

8. Двинских С.А., Клименко Д.Е., Ларченко О.В., Минкин К.А. Анализ русловых деформаций в нижнем бьефе Воткинского водохранилища // Четвертые Виноградовские чтения. Гидрология от познания к мировоззрению: сб. докл. Междунар. науч. конф. памяти выдающегося русского ученого Ю.Б. Виноградова / Санкт-Петербургский гос. ун-т. – СПб., 2020. – С. 600-605.
9. HEC-RAS River Analysis System: Hydraulic Reference Manual. Version 5.0 (CPD-69) / Gary W. Brunner. – February 2016. – 547 p.
10. RiverFlow2D Two-Dimensional River Dynamics Model: Reference Manual, August 2016. – URL: <http://www.hydronia.com>.

УДК 504.4.054:550.424.6

DOI:10.7242/echo.2021.1.8

## ОЦЕНКА ПОСТУПЛЕНИЯ МЫШЬЯКА В ГИДРОСФЕРУ КИЗЕЛОВСКОГО УГОЛЬНОГО БАССЕЙНА

Н.Ф. Фетисова

*Горный институт УрО РАН, г. Пермь*

**Аннотация:** Работа посвящена количественной и качественной оценке поступления мышьяка с кислыми шахтными водами Кизеловского угольного бассейна в поверхностную гидросферу. Масса выносимого с шахтными водами мышьяка определена с учетом объема изливов и концентраций растворенного вещества. Гидрогеохимическое моделирование, выполненное с помощью программного кода PHREEQC, показало, что основными неорганическими формами мышьяка в шахтных водах являются арсенаты.

**Ключевые слова:** Кизеловский угольный бассейн, кислые шахтные воды, мышьяк, форма нахождения, оценка массы поступления.

Мышьяк (As) является естественным компонентом земной коры и встречается в природе повсеместно. По оценкам ученых кларк As в верхней части континентальной земной коры изменяется в диапазоне 1,5-5,7 мг/кг [2]. Его поступление в окружающую среду обусловлено как естественными процессами, так и антропогенной деятельностью. Значительный вклад в загрязнение окружающей среды мышьяком вносит горнодобывающая промышленность. Мышьяк, наряду с другими металлами, является типичным загрязнителем, присутствующим в кислых шахтных водах.

Известно, что в небольших количествах мышьяк необходим для жизни. Природные минеральные воды, содержащие мышьяк, используются в лечебно-профилактических целях. Однако и очень малые дозы мышьяка могут оказывать пагубное воздействие, если их попадание в организм, например, с пищей или водой, происходит в течение длительного времени. Установлена связь между «хроническим» попаданием мышьяка в организм и раком кожи, печени, почек и мочевого пузыря. Выявлена связь между увеличением заболеваемости раком легких не только при вдыхании соединений мышьяка, но и при потреблении его с питьевой водой [9]. Предельно допустимая концентрация мышьяка (ПДК) в питьевых водах, утвержденная Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ) и принятая в большинстве стран мира, составляет 0,01 мг/дм<sup>3</sup> (Табл. 1). Безопасная концентрация As в водоемах рыбохозяйственного назначения не превышает 0,05 мг/дм<sup>3</sup>.

Мышьяк – это металлоид, относящийся к 15-й группе (по устаревшей классификации – к главной подгруппе пятой группы) периодической таблицы. Мышьяк ковалентно связывается с большинством металлов и неметаллов, а также

образует стабильные органические соединения [9]. В природных системах мышьяк может существовать в четырех степенях окисления (-3, 0, +3 и +5). Самородный (элементарный) мышьяк встречается редко. Арсин ( $\text{AsH}_3$ ) является очень ядовитым и легковоспламеняющимся газом. Следы токсичного арсина можно обнаружить в газах, исходящих из бескислородной среды [11]. В природных водах основными степенями окисления мышьяка являются +5 (арсенат  $\text{AsO}_4^{3-}$ ) и +3 (метаарсенит  $\text{AsO}_2^-$ , ортоарсенит  $\text{AsO}_3^{3-}$ ) [5]. Двумя наиболее важными геохимическими факторами, определяющими состав растворенных форм мышьяка и его мобильность в окружающей среде, являются pH и окислительно-восстано-вительные условия (Eh) [5]. В окислительных условиях ( $pe^1 + \text{pH} > 10$ ) арсенат является преобладающим видом мышьяка, в то время как в умеренно восстановительных и восстановительных условиях ( $pe + \text{pH} < 8$ ) арсенит является наиболее доминирующей формой [7]. Преобладающей формой неорганического мышьяка в водных аэробных средах является арсенат (дигидроарсенат  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  и гидроарсенат  $\text{HAsO}_4^{2-}$ ), тогда как арсенит (ортомышьяковистая кислота  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  и дигидроортоарсенит  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$ ) более распространен в бескислородных средах [11].

