

УДК 556.114:546.19(28)

П. Н. Линник

**МЫШЬЯК В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ: ФОРМЫ
НАХОЖДЕНИЯ, ОСОБЕННОСТИ МИГРАЦИИ,
ТОКСИЧНОСТЬ (ОБЗОР)**

Обобщены и рассмотрены результаты многочисленных исследований мышьяка в природных водах различного типа. Показано, что в незагрязненных поверхностных водных объектах его содержание колеблется в пределах нескольких микрограммов в 1 дм³. Высокая концентрация мышьяка в поверхностных и грунтовых водах характерна для регионов, где находятся горнорудные предприятия и производства по добыче цветных металлов. Особую опасность представляет загрязнение этим химическим элементом грунтовых и колодезных вод как источников питьевого водоснабжения. Значительное внимание уделено вопросам исследования его сосуществующих форм, определяющих токсичность для живых организмов, в том числе и для человеческого. Рассмотрены основные факторы и процессы, оказывающие влияние на состояние мышьяка в природных водах. Показано, что наряду с химическими факторами (окислительно-восстановительный потенциал, pH среды, содержание кислорода и органических веществ, наличие окислителей и восстановителей) важное влияние на трансформацию его соединений оказывает биологическая составляющая водных экосистем, в частности фитопланктон, высшие водные растения и бактерии. Дана сравнительная оценка токсичности неорганических форм мышьяка и продуктов его метилирования и отмечена важность их определения с экологических позиций.

Ключевые слова: мышьяк, формы существования, неорганические соединения, продукты метилирования, токсичность, трансформация, природные воды.

В результате интенсивной разработки земных недр и истощения запасов кондиционного минерального сырья человечество оказалось перед необходимостью переработки некондиционных руд с высоким содержанием примесей. В процессе добычи и обогащения эти примеси накапливаются в сточных водах, хвостохранилищах, технологических растворах и отвалах, представляя экологическую опасность, поскольку часто при непредвиденных обстоятельствах попадают в окружающую среду, в частности в поверхностные воды [2].

По распространенности в земной коре ($5 \cdot 10^{-4}\%$) мышьяк занимает двадцатое место среди элементов. В свободном состоянии он встречается редко, обнаруживается преимущественно в соединениях с серой, кислородом и

© П. Н. Линник, 2015

железом. Мышьяк входит в состав более чем 200 минералов, из которых около 60% составляют арсенаты, около 20% — сульфиды и сульфатные соли, а остальные 20% — арсениды, арсениты и различного рода оксиды [11, 46, 75, 89]. К наиболее распространенным минералам мышьяка относятся аурипигмент (As_2S_3), реальгар (AsS), леллингит (FeAs_2), арсенопирит (AsFeS), скородит ($\text{FeAsO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$), никелин (NiAs), кобальтит (AsCoS), теннантит ($\text{As}_4\text{Cu}_{12}\text{S}_{13}$), энаргит (AsCu_3S_4) и некоторые другие [18, 26, 78]. Чаще всего минералы, содержащие мышьяк, встречаются в золотоносных кварцевых жилах (арсенопирит) и полиметаллических рудах. Например, в сульфидных золотоносных рудах его содержание составляет около 20% [2]. Высокой концентрацией элемента характеризуются также отдельные виды угля.

Источники поступления мышьяка в гидросферу можно разделить на природные и антропогенные [11]. *Природные источники* связаны главным образом с процессом его выветривания и выщелачивания из мышьяксодержащих горных пород и донных отложений [46, 53, 121]. Однако риск загрязнения соединениями мышьяка поверхностных вод (реки, водохранилища, озера) намного ниже, чем грунтовых [11]. Вероятность загрязнения возрастает в регионах геотермальной активности, где термальные воды с высоким содержанием элемента выходят на поверхность и попадают в поверхностные водные объекты [46, 75]. К таким регионам относятся Еллоустонский национальный парк в США, вулканическая геотермальная зона Таупо в Новой Зеландии и др. [46].

Антропогенные источники загрязнения поверхностных вод соединениями мышьяка — это, прежде всего, сточные воды предприятий цветной металлургии и металлоплавильных заводов, а также выбросы электростанций, сжигающих каменный уголь [25, 29, 46, 110, 111, 114]. Существенное загрязнение возможно также вследствие поверхностного смыва с сельхозугодий и других территорий, где широко используются мышьяксодержащие пестициды, гербициды и консерванты древесины [12, 29]. До 1970-х годов около 80% пестицидов содержали в своем составе простые неорганические соли мышьяка. В настоящее время в состав пестицидов входят преимущественно мышьякорганические соединения, считающиеся неканцерогенными [46, 78]. Мышьяк используется также в производстве красок, керамических изделий, пигментов и веществ, препятствующих обрастанию, что следует рассматривать как потенциальный источник загрязнения окружающей среды, в том числе поверхностных вод. Особую опасность представляют непредвиденные аварии на предприятиях по добыче золота и цветных металлов, поскольку значительные количества металлов и мышьяка, накапливающихся в хвостохранилищах, могут попасть в близлежащие поверхностные воды.

Содержание мышьяка в природных водах. Обобщенные сведения о концентрации мышьяка в поверхностных водных объектах различного типа приведены в таблице 1. В незагрязненных поверхностных и грунтовых водах она обычно не превышает 1—10 мкг/дм³ [15, 16, 110, 111, 115], однако нередко достигает высоких значений (100—5000 мкг/дм³) [15, 125]. Это касается, прежде всего, водных объектов в регионах сульфидной минерализации и горнорудной промышленности, испытывающих влияние сточных вод металлообрабатывающих предприятий [16, 25, 46, 62, 79, 82, 101, 110, 111, 125]. В

1. Содержание мышьяка в поверхностных водных объектах

Водные объекты	As _{общ.} мкг/дм ³	Литературные источники
Реки		
Реки мира	1,7* (ср.)	[76]
Реки Европы	0,21—2,71	[45]
Реки Румынии	< 3,0— 85,3*	[81]
Эстуарий р. Крка (Словения)	0,09—1,81*	[108]
Реки Франции	0,66—3,75	[107]
	0,22—1,28*	[43]
Реки Финляндии	0,38—0,54*	[102]
р. Зенне (Бельгия)	$\frac{1,57 - 5,52}{3,05}$	[21]
Реки региона Калабрии (Италия)	$\frac{0,7 - 9,2}{2,4}$	[97]
р. По (Италия)	0,96—2,07*	[93]
	1,34 ± 0,43*	[92]
Речные и озерные воды (Венгрия)	3,0—12,0	[42]
р. Ондава (Словакия)	4,05—4,27	[61]
Ручей Кийов (Словакия)	393,5—466,7	
Реки восточной части Великобритании	$\frac{0,00—25,62*}{1,68}$	[83, 84]
	$\frac{0,00—17,56**}{0,25}$	
Речные и озерные воды юга Швейцарии	0,5—25,8	[94]
Нижнее течение и дельта р. Волги (РФ)	1,45—3,21	[3]
Реки Северной и Южной Америки	0,14—0,91	[45]
р. Мойра (Канада)	2,0—140	[131]
Притоки р. Кенай (США)	0,8—7,6	[73]
р. Майл, Аляска (США)	0,68—1,6	[73]
Реки бассейна р. Уокер (США)	0,2—264	[22]
р. Траки (США)	$\frac{2,02—134,8}{16,5}$	[62]
р. Уокер (США)	$\frac{2,02—64,9}{12,1}$	[62]

Продолжение табл. 1

Водные объекты	As _{общ.} , мкг/дм ³	Литературные источники
р. Карсон (США)	5,02—175 26,4	[62]
р. Мэдисон (США)	35—370	[87]
р. Миссури (США)	2,0—69,0	[87]
Притоки рек Мэдисон и Миссури (США)	<1,0—10,0	[87]
Речные воды Бразилии	< 0,5—40,1 13,21 ± 12,38	[24]
	< 0,5—29,10 10,75 ± 10,16	[24]
Речные воды Бразилии	36,7—68,3	[118]
в том числе вблизи рудников по добыче золота	0,4—350 30,5	[79]
Речные воды юга Венесуэлы	0,03—0,47*	[117]
Поверхностные воды Чили	30,0—3310	[16]
Поверхностные воды Бразилии в бассейне рек		[27]
Велхас	3,0—349	
Кармо	7,0—43,0	
Консейсао	1,0—74,0	
Реки Чили, находящиеся под влиянием медеплавильного завода	7,2—358	[82, 101]
Пруды вблизи горнорудных предприятий Мексики	21,0—265,0	[100]
Реки Азии	0,15—2,00	[45]
р. Аньян (Южная Корея)	0,86—4,00 2,72	[72]
Поверхностные (речные) воды южной части Таиланда	4,8—583	[126]
Реки Центральной Сибири (РФ)	0,06—0,84* 0,21	[95]
Водные источники, провинция Канкири (Турция)	2,6—18,6 11,21 ± 2,92 20,0—54,0 32,00 ± 9,13	[32]

