

УДК 66.046.4:542.61

ПРОБЛЕМА МЫШЬЯКА В ПРИРОДНЫХ ПРЕСНЫХ ВОДАХ: ОТ КАЗАХСТАНА ДО ДАГЕСТАНА

¹ВОРОБЬЕВ А.Е.

¹ЩЕСНЯК К.Л.

¹ВОРОБЬЕВ К.А.

²СЕРИКБАЕВА А.К.

¹Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

²Каспийский университет технологий и инжиниринга
им. Ш. Есенова, Актау, Казахстан

Аннотация. Раскрыта проблема мышьяка в питьевых водах, обуславливающая нарушение здоровья людей. Показаны основные пути попадания мышьяка из литосферы в питьевые воды. Представлены химические реакции перехода мышьяка в легкорастворимые формы и основные его соединения в природных водах. Детализирована карта риска заражения мышьяком природных пресных вод. Объяснен механизм миграции мышьяка в природных поверхностных и подземных водах. Описан способ локализации мышьяка из подземных загрязненных вод на техногенных геохимических барьерах.

Ключевые слова: Подземные воды, мышьяк, загрязнение, влияние на людей, осаждение.

Отдельные участки земной коры зачастую крайне неоднозначны по своему минералогическому и химическому составу [6, 12, 13], что накладывает определенный отпечаток на состав их покрывающих почв, подземных и поверхностных (речных, озерных и т.д.) вод [5, 10, 11], а также биоты.

В частности, на протяжении тысячелетий мышьяксодержащие илистые отложения (образуемые из разрушенных речными водами и атмосферными осадками горных пород Гималаев) сформировали древнюю равнину в долинах и дельте рек Ганг, Брахмапутра и Мегхна (рис. 1), которая в настоящее время представляет собой довольно густонаселенную (500 млн. жителей) территорию, площадью 700 тыс. км² [21]. Необходимо отметить, что равнины, находящиеся у подножий Гималаев, относятся к числу территорий Земли с наиболее высоким в мире содержанием мышьяка, при средней его концентрации в земной коре - $1,7 \cdot 10^{-4} \%$.

Из мышьяксодержащих аллювиальных отложений этот токсичный элемент (As) попадает в питьевые воды и отравляет использующее их население. При этом в подземных водах обычное содержание мышьяка составляет 0,5–10 мкг/л [19], но в отдельных регионах Земли оно достигает 5 мг/л и более, что способно вызвать серьезное хроническое отравление людей [17]. В частности, мышьяком заражена вода практически почти всех крупных рек от Инда на западе до Янцзы на востоке, берущих своё начало в Гималаях. Результат их употребления: поражение кожи людей, заболевание дыхательной и сердечно-сосудистой систем, возникновение некоторых видов рака, развитие гангрены, а также возможны тяжелые нарушения в работе мозга и организма человека в целом. Из-за отравлений мышьяком по всему миру в год умирает 43 тыс. человек [18].

