

Загрязнение природных пресных вод мышьяком: от Казахстана до Дагестана

¹***ВОРОБЬЕВ Александр Егорович**, д.т.н., профессор, главный научный сотрудник, gnirp@mail.ru,

¹**ЩЕСНЯК Евгений Леонидович**, д.т.н., профессор, проректор, shchesnyak-el@rudn.ru,

¹**ВОРОБЬЕВ Кирилл Александрович**, аспирант, k.vorobyev98@mail.ru,

¹Российский университет Дружбы народов, Россия, 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6,

*автор-корреспондент.

Аннотация. Целью статьи является исследование загрязнения природных пресных вод мышьяком. Показаны основные пути попадания мышьяка из литосферы в питьевые воды. Представлены химические реакции перехода мышьяка в легкорастворимые формы. Дано описание соединений мышьяка в природных водах. Детализирована карта мира по риску 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.

Введение

Отдельные участки земной коры зачастую крайне неоднозначны по своему минералогическому и химическому составу [1], что накладывает определенный отпечаток на состав их покрывающих почв, подземных и поверхностных (речных, озерных и т.д.) вод [2], а также биоты.

В частности, на протяжении тысячелетий мышьякостержащие 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 (рисунок 1), которая в настоящее время представляет со-

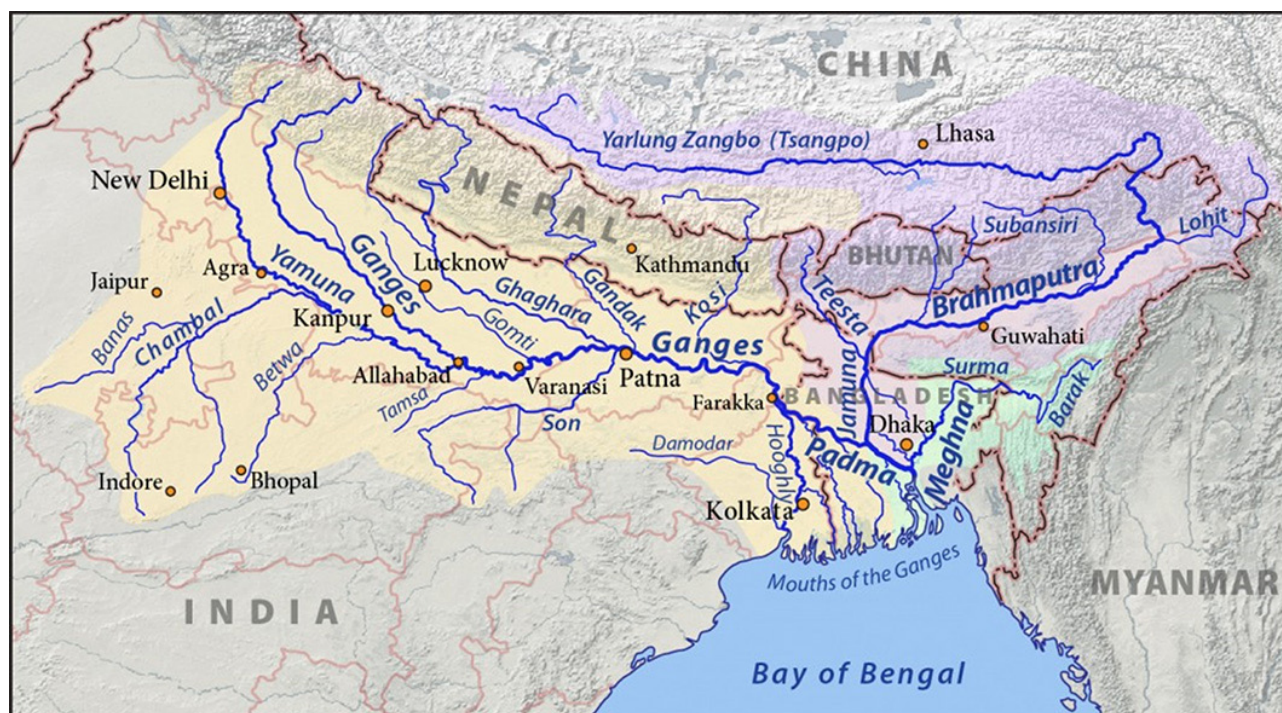


Рисунок 1 – Речная сеть Ганга, Мегхна и Брахмапутры

бой довольно густонаселенную (500 млн жителей) территорию, площадью 700 тыс. км². 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. Из-за отравлений мышьяком по всему миру в год умирает 43 тыс. человек.

