное удаление поллютантов пока не получило широкого распространения. В настоящее время магнитное воздействие в основном используется для удаления из порового раствора пород и почв ферромагнитных примесей и радионуклидов, а также для мобилизации загрязнений, находящихся в неподвижной или слабоподвижной форме [34]. На различной способности магнитного поля действовать на те или иные компоненты грунта, включая и поллютанты, обладающие разной магнитной восприимчивостью, основаны способы магнитного удаления поллютантов. Существуют два варианта применения этих способов: 1) очистка в стационарных наземных установках – магнитных сепараторах, 2) очистка грунтов в массивах. В первом варианте очищаемый грунт нарушенной структуры (после дробления) поступает в магнитный сепаратор, где, проходя через поле постоянных магнитов, очищается от ферромагнитных примесей. При этом магнитная сепарация может осуществляться сухим и мокрым способом с применением магнитных полей напряженностью от 90 до 1500 кА/м. Крупногабаритные промышленные магнитные сепараторы широко применяются в процессах обогащения руд, очистки порошковых концентратов и т. п. Во втором варианте магнитный сепаратор особой конструкции помещается через скважину в очищаемый от загрязнений массив. Удаление магнитных примесей осуществляется в водной фазе, находящейся в поровом растворе грунта. Одним из таких способов является метод высокоградиентной магнитной сепарации. Он основан на способности неорганических поллютантов приобретать различную остаточную намагниченность, что делает метод высокоселективным и позволяет выделять поллютанты *in situ*. Магнитный сепаратор помещают в вертикальных скважинах на глубине с максимальным загрязнением с учетом гидродинамических условий участка. Удаление и консервация загрязнений происходят в поверхностных условиях. Метод разработан и достаточно успешно используется для дезактивации почв и грунтов, содержащих радионуклиды.

Более широкое распространение в современных технологиях очистки подземных и поверхностных вод, почв и пород получили различные электромагнитные (волновые) методы

воздействия на загрязнения с целью их разрушения (электромагнитная деструкция поллютантов) [34]. Это обусловлено возможностью применения их как в качестве самостоятельных методов, так в комплексе с другими методами *in situ* или *ex situ*. Эффективность электромагнитных методов достаточно высокая, однако вредное воздействие электромагнитного излучения на живые организмы в ряде случаев ограничивает круг их применения. На явлении магнитострикции основаны методы деструкции, дробления твердых токсичных компонентов при их намагничивании. Для разрушения таких компонентов могут применяться магнитострикционные вибраторы. Может применяться магнитная обработка грунтов, ультразвуковая деструкция поллютантов, метод импульсной ультрафиолетовой очистки, фотолиз, очистка с помощью лазеров. Известны также разработки в области электромагнитной локализации поллютантов, основанные на создании непроницаемых защитных экранов в грунтах для локализации поллютантов, которое осуществляется в основном на базе СВЧ-энергии (электромагнитное поле с частотой 800–1000 МГц и мощностью более 50 кВт), используемой и для деструкции поллютантов. СВЧ-метод применяется для модификации свойств грунтов с 1980-х гг. и активно разрабатывается в настоящее время не только для целей технической мелиорации грунтов, но и для локализации поллютантов в массивах [23, 34]. С помощью передвижных СВЧ-установок в массиве на требуемой глубине создается электромагнитное поле сверхвысокой чистоты. Температура в месте нагрева достигает таких величин, что происходят не только дегидратация и обжиг грунта, спекание его частиц, но и частичное плавление минеральных компонентов. В результате этого в массиве может быть сформирован слой сплавленной и обожженной породы, являющийся защитным экраном для поллютантов. Процесс сплавления грунта при создании непроницаемых экранов с помощью СВЧ-поля может в определенной степени регулироваться с помощью введения в грунт гидрооксидов железа, алюминия, щелочных металлов, кремнезема и других компонентов. Радиочастотное нагревание является перспективным методом поддержки различных технологий очистки почв, например, микробиологического способа или паровой экстракции. При этом температура нагрева регулируется, а обработка может проводиться даже под строениями. Интенсивность нагрева зависит от исходной влажности почвы или объема добавленной при восстановлении воды.