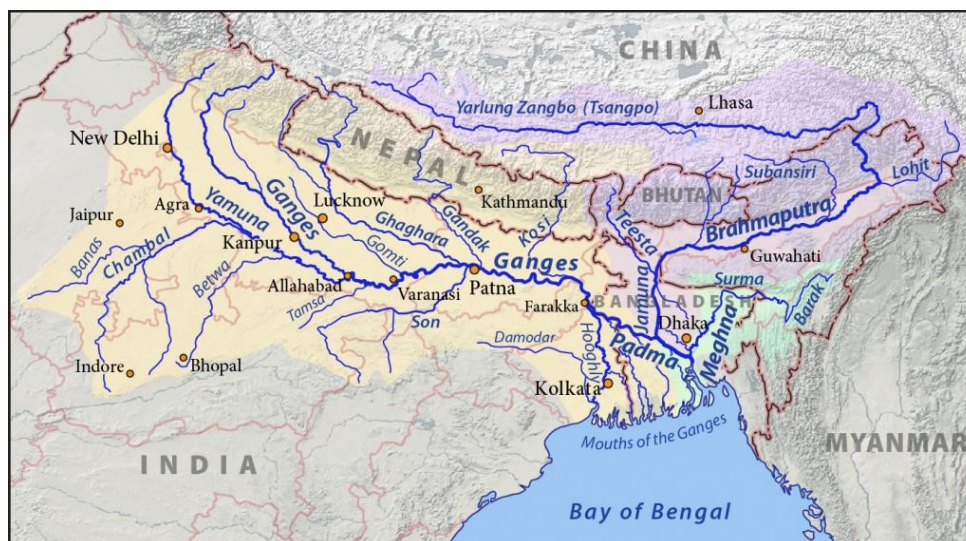


Рисунок 1 - Речная сеть Ганга, Мегхна и Брахмапутры

В XX в. Бангладеш столкнулась с самой крупной массовой интоксикацией в истории человечества: от мышьяка находящимся в грунтовых водах, используемых местным населением в качестве питьевых источников, в различной форме пострадало до 60 млн. чел. (а всего в мире под угрозой отравления мышьяком находится до 220 млн. чел.). Так, в 1992 г. было установлено, что в Бангладеш в некоторых близповерхностных грунтовых водах содержание мышьяка превышает концентрацию 0,05 мг/л [16], что намного превышает норму (0,01 мг/л), допустимую критериями ВОЗ. Аналогичная проблема стоит и перед пограничным индийским штатом Западная Бенгалия. При этом, в самых неглубоких питьевых колодцах была отмечена самая высокая концентрация мышьяка.

В ходе осуществляемых исследований было установлено, что мышьяк попадает в речные и подземные воды несколькими путями [16].

Во-первых, природным путем - вымыванием на земную поверхность дождевой водой из приземной атмосферы, куда мышьяк (в среднем 0,03 мкг/л) попадает в результате испарения с поверхности почв, ветровой эрозии, из вулканических эманаций или морских аэрозолей [19], а также в форме пылевых частиц (As_2O_3), образующихся при пылении на горных предприятиях [7, 9], сжигании топлива и выплавки руды на металлургических заводах. Поэтому на его концентрацию в поверхностных и подземных водах значительное влияние оказывает объем дождей осадков, которые приводят к быстрой эрозии вмещающих мышьяк горных пород [3], в результате чего мышьяк (обычно связанный с пиритом и другими сульфидами), проникает в речные системы и подземные воды.

Во-вторых, вследствие проявления довольно частой тектонической активности, наблюдаемой в районе горной системы Гималаев.

Кроме того, на интенсивность поступления мышьяка в поверхностные и подземные воды влияет целый комплекс условий [1]: особенности геохимических обстановок, наличие ионов мышьяка (образующих растворимые комплексы), наличие водопроводящих («живых») разломов [2, 4] и некоторые техногенные факторы.

Например, проникновение мышьяка в воду подземного питьевого горизонта происходит за счет окисления различных сульфидов (в том числе и серного колчедана), содержащих в своей минеральной матрице мышьяк. Химические реакции, в результате которых высвобождается мышьяк, могут быть запущены 2-мя способами [21]. В частности, при повышенном значении pH в щелочной среде вода способствует высвобождению мышьяка. То же самое происходит, если в водах богатых органикой содержится относительно мало кислорода.

Мышьяк (As) представляет собой анионогенный элемент двух (3+ и 5+) степеней окисления [19]. Поэтому в природных водах мышьяк находится в основном в виде

неорганических форм As (III) и As (V), соотношение между которыми обуславливается значениями окислительно-восстановительных потенциалов и pH среды [15]. При чем, в окислительных условиях доминирующей формой мышьяка в природных водах является As (V), а в средневосстановительной среде наиболее термодинамически стабильным является As (III).

Необходимо также отметить, что соединения As (III) в природных водах обычно присутствуют в форме слабой мышьяковистой кислоты H_3AsO_3 ($\text{pK}_a = 9,22$), а соединения As (V) – в форме более сильной мышьяковой кислоты H_3AsO_4 ($\text{pK}_a = 2,20$) и ее анионов H_2AsO_4^- и HAsO_4^{2-} [15]. Таким образом, в водах в интервале pH 4–10 соединения As (III) электрически не заряжены, а соединения As (V) заряжены отрицательно.