Результаты исследования

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

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 [3], а также в форме пылевых частиц (As_2O_3), образующихся при пылении на горных предприятиях [4], сжигании топлива и выплавке руды на металлургических заводах. Поэтому на его концентрацию в поверхностных и подземных водах значительное влияние оказывает объем дождевых осадков, которые приводят к быстрой эрозии вмещающих мышьяк горных пород, 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 [5]: особенности геохимических обстановок, наличие ионов мышьяка (образующих растворимые комплексы), наличие водопроводящих («живых») разломов [6] 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. 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 [3]. Соединения As (III) в природных водах обычно присутствуют в форме слабой мышьяковистой кислоты H_3AsO_3 (pKa = 9,22), а соединения As (V)

– в форме более сильной мышьяковой кислоты H_3AsO_4 (pKa = 2,20) и ее анионов H_2AsO_4^- и HAsO_4^{2-} [7]. 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) [7]. 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 HCO_3^- -Na и HCO_3^- -Cl-Na состава. Причина этого в значительно более высокой растворимости натриевых солей мышьяковых кислот, по сравнению с кальциевыми. Так, растворимость арсената натрия составляет 203 г/дм³, а арсената кальция всего лишь 0,13 г/дм³. Поэтому в схеме вертикальной гидрохимической зональности отмечено увеличение концентрации As при переходе от маломинерализованных HCO_3^- -Ca вод к более минерализованным HCO_3^- -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. 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 легкорастворимую, бесцветную и опасную для здоровья людей, форму: $\text{FeAsS} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{FeSO}_4 + \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$.

В результате такой реакции образуется мышьяковая кислота, довольно хорошо растворимая в воде. Причем на растворимость мышьяка оказывает существенное влияние значение pH вод. К настоящему времени известно, что в сильно кислых (с pH около 3,5 и Eh > 600 мВ) сульфатных водах количество мышьяка может достигать n·100 мг/дм³. 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 Ханю. Так, ранее этот город получал питьевую воду из чистого водоносного горизонта, в который поступала вода с территорий, довольно значительно удаленных от города. Первоначаль-

но 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, были перенаправлены в сторону ранее чистой, потребляемой городом.

Также возможно окисление содержащих мышьяк гидроокисей железа под воздействием органического углерода. 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.

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 годах началось бурение скважин, чтобы люди не пили поверхностную воду, заражённую болезнетворными микроорганизмами. 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. 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.

Кроме того, отмечены высокие концентрации мышьяка в поровых водах неконсолидированных осадков, а также в рассолах и нефтяных водах [3], 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 (рисунок 2), где была обозначена степень риска попадания мышьяка в грунтовые воды, определенная на основе особенностей имеющихся условий территорий.

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. 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 (рисунок 3) были установ-