Для расселения почв часто применяют землевание, т. е. механическое нанесение слоя чистой почвы на поверхность загрязненного массива. Для землевания лучше всего подходят черноземные почвы, так как они содержат больше кальция и органики. Во многих случаях может использоваться также землевание со вспашкой.

## **6. 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 [31], 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. Известно, что если почва вначале имеет умеренно высокую бу-

ферную способность, то период времени до ее истощения (способности противостоять техногенному загрязнению) составляет от десятков лет до столетия. Однако в силу различных факторов изменения буферных свойств почвы могут быть нелинейными, что в конечном счете может привести к неожиданным негативным эффектам. Например, резкие и быстрые изменения кислотности могут активизировать подвижность многих тяжелых металлов. Тем не менее уже давно известны способы детоксикации почв, основанные на использовании природных процессов и свойств самих почв. 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. Тем не менее уже давно известны способы детоксикации почв, основанные на использовании природных процессов и свойств самих почв [31, 32]. 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. 12 систематизированы данные из работы [32].

Таблица 12. 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 снижено 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 метаборат Na в слабо растворимый метаборат 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 $\text{Cr}^{6+}$ 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 $\text{Cr}^{3+}$
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,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , их смеси, смеси портландцемента, летучей золы, доменного шлака, плавленого 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 [11, 32, 93, 205]. 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 [5]. В условиях натурного эксперимента было показано, что обработка пастбища бентонитом заметно снижала поступление  $^{137}\text{Cs}$  в организм животных [102]. 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 Fe [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 [43]. 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 [185].

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, 177]: 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  $\text{Ca}^{2+}$  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 после сильного известкования. Такое явление установлено для Cu, Zn и Cr [32]. 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 [31].

В настоящее время не существует единой точки зрения относительно доз внесения в почвы известкосоудержающих 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 [38]. 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  $\text{CaCO}_3$ , 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 [265]. Полагают [177], 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 это-

го металла в почве [234]. Судя по всему, в каждом конкретном случае необходим индивидуальный подход, основанный на знании свойств почв и форм нахождения элементов.

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 [94]. 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.

Интересный метод обеззараживания грунтов был применен в Германии на территории бывших полей фильтрации, отличающейся высокими уровнями содержания тяжелых металлов. Здесь в связи с быстрой минерализацией органических веществ и снижением pH грунтов возникла реальная угроза вымывания металлов в подземные воды. Для обеззараживания и рекультивации данной территории на нее был нанесен слой (до 0,4 м) моренного мергеля (отходы от строительства метрополитена), который с помощью специальной техники смешивался с верхним слоем загрязненного грунта толщиной 1 м. Оценка результатов данного опыта с помощью математической модели показала отсутствие опасности загрязнения подземных вод в будущем.

Весьма эффективны сорбционные барьеры, возникающие при внесении органических удобрений, которые подразделяются на биологически активные (экскременты животных) и биологически инертные (торф). Имея высокую емкость обмена (ЕКО гуминовой кислоты по свинцу достигает 400 мг-экв/100 г), они связывают ТМ в органоминеральные комплексы, обладающие низкой растворимостью и большой прочностью. Однако в случаях внесения слабо разложившейся органики мобильность ТМ может увеличиваться за счет образования водорастворимых низкомолекулярных органических комплексов. Затем, по мере разложения органики начинает проявляться его иммобилизующий эффект.

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) [32]. 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 [60].

Внесение солей железа в почвы с преобладанием минералов смектитовой группы в илстой фракции может улучшить физические свойства слабоагрегированных почв. При этом агрегирование происходит за счет склеивающего действия железогуматных комплексов, служащих мостиком между гумусовым веществом и кристаллической решеткой глинистых минералов. Эффективное вытеснение тяжелых металлов в почвенный раствор происходит в кислой среде, так как в этих условиях гидроксиды железа проникают в межпакетные пространства смектита. При pH=5 емкость обменных катионов ожелезненного монтморил-



лонита уменьшается почти до нуля, при этом резко снижается буферность минерала. Кроме того, на почвах, обработанных солями железа, заметно возрастает коэффициент фильтрации. Удаление за пределы корнеобитаемого слоя (ризосферы) вытесненных в почвенный раствор металлов требует значительного времени, поэтому рекомендуется проводить дождевание обработанных участков в теплый период.