Таблица 1

ПДК мышьяка в воде ( $\text{мг/дм}^3$ ), принятые в России и за рубежом

Россия ПДК рх Приказ № 552	Россия ПДК хоз.-пит. СанПиН 1.2.3685-21	ВОЗ ПДК пит. Рекомендации... [13]	ЕС ПДК пит. Директива 98/83/ЕС[8]	США ПДК пит. US EPA [10]
0,05	0,01	0,01	0,01	0,01

Действующие нормативы качества питьевой воды не делают различий между арсенитом и арсенатом, учитывая только общее содержание мышьяка в воде. Известно, что соединения трехвалентного мышьяка более мобильны и во много раз более токсичны, чем их пентавалентные аналоги, а неорганические соединения мышьяка более токсичны, чем органические [5, 9]. Элементарный мышьяк – одна из наименее токсичных форм [9]. Арсенат сильно адсорбируется на поверхности некоторых распространенных минералов, таких как ферригидрит и оксид алюминия (глинозем), что ограничивает его гидрологическую подвижность. Арсенит адсорбируется на меньшем количестве минералов, что делает его более подвижным оксианионом [11].

Таким образом, при изучении характера загрязнения мышьяком и процессов переноса важно принимать во внимание форму нахождения химического элемента, которая зависит от окружающих геохимических условий. Целью данной работы является оценка количества мышьяка, поступающего с кислыми шахтными водами Кизеловского угольного бассейна в поверхностную гидросферу, а также определение основных неорганических форм нахождения мышьяка в шахтных водах с помощью гидрогеохимического моделирования.

<sup>1</sup>  $pe$  – отрицательный логарифм активности электронов:  $pe = -\log(e^-)$ ,  $pe = 16.9 \text{ Eh}$ .

В кислых шахтных водах Кизеловского угольного бассейна по данным, полученным в ходе гидрохимического мониторинга [1], мышьяк присутствует в концентрациях от 0,005 до 0,128 мг/дм<sup>3</sup> и в среднем составляет примерно 0,028 мг/дм<sup>3</sup> (табл. 2). В большинстве изливов содержание мышьяка в несколько раз превышает ПДК. Расположение шахт и мест разгрузки кислых шахтных вод на поверхность показано в работе [3]. Масса мышьяка, поступающего в речную сеть района исследования (кг/год), была определена с учетом его концентраций в шахтных водах и расходами изливов, полученными в ходе режимных наблюдений [1]. Результаты расчета по данным трехлетних наблюдений (2015-2017 гг.) представлены в табл. 2. Наиболее высокие концентрации мышьяка наблюдаются в разливах шахт «Им. Крупской» и «Им. Володарского», где его содержание достигает 0,082 и 0,128 мг/дм<sup>3</sup>, соответственно. Однако наибольший вклад в загрязнение поверхностных вод мышьяком, в среднем 115-127 кг/год, вносят разливы шахт «Им. Ленина», «Им. Калинина» и «Таежная», что обусловлено большими расходами изливов при меньшем содержании As. В целом среднегодовое поступление мышьяка с шахтными водами Кизеловского бассейна в речную сеть территории Пермского Предуралья составляет около 554,7 кг/год.

Гидрогеохимическое моделирование с использованием программного кода PHREEQC (с базой данных WATEQ4f) было выполнено для вод шахты «Таежная». Усредненный химический состав воды приведен в работе [4]. Водородный показатель (рН) рассмотренных вод изменяется от 3,0 до 3,4 и в среднем составляет 3,3. Показатель окислительно-восстановительных условий (*pe*), рассчитанный для шахтных вод по коэффициентам активностей ионных пар  $\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^-$ , изменяется в пределах от 11,6 до 12,1, со средним значением 11,8.

Результаты гидрохимического моделирования подтвердили, что основными неорганическими формами мышьяка в шахтных водах являются арсенаты. В распределении неорганических форм  $\text{As}^{+5}$  в данных окислительно-восстановительных условиях, как и предполагалось, доминирует  $\text{H}_2\text{AsO}_4$  (92,60%). На мышьяковую кислоту  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  приходится около 7,38% от содержащегося в воде мышьяка. Незначительная часть мышьяка (около 0,02%) может присутствовать в виде  $\text{HAsO}_4^{2-}$ .