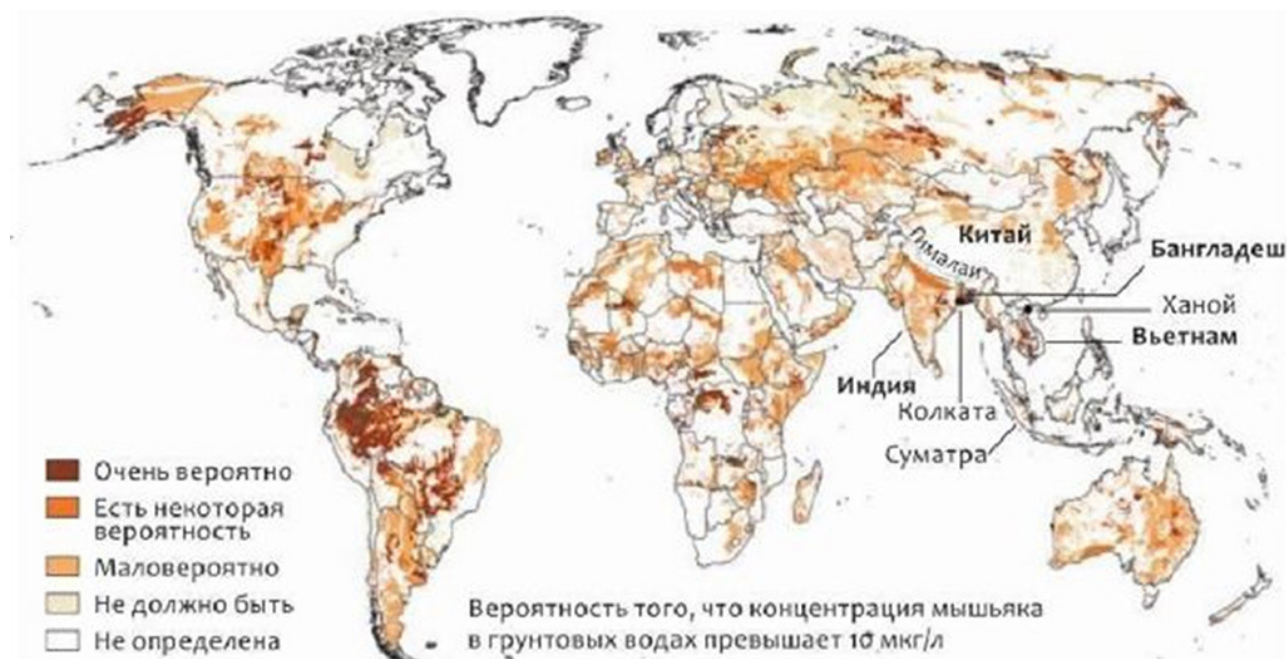


Рисунок 2 – Карта риска заражения мышьяком природных пресных вод



Рисунок 3 – Озеро Кобейтуз, Акмолинская область, Казахстан

лены довольно высокие ($20,7 \text{ мг/дм}^3$) концентрации мышьяка. А концентрация мышьяка в водах р. Илек превышает допустимую в 400 раз.

В России к регионам с повышенным содержанием мышьяка в подземных водах относятся территории [5]: 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 [5]. Причем 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.

По итогам комплексных исследований, на основе результатов химических анализов подземных вод по 370 артезианским скважинам, была

составлена карта загрязнения мышьяком Северо-Дагестанского артезианского бассейна (рисунок 4).

В ходе исследований наиболее значительные концентрации мышьяка были установлены в северо-восточной части этого бассейна. 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.

Выводы. В настоящее время разработано несколько технологий по утилизации мышьяка, в зависимости от его фазового состояния и вида соединений. Так, в ИИИТ РУДН разработана перспективная технология локализации мышьяка и других токсичных металлов при миграции загрязненных подземных вод в геологической среде, основанная на их осаждении на специально сформированных техногенных геохимических барьерах.

На Зыряновском горно-обогатительном комбинате (г. Усть-Каменогорск, Казахстан) переводят мышьяксодержащие отходы из 1-го класса опасности в 3-й (умеренно опасный), получая мышьяк в виде соединения с железом (труднорастворимый минерал скородит). В дальнейшем в ТОО «Казцинк» была разработана технология смешивания мышьяксодержащих отходов (18 тыс. т) с цементом в отношении 1:10, а получаемые бетонные «кубики» захоранивают на полигоне в районе бывшей испытательной площадки «Балапан» (Семипалатинский ядерный полигон), а также горных выработок Греховского рудника.