Продолжение табл. 1

Водные объекты	$A_{S,общ}$, мкг/дм ³	Литературные источники
	5,9—16,5	
	$10,70 \pm 2,71$	
	22,0—64,5	
	$38,50 \pm 10,92$	
Реки Африки		
р. Нил (Египет)	2,4	[36]
р. Тигр, в районе г. Багдада (Ирак)	11,0—333	[8]
Реки, впадающие в озера рифтовой долины (Эфиопия)	$1,9—22,8$ 6,0	[132]
р. Окпокву (Нигерия)	$0,02 \pm 0,01$ — $0,09 \pm 0,04$	[7]
р. Кубани (Нигерия)	2020	[30]
Речные воды (Камерун)	н. о.—0,16*	[120]
Озера и водохранилища		
Озера из различных природных зон РФ		[1]
средняя тайга	< 0,5—3,90 $0,78 \pm 0,49$	
южная тайга	$0,26—0,34$ $0,29 \pm 0,03$	
смешанных лесов	$0,10—3,40$ $0,70 \pm 0,57$	
широколиственных лесов	$0,16—1,29$ $0,66 \pm 0,36$	
лесостепь	$0,23—2,09$ $0,95 \pm 0,59$	
степь	$1,24—2,64$ 1,94	
полупустыня и пустыня	$2,64—12,1$ 6,32	
оз. Имандра (РФ)		[3]
поверхностный слой	$1,5—2,4^{**}$ 1,9	

Продолжение табл. 1

Водные объекты	As _{общ} , мкг/дм ³	Литературные источники
придонный слой	13,3—17,8** 14,9	
оз. Имандра (РФ)	0,17—0,50*	[3]
Озера Швеции	0,34—0,60	[109]
Озера Финляндии		[25]
Паросьярви		
поверхностный слой	0,5—160 66,6	
придонный слой	1,2—910 155,3	
Нясиярви		
поверхностный слой	1,5—6,0 2,9	
придонный слой	6,0—66,0 23,4	
оз. Сребырна (Болгария)	20,0—28,0	[41]
оз. Мойра (Канада)	22,0—62,0	[19]
оз. Пирамид (США)	99,6—117,8 105,7	[62]
оз. Уокер (США)	989—1398 1138	[62]
Озера бассейна р. Уокер (США)	0,38—1000	[22]
оз. Бива (Япония)	0,52—0,67 0,63	[52]
Озера рифтовой долины (Эфиопия)	2,7—701,8 149,3	[132]
Водоохранилища Волжского каскада (РФ)	0,87—2,60	[3]
Куйбышевское водохранилище (РФ)	0,2—1,0	[106]
Эстуарии, заливы, моря		
Эстуарии Великобритании	2,7—5,9	[71]
Эстуарий р. Болье (Великобритания)	0,84—1,39 1,19	[56]

Продолжение табл. 1

Водные объекты	As _{общ.} мкг/дм ³	Литературные источники
	0,60—1,31*	
	0,94	
р. Теймар (Великобритания)	2,7—8,8*	[55]
Эстуарий р. Хуанхэ (КНР)	0,76—2,99*	[58]
	1,69	
Эстуарий р. Лены (РФ)	0,14—2,31	[76]
Чесапикский залив (США)	0,21—1,18	[105]
Залив Осло-фьорд (Норвегия)	0,64—2,02	[9]
Азовское море	<0,2— 9,3	[5]
р. Канадиан Крик (Австралия)	5,1—145,2	[114]
Водопроводная вода (Италия)	0,02—27,2	[40]
Поверхностные воды вблизи горнорудного предприятия на юго-западе Англии	11,0—4592	[124]

П р и м е ч а н и е. Здесь и в табл. 2 и 3: над чертой предельные, под чертой — средние значения; * растворенная форма; ** взвешенная форма; н. о. — не обнаружено.

реках Чили, находящихся в зонах вулканической активности (извержения, гейзеры, термальные источники), содержание мышьяка достигает 3,0 мг/дм³, а в большинстве других рек — более 100 мкг/дм³ [16]. В поверхностных водах Индии вблизи предприятий по производству ветеринарных и лекарственных препаратов и пестицидов концентрация мышьяка составляет 0,30—8,95 мг/дм³ [46]. Сообщается также о его высоком содержании в грунтовых водах отдельных регионов мира [10, 15, 33, 38, 46, 59, 74, 75, 80, 86, 88]. Загрязнение мышьяком грунтовых вод как источника питьевого водоснабжения несет угрозу здоровью населения и становится проблемой мирового масштаба [11, 16, 46, 68, 80, 85, 91, 110, 111]. Так, в грунтовых водах некоторых стран, например, Бангладеш, Индии, Вьетнама, Таиланда, Аргентины, Чили, Тайваня, Мексики, Австралии, США, Китая, Финляндии, его концентрация составляет 1000—9900 мкг/дм³ (табл. 2) [11, 34, 46, 60, 68, 75, 85, 100, 116, 126]. Чаще всего это связывают с геохимическими особенностями окружающей среды, в частности с наличием отложений аллювиального происхождения, вулканических отложений, а также с выходом геотермальных источников. Например, в термальных водах Новой Зеландии содержание мышьяка достигает 8,5 мг/дм³, Японии — 0,7—4,6 мг/дм³, Российской Федерации (Камчатка) — 0,1—5,9 мг/дм³ [46, 75, 130]. Высокие концентрации мышьяка обнаружены также в колодезных водах юго-восточной части Финляндии (17—980 мкг/дм³), Китая (0,05—850 мкг/дм³), Таиланда (120—6700 мкг/дм³), Бангладеш (< 10—> 1000 мкг/дм³) и ряда других стран [70, 75, 129]. В результате качество питьевой воды в регионах с повышенным содер-

2. Содержание мышьяка в грунтовых и колодезных водах различных регионов мира

Части света	Местонахождение	Источники мышьяка	As, мкг/лм ³	Периоды отбора проб	Литературные источники
Европа	Венгрия	Глубоководная грунтовая вода	$\frac{4,0—150}{32,0}$	—	[119]
	Румыния	Скважины питьевой воды	1—176	2001 г.	[50]
	Тисо-Дунайская низменность, бассейн Паннония (Румыния, Венгрия)	Грунтовые воды: группа I	$\frac{23,4—208}{123}$	Декабрь 2007 г., май — июнь 2008 г.	[103]
		группа II	$\frac{0,5—58,0}{11,5}$		
		группа III	$\frac{0,5—2,1}{1,0}$		
		группа IV	$\frac{0,5—240}{33,1}$		
Азия	Восточная Хорватия	Грунтовые воды	50,0—330	1987, 1996, 2001 г.	[51]
	Воеводина (Сербия)	То же	< 0,5—344	2009 г.	[39]
	Юго-западная часть Финляндии	Колодезные воды, природный источник	17—980	1993—1994 гг.	[70]
	Бангладеш	Грунтовые воды	0,2—1840	—	[59]
		Колодезные воды	< 10—>1000	1996—1997 гг.	[38]

Продолжение табл. 2

Части света	Местонахождение	Источники мышьяка	As, мкг/дм ³	Периоды отбора проб	Литературные источники	
Азия	Калькутта (Индия)	Грунтовые воды вблизи завода по производству пестицидов	< 50—23080	1990—1997 гг.	[74]	
	Западная Бенгалия (Индия)	Седименты, обогащенные мышьяком	3—3700	1989—1996 гг.	[74]	
	Непал	Колодезные воды	8—2620	2002 г.	[128]	
	Ханой (Вьетнам)	Седименты, обогащенные мышьяком	1—3050	1999—2000 гг.	[23]	
	Кампучия	Грунтовые воды	1—1340	2004, 2006 г.	[28]	
	Провинция Синцзян (КНР)	Колодезные воды	0,05—850	1983 г.	[129]	
	Провинция Шаньси (КНР)	Грунтовые воды	100—800	—	[57]	
	Тайвань	То же	Колодезные воды	0,03—1,41	—	[129]
				470—897 671 ± 149	1991—1992 гг.	[33]
	Внутренняя Монголия (КНР)	Грунтовые (колодезные) воды	1—2400 370,6—734,1 509,8 ± 156,4	1990-е годы —	[88, 127] [48]	
Ронпibu, Таиланд	Вода, загрязненная стоками оловянного завода	1—5000	1980-е годы	[35]		

Продолжение табл. 2

Части света	Местонахождение	Источники мышьяка	As, мкг/дм ³	Периоды отбора проб	Литературные источники
Северная и Южная Америка	Префектура Фукуока, Япония	Природный источник	10,0—293	1994 г.	[68]
	Северо-восточная часть штата Огайо (США)	То же	< 1—1000	—	[77]
	Западная часть США	Грунтовые воды	130—48000	1988 г.	[16, 125]
	Юго-восточная часть штата Мичиган (США)	То же	0,5—278 29,0	—	[67]
	Лос-Анджелес, США	Колодезные воды	9,0—75,0	—	[54]
	Провинция Кордова (Аргентина)	Грунтовые и колодезные воды на глубине от 2 до 15 м	18,7—3810 418	—	[86]
	Бразилия	Грунтовые воды вблизи золото- и металлодобывающих предприятий	4,0—5300 757—2980	— —	[110] [27]
	Северная часть Чили	Грунтовые и речные воды	40—860	—	[16, 80]
	Лагунная область (Мексика)	Колодезные воды	8—624	—	[37]
	Перу	Питьевая вода	500	1984 г.	[104]

жанием мышьяка существенно снижается, отражаясь, в конечном итоге, на здоровье населения [13, 46, 63, 66, 113].