Существует значительная литература по успешному применению цеолитов для снижения уровней содержания и детоксикации присутствующих в почвах тяжелых металлов [4, 73–75, 98]. Экспериментальные данные показывают, что цеолиты уменьшают в почвах содержания подвижных форм многих металлов [4]; в присутствии клиноптилолита существенно снижалось поступление в растения токсичных металлов, находящихся в почвенном растворе в виде катионов; уровень поступления анионных форм металлов не изменялся [73]. 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 поллютантов [74].

В.Б. Ильин [31] приводит сведения зарубежных исследователей об использовании на сильноокислых 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 (Bayer, 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 [51]. В России известны разработки органоминеральных сорбентов (группы СОРБЭКС), внесение которых в почву способствовало ее детоксикации и повышению плодородия [33]. 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 [32]. Отечественными исследователями предложен метод подавления образования пыли и аэрозолей с помощью связующих веществ – водорастворимых полиэлектролитов [72]. 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 эффективно в пределах проплощадок и территорий заводов.

## **7. Организация работ по ремедиации почв и комплексирование методов очистки**

В существующей в западных странах системе ремедиации особое значение отводится научным основам организации работ по защите и очистке загрязненных почв. Обычно такие работы включают [231]: 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 ремедиации 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 [175]. 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 ремедиации 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/м<sup>2</sup>, из синтетических материалов – 50–70, из металла – 60–280 марок/м<sup>2</sup>. Для ремедиации 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 [197]. В районе Рура, одной из крупнейших промышленных зон в Европе, работы по оценки интенсивности загрязнения территории осуществлялись в два этапа. На первом этапе были проведены обширные исследования загрязненных территорий с использованием значительной по объему информации, связанной с геологическими и геодрогеологическими условиями района [119]. Следующий этап был связан с уточнением местоположения наиболее загрязненных участков, локализации загрязненных ареалов подземных вод и определением мер по их очистке. Только после установления реальной степени и точной локализации загрязнения принимаются решения о конкретных видах и способах очистки и обработки загрязненных участков. В Нидерландах, где в последние примерно 10 лет было изъято и затем обработано > 5 млн. т загрязненной почвы (до требуемых законодательством уровней поллютантов), стоимость обработки 1 тонны грунтов варьировалась от 50 до 80 долл. США [222].

Во Франции, как отмечалось выше, существует специальная инструкция по инвентаризации загрязненных территорий. В стране создано профессиональное объединение предприятий, занимающихся ремедиацией загрязненных участков. По оценкам его специалистов, ежегодные вложения на реабилитацию должны были составить порядка 1 млрд. французских франков на протяжении, как минимум, 15 лет [178]. 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 ремедиации 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 ремедиации, собственно очистку, контрольные исследования [113]. Как уже говорилось, необходимым элементом этих действий является аудит, проводимый по месту, позволяющий реализовать меры по ремедиации. 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 ремедиации 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 [109]. 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 ремедиации почв проводятся в несколько этапов [107, 145]. На 1-м этапе определяется геологическое положение загрязненного участка, изучается история землепользования, осуществляется диагностику 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. м<sup>3</sup> 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 [154]. 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 за-

грязненных 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 почвогрунтов жидкостями, содержащими различные аддитивы, эффективные в отношении тяжелых металлов и других химических элементов. Одновременно извлекаются и органические соединения. Загрязняющие вещества 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 [106]. 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 вырабатывалась 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 [162] было проведено обследование загрязненных территорий, в том числе 200 участков, где располагались военные базы Советской Армии, с целью определения объема затрат на ремедиацию 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

км<sup>2</sup>, что составляет 17% от территории города. Стоимость реализации проекта очистки оценивалась в 550 тыс. долл. США. Работы предполагалось завершаться 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 [237]. 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 [225]. 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 показали, 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 [115]. 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 [230]. Это же Агентство отвечает за предварительное обследование таких участков, после чего решается вопрос об их отнесении к аварийным или «не-срочным» (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 ремедиации, 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. В начале 1990-х гг. известный национальный перечень Суперфонда (США) включал более 1200 приоритетных объектов, требующих ремедиации [8]. Теннессийская группа экспертов изучила данные по 229 объектам из этого перечня, типизация которых дана в табл. 13. Почти 40% от всех рассмотренных объектов представляют собой свалки и поверхностные хранилища; 27% составляют водозаборы и химические заводы. Остальные типы объектов распространены на территориях с различными видами промышленной деятельности. Эксперты проанализировали также применяемые на этих 229 объектах восстановительные технологии (табл. 14).