Кроме того, поверхностные воды могут содержать также невысокие, однако обнаруживаемые (от 10 до 60 % от общего количества мышьяка) концентрации мышьяка в виде органических форм, таких, как монометиларсенаты (ММА) и диметиларсенаты (ДМА) [15]. При этом необходимо отметить, что соединения As (III) в 60 раз токсичнее As (V), в то время как органические соединения мышьяка гораздо менее токсичны, чем неорганические.

Наиболее часто подземные воды с высоким содержанием As формируются в водоносных горизонтах, сложенных песчано-сланцевыми породами, в которых его концентрация обычно максимальна. Мышьяк преимущественно накапливается в водах $\text{HCO}_3\text{-Na}$ и $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$ состава [14]. Причина этого в значительно более высокой растворимости натриевых солей мышьяковых кислот, по сравнению с кальциевыми. Так, растворимость арсената натрия составляет 203 г/дм^3 , а арсената кальция всего лишь $0,13 \text{ г/дм}^3$. Поэтому в схеме вертикальной гидрохимической зональности отмечено увеличение концентрации As при переходе от маломинерализованных $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ вод к более минерализованным $\text{HCO}_3\text{-Na}$ водам

Эти теоретические выкладки нашли свое отражение в реальной жизни. Так, массовое выкачивание вод из грунтовых горизонтов жителями Бангладеш свыше 50 лет для своих нужд и полива сельскохозяйственных посадок, привело к существенному понижению уровня подземных вод [16]. В результате мышьяксодержащие минералы (прежде всего - серный колчедан) и сопутствующие горные породы вступили в прямой контакт с кислородом атмосферного воздуха, который их окисляет. Это обстоятельство влечет за собой цепь химических реакций, позволяющих мышьяку перейти в легко растворимую, бесцветную и опасную для здоровья людей, форму:



В результате такой реакции образуется мышьяковая кислота, довольно хорошо растворимая в воде. При чем, на растворимость мышьяка оказывает существенное влияние значение pH вод. К настоящему времени известно, что в сильно кислых (с pH около 3,5 и $E_h > 600 \text{ мВ}$) сульфатных водах количество мышьяка может достигать $n \cdot 100 \text{ мг/дм}^3$ [14]. Такие мышьяксодержащие подземные воды широко распространены во многих рудных провинциях, таких как Урал, Малый и Большой Кавказ и др.

В настоящее время такое заражение угрожает и Ханюю. Так, ранее этот город получал питьевую воду из чистого водоносного горизонта, в который поступала вода с территорий, довольно значительно удаленных от города [21]. Первоначально гидродинамический поток отталкивал от водозабора и чистых источников мигрирующие из соседних загрязненных участков воды. Но по мере роста столицы Вьетнама город забирал из чистого слоя всё больше и больше пресной питьевой воды, и направление гидродинамического потока изменилось. В результате воды из загрязненного слоя, находящегося рядом с рекой Хонгха, перенаправились в сторону ранее чистой, потребляемой городом.

Также возможно окислении содержащих мышьяк гидроокисей железа под воздействием органического углерода [16]. Кроме того, было установлено, что некоторые бактерии (с помощью специальных ферментов) запускают химические реакции, отцепляя

оксиды железа, которые прежде удерживали мышьяк в связанном виде в составе его минералов-носителей [21].