Формы нахождения. В большинстве научных публикаций, посвященных состоянию мышьяка в природных водах, рассматривается главным образом его распределение среди растворенных форм. По всей видимости, это обусловлено тем, что в поверхностных водах он мигрирует преимущественно в растворенном виде. Так, в оз. Мойра (провинция Онтарио, Канада) массовая доля растворенных соединений мышьяка ($As_{\text{раств}}$) достигает около 92% его общего содержания в воде ($As_{\text{общ}}$) [19, 131]. В озерах Финляндии $As_{\text{раств}}$ составляет 25—100% (в среднем 60,5%) $As_{\text{общ}}$ [25]. От 68,3 до 73,9% мышьяка в растворенном состоянии обнаружено в оз. Бива (Япония) [52]. Отмечается высокая доля $As_{\text{раств}}$ и в речных водах, несмотря на то, что содержание взвешенных веществ в них, как правило, выше, чем в озерных. Например, в реках восточной части Великобритании относительное содержание $As_{\text{раств}}$ колеблется в пределах 49,4—93,6% (в среднем 74,3%) $As_{\text{общ}}$ [83, 84]. Большая часть мышьяка в растворенном состоянии — 33,0—88,7% (в среднем 65,4%) $As_{\text{общ}}$ обнаружена в воде р. Зенне (Бельгия) [21]. Преобладание $As_{\text{раств}}$ отмечено для р. Аньян (Южная Корея) [72], при этом содержание мышьяка в составе взвешенных веществ было ниже предела его обнаружения. В воде р. По (Италия) $As_{\text{раств}}$ составил 40—97% (в среднем 60,9%) $As_{\text{общ}}$ [92]. Реками Центральной Сибири мышьяк также переносится в основном в растворенном состоянии, достигая 92% $As_{\text{общ}}$ [95]. Сообщается о преобладании $As_{\text{раств}}$ в эстуарных водах [56]. В грунтовых водах Внутренней Монголии (КНР) доля $As_{\text{раств}}$ составляет в среднем 83,6% $As_{\text{общ}}$ [48].

В объектах окружающей среды мышьяк находится в разной степени окисления (+5, +3, 0 и -3). В водных экосистемах он обычно существует в виде неорганических форм арсената $As(V)$ и арсенита $As(III)$. Окислительно-восстановительный потенциал (Eh) и pH среды — наиболее важные факторы, влияющие на состояние и трансформацию указанных выше форм [69]. В анаэробных (восстановительных) условиях и при низких значениях Eh доминирует $As(III)$, тогда как в аэробных — $As(V)$ [16, 17, 31, 69, 121, 122]. Например, в зал. Осло-фьорд (Норвегия) концентрация $As(III)$ в анаэробных условиях оказалась выше, чем в аэробных, в среднем в 5,6—15,5 раза [9]. При этом содержание $As(V)$ в аэробных и анаэробных условиях различалось незначительно. Формы существования арсената, в свою очередь, определяются pH водной среды (рисунок). В окислительных условиях при $pH < 6,9$ преобладает $H_2AsO_4^-$, а при более высоком значении pH — $HAsO_4^{2-}$ [16, 99, 110]. В восстановительных условиях и при $pH < 9,2$ доминирует $As(III)$ в виде незаряженной формы $H_3AsO_3^0$.

В бескислородных сульфидных системах могут преобладать тиоарсениды и тиоарсенаты, в которых находится около 83% общего содержания мышьяка [69]. Наряду с его неорганическими формами важное место занимают органические соединения состава $CH_3AsO(OH)_2$ и $(CH_3)_2AsO(OH)$ — монометиларсоновая (ММА(V)) и диметиларсиновая (ДМА(V)) кислоты [52]. Они образуются биологическим путем, в частности вследствие реакций микробиологического метилирования [69, 111, 115, 122]. В незагрязненных поверхностных водах их концентрация незначительна, а в водных объек-

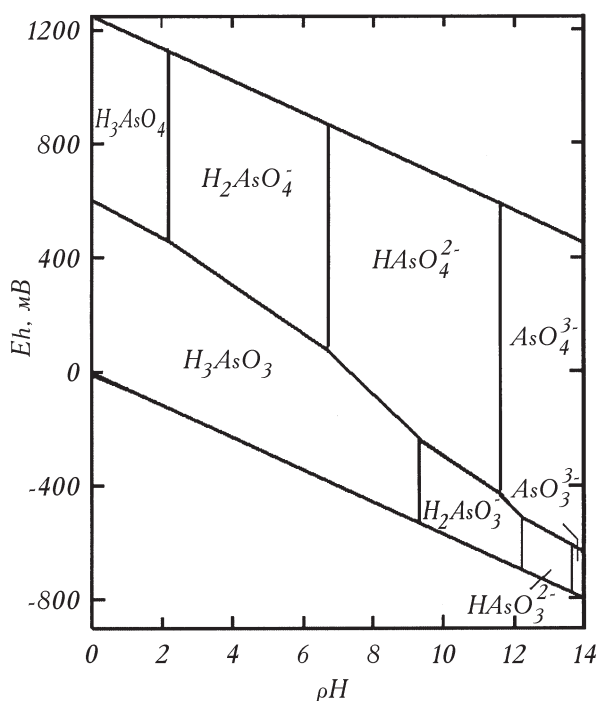


Диаграмма сосуществующих растворенных форм мышьяка в зависимости от окислительно-восстановительного потенциала (Eh) и pH водной среды в системе As-O₂-H₂O при температуре 25°C и общем давлении 1 бар ([110] с изменениями).

В подавляющем большинстве преобладают неорганические формы, в частности As(V), относительное содержание которого достигает 72,9—94,6 и даже 98% As_{раств} [131]. В речных водах отношение As(V)/As(III) меняется от 0,1—2,2 до 3—93, что также подтверждает доминирование As(V) [92]. Доля мышьякорганических соединений обычно не превышает 2,5—4,7%, однако иногда они составляют 51,6% As_{раств} [124]. Увеличение содержания мышьякорганических соединений отмечено в поровых и почвенных растворах с высоким содержанием органических веществ [111]. В эстуарии р. Боуле (Великобритания) в холодное время года (октябрь — апрель) среди растворенных в воде форм доминирует As(V), тогда как в теплый период года — As(III) и метилированные формы [56]. Повышение содержания As(III) в водоемах летом, когда преобладают окислительные условия, обусловлено биологическим восстановлением As(V) [108, 115].

Интенсивно развивающийся фитопланктон в период «цветения» может существенным образом влиять на трансформацию соединений мышьяка, в результате которой As(V) быстро восстанавливается до As(III) и метилированных форм, что было обнаружено в Чесапикском заливе (США) и других водных объектах [14, 105, 108]. При этом биологический путь трансформации

та, подверженных промышленному загрязнению, она значительно выше [110, 115]. Существует также ряд других мышьяксодержащих органических соединений, в частности арсенобетанин (AsB), арсенохолин (AsC), арсеносахара и арсеносодержащие липиды, в которых мышьяк напрямую связан ковалентной связью с атомом углерода. Арсенобетанин и арсеносахара являются основными составляющими в продуктах биосинтеза морских животных [64]. Метаногенные бактерии способны к метилированию мышьяка с образованием таких мышьякорганических соединений как метил- и диметиларсин (CH₃AsH₂ и (CH₃)₂AsH) [44].