Таблица 13

Типизация объектов Суперфонда, требующих проведения очистных мероприятий	
Тип объекта	Число объектов (в % от общего кол-ва случаев)
Свалка	20
Поверхностное хранилище отходов	17
Водозабор	14
Химическое производство	13
Электростанции	6
Слив отработанных масел	5
Контейнеры, дающие утечку вредных веществ	5
Склад лесоматериалов	5
Склады асбеста	3
Производственные предприятия	3
Металлургическое производство	3
Гальваническое производство	3
Горные разработки	3
Радиоактивные хвосты	1
Другие виды загрязнений	1

Серьезную проблему представляет восстановление плодородия очищенных от химического загрязнения почв. Не исключено, что с этой точки зрения очень перспективно использование разнообразных биотехнологических способов [37]. 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.

Таблица 14

**Распределение восстановительных технологий на 229 объектах Суперфонда \***

Виды применяемых технологий	Относительное число объектов Суперфонда, на которых применяется данная технология, %
Мониторинг, ограничение доступа и(или) работ	66
Откачка и обработка стоков (сбор и обработка)	46
Герметизация отстойников (непроницаемая крышка, стенка из глинистого раствора, поверхностный отвод)	36
Обработка слаботоксичных загрязнений (удаление и обработка почвы – промывка почвы, биорекультивация)	22
Обработка высокотоксичных загрязнений (удаление и обработка почвы – сжигание)	18
Обработка не месте (вакуумное извлечение, биообработка, промывка почвы)	13
Складирование (удаление и вывоз на свалки)	11
Сбор загрязненной воды (сбор и сброс в существующие емкости)	7

\* Поскольку на каждом объекте могут одновременно использоваться несколько технологий, то общее относительное число объектов в таблице превышает 100%.

Необходимо отметить, что с 1980-х гг. получает развитие так называемая инженерная геохимия [15, 77, 78, 227, 228], целью которой является разработка методов деконтаминации окружающей среды, которые в значительной мере основаны на «геохимических технологиях», под которыми понимается использование геохимических процессов в реальной природной обстановке с целью охраны окружающей среды («природоохранные технологии, основанные на геохимических процессах») [77, 227]. По мнению автора цитируемых работ, знание геохимических процессов во многих случаях может подсказать выбор наиболее эффективных технологических средств для борьбы с загрязнением окружающей среды. Геохимические технологии обычно базируются на природных аналогах, в частности, на параллели между образованием промышленных отходов и их обработкой с природными процессами образования рудных месторождений и их разрушением. Для подтверждения обоснованности такого подхода автор рассматривает следующие возможные варианты: 1) превращение токсичных отходов в высококонцентрированные, но малообъемные комплексы, которые можно использовать как вторичное сырье или подвергнуть захоронению или складированию (в природе – рудообразование); 2) растворение или разбавление поллютантов с целью снижения их токсичности (в природе – естественное разрушение руд и первичных ореолов); 3) изоляция отходов в замкнутых хранилищах (в природе – образование нефтяных и газоносных пластов); 4) перевод растворимых отходов в нерастворимые формы (в природе – осаждение тяжелых металлов в виде сульфидов). Необходимо отметить, что такой подход не нов, и еще в 1982 г. аналогичные соображения высказывались Ю.Е. Саетом [52]. В любом случае пер-

спективность развития природоохранных технологий, основанных на геохимических процессах, с точки зрения охраны окружающей среды имеет значение для организации безопасных промышленных методов борьбы с отходами и загрязнением среды обитания, а также для обеспечения совместимости производственных технологий с природными процессами.

Определенные усилия предпринимаются в области разработки теоретических и методических основ технической и экологической мелиорации грунтов [15, 16]. Сделана попытка сформулировать основные положения, определить цель и обозначить основные задачи так называемой геопургологии – «нового направления в геоэкологии, предметом изучения которого являются способы и закономерности очистки тех или иных элементов геологической среды от экологически вредных загрязнений» [36].