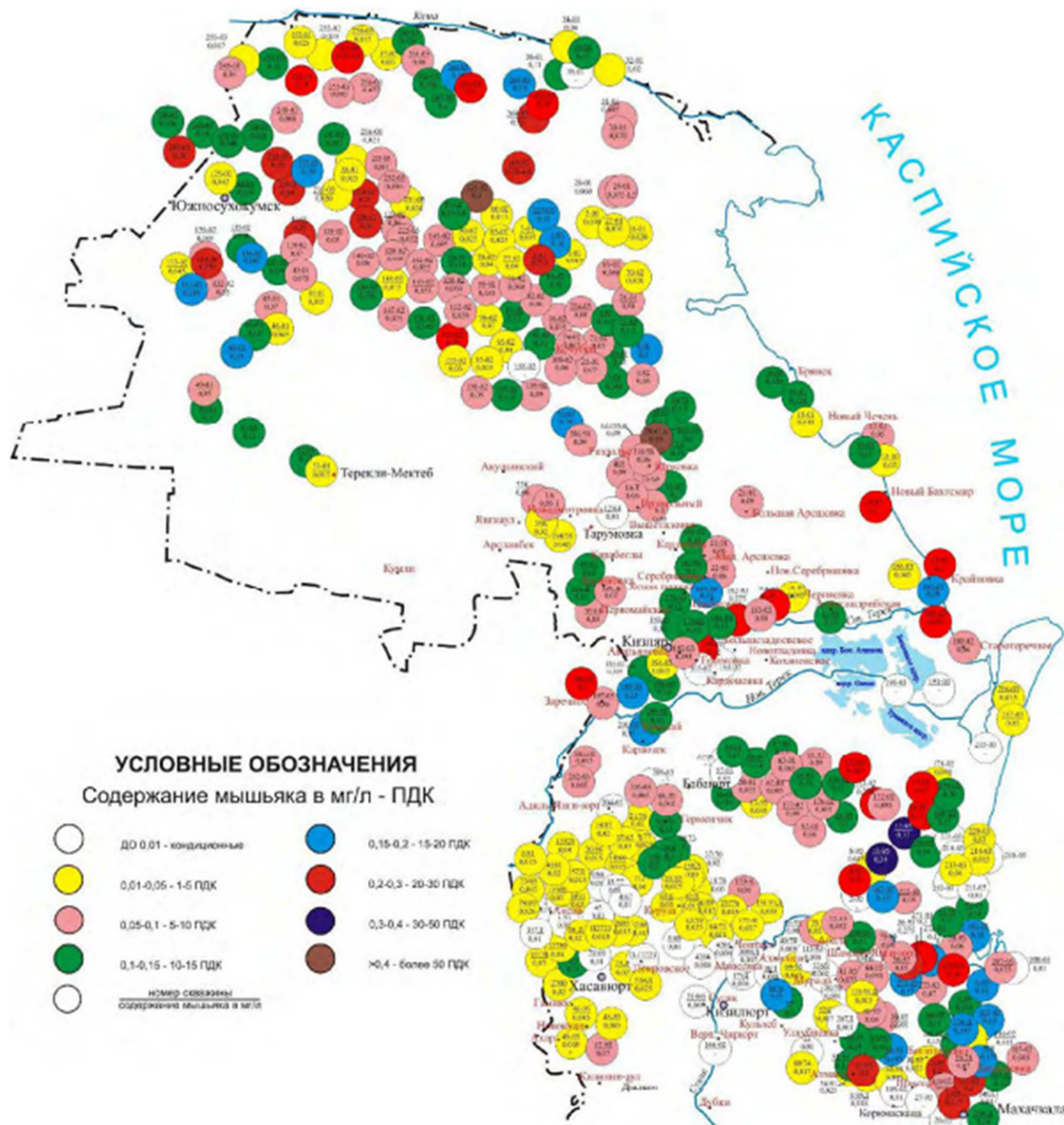


Рисунок 4 – Обзорная карта содержания мышьяка в артезианских водах Северо-Дагестанского бассейна

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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 «Текник». 2013. 176 с.
2. Воробьев А.Е., Роман А.Т., Мадаева М.З. Подземные воды, их геологическая и гидрогеологическая деятельность // Материалы 11-й международной конференции: Ресурсовоспроизводящие, малоотходные и природоохранные технологии освоения недр. М.: РУДН, 2012. С. 252-255.
3. Самедов Ш.Г., Ибрагимов Т.И. Загрязнение подземных вод мышьяком равнинной части Дагестана // Экология и промышленность России. Т 19. № 5. С. 61-63.
4. 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.
5. Абдулмуталимова Т.О., Ревич Б.А. Сравнительный анализ содержания мышьяка в подземных водах Северного Дагестана // Юг России: экология, развитие. Т 7. № 2. 2012. С. 81-86.
6. 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.
7. 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.

Табиғи тұщы сулардың күшәләмен ластануы: Қазақстаннан Дағыстанға дейін

^{1*}**ВОРОБЬЕВ Александр Егорович**, т.ғ.д., профессор, бас ғылыми қызметкер, gnipn@mail.ru,

¹**ЩЕСНЯК Евгений Леонидович**, т.ғ.д., профессор, проректор, shchesnyak-el@rudn.ru,

¹**ВОРОБЬЕВ Кирилл Александрович**, аспирант, k.vorobyev98@mail.ru,

¹Ресей халықтар достығы университеті, Ресей, 117198, Мәскеу, Миклухо-Маклай көш., 6,

*автор-корреспондент.