В таблице 3 обобщены данные о содержании растворенных форм мышьяка в природных водах. В по-

3. Содержание As(III) и As(V) и мышьякорганических соединений в природных водах, мкг As/дм³

Водные объекты	As(III)	As(V)	ММА	ДМА	Литературные источники
Реки США	0,026—1,30 0,26	0,076—42,5 6,58 (93,8%)	< 0,005—0,56 0,09	< 0,01—0,31 0,085	[14]
Озера США	0,044—0,869 0,421	0,02—2,96 1,37(72,9%)	< 0,002—0,022 0,012	0,003—0,11 0,076	[14]
Озерные воды провинции Онтарио (Канада)	7—75	19—58	0,01—1,50 (ММА + ДМА)		[19]
Колодезные воды (Япония)	15—70	11—220	< 1	< 1	[16]
Реки Чили	н.о.—1,1 0,62	2,96—21,1 10,86 (94,6%)	×	×	[101]
Поверхностные (речные) воды южной части Таиланда	4,8—28,4	≈ 92%	×	×	[126]
Поверхностные воды Великобритании	1—53 * 172	10—65 * 29,3	7—49 * 25,8	10—42 * 25,8	[124]
р. По (Италия)	0,28 ± 0,12	1,07 ± 0,38 (79,9%)	×	×	[92]
Эстуарий р. Болье (Великобритания)	0,06—0,40	0,05—0,81	0,06—0,32	0,08—0,42	[56]
Эстуарий р. Теймар (Великобритания)	2,7—8,8 [As(III) + As(V)]		0,02—0,46	0,02—1,27	[55]
Там же, поровый раствор	29,6 [As(III) + As(V)]		0,44	0,56	[55]
Залив Осло-фьорда (Норвегия)	0,0—0,94	0,59—1,52	×	×	[9]

Продолжение табл. 3

Водные объекты	As(III)	As(V)	ММА	ДМА	Литературные источники
Чесапикский залив (США)	0,04—0,24	0,13—1,02	0,04—0,42	0,04—0,34	[105]
Грунтовые воды (КНР)	14—563	10—107	×	×	[57]
Грунтовые воды, Внутренняя Монголия (КНР)	153,3—493,6	126,7—175,4	×	×	[48]
	287,5	141,2 (32,9%)			

Примечание. × — не обнаружено или данные отсутствуют; * — суммарного содержания As_{раств.}.

ции As(V) в As(III) считается преобладающим по сравнению с химическим окислением метилированных форм [108]. Особое внимание уделяется воздействию бактерий на состояние мышьяка и трансформацию его сосуществующих форм [69, 75, 78, 111, 121]. В опытах с диатомовой водорослью *Thalassiosira pseudonana* также было обнаружено, что она способна к трансформации арсената в арсенит и ДМА [14]. Тесные положительные корреляционные связи существуют между концентрацией As(III), ММА, ДМА и такими индикаторными характеристиками первичной продукции, как концентрация хлорофилла и ¹⁴C-поглощение [14]. В ряде работ [14, 56, 105] утверждается, что метилированные соединения мышьяка продуцируются фитопланктоном *in situ*.

Соотношение As(V) и As(III) варьирует в стратифицированных озерах с большим градиентом значений Eh. Следовательно, накопление мышьяка в донных отложениях водоемов может рассматриваться как внутренний потенциальный источник повышения его концентрации в толще воды вследствие диффузии в периоды стратификации [131]. Наличие в поверхностных водах гумусовых веществ считается важным фактором существования мышьяка в виде As(III), поскольку эти органические кислоты обладают восстановительными свойствами. В то же время в грунтовых водах мышьякорганические соединения практически не содержатся [33, 111]. Соотношение As(III) и As(V) в этом типе природных вод зависит от окислительно-восстановительного состояния твердой фазы, наличия органического углерода, железомарганцевых оксидов, потенциальных окислителей (кислород, нитраты, сульфаты) и микробиологической активности [111]. В поровом растворе донных отложений эстуария р. Теймар (Великобритания) мышьяк обнаружен преимущественно в виде неорганических форм (96,8% As_{раств.}), а содержание метилированных соединений (ММА и ДМА) составляло лишь 3,2% As_{раств.} [55]. В геотермальных системах обычно преобладает As(III), однако при смешении термальных вод с поверхностными и под воздействием бактерий он быстро окис-

ляется до As(V) [54]. В грунтовых водах отмечено существенное преобладание As(III) по сравнению с As(V) [48]. Наличие органических веществ (за счет бытовых сточных вод или торфяных отложений) может быть важным фактором формирования восстановительных условий в грунтовых водах и, следовательно, воздействия на состояние мышьяка в них [121].

Токсичность соединений мышьяка. Мышьяк относится к числу немногих химических элементов, обладающих мутагенным и канцерогенным воздействием на живые организмы [44, 112]. Он характеризуется также генотоксичными свойствами по отношению к человеческому организму [115]. Однако токсичность мышьяка, как и многих других элементов, в значительной мере зависит от формы нахождения в водной среде [29, 31, 47, 69, 91, 98]. При этом важную роль играют степень окисления и существование в виде неорганических или органических соединений [29, 47, 60, 69, 91]. Высокой токсичностью обладает неорганический мышьяк, в частности арсин или мышьяковистый водород (AsH_3), а H_3AsO_3 представляется намного более опасным соединением, чем H_3AsO_4 [11, 96]. При типичных для природных вод значениях pH арсенат считается менее биодоступным, так как в большей степени сорбируется поверхностью гидроксидов железа по сравнению с арсенитом.

Обычно металлы в высшей степени окисления обладают большей токсичностью. Например, Cr(VI) является канцерогеном, а Cr(III) слаботоксичен. К тому же, находясь в этой степени окисления, он активно связывается в комплексы с растворенными органическими веществами (РОВ) природных поверхностных вод, что также способствует его детоксикации. Однако это не относится к соединениям мышьяка, острая токсичность которых уменьшается в ряду: арсенит > арсенат > MMA > DMA. По разным оценкам, токсичность As(III) примерно в 6—10 раз (и даже в 20—60 раз!) больше, чем As(V), а токсичность неорганических форм в 70—100 раз выше, чем мышьяксодержащих органических соединений [11, 15, 16, 44, 60, 96, 98, 99, 115, 121, 122].

Арсенат по структуре является аналогом фосфата и конкурирует с ним во многих ферментных реакциях. Он ингибирует окислительное фосфорилирование и снижает энергетическое снабжение клеток [69]. Высокая токсичность As(III) обусловлена его сродством к тиольным группам (-SH) протеинов и образованием с ними термодинамически устойчивых соединений, вследствие чего ингибируется функция самих протеинов [11, 38, 69, 121]. Из-за ингибирования белков и большей биодоступности арсенита в нейтральной и кислой водной среде эта форма более токсична и опасна для живых организмов, чем арсенат.

Токсичность неорганических и органических (метилированных) форм мышьяка различается примерно в 100 раз [49]. Метилированные соединения обычно считаются среднетоксичными, хотя некоторые из них, например арсенобеталин и арсенохалин, рассматриваются как нетоксичные [11, 31, 64]. Однако в последнее время появились работы, в которых отмечается, что токсичность органических производных как As(III), так и As(V) недооценивалась и оказалась намного выше, чем считалось ранее [65, 90, 121—123].

Особенно это касается органических соединений, в которых мышьяк находится в степени окисления +3 [122]. Они проявляют большую токсичность, чем неорганический мышьяк, поскольку в большей степени разрушают ДНК.

Получены интересные данные о накоплении мышьяка пресноводными растениями, в частности, в р. Мойра и оз. Мойра (Канада), где концентрация мышьяка в воде составляла 50—75 мкг/дм³, они содержали от 21 до 117 мг As/кг сухой массы [131]. Обычно концентрация мышьяка в растениях намного ниже и не превышает 0,2—2,0 мг/кг сухой массы. В составе соединений мышьяка, выделенных из растений, содержались As(V), As(III), MMA и DMA (соответственно 61,6—190 мкг/дм³, 14,5—337, 1,2—3,1 и 1,1—2,8 мкг/дм³), а также некоторые другие мышьякорганические соединения. Имеются также данные о накоплении этого элемента морскими водорослями [64].

В процессе жизнедеятельности человек сталкивается чаще всего с такими соединениями мышьяка, как арсенаты и арсениты, метиларсоновые и метиларсенатные кислоты, арсенобетаин и арсенохолин, арсеноуглеводы. При повышенной концентрации соединения мышьяка токсичны для животных и человека, так как тормозят окислительные процессы и угнетают снабжение кислородом органов и тканей [4]. Попадая в человеческий организм с питьевой водой и продуктами питания, арсенаты конкурируют с фосфатами и оказывают отрицательное влияние на выработку АТФ в процессе гликолиза, что приводит к разрушению клеток [20]. Накапливаясь в щитовидной железе, мышьяк становится причиной возникновения эндемического зоба. В организме человека его соединения вызывают заболевания кожи, воздействуют на кровеносную систему и увеличивают риск возникновения раковых заболеваний [69]. Смертельная доза мышьяка для человека составляет 0,1—0,3 г. В то же время в малых дозах его используют в медицинской практике для лечения некоторых болезней, в частности анемии.