Кроме этого мышьяк может попадать в поверхностные и подземные воды в результате действия техногенных факторов (например, от горной промышленности, сельского хозяйства и т.д.). Так, особая техногенная геоэкологическая ситуация сложилась в дельте р. Ганга, где в 1970-х началось бурение скважин, чтобы люди не пили поверхностную воду, заражённую болезнетворными микроорганизмами [17]. Такие бактериологические проблемы стали появляться в 1960-х гг., когда в странах Юго-Восточной Азии многие поверхностные водные источники оказались заражены патогенными бактериями, т.к. не были защищены от попадания в них неочищенной канализации или сельскохозяйственных стоков [21]. Поэтому в 1969 г. при поддержке нескольких международных организаций (таких, как ЮНИСЕФ и др.) первоначально в Индии, а затем в других странах Юго-Восточной Азии, была запущена специальная программа (стоимостью \$125 млн.) бурения глубоких водяных скважин и в результате этого было создано свыше миллиона колодцев.

Тогда геологи не понимали, что эта, как им казалось, позитивная технология, приведёт к массовому проникновению мышьяка в питьевые водоносные горизонты. Так, большинство скважин были заложены до глубины 50-200 м и заканчиваясь сразу, как только достигали первого слоя воды, не содержащего поверхностных бактерий [21]. Но именно на этой глубине в последствие были обнаружены основные залежи мышьяка в недрах этого региона, о которых ранее не было известно.

Кроме того, отмечены высокие концентрации мышьяка в поровых водах не консолидированных осадков, а также в рассолах и нефтяных водах [19], что представляет определенную опасность для нефтедобывающих регионов Северного Кавказа, и в первую очередь, для Чеченской республики и Ставрополья.

Исследователи из Швейцарского федерального института водных наук и технологий (Eawag) разработали карту мира (рис. 2), где была обозначена степень риска попадания мышьяка в грунтовые воды, определенная на основе особенностей имеющихся условий территорий.

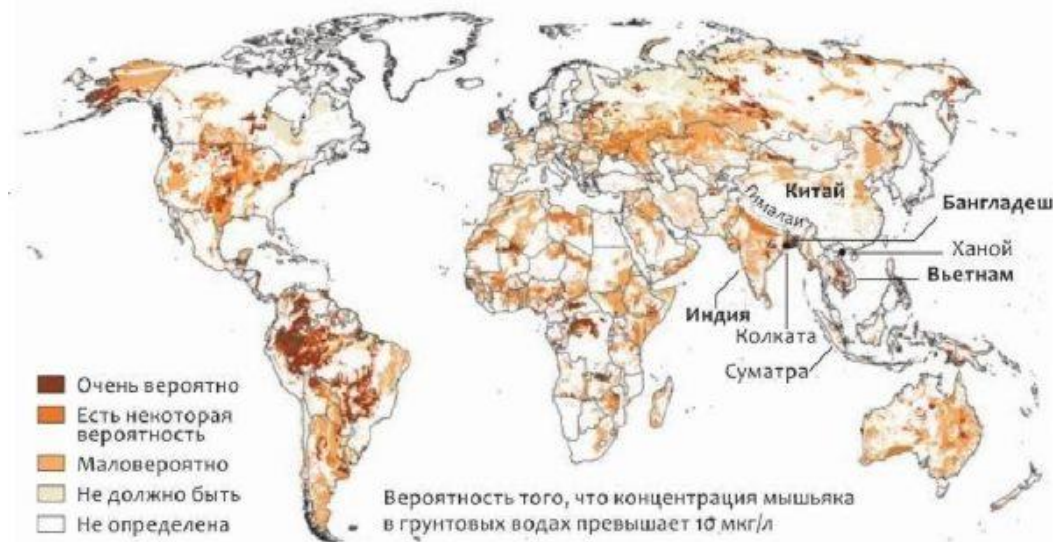


Рисунок 2 - Карта риска заражения мышьяком природных пресных вод [21]

Благодаря наличию значительного количества кислорода в поверхностных водах, в сочетании с низким уровнем значения pH, питьевые воды некоторых районов Аргентины, Чили, Китая, Вьетнама, Индии, Бангладеш, Непала, Тайваня, Казахстана, Монголии, северо-запада США и некоторых др. стран попадают в эту группу риска [21]. Риск повышен и там, где имеются богатые органикой воды (даже при низком содержании кислорода) - это характерно для районов, расположенных в дельтах рек (например, в Северной Индии, Бангладеш и бассейне Амазонки).