Таким образом, мышьяк в шахтных водах находится в окисленном состоянии  $\text{As}^{+5}$ , соединения которого, как известно, менее растворимы и менее токсичны для живых организмов.  $\text{As}^{+5}$  легче удаляется из растворенной фазы с помощью механизмов адсорбции и/или соосаждения, чем  $\text{As}^{+3}$  [6,14].

Поступление мышьяка в поверхностную гидросферу Пермского Предуралья не ограничено разливами шахтных вод. Стоки с породных отвалов и разгрузка загрязненных подземных вод в виде родников также являются источниками поступления мышьяка в водные объекты. В природных водах мышьяк может вступать в окислительно-восстановительные реакции, в том числе с органическими соединениями, осажаться и адсорбироваться на минералах, преимущественно на оксидах и гидроксидах железа и алюминия [6, 9, 11]. Часть адсорбированного мышьяка может замещаться распространенными анионами (например, фосфатами и сульфидами), что приводит к их повторной мобилизации [7]. Во влажной почве может происходить восстановление арсената до арсенита [12]. Трансформации соединений мышьяка в природных водах территории исследования, включение As в состав труднорастворимых соединений и возможность повторного загрязнения требуют дальнейшего глубокого изучения.

Масса мышьяка, поступающего в поверхностную гидросферу  
с шахтными водами Ктзельовского угольного бассейна

№ п/п	Наименование излива шахтных вод	Расход, м <sup>3</sup> /час			Концентрация As, мг/дм <sup>3</sup>			Вынос As, кг/год*	Кол-во набл- дений
		Макс	Мин	Средн	Макс	Мин	Средн		
1	Излив из главного и вспомогательного ствола шахты им. Ленина	46,0	7,0	17,67	0,058	0,005	0,036	5,623	9
2	Излив из наклонного ствола №8 шахты им. Ленина	837,0	190,0	419,78	0,056	0,005	0,035	127,070	9
3	Излив из наклонного ствола шахты Нагорная	207,0	50,0	95,44	0,041	0,013	0,028	23,039	9
4	Излив из северной штольни шахты Таежная	1130,0	426,0	681,11	0,034	0,005	0,020	119,994	9
5	Излив из трубного хода шахты им. Крупской	60,0	7,0	25,00	0,082	0,046	0,063	13,724	9
6	Излив из штольни Каменка шахты им. Чкалова	15,0	2,0	10,33	0,049	0,026	0,037	3,339	9
7	Излив из штольни Клавдинская шахты Усьва-3	96,0	1,0	31,67	0,04	0,016	0,026	7,166	6**
8	Излив из штольни шахты им. 1 мая	260,0	11,0	84,44	0,021	0,005	0,013	9,863	9
9	Излив из штольни шахты им. 40 лет Октября	43,0	21,0	32,14	0,026	0,008	0,016	4,505	8
10	Излив из штольни шахты им. Володарского	88,0	1,0	17,33	0,128	0,018	0,081	12,232	9
11	Излив из штольни шахты им. Калинина	624,0	242,0	410,89	0,049	0,02	0,032	114,780	9
12	Излив из штольни шахты Усьва-3	221,0	6,0	127,00	0,023	0,01	0,016	17,522	8
13	Излив из шурфа 56-62 шахты им. 40 лет Октября	41,0	4,0	14,44	0,011	0,005	0,006	0,759	9
14	Излив из шурфа №17 шахты им. 40 лет Октября	1148,0	201,0	628,38	0,02	0,005	0,011	62,614	8
15	Излив из шурфа №2-бис шахты Коснапская	337,0	42,0	165,50	0,039	0,005	0,016	23,680	9***
16	Излив из шурфа №63 шахты Белый Стой	147,0	22,0	59,70	0,025	0,007	0,017	8,832	9***
	Поступление в поверхностную гидросферу со всех изливов (с учетом 3-х летнего периода наблюдений):	5300,0	1233,0	2820,826	0,128	0,005	0,028	<b>554,742</b>	138
	за 2015	3718,0	2258,0	2819,700	0,120	0,005	0,030	504,241	44
	за 2016	2504,0	1323,0	1797,200	0,066	0,005	0,028	433,391	48
	за 2017	5133,0	2923,0	3890,200	0,128	0,005	0,028	693,094	46

\* Поступление As (кг/год) в поверхностную гидросферу рассчитано по средним значениям расходов изливов и концентраций. Среднегодовое поступление As (кг/год) одновременно со всех изливов шахтных вод представлено суммой среднегодового поступления As с отдельных изливов.