Мышьяк принадлежит к числу нормируемых химических элементов. Максимально допустимый уровень загрязнения им питьевой воды составляет 0,05 мг/дм³. В соответствии с нормативами Всемирной организации здравоохранения и Европейского Союза концентрация мышьяка в питьевой воде не должна превышать 0,01 мг/дм³ [6, 15], а в ряде других стран, например в Мексике, Аргентине, Бангладеш, Малайзии, Вьетнаме, Египте, Китае, Чили, Индии, Индонезии, ее допустимый предел выше — 0,05 мг/дм³ [16, 91, 100, 126].

Заключение

Таким образом, анализ данных о содержании и сосуществующих формах мышьяка в различных типах природных вод показал, что в незагрязненных поверхностных водах его концентрация невысока — несколько микрограммов в 1 дм³. В то же время в поверхностных водных объектах, находящихся вблизи горнорудных предприятий и производств по добыче цветных металлов, содержание мышьяка существенно возрастает и достигает десятков, сотен и даже тысяч микрограммов в 1 дм³, представляя угрозу для живых организмов. Особенно опасно

загрязнение грунтовых и колодезных вод как источников питьевого водоснабжения, что характерно для многих стран мира. Опасность дальнейшего загрязнения как поверхностных, так и грунтовых вод усугубляется из-за использования в переработке некондиционных руд с высоким содержанием примесей. В результате проблема загрязнения природных вод соединениями мышьяка приобретает глобальный характер, что отмечено в большинстве обзорных работ, посвященных исследованию этого химического элемента. Во многих из них рассмотрены источники загрязнения природных вод мышьяком, а также обращено внимание на необходимость изучения сосуществующих форм, поскольку именно они определяют его токсичность для живых организмов, включая человека. Анализ многочисленных данных свидетельствует о том, что поверхностные воды переносят мышьяк главным образом в растворенном состоянии. Значительное внимание уделено методам определения его сосуществующих форм (в настоящем сообщении они не рассматриваются), а также факторам и процессам, влияющим на их трансформацию в водных экосистемах. Наряду с химическими (окислительно-восстановительный потенциал, pH водной среды, наличие органических веществ, содержание кислорода, окислителей и восстановителей) показана важная роль биологического фактора в соотношении форм мышьяка и его изменениях вследствие трансформации. Не меньшего внимания заслуживают результаты исследований, касающихся проблемы токсического, канцерогенного и генотоксического воздействия соединений мышьяка на организм человека.

**

Узагальнено та розглянуто результати багаточисельних досліджень арсену у природних водах різного типу. Показано, що в незабруднених поверхневих водних об'єктах його вміст коливається у межах декількох мікрограмів в 1 дм³. Високі концентрації арсену у поверхневих і ґрунтових водах характерні для регіонів, де знаходяться гірничорудні підприємства та виробництва з добування кольорових металів. Особливу небезпеку становить забруднення цим хімічним елементом ґрунтових і колодезних вод як джерел питного водопостачання населення у зв'язку з використанням та переробленням некондиційних руд з високим вмістом домішок, до складу яких входить арсен. Значну увагу приділено питанням дослідження його співіснуючих форм, оскільки вони визначають токсичність арсену для живих організмів, включаючи людину. Розглянуто основні чинники і процеси, що впливають на стан арсену в природних водах. Показано, що поряд з хімічними чинниками (окисно-відновний потенціал, pH середовища, концентрація кисню і органічних речовин, наявність у системі окиснювачів і відновників) на трансформацію сполук арсену значною мірою впливає біологічна компонента водних екосистем, зокрема фітопланктон, вищі водні рослини та мікробіота. Дано порівнювальну оцінку токсичності неорганічних форм арсену і продуктів його метилування та відзначено важливість їхнього визначення з екологічних позицій.

**

The results of numerous studies of arsenic in natural waters of different types are summarized and reviewed. It is shown that its concentration in unpolluted surface water bodies is about some micrograms in 1 dm³, which is typical for the river and lake waters. High concentrations of arsenic in surface and groundwater are characteristic for the regions of mining activities and production of non-ferrous metals. The contamination of groundwater and well waters as sources of drinking water supply by this chemical element due to using and processing of sub-standard ores with high content of impurities, which include arsenic,

is especially dangerous. Considerable attention is paid to the study of arsenic coexisting forms, since they determine its toxicity to living organisms, including the human organism. The main factors and processes that affect on the arsenic state in natural waters are considered. It is shown that along with the chemical factors (redox potential, pH of the medium, concentration of oxygen and organic substances, presence of oxidizing and reducing agents) biological components of aquatic ecosystems (phytoplankton, aquatic plants and microbiota) have an important influence on the transformation of arsenic compounds. A comparative assessment of the toxicity of inorganic forms of arsenic and products of its methylation is given. The importance of determination of arsenic different forms along with consideration of environmental positions is noted.

**

1. Гашкина Н.А. Пространственно-временная изменчивость химического состава вод малых озер в современных условиях изменения окружающей среды: Дис. ... докт. геогр. наук. — М., 2014. — 207 с.
2. Коваленко К.А. Сорбционная очистка сточных вод горно-перерабатывающих предприятий от мышьяка с использованием природных минералов // Автореф. дис. ... канд. техн. наук. — Пермь, 2013. — 23 с.
3. Моисеенко Т.И., Кудрявцева Л.П., Гашкина Н.А. Рассеянные элементы в поверхностных водах суши: Технофильность, биоаккумуляция и экотоксикология. — М.: Наука, 2006. — 261 с.
4. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / Под ред. А. Д. Семенова. — Л.: Гидрометеиздат, 1977. — 542 с.
5. Рябинин А.И., Шубаева С.А. Современный гидрохимический режим и загрязнение Азовского моря. — Киев: Феникс, 2012. — 424 с.
6. Фомин Г.С. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам: Энциклопедический справочник. — М.: Протектор, 2000. — 848 с.
7. Abah J., Ubwa S.T., Onyejefu D.I., Nomor S.A. Assessment of some trace metals content of *Oreochromis niloticus* obtained from River Okpokwu, Apa Benue State, Nigeria // Res. J. Chem. Sci. — 2013. — Vol. 3, N 3. — P. 70—75.
8. Abdul-Kareem B.M., Rabee A.M., Al-Fatlawy Ya.F. Monitoring heavy metals, cations and anions levels and its possible health risks in Tigris River at Baghdad region // Iraqi J. Sci. — 2011. — Vol. 52, N 3. — P. 306—316.
9. Abdullah M.I., Shiyu Z., Mosgren K. Arsenic and selenium species in the oxic and anoxic waters of the Oslofjord, Norway // Mar. Pollut. Bul. — 1995. — Vol. 31, N 1—3. — P. 116—126.
10. Agusa T., Kunito T., Kubota R. et al. Exposure, metabolism, and effects of arsenic in residents from arsenic-contaminated groundwater areas of Southeast Asia // Interdisciplinary studies on environmental chemistry — environmental pollution and ecotoxicology. — TERRAPUB, 2012. — P. 125—132.
11. Akter K.F., Owens G., Davey D.E., Naidu R. Arsenic speciation and toxicity in biological systems // Rev. Environ. Contam. Toxicol. — 2005. — Vol. 184. — P. 97—149.
12. Ali I., Jain C.K. Advances in arsenic speciation techniques // Intern. J. Environ. Anal. Chem. — 2004. — Vol. 84, N 12. — P. 947—964.