Так, широкое исследование, проведенное в 14 округах провинции Синд (Пакистан) показало, что 77 % этой страны водных ресурсов не безопасны для человека. В Казахстане в поверхностных водах озера Кобейтуз (рис. 3) были установлены довольно высокие ($20,7 \text{ мг/дм}^3$) концентрации мышьяка. А концентрация мышьяка в водах р. Илек превышает допустимую в 400 раз [22].



Рисунок 3 - Озеро Кобейтуз, Акмолинская область, Казахстан

В России к регионам с повышенным содержанием мышьяка в подземных водах относятся территории [1.]: Забайкальского, Пермского, Ставропольского и Хабаровского края, Магаданской и Пензенской областей, а также республик Тува и Дагестан. Так, по данным Н.Д. Буданова, подземные воды рудного поля Кочкарского месторождения золота на Урале (еще в 1964 г.) содержали мышьяк в количествах, значительно превышающих его предельно допустимую концентрацию того периода времени.

При этом, на многих этих территориях в артезианских бассейнах наблюдается четко выраженное изменение состава подземных вод (с увеличением концентрации мышьяка) и повышение их минерализации: от областей питания к областям разгрузки. Так, на территории артезианского бассейна Северного Дагестана была установлена явная зональность: в северо-восточном направлении от областей питания сульфатные кальциевые и натриевые воды замещаются типичными гидрокарбонатно-натриевыми водами, которые по мере приближения к долине р. Кумы и к прибрежной полосе Каспия довольно резко переходят в хлоридно-натриевые воды [1]. При чем, в том же направлении увеличивается (от 0,4 до 2-3 г/л) общая минерализация вод, оставаясь на подавляющей части территории менее 1 г/л.

Это обусловлено тем, что в области сноса, т.е. северных склонах Главного Кавказского хребта, имеют широкое распространение мышьяковистые минералы [19]: реальгар AsS_3 , аурипигмент As_2S_3 , мышьяковистый колчедан, арсенопирит FeAsS , леллингит FeAs_2 и др. Такие особенности геологического строения данной территории способствуют формированию в поверхностных и подземных водах многочисленных аномалий (рис. 4) по содержанию мышьяка.

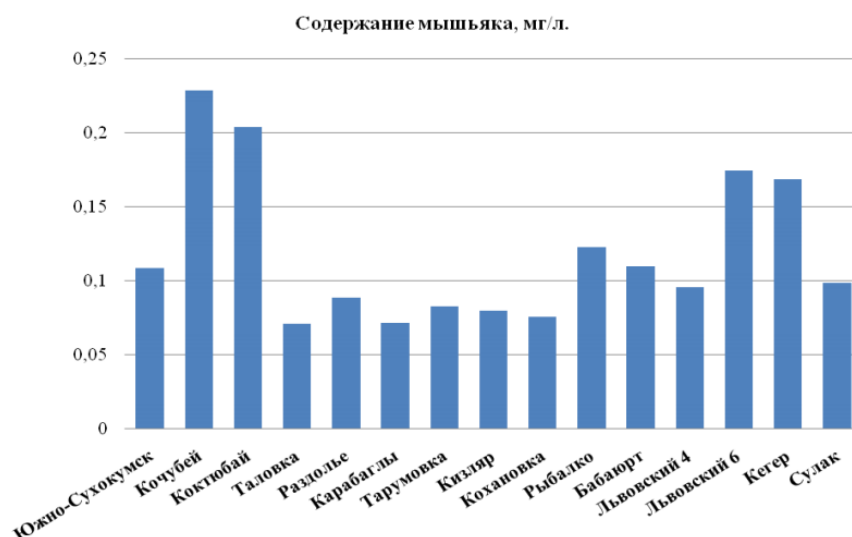


Рисунок 4 - Населенные пункты с содержанием мышьяка в питьевых водах, превышающем норматив ГОСТ (0,05 мг/л) [1]

По итогам комплексных исследований [20], на основе результатов химических анализов подземных вод по 370 артезианским скважинам, была составлена карта загрязнения мышьяком Северо-Дагестанского артезианского бассейна (рис. 5).