## **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 ремедиацией загрязненных участков; функционируют предприятия по производству необходимого оборудования и строительству заводов по очистке почв. В ряде стран законодательно утверждены нормативы содержания загрязняющих веществ в почвах, при которых необходимо обязательное и немедленное проведение работ по восстановлению зараженных территорий.

В сложившейся системе ремедиации загрязненных территорий 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 (выполняются геофизические, геохимические и геолого-гидрогеологические исследования). 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) ремедиация 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 различают 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 ремедиации 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 ста-



билизации. По оценкам экспертов, наиболее перспективными, судя по всему, являются электрические способы ремедиации, а также технологии, основанные в сущности на природных процессах - фиторемедиация и микробиологическая обработка загрязненных почв. Интересны также способы, основанные на изоляции загрязненных объемов почвогрунтов для последующей очистки подземных вод. Особую проблему представляет деконтаминация территорий, где химическое загрязнение в основном рассеяно на поверхности почвы или в ее самом верхнем слое. Очевидно, именно для такого типа загрязнения особенно эффективно применение фиторемедиации.

Анализ опубликованных данных показывает, что на сегодня не существует (и, как считают многие специалисты, ее не может быть) 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 способов и определенной последовательности работ. Главным же принципом ремедиации почв должен быть мультифункциональный, т. е. такой, когда после восстановительных работ почвы могут использоваться в самых различных функциональных направлениях.

Опыт развитых стран в области ремедиации загрязненных почв свидетельствует о том, что при правильной постановке дела аналогичные работы полномасштабно могут быть организованы и в российских городах.

Важно отметить, что стоимость применения многих выше рассмотренных способов ремедиации загрязненных почвогрунтов не превышает и даже может существенно ниже, нежели их экскавация и последующее захоронение на свалках и полигонах.

## Литература

1. Алексеев Ю.В.
2. Алексеев Ю.В., Осипов А.И.
3. Аренс В.Ж., Саушкин А.З., Гридин О.М., Гридин А.О.
4. Байдина Н.Л.
5. Балаганская Е.Д., Иваненко И.К., Мозгова Н.П.
6. Бондаренко Н.Ф.
7. Боронин А.М.
8. Бредехоефт Дж.Д.
9. Буренков Э.К., Борисенко И.Л., Москаленко Н.Н., Янин Е.П. Экологическая геохимия городских агломераций. – М.: Геоинформмарк, 1991. – 79 с.
10. Буренков Э.К., Янин Е.П., Кижапкин С.А. и др. Эколого-геохимическая оценка состояния окружающей среды г. Саранска. – М.: ИМГРЭ, 1993. – 115 с.
11. Вальников И.У., Нуриев С.Ш., Вафин Г.С..
12. Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Кошечева И.Я. и др.
- 13.
14. Воронкевич С.Д. Принципы и методы управления свойствами грунтов средствами технической мелиорации // Инженерная геология, 1991, № 5, с. 3–18.
15. Воронкевич С.Д. Современные проблемы инженерной геохимии // Инженерная геология, 1992, № 3, с. 11–25.
16. Воронкевич С.Д. Геоэкологические возможности и функции методов технической мелиорации грунтов // Геоэкология, 1993, № 2, с. 18–24.
17. Воронкевич С.Д. Инженерная геохимия: предпосылки формирования, структура и задачи // Геоэкология, 1996, № 6, с. 55–61.