13. *Ammann A.A.* Arsenic speciation analysis by ion chromatography — a critical review of principles and applications // *Amer. J. Anal. Chem.* — 2011. — Vol. 2. — P. 27—45.
14. *Andrae M.O.* Distribution and speciation of arsenic in natural waters and some marine algae // *Deep-Sea Research.* — 1978. — Vol. 25. — P. 391—402.
15. *Arsenic and arsenic compounds (Environmental Health Criteria 224).* — Geneva: World Health Organization, 2001. — 521 p.
16. *Arsenic in drinking-water // IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans / Some drinking-water disinfectants and contaminants, including arsenic.* — Lyon, 2004. — Vol. 84. — P. 41—267.
17. *Arsenic in groundwater: geochemistry and occurrence / Ed. by A. H. Welch, K. G. Stollenwerk.* — Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2003. — 488 p.
18. *Azcue J.M., Nriagu J.O.* Arsenic: Historical perspectives // *Arsenic in the Environment. Part I: cycling and characterization / Ed. by J. O. Nriagu.* — New York: Wiley, 1994. — P. 1—16.
19. *Azcue J.M., Nriagu J.O.* Impact of abandoned mine tailings on the arsenic concentrations in Moira Lake, Ontario // *J. Geochem. Exploration.* — 1995. — Vol. 52. — P. 81—89.
20. *B'Hymer C., Caruso J.A.* Arsenic and its speciation analysis using high-performance liquid chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry // *J. Chromatography. A.* — 2004. — Vol. 1045. — P. 1—13.
21. *Baeyens W., de Brauwere A., Brion N. et al.* Arsenic speciation in the River Zenne, Belgium // *Sci. Total Environ.* — 2007. — Vol. 384. — P. 409—419.
22. *Benson L.V., Spencer R.J.* A hydrochemical reconnaissance study of the Walker River basin, California and Nevada // *U. S. Geological Survey Open-File Report 83-740.* — 1983. — 53 p.
23. *Berg M., Tran H.C., Nguyen T.C. et al.* Arsenic contamination of groundwater and drinking water in Vietnam: a human health threat // *Environ. Sci. Technol.* — 2001. — Vol. 35, N 13. — P. 2621—2626.
24. *Bidone E.D., Castiños Z.C., Santos M.C.B. et al.* Arsenic levels in natural and drinking waters from Paracatu, MG, Brazil // *One century of the discovery of arsenicosis in Latin America (1914—2014).* — London: Taylor & Francis Group, 2014. — P. 162—164.
25. *Bilaltdin Ä., Kaipainen H., Parviainen A. et al.* A transport model of arsenic for surface waters — an application in Finland // *Project «Risk assessment and risk management procedure for arsenic in the Tampere Region».* — Espoo, Geological Survey of Finland, 2007. — 36 p.
26. *Bissen M., Frimmel F.H.* Arsenic — a review. Part I: occurrence, toxicity, speciation, mobility // *Acta hydrochim. hydrobiol.* — 2003. — Vol. 31, N 1. — P. 9—18.
27. *Borba R.P., Fingered B.R., Matschullat J.* Geochemical distribution of arsenic in waters, sediments and weathered gold mineralized rocks from Iron Quadrangle, Brazil // *Environ. Geol.* — 2003. — Vol. 44. — P. 39—52.
28. *Buschmann J., Berg M., Stengel C., Sampson M.L.* Arsenic and manganese contamination of drinking water resources in Cambodja: coincidence of risk

- areas with low relief topography // *Environ. Sci. Technol.* — 2007. — Vol. 41. — P. 2146—2152.
29. *Butcher D.J.* Environmental applications of arsenic speciation using atomic spectrometry detection // *Appl. Spectroscopy Rev.* — 2007. — Vol. 42. — P. 1—22.
30. *Butu A.W., Iguisi E.O.* Increasing levels of metal pollutants in River Kubanni Zaria, Nigeria // *Res. J. Environ. Earth Sci.* — 2012. — Vol. 4, N 12. — P. 1085—1089.
31. *Caussy D.* Case studies of the impact of understanding bioavailability: arsenic // *Ecotoxicol. Environ. Safety.* — 2003. — Vol. 56. — P. 164—173.
32. *Caylak E.* Health risk assessment for arsenic in water sources of Cankiri Province of Turkey // *Clean Soil, Air, Water.* — 2012. — Vol. 40, N 7. — P. 728—734.
33. *Chen S.-L., Dzenq S.R., Yang M.-H. et al.* Arsenic species in ground waters of the Blackfoot disease area, Taiwan // *Environ. Sci. Technol.* — 1994. — Vol. 28. — P. 877—881.
34. *Choprapawon C., Rodcline A.* Chronic arsenic poisoning in Ronpibool Nakhon Sri Thammarat, the southern province of Thailand // *Arsenic exposure and health effects* / Ed. by C. O. Abernathy, R. L. Calderon, W. R. Chappell. — London: Chapman & Hall, 1997. — P. 69—77.
35. *Choprapawon C., Porapakkhom Y.* Occurrence of cancer in arsenic contaminated area, Ronpibool District, Nakorn Srithmmarat Province, Thailand // *Arsenic: exposure and health effects IV* / Ed. by W. R. Chappell, C. O. Abernathy, R. L. Calderon. — Amsterdam: Elsevier, 2001. — P. 201—206.
36. *Dekov V.M., Komy Z., Arahjo F. et al.* Chemical composition of sediments, suspended matter, river water and ground water of the Nile (Aswan-Sohag traverse) // *Sci. Total Environ.* — 1997. — Vol. 201. — P. 195—210.
37. *Del Razo L.M., Arellano M.A., Cebrián M.E.* The oxidation states of arsenic in well-water from a chronic arsenicism area of Northern Mexico // *Environ. Pollut.* — 1990. — Vol. 64. — P. 143—153.
38. *Dhar R.K., Biswas B.K., Samanta G. et al.* Groundwater arsenic calamity in Bangladesh // *Curr. Sci.* — 1997. — Vol. 73. — P. 48—59.
39. *Dimkic M., Djuric D., Josipovic J., Jevtic G.* Solutions for groundwater management in areas affected by high arsenic content: Vojvodina case study // *Intern. Conf. «Transboundary Aquifers: Challenges and New Directions» (ISARM2010)*, 6—8 December 2010. — P. 1—6.
40. *Dinelli E., Lima A., Albanese S. et al.* Major and trace elements in tap water from Italy // *J. Geochem. Explor.* — 2012. — Vol. 112. — P. 54—75.
41. *Ecosystems of the biosphere Reserve Srebarna Lake* / Ed. by Y. Uzunov, B. B. Georgiev, E. Varadinoiva, N. Ivanova, L. Pehlivanov, V. Vasilev. — Sofia: Professor Martin Drinov Acad. Publ. House, 2012. — P. 197—212.
42. *Elbaz-Poulichet F., Nagy A., Cserny T.* The distribution of redox sensitive elements (U, As, Sb, V and Mo) along a river-wetland-lake system (Balaton region, Hungary) // *Aquat. Geochem.* — 1997. — Vol. 3. — P. 267—282.
43. *Elbaz-Poulichet F., Seidel J.-L., Casiot C., Tusseau-Vuillemin M.-H.* Short-term variability of dissolved trace element concentrations in the Marne

- and Seine Rivers near Paris // *Sci. Total Environ.* — 2006. — Vol. 367. — P. 278—287.
44. *Ferguson J.F., Gavis J.* A review of the arsenic cycle in natural waters // *Water Res.* — 1972. — Vol. 6. — P. 1259—1274.
45. *Gaillardet J., Viers J., Dupré B.* Trace elements in river waters // *Treatise on geochemistry.* — Elsevier, 2003. — Vol. 5. — P. 225—272.
46. *Garellick H., Jones H., Dybowska A., Valsami-Jones E.* Arsenic pollution sources // *Rev. Environ. Contamin.* — 2008. — Vol. 197. — P. 17—60.
47. *Gong Z., Lu X., Ma M. et al.* Arsenic speciation analysis // *Talanta.* — 2002. — Vol. 58. — P. 77—96.
48. *Gong Z., Lua X., Watt C. et al.* Speciation analysis of arsenic in groundwater from Inner Mongolia with an emphasis on acid-leachable particulate arsenic // *Analyt. Chim. Acta.* — 2006. — Vol. 555. — P. 181—187.
49. *Guerin T., Molenat N., Astruc A., Pinel R.* Arsenic speciation in some environmental samples: a comparative study of HG-GC-QFAAS and HPLC-ICP-MS methods // *Appl. Organometal. Chem.* — 2000. — Vol. 14. — P. 401—410.
50. *Gurzau E.S., Gurzau A.E.* Arsenic in drinking water from groundwater in Transylvania, Romania // *Arsenic: exposure and health effects IV* / Ed. by W. R. Chappell, C. O. Abernathy, R. L. Calderon. — Amsterdam: Elsevier, 2001. — P. 181—184.
51. *Habuda-Stanic M., Kules M., Kalajdzic B., Romic Z.* Quality of groundwater in Eastern Croatia. The problem of arsenic pollution // *Proc. of the 9th Intern. Conf. on Environ. Sci. and Technology.* Rhodes Island, Greece, 1—3 Sept. 2005. — P. 286—291.
52. *Hasegawa H., Matsui M., Okamura S. et al.* Arsenic speciation including «hidden» arsenic in natural waters // *Appl. Organometal. Chem.* — 1999. — Vol. 13. — P. 113—119.
53. *Hering J.G., Elimelesh M.* International perspective on arsenic in groundwater: problems and treatment strategies // *Proced. of the National meeting of the American Water Works Association, Anaheim, June 18—22, 1995.* — P. C1—C6.
54. *Hering J.G., Wilkie J.A., Chiu V.Q.* Arsenic geochemistry in source waters of the Los Angeles aqueduct // *Technical completion report. Project Number UCAL-WRC-W-829.* — 1997. — 28 pp.
55. *Howard A.G., Apte S.C., Cornber S.D.W., Morris R.J.* Biogeochemical control of the summer distribution and speciation of arsenic in the Tamar estuary // *Estuar. Coastal and Shelf Sci.* — 1988. — Vol. 27. — P. 427—443.
56. *Howard A.G., Arbab-Zavar M.H., Apte S.* The behaviour of dissolved arsenic in the estuary of the river Beaulieu // *Ibid.* — 1984. — Vol. 19. — P. 493—504.
57. *Hu S., Lu J., Jing C.* A novel colorimetric method for field arsenic speciation analysis // *J. Environ. Sci.* — 2012. — Vol. 24, N 7. — P. 1341—1346.
58. *Huang W.W., Martin J.M., Seyler P. et al.* Distribution and behaviour of arsenic in the Huang He (Yellow River) Estuary and Bohai Sea // *Mar. Chem.* — 1988. — Vol. 25. — P. 75—91.
59. *Islam M.R., Salminen R., Lahermo P.W.* Arsenic and other toxic elemental contamination of groundwater, surface water and soil in Bangladesh and its