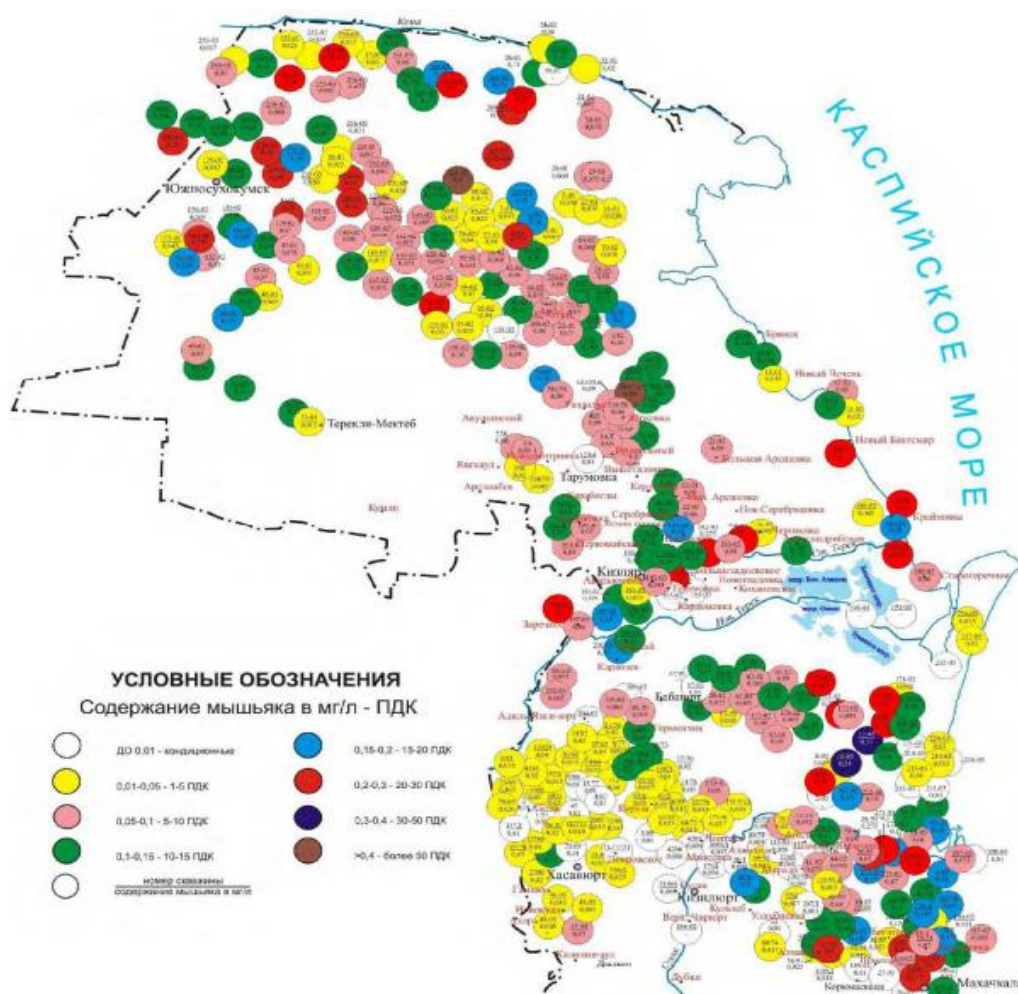


Рисунок 5 - Обзорная карта содержания мышьяка в артезианских водах Северо-Дагестанского бассейна [20]

В ходе исследований наиболее значительные концентрации мышьяка были установлены в северо-восточной части этого бассейна [20]. При этом выделяется следующая закономерность: несмотря на разные области питания, содержание мышьяка существенно увеличивается в областях транзита и разгрузки водоносных комплексов по направлению к северо-востоку.