18. Галиулин Р.В., Галиулина Р.А.
19. Галиулин Р.В., Башкин В.Н., Галиулина Р.Р. и др.
20. Глазовская М.А. Геохимия природных и техногенных ландшафтов СССР. – М.: Высш. шк., 1988. – 328 с.
21. Государственный доклад «О состоянии окружающей природной среды Российской Федерации в 1996 г.». – М.: Госкомэкологии РФ, 1997. – 378 с.
22. Государственный доклад «О состоянии окружающей природной среды Российской Федерации в 1998 г.». – М.: Гос. центр экол. программ, 2000. – 498 с.
23. Гончарова Л.В., Баранова В.И., Егоров Ю.М. и др.
24. Груздев М.В. Городские почвы, их особенность и опыт картографирования (на примере Ярославля) // Изв. АН СССР, сер. геогр., 1990, № 3, с. 103–111.
25. Доусон Г., Мерсер Б.
26. Дюриш М. Геохимическая и экологическая оценка территории Праги // Прикладная геохимия. Вып. 2: Экологическая геохимия. – М.: ИМГРЭ, 2001, с. 354–363.
27. Евдокимова Г.А. Эколого-микробиологическая концепция охраны почв при загрязнении тяжелыми металлами // Антропогенное воздействие на природу Севера и его экологические последствия. – Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 1999, с. 196–205.
28. Жинкин Г.Н.
29. Загрязнение воздуха и жизнь растений: Пер. с англ. – Л.: Гидрометеиздат, 1988. – 535 с.
30. Зырин Н.Г., Каплунова Е.В., Сердюкова А.В.
31. Ильин В.Б. Тяжелые металлы в системе почва–растения. – Новосибирск: Наука, 1991. – 151 с.
32. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях: Пер. с англ. – М.: Мир, 1987. – 439 с.
33. Кирейчева Л.А., Глазунова И.В.
34. Королев В.А.
35. Королев В.А., Некрасова М.А., Полищук С.Л. и др.
36. Королев В.А., Некрасова М.А., Полищук С.Л.
37. Крылов Ю., Горбунов М., Поздняков Ю. и др.
38. Лозе Ж., Матье К. Толковый словарь по почвоведению: Пер. с франц. – М.: Мир, 1998. – 398 с.
39. Манаенков И.В., Лобачева Г.К., Шлевкова Е.М., Фокина А.Н.
40. Мелуа А.И., Пономарева Т.Н.
41. Методические указания по оценке степени опасности загрязнения почвы химическими веществами. – М.: Минздрав СССР, 1987. – 25 с.
42. Мырлян Н.Ф., Настас Г.И., Милкова Л.Н.
43. Оглуздин А.С., Алексеев Ю.В., Вялушкина Н.И.
44. Первунина Р.И., Малахов С.Г.
45. Почвенно-экологический мониторинг и охрана почв.
46. Ревич Б.А., Сает Ю.Е., Смирнова Р.С., Сорокина Е.П. Методические рекомендации по геохимической оценке загрязнения территорий городов химическими элементами. – М.: ИМГРЭ, 1982. – 112 с.
47. Робинсон Н.А.
48. Розваго Р.И., Толмачева Е.В., Клец А.Н. и др.
49. Роскошная Т.И.
50. Рохмистров В.Л.
51. Рэуце К., Кырстя С. Борьба с загрязнением почвы: Пер. с румын.
52. Сает Ю.Е. Антропогенные геохимические аномалии (особенности, методика изучения и экологическое значение): Автореф. дис. ... док. геол.-мин. наук. – М., 1982. – 53 с.
53. Сает Ю.Е., Алексинская Л.Н., Башаркевич И.Л. и др.