- possible effects on human health // *Environ. Geochem. Health.* — 2000. — Vol. 22. — P. 33—53.
60. *Jain C.K., Ali I.* Arsenic: occurrence, toxicity and speciation techniques // *Water Res.* — 2000. — Vol. 34, N 17. — P. 4304—4312.
61. *Jankulár M., Hiller E., Jurkovič L. et al.* Arsenic and zinc in impoundment materials and related stream sediments from a polluted area in Eastern Slovakia: distribution, mobility, and water quality // *J. Hydrol. Hydromech.* — 2009. — Vol. 57, N 3. — P. 200—211.
62. *Johannesson K.H., Lyons W.B., Huey S. et al.* Oxyanion concentrations in eastern Sierra Nevada Rivers — 2. Arsenic and Phosphate // *Aquatic Geochem.* — 1997. — Vol. 3. — P. 61—97.
63. *Juhász A.L., Smith E., Weber J. et al.* *In vivo* assessment of arsenic bioavailability in rice and its significance for human health risk assessment // *Environ. Health Perspect.* — 2006. — Vol. 114, N 12. — P. 1826—1831.
64. *Karthikeyan S., Hirata S.* Arsenic speciation in environmental samples // *Anal. Letters.* — 2003. — Vol. 36, N 11. — P. 2355—2366.
65. *Kenyon E.M., Hughes M.F.* A concise review of the toxicity and carcinogenicity of dimethylarsinic acid // *Toxicology.* — 2001. — Vol. 160. — P. 227—236.
66. *Khan A.W., Ahmad S.A., Sayed S.U. et al.* Arsenic contamination in groundwater and its effect on human health with particular reference to Bangladesh // *J. Prevent. Soc. Med.* — 1997. — Vol. 16. — P. 65—73.
67. *Kim M.-J., Nriagu J., Haack S.* Arsenic species and chemistry in groundwater of southeast Michigan // *Environ. Pollut.* — 2002. — Vol. 120. — P. 379—390.
68. *Kondo H., Ishiguro Y., Ohno K. et al.* Naturally occurring arsenic in the ground waters in the southern region of Fukuoka prefecture, Japan // *Wat. Res.* — 1999. — Vol. 33, N 8. — P. 1967—1972.
69. *Kruger M.C., Bertin P.N., Heipieper H.J., Arsène-Ploetze F.* Bacterial metabolism of environmental arsenic — mechanisms and biotechnological applications // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* — 2013. — Vol. 97. — P. 3827—3841.
70. *Kurttio P., Komulainen H., Hakala E. et al.* Urinary excretion of arsenic species after exposure to arsenic present in drinking water // *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* — 1998. — Vol. 34. — P. 297—305.
71. *Langston W.J.* The behavior of arsenic in selected United Kingdom estuaries // *J. Fish. Aquat. Sci.* — 1983. — Vol. 40, Suppl. 2. — P. 143—150.
72. *Lee S., Moon J.-W., Moon H.-S.* Heavy metals in the bed and suspended sediments of Anyang River, Korea: implications for water quality // *Environ. Geochem. Health.* — 2003. — Vol. 25. — P. 433—452.
73. *Litchfield V.P., Kyle G.B.* Kenai River water quality investigation. Completion report // Alaska department of fish and game division of fisheries rehabilitation, enhancement, and development. — 1992. — N 123. — 48 p.
74. *Mandal B.K., Chowdhury T.R., Samanta G. et al.* Arsenic in groundwater in seven districts of West Bengal, India — the biggest arsenic calamity in the world // *Curr. Sci.* — 1996. — Vol. 70, N 11. — P. 976—986.
75. *Mandal B.K., Suzuki K.T.* Arsenic round the world: a review // *Talanta.* — 2002. — Vol. 58. — P. 201—235.

76. *Martin J.M., Guan D.M., Elbaz-Poulichet F. et al.* Preliminary assessment of the distributions of some trace elements (As, Cd, Cu, Fe, Ni, Pb and Zn) in a pristine aquatic environment: the Lena River estuary (Russia) // *Mar. Chem.* — 1993. — Vol. 43. — P. 185—199.
77. *Matisoff G., Khourey C.J., Hall J.F. et al.* The nature and source of arsenic in Northeastern Ohio ground water // *Groundwater.* — 1982. — Vol. 20, N 4. — P. 446—456.
78. *Matschullat J.* Arsenic in the geosphere — a review // *Sci. Total Environ.* — 2000. — Vol. 249. — P. 297—312.
79. *Matschullat J., Borba R.P., Deschamps E. et al.* Human and environmental contamination in the Iron Quadrangle, Brazil // *Appl. Geochem.* — 2000. — Vol. 15. — P. 181—190.
80. *Mukherjee A., Sengupta M.K., Hossain M.A. et al.* Arsenic contamination in groundwater: a global perspective with emphasis on the Asian scenario // *J. Health Popul. Nutr.* — 2006. — Vol. 24, N 2. — P.142—163.
81. *Nagy-Korodi I.* Environmental impact of gold and polymetallic mining in the Nistru-Băița, North Romania: PhD Thesis abstract. — Cluj-Napoca, 2012. — 42 p.
82. *Narváez J., Richter P., Toral M.I.* Arsenic speciation in water samples containing high levels of copper: removal of copper interference affecting arsine generation by continuous flow solid phase chelation // *Anal. Bioanal. Chem.* — 2005. — Vol. 381. — P. 1483—1487.
83. *Neal C., Davies H.* Water quality fluxes for eastern UK rivers entering the North Sea: a summary of information from the Land Ocean Interaction Study (LOIS) // *Sci. Total Environ.* — 2003. — Vol. 314—316. — P. 821—882.
84. *Neal C., Robson A.J.* A summary of river water quality data collected within the Land-Ocean Interaction Study: core data for eastern UK rivers draining the North Sea // *Ibid.* — 2000. — Vol. 251—252. — P. 585—665.
85. *Ng J.C., Wang J., Shraim A.* A global health problem caused by arsenic from natural sources // *Chemosphere.* — 2003. — Vol. 52. — P. 1353—1359.
86. *Nicolli H.B., Suriano J.M., Gomez Peral M.A. et al.* Groundwater contamination with arsenic and other trace elements in an area of the Pampa, province of Córdoba, Argentina // *Environ. Geol. Water Sci.* — 1989. — Vol. 14, N 1. — P. 3—16.
87. *Nimick D.A., Moore J.N., Dalby C.E., Savka M.W.* The fate of geothermal arsenic in the Madison and Missouri Rivers, Montana and Wyoming // *Water Resources Res.* — 1998. — Vol. 34, N 11. — P. 3051—3067.
88. *Nordstrom D.K.* Worldwide occurrences of arsenic in ground water // *Science.* — 2002. — Vol. 296. — P. 2143—2145.
89. *Onishi H., Sandell E.B.* Geochemistry of arsenic // *Geochim. Cosmochim. Acta.* — 1955. — Vol. 7. — P. 1—33.
90. *Petrick J.S., Jagadish B., Mash E.A., Aposhian H.V.* Monomethylarsonous acid (MMA^{III}) and arsenite: LD50 in hamsters and *in vitro* inhibition of pyruvate dehydrogenase // *Chem. Res. Toxicol.* — 2001. — Vol. 14. — P. 651—656.
91. *Petrusevski B., Sharma S., Schippers J.C., Shordt K.* Arsenic in drinking water // Thematic overview paper 17. — IRC International Water and Sanitation Centre. — 2007. — 57 p.