В ИИИТ РУДН нами разработана перспективная технология локализации мышьяка и других токсичных металлов при миграции загрязненных подземных вод в геологической среде [8], основанная на их осаждении на специально сформированных техногенных геохимических барьерах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Абдулмуталимова Т.О., Ревич Б.А. Сравнительный анализ содержания мышьяка в подземных водах Северного Дагестана // Юг России: экология, развитие. Т 7, N 2, 2012. С. 81-86.
2. Воробьев А.Е., Дьяконов В.В., Мадаева М.З., Сулейманов А.М. Водопроницающие разломы горной части Северной Осетии // XIII Международная конференция «Ресурсовоспроизводящие, малоотходные и природоохранные технологии освоения недр». Москва-Тбилиси, М., РУДН. 2014. С. 332-334.
3. Воробьев А.Е., Мадаева М.З. Динамика развития загрязнения поверхностной гидросферы Северной Осетии // Сборник статей VI Международной научно-практической конференции «Инновации в технологиях и образовании». Часть 2. Белово. КГТУ. 2013. С. 70-71.
4. Воробьев А.Е., Мадаева М.З. Миграция флюидов по активным разломам и зонам трещиноватости Северной Осетии // Материалы XII международной конференции «Ресурсовоспроизводящие, малоотходные и природоохранные технологии освоения недр» Москва (Россия) – Занджан (Иран). М., РУДН. 2013. С. 761-762.
5. Воробьев А.Е., Мадаева М.З. Основные особенности загрязнения подземных вод пород высокогорных территорий // X международная научно-практическая конференция «Инновации в технологиях и образовании». Ч 1. Белово. Изд-во филиала ун-та «Св. Кирилла и Св. Мефодия». Великово Тырново. Болгария. 2017. С. 50-52.
6. Воробьев А.Е., Мадаева М.З. Петрографические свойства горных пород Северной Осетии и оценка возможных геоэкологических рисков // Сборник научных статей международной научно-технической конференции «Проблемы и пути инновационного развития горно-металлургической отрасли». Часть 1. Ташкент. ТашГТУ. 2014. С. 171-173.
7. Воробьев А.Е., Мадаева М.З. Пылевая нагрузка от горнотехнических дорог Северного Кавказа на биосферу // Материалы III Международной конференции «Горное, нефтяное, геологическое и геоэкологическое образование в XXI веке», Москва - Горно-Алтайск, 2008. - Москва: РУДН, 2008. – С. 172-174.
8. Воробьев А.Е., Воробьев К.А., Мадаева М.З., Хаджиев А.А., Турлуев Р.А.-В. Способ захоронения жидких стоков в геологической среде // Патент на изобретение РФ №2713796. 2019.
9. Воробьев А.Е., Побыванец В.С., Мадаева М.З. и др. Экологическая нагрузка от горноперерабатывающих предприятий Северокавказского региона и обеспечение его промышленной безопасности // Материалы III Международной конференции «Горное, нефтяное, геологическое и геоэкологическое образование в XXI веке», Москва - Горно-Алтайск, 2008. - Москва: РУДН, 2008. – С. 182-185.
10. Воробьев А.Е., Роман А.Т., Мадаева М.З. Геологическая деятельность подземных вод // Материалы XI Международной конференции «Ресурсовоспроизводящие, малоотходные и природоохранные технологии освоения недр», 18-21 сент. 2012 г. – Усть-Каменогорск: ВКГТУ, 2012. – Т. II. - 32 с.