54. *Сает Ю.Е., Ревич Б.А.* Геохимические аспекты экологии человека в городе // Проблемы экологии человека. – М.: Наука, 1986, с. 33–42.
55. *Сает Ю.Е., Ревич Б.А.* Эколого-геохимические подходы к разработке критериев нормативной оценки состояния городской среды // Изв. АН СССР, сер. географ., 1988, № 4, с. 37–46.
56. *Сает 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.
57. *Сает Ю.Е., Смирнова Р.С.* // Вопросы географии, 1983, № 120, с. 45–55.
58. *Сает Ю.Е., Ревич Б.А., Янин Е.П. и др.* Геохимия окружающей среды. – М.: Недра, 1990. – 335 с.
59. *Сатоши Имамура*
60. *Славенене Л.В., Рагуотис А.Д., Вайчис М.В.*
61. *Смирнова Р.С., Павлова Л.Н.* // Исследование окружающей среды геохимическими методами. – М.: ИМГРЭ, 1982, с. 38–45.
62. *Соболев И.А., Купцов В.М., Баринов А.С., Прозоров Л.Б.*
63. *Соболев И.А., Прозоров Л.Б., Мартьянов В.В. и др.*
64. *Сорокина Е.П.* // Новые области применения геохимических методов. – М.: ИМГРЭ, 1981, с. 8–13.
65. *Сорокина Е.П.* // Вопросы географии, 1983, № 120, с. 55–67.
66. *Сорокина Е.П., Кулачкова О.Г., Онищенко Т.Л.* // Методы изучения техногенных геохимических аномалий. – М.: ИМГРЭ, 1984, с. 9–20.
67. *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.
- 68.
69. *Строганова М.Н.*
70. *Томсон Д.*
71. Устройство для снятия верхнего слоя зараженного грунта: А. с. 1710672 СССР, МКИ<sup>5</sup> Е 02 Р 5/08 / Ткач Б.Г.; Киевский ун-т. – № 4697508/03; Заявл. 10.3.89; Опубл. 7.2.92. Бюлл. № 5.
72. *Фирсова Л.П., Рогачева В.Б., Калюжная Р.И.*
73. *Челищев Н.Ф., Беренштейн Б.Г., Володин В.Ф.*
74. *Челищев Н.Ф., Володин В.Ф., Крюков В.Л.*
75. *Цицишвили Г.В., Андроникашвили Т.Г., Киров Г.Н., Филизова Л.Д.*
76. *Шлегель Г.* Общая микробиология: Пер. с нем. – М.: Мир, 1987. – 567 с.
77. *Шхаулин Р.*
78. *Шхаулин Р., Шмулович К.*
79. Экогеохимия городских ландшафтов. – М.: Изд-во МГУ, 1995. – 336 с.
80. Экологическая химия: Пер. с нем. – М.: Мир, 1996. – 396 с.
81. Эколого-геохимическая оценка городов различных регионов страны (Сб. науч. статей). – М.: ИМГРЭ, 1991. – 124 с.
82. Эколого-геохимические исследования в районах интенсивного техногенного воздействия (Сб. науч. статей). – М.: ИМГРЭ, 1990. – 162 с.
83. *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.
84. *Янин Е.П.* Ртуть в окружающей среде промышленного города. – М.: ИМГРЭ, 1992. – 169 с.
85. *Янин Е.П.* Геохимические особенности и экологические последствия загрязнения свинцом городской среды // Геохимические исследования городских агломераций. – М.: ИМГРЭ, 1998, с. 77–103.

86. Янин Е.П. Электротехническая промышленность и окружающая среда (эколого-геохимические аспекты). – М.: Диалог-МГУ, 1998. – 281 с.
87. Янин Е.П. Введение в экологическую геохимию. – М.: ИМГРЭ, 1999. – 68 с.
88. Янин Е.П. Деконтаминация городских почв, загрязненных тяжелыми металлами (проблемы, состояние, методы) // Ресурсосберегающие технологии, 2002, № 20, с. 3–49.
89. Янин Е.П. Организационно-правовые аспекты очистки загрязненных городских почв (мировой опыт) // Прикладная геохимия. Вып. 6: Экологическая геохимия Москвы и Подмосковья. – М.: ИМГРЭ, 2004, с. 286–312.
90. Янин Е.П. Промышленная пыль в городской среде (геохимические особенности и экологическая оценка). – М.: ИМГРЭ, 2003. – 82 с.
91. Acar Y.B., Gale R., Alshwabkeh A. *et al.*
92. Adamski W.
93. Akhter H., Butler L.G., Breauz S. *et al.*
94. Albasel N., Cottenie A. Heavy metals uptake from contaminated soils as affected by peat, lime, and chelates // Soil Sc. Soc. Amer. J., 1985, 49, № 2, p. 386–390.
95. Applied Soil Trace Elements.
96. Arnesen A.K.M., Singh B.R.
97. Barnes R.M.
98. Barrer R.M. Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves. – New York: Academic Press, 1978. – 497 p.
99. Beavington F.
100. Beavington F.
101. Beck P.J., Lafleur D.W., Sabourin L.
102. Beresford N.A., Lamb C.S., Mayes R.W. *et al.*
- 103.
- 104.
- 105.
- 106.
107. Brett Y.-B.
108. Brett Y.-B.
109. Brett Y.-B.
- 110.
- 111.
- 112.
- 113.
- 114.
- 115.
- 116.
- 117.
- 118..
119. Coldewey W.G.
120. Contea P., Agrettoa A., Spaccinia R., Piccolo A. // Environmental Pollution, 2005, 135, № 3.
- 121.
- 122.
- 123.
- 124.
- 125.
- 126.
127. Des techniques de depollution a geometrie variable // Environ. mag., 1995, № 1536, p.
- 38.
128. Dieben A.