\*\* Наблюдения проводились только в 2016 и 2017 гг.

\*\*\* По изливам №15 и №16 данные по расходам отсутствуют. Для расчета поступления As (кг/год) использовались обобщенные значения объемов изливов (за 2006-2013 гг.), согласно таблице 3.3 работы [3].

Исследования выполнены в рамках госзадания по теме № 0422-2018-007  
«Обоснование мероприятий по контролю и управлению гидросферой  
в районах интенсивного недропользования»

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Выполнение научно-исследовательской работы по минимизации и ликвидации воздействия кислых шахтных вод Кизеловского угольного бассейна на водные объекты Пермского края: отчет о НИР (итоговый) / Естественнонаучный институт ПГНИУ; рук. Максимович Н.Г. – Пермь, 2019. –
2. Касимов Н.С., Власов Д.В. Кларки химических элементов как эталоны сравнения в экогеохимии // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 5. География. – 2015. – №2. – С. 7-17.
3. Максимович Н.Г., Пьянков С.В. Кизеловский угольный бассейн: экологические проблемы и пути решения / ПГНИУ. – Пермь, 2018. – 287 с.: ил.
4. Фетисова Н.Ф. Исследование форм миграции металлов в реках, подверженных влиянию шахтных вод Кизеловского угольного // Известия Томского политехнического ун-та. Инжиниринг георесурсов. – 2021. – Т. 332, № 1. – С. 141-152. – DOI: <https://doi.org/10.18799/24131830/2021/1/3007>.
5. Arsenic Geochemistry and Kd Values // Understanding Variation in Partition Coefficient, Kd Values. Vol. III. Review of Geochemistry and Available Kd Values for Americium, Arsenic, Curium, Iodine, Neptunium, Radium, and Technetium: EPA 402-R-04-002C. – Washington: DC, 2004. – P. 5.14–5.23. – URL: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-05/documents/402-r-04-002c.pdf>.
6. Bhattacharya P., Frisbie S.H., Smith E., Naidu R., Jacks G., Sarkar B. Arsenic in the environment: a global perspective // Heavy metals in the environment, 1st Edn. / Red Sarkar B. – New York: Marcell Dekker Inc., 2002. – P. 147-215.
7. Cheng H., Hu Y., Luo J., Xu B., Zhao J. Geochemical processes controlling fate and transport of arsenic in acid mine drainage (AMD) and natural systems // Journal of Hazardous Materials. – 2009. – V. 165, № 1-3. – P. 13-26. – DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.10.070>.
8. Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption. – URL: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:31998L0083> (дата обращения 09.04.21).
9. Hindmarsh J.T., Abernethy C.O., Peters, G.R., and McCurdy, R.F. Environmental aspects of arsenic toxicity // Heavy Metals in the Environment / ed. Sarkar B., Marcell Dekker Inc. – 1st Edn., – New York, 2002. – P. 217-229.
10. National Primary Drinking Water Regulations. US EPA. – URL: <https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/national-primary-drinking-water-regulations> (дата обращения 09.04.21).
11. Oremland R.S., Stolz J.F. The ecology of arsenic // Science. – 2003. – V. 300, № 5621. – P. 939-944. – DOI: 10.1126/science.1081903.
12. Rochette E.A., Li G.C., Fendorf S.E. Stability of arsenate minerals in soil under biotically generated reducing conditions // Soil Science Society of America Journal. – 1998. – Vol. 62, № 6. – P. 1530-1537. – DOI: <https://doi.org/10.2136/sssaj1998.03615995006200060008x>.
13. WHO Guidelines for drinking-water quality, fourth edition. – 2011. – URL: [https://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/publications/2011/dwq\\_guidelines/en/](https://www.who.int/water_sanitation_health/publications/2011/dwq_guidelines/en/) (дата обращения 09.04.21).
14. Wilkie, J.A., Hering, J.G.: Adsorption of arsenic onto hydrous ferric oxide: Effects of adsorbate/adsorbent ratios and co-occurring solutes // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 1996. – V. 107. – P. 97-110. – DOI: [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(95\)03368-8](https://doi.org/10.1016/0927-7757(95)03368-8).