11. Воробьев А.Е., Роман А.Т., Мадаева М.З. Подземные воды, их геологическая и гидрогеологическая деятельность // Материалы 11-ой международной конференции: Ресурсовоспроизводящие, малоотходные и природоохранные технологии освоения недр. М., РУДН. 2012. С. 252-255.
12. Воробьев А.Е., Шамшиев О.Ш., Мадаева М.З., Толобаева Н.Т., Хаджиев А.А. Основные закономерности металлогении мезо-кайнозойских комплексов Южного Тянь-Шаня // В сборнике: Горизонты науки: материаловедение и металлургия / Материалы Международной научно-практической конференции, посвященной 100-летию ФГБОУ ВО "ГГНТУ им. М.Д. Миллионщикова". ГГНТУ. Грозный. 2019. С. 104-111.
13. Воробьев А.Е., Шамшиев О.Ш., Мадаева М.З. Структурно-петрографические свойства горных пород высокогорных территорий и особенности загрязнения подземных вод. Монография. Бишкек (Кыргызстан). ИЦ «Техник». 2013. 176 с.
14. Киреева Т.А. Гидрогеохимия. М., МГУ. 2016.
15. Мельник Л.А., Бабак Ю.В., Гончарук В.В. Проблемы удаления соединений мышьяка из природных вод в процессе баромембранной обработки // Химия и технология воды. т. 34, №3. 2012. С. 273-282.
16. Над Бангладеш нависла угроза массового отравления мышьяком // https://yandex.ru/turbo/newsru.com/s/world/09dec2002/otravl_banglad.html.
17. Откуда мышьяк в бангладешских колодцах? // <https://earth-chronicles.ru/news/2011-10-27-10625>.
18. Пакистанцы подверглись воздействию повышенной концентрации мышьяка через загрязненную воду // <https://tass.ru/plus-one/5511809>.
19. Самедов Ш.Г., Ибрагимова Т.И. Загрязнение подземных вод мышьяком равнинной части Дагестана // Экология и промышленность России. Т 19. N 5. С. 61-63
20. Самедов Ш.Г., Ибрагимова Т.И. Экологические аспекты содержания мышьяка в подземных водах равнинной части Дагестана // Труды Института геологии Дагестанского научного центра РАН N 63. 2014. С. 278-281.
21. Смертоносная вода // <https://scientifically.info/publ/7-1-0-260>.
22. Химически опасные воды // https://online.zakon.kz/Document/?doc_id=31200551#pos=3;-81.

АРСЕНИКАНЫҢ ТАБИҒАТТЫҚ МӘСЕЛЕСІ ТАЗА СУ: ҚАЗАҚСТАНДАН ДАҒЫСТАНҒА

Воробев А.Е., Шесняк К.Л., Воробев К.А. - Ресей халықтары достығы университеті, Мәскеу қ., Ресей.

Серікбаева А.К. - Ш.Есенов атындағы Каспий технологиялар және инжиниринг университеті, Ақтау, Қазақстан.

Аңдатпа. Адам денсаулығына зиян келтіретін ауыз суларындағы мышьяк проблемасы ашылды. Мышьяқты литосферадан ауыз суға тигізудің негізгі жолдары көрсетілген. Мышьяқтың тез еритін формаларға өтуінің химиялық реакциялары және оның табиғи сулардағы негізгі байланыстары келтірілген. Табиғи тұщы сулардың мышьяқымен жұқтыру қаупінің картасы толық көрсетілген. Табиғи беткі және жер асты суларында мышьяқтың көші-кон механизмі түсіндіріледі. Техногендік геохимиялық кедергілерде жерасты ластанған суларынан мышьяқты локализациялау тәсілі сипатталған.

Түйінді сөздер: Жер асты сулары, мышьяк, ластану, адамдарға әсер ету, шөгу.

THE PROBLEM OF ARSENIC IN NATURAL FRESH WATER: FROM KAZAKHSTAN TO DAGESTAN

Vorobev A.E., Schesnyak K.L., Vorobev K.A. - Peoples' Friendship University of Russia, Russian Federation.

Serikbaeva A.K. - Sh.Yessenov Caspian University of Technologies and Engineering, Aktau, Kazakhstan.

Abstract. The arsenic problem in drinking waters causing violation of human health is opened. The main ways of hit of arsenic from a lithosphere to drinking waters are shown. Chemical reactions of transition of arsenic to readily soluble forms and its main connections in natural waters are presented. The card of risk of infection with arsenic of natural fresh waters is detailed. The mechanism of migration of arsenic in natural surface and underground water is explained. The way of localization of arsenic from the underground polluted waters on technogenic geochemical barriers is described.

Keywords: Underground waters, arsenic, pollution, influence on people, sedimentation.