129. *Domenech J.A., Subirana J.M.*
130. *Dutkiewicz T., Baranowska-Dutkiewicz B.*
131. *Eccles H.*
132. Ecological Assessment...
133. *Eijsackers H.*
- 134.
- 135.
- 136.
- 137.
- 138.
- 139.
- 140.
- 141.
- 142.
- 143.
- 144.
145. *Goubier R.*
146. *Griffiths C.M.*
147. *Goodman G.T., Roberts T.M.*
- 148.
149. Harbauer Soil Washing/Vacuum-Distillation System...
150. *Harwood C.*
151. *Heidbrink K.*
- 152.
- 153.
- 154.
- 155.
- 156.
- 157.
- 158.
- 159.
- 160.
- 161.
- 162.
- 162.
- 164.
- 165.
- 166.
- 167.
- 168.
- 169.
- 170.
- 171.
- 172.
- 173.
- 174.
175. *Kuhl P.*
176. *Lagerwerff J.V.*
177. *Lagerwerff J.V.*
178. *Laramée V.*
179. *Lattudy F.* La précipitation des métaux lourds // Biofutur, 1990, № 93, p. 36–37.
180. *Lee F.Y.*

181. *Li Fayun, Zang Shuliang, Luo Yi // Shengfaixue zazhi...*
182. *Little P., Martin M.H.*
183. *Li Zhenbin, Shuman L.M.*
- 184.
- 185.
186. *Lubbert R.F., Chu T.J.*
- 187.
188. *Margane J., Boenigk W.*
189. *Markus J., McBratney A.B.*
190. *Marten G.C., Hammond P.B.*
191. Method for removing mercury from contaminated solids....
192. Method for the treatment of soil polluted...
- 193.
- 194.
- 195.
- 196.
197. *Neumaier H.*
198. *Niebelschütz H.*
199. *Ninova D.J., Dimitrova I.J.*
- 200.
- 201.
- 202.
- 203.
- 204.
- 205.
- 206.
- 207.
- 208.
209. Phytoremediation of metals...
210. *Pierson P.* La solution geomembranes // Preventique, 1990, № 35, p. 69–72.
- 211.
212. *Polman H.*
- 213.
214. *Purves D.*
215. *Purves D.* Trace Element Contamination of the Environment. – Amsterdam: Elsevier, 1977. – 260 p.
- 216.
- 217.
- 218.
- 219.
- 220.
- 221.
- 222.
223. *Sabel K.J.*
- 224.
225. *Schmidt K.* «Lasagne» gobbles up toxic wastes // New Sci., 1994, № 1913, c. 20.
- 226.
227. *Schuiling R.D.*
228. *Schuiling R.D. .*
- 229.
- 230.
231. *Sheppard S.C., Gaudet C., Sheppard H.I. et al.*

- 232.
- 233.
- 234.
- 235.
- 236.
- 237.
- 238.
- 239.
- 240.
- 241.
- 242.
- 243. THE RE-USE CONTAMINATED LAND. A Handbook of Risk Assessment.
- 244. *Thomas J.M., Ward C.H.*
- 245. *Thornton I.*
- 246.
- 247.
- 248.
- 249.
- 250. Tratamiento de suelos contaminados proceso Soilex...
- 251.
- 252.
- 253.
- 254.
- 255.
- 256. J. Hazardous Mater., 1998, 61, № 1–3, p. 249–255.
- 257.
- 258. Verfahren und Anordnung zur..
- 259. Verfahren und Gerätesystem zur...
- 260. Verfahren und Vorrichtung zur...
- 261. Verfahren und Vorrichtung zum...
- 262.
- 263. *Versluijs K.*
- 264. *Vesper S.J., Donovan-Brand R., Paris K.P. et al.*
- 265.
- 266.
- 267. *Wernstedt K.*
- 268. *Wilichowski M.*
- 269. *Xian Xingfu*
- 270. *Xian Xingfu,*
- 271. *Zhou Guo-hua // Wulan yu huaian...*