Аңдатпа. Мақаланың мақсаты – табиғи тұщы сулардың күшәләмен ластануын зерттеу. Күшәләнің литосферадан ауыз суға түсуінің негізгі жолдары көрсетілген. Күшәләнің оңай еритін формаларға ауысуының химиялық реакциялары ұсынылған. Табиғи сулардағы күшәлә қосылыстарының сипаттамасы келтірілген. Күшәләмен табиғи тұщы судың улану қаупі туралы әлем картасы егжей-тегжейлі сипатталған. Күшәләнің табиғи жерүсті және жерасты суларына қоныс аудару механизмі түсіндірілді. Күшәләні жерасты ластанған сулардан техногендік геохимиялық тосқауылдарда оқшаулау әдісі сипатталған.

Кілт сөздер: жер асты сулары, күшәлә, ластану, адамдарға әсері, жауын-шашын.

Arsenic Pollution of Natural Fresh Waters: from Kazakhstan to Dagestan

^{1*}**VOROBYOV Alexander**, Dr. Tech. Sci., Professor, Chief Researcher, gnipn@mail.ru,

¹**SHCHESNYAK Evgeny**, Dr. Tech. Sci., Professor, vice-rector, shchesnyak-el@rudn.ru,

¹**VOROBYOV Kirill**, Post-graduate student, k.vorobyev98@mail.ru,

¹RUDN University, Russia, 117198, Moscow, Miklukho-Maclay str., 6,

*corresponding author.

Abstract. The aim of the article is to study arsenic pollution of natural fresh waters. The main ways of getting arsenic into drinking water from the lithosphere are shown. Chemical reactions of the transition of arsenic to readily soluble forms are presented. A description of arsenic compounds in natural waters is given. There is detailed the map of the world on the risk of arsenic pollution of natural fresh waters. The mechanism of arsenic migration in natural surface and underground waters is explained. A method of localizing arsenic from underground polluted waters at anthropogenic geochemical barriers is described.

Keywords: groundwater, arsenic, pollution, impact on people, deposition.

REFERENCES

1. Vorobev A.E., Shamshiev O.Sh., Madaeva M.Z. Strukturno-petrograficheskie svoystva gornykh porod vysokogornykh territorii i osobennosti zagryazneniya podzemnykh vod: Monografiya. Bishkek (Kyrgyzstan): ITs «Teknik». 2013. 176 s.
2. Vorobev A.E., Roman A.T., Madaeva M.Z. Podzemnye vody, ikh geologicheskaya i gidrogeologicheskaya deyatel'nost' // Materialy 11-i mezhdunarodnoi konferentsii: Resursovoisproizvodyashchie, malootkhodnye i prirodoookhrannyye tekhnologii osvoeniya nedr. M.: RUDN, 2012. S. 252-255.
3. Samedov Sh.G., Ibragimova T.I. Zagryaznenie podzemnykh vod myshyakom ravninnoi chasti Dagestana // Ekologiya i promyshlennost' Rossii. T 19. № 5. S. 61-63.
4. Vorobev A.E., Pobyvanets V.S., Madaeva M.Z. i dr. Ekologicheskaya nagruzka ot gornopererabatyvayushchikh predpriyatii Severokavkazskogo regiona i obespechenie ego promyshlennoi bezopasnosti // Materialy III Mezhdunarodnoi konferentsii «Gornoe, neftyanoe, geologicheskoe i geoekologicheskoe obrazovanie v XXI veke», Moskva – Gorno-Altaysk, 2008. – Moskva: RUDN, 2008. – S. 182-185.
5. Abdulmutalimova T.O., Revich B.A. Sravnitel'nyi analiz sodержaniya myshyaka v podzemnykh vodakh Severnogo Dagestana // Yug Rossii: ekologiya, razvitiye. T 7. № 2. 2012. S. 81-86.
6. Vorobev A.E., Madaeva M.Z. Migratsiya flyuidov po aktivnym razlomam i zonam treshchinovatosti Severnoi Osetii // Materialy XII mezhdunarodnoi konferentsii «Resursovoisproizvodyashchie, malootkhodnye i prirodoookhrannyye tekhnologii osvoeniya nedr». Moskva (Rossiya) – Zandzhan (Iran). M.: RUDN. 2013. C. 761-762.
7. Melnik L.A., Babak Yu.V., Goncharuk V.V. Problemy udaleniya soedinenii myshyaka iz prirodnnykh vod v protsesse baromembrannoi obrabotki // Khimiya i tekhnologiya vody. T. 34. № 3. 2012. S. 273-282.