92. *Pettine M., Camusso M., Martinotti W.* Dissolved and particulate transport of arsenic and chromium in the Po River, Italy // *Sci. Tot. Environ.* — 1992. — Vol. 119. — P. 253—280.
93. *Pettine M., Mastroianni D., Camusso M. et al.* Distribution of As, Cr and V species in the Po-Adriatic mixing area (Italy) // *Mar. Chem.* — 1997. — Vol. 58. — P. 335—349.
94. *Pfeifer H.-R., Beatrizotti G., Berthoud J. Et al.* Natural arsenic-contamination of surface and ground waters in Southern Switzerland (Ticino) // *Bull. Appl. geol.* — 2002. — Vol. 7, N 1. — P. 81—103.
95. *Pokrovsky O.S., Schott J., Dupré B.* Trace element fractionation and transport in boreal rivers and soil porewaters of permafrost-dominated basaltic terrain in Central Siberia // *Geochim. Cosmochim. Acta.* — 2006. — Vol. 70. — P. 3239—3260.
96. *Pontius F.W., Brown G., Chen C.* Health implications of arsenic in drinking water // *J. Amer. Water Works Assoc.* — 1994. — Vol. 86. — P. 52—63.
97. *Protano C., Zinnà L., Giampaoli S. et al.* Heavy metal pollution and potential ecological risks in rivers: a case study from southern Italy // *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* — 2014. — Vol. 92. — P. 75—80.
98. *Rajaković L.V., Todorović .N., Rajaković-Ognjanović V.N., Onjia A.E.* Analytical methods for arsenic speciation analysis // *J. Serb. Chem. Soc.* — 2013. — Vol. 78, N 10. — P. 1461—1479.
99. *Rakhunde R., Jasudkar D., Deshpande L. et al.* Health effects and significance of arsenic speciation in water // *Intern. J. Environ. Sci. Res.* — 2012. — Vol. 1, N 4. — P. 92—96.
100. *Razo I., Carrizales L., Castro J. et al.* Arsenic and heavy metal pollution of soil, water and sediments in a semi-arid climate mining area in Mexico // *Water, Air, Soil Pollut.* — 2004. — Vol. 152. — P. 129—152.
101. *Richner P., Seguel R., Ahumada I. et al.* Arsenic speciation in environmental samples of a mining impacted sector of central Chile // *J. Chilean. Chem. Soc.* — 2004. — Vol. 49, N 4. — P. 333—339.
102. *Roos M., Åström M.* Hydrochemistry of rivers in an acid sulphate soil hot-spot area in western Finland // *Agricult. food science.* — 2005. — Vol. 14. — P. 24—33.
103. *Rowland H.A.L., Omoregie E.O., Millot R. et al.* Geochemistry and arsenic behaviour in groundwater resources of the Pannonian Basin (Hungary and Romania) // *Appl. Geochemistry.* — 2011. — Vol. 26, N 1. — P. 1—17.
104. *Sancha A.M., Castro M.L.* Arsenic in Latin America: occurrence, exposure, health effects and remediation // *Arsenic: exposure and health effects IV* / Ed. by W. R. Chappell, C. O. Abernathy, R. L. Calderon. — Amsterdam: Elsevier, 2001. — P. 87—96.
105. *Sanders J.G.* Arsenic geochemistry in Chesapeake Bay: dependence upon anthropogenic input and phytoplankton species composition // *Mar. Chem.* — 1985. — Vol. 17. — P. 329—340.
106. *Sedykh E.M., Starshinova N.P., Bannykh L.N. et al.* Determination of heavy metals and their speciation in waters and bottom sediments of water reservoirs using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and elec-

- trothermal atomic absorption spectrometry // *J. Anal. Chem.* — 2000. — Vol. 55, N 4. — P. 344—349.
107. *Seyler P., Martin J.-M.* Distribution of arsenite and total dissolved arsenic in major french estuaries: dependence on biogeochemical processes and anthropogenic inputs // *Mar. Chem.* — 1990. — Vol. 29. — P. 277—294.
108. *Seyler P., Martin J.-M.* Arsenic and selenium in a pristine river-estuarine system: the Krka (Yugoslavia) // *Ibid.* — 1991. — Vol. 34. — P. 137—151.
109. *Sjöstedt C.* Metal speciation in excessively limed lakes. — Stockholm: Stockholms universitet, 2008. — 43 p.
110. *Smedley P.L., Kinniburgh D.G.* A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters // *Appl. Geochemistry.* — 2002. — Vol. 17. — P. 517—568.
111. *Smedley P.L., Kinniburgh D.G.* Arsenic in groundwater and the environment // *Essentials of medical geology: Revised edition* / Ed. by O. Selinus, B. Alloway, J.A. Centeno et al. — Dordrecht; Heidelberg; New York; London: Springer, 2013. — Chapter 12. — P. 279—310.
112. *Smith A.H., Hopenhayn-Rich C., Bates M.N. et al.* Cancer risks from arsenic in drinking water // *Environmental Health Perspectives.* — 1992. — Vol. 97. — P. 259—267.
113. *Smith A.H., Lingas E.O., Rahman M.* Contamination of drinking water by arsenic in Bangladesh: a public health emergency // *Bull. World Health Organization.* — 2000. — Vol. 78. — P.1093—1103.
114. *Sultan K., Dowling K.* Seasonal changes in arsenic concentrations and hydrogeochemistry of Canadian Creek, Ballarat (Victoria, Australia) // *Water, Air, Soil Pollut.* — 2006. — Vol. 169. — P. 355—374.
115. *Terlecka E.* Arsenic speciation analysis in water samples: a review of the hyphenated techniques // *Environ. Monitor. Assessment.* — 2005. — Vol. 107. — P. 259—284.
116. *Tondel M., Rahman M., Magnuson A. et al.* The relationship of arsenic levels in drinking water and the prevalence rate of skin lesions in Bangladesh // *Environ. Health Perspect.* — 1999. — Vol. 107. — P. 727—729.
117. *Tosiani T., Loubet M., Viers J. et al.* Major and trace elements in river-borne materials from the Cuyuni basin (southern Venezuela): evidence for organo-colloidal control on the dissolved load and element redistribution between the suspended and dissolved load // *Chem. Geol.* — 2004. — Vol. 211. — P. 305—334.
118. *Varejão E.V.V., Bellato C.R., Fontes M.P.F., Mello J.W.V.* Arsenic and trace metals in river water and sediments from the southeast portion of the Iron Quadrangle, Brazil // *Environ. Monit. Assess.* — 2011. — Vol. 172. — P. 631—642.
119. *Varsányi I., Fodré Z., Bartha A.* Arsenic in drinking water and mortality in the Southern Great Plain, Hungary // *Environ. Geochem. Health.* — 1991. — Vol. 13. — P. 14—22.
120. *Viers J., Dupré B., Polvé M. et al.* Chemical weathering in the drainage basin of a tropical watershed (Nsimi-Zoetele site, Cameroon) comparison between organic-poor and organic-rich waters // *Chem. Geol.* — 1997. — Vol. 140. — P. 181—206.

121. *Villaescusa I., Bollinger J.-C.* Arsenic in drinking water: sources, occurrence and health effects (a review) // *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* — 2008. — Vol. 7. — P. 307—323.
122. *Wang S., Mulligan C.N.* Occurrence of arsenic contamination in Canada: sources, behavior and distribution // *Sci. Total Environ.* — 2006. — Vol. 366. — P. 701—721.
123. *Wanibuchi H., Salim E.I., Kinoshita A. et al.* Understanding arsenic carcinogenicity by the use of animal models // *Toxicol. Appl. Pharmacol.* — 2004. — Vol. 198. — P. 366—376.
124. *Watts M.J., O'Reilly J., Marcilla A.L. et al.* Field based speciation of arsenic in UK and Argentinean water samples // *Environ. Geochem. Health.* — 2010. — Vol. 32. — P. 479—490.
125. *Welch A.H., Lico M.S., Hughes J.L.* Arsenic in ground water of the Western United States // *Ground water.* — 1988. — Vol. 26, N 3. — P. 333—347.
126. *Williams M., Fordyce F., Pajitrapapon A., Charoenchaisri P.* Arsenic contamination in surface drainage and groundwater in part of the southeast Asian tin belt, Nakhon Si Thammarat Province, southern Thailand // *Environ. Geology.* — 1996. — Vol. 27. — P. 16—33.
127. *Xia Y., Liu J.* An overview on chronic arsenism via drinking water in PR China // *Toxicology.* — 2004. — Vol. 198. — P. 25—29.
128. *Yadav I.C., Dhuldhaj U.P., Mohan D., Singh S.* Current status of groundwater arsenic and its impacts on health and mitigation measures in the Terai basin of Nepal: an overview // *Environ. Rev.* — 2011. — Vol. 19. — P. 55—67.
129. *Yinlong J.* Progress on arsenic in China // *Proceedings of the First International workshop on arsenic pollution of drinking water in South Asia and China, National institute of environmental studies, R-166-201 / Ed. by M. Kabuto.* — Tokyo, 2001. — P. 35—39.
130. *Yokoyama T., Takahashi Y., Tarutani T.* Simultaneous determination of arsenic and arsenious acids in geothermal water // *Chem. Geol.* — 1993. — Vol. 103. — P. 103—111.
131. *Zheng J., Hintelmann H., Dimock B., Dzurko M.S.* Speciation of arsenic in water, sediment, and plants of the Moira watershed, Canada, using HPLC coupled to high resolution ICP—MS // *Anal. Bioanal. Chem.* — 2003. — Vol. 377. — P. 14—24.
132. *Zinabu G.M., Pearce N.J.G.* Concentrations of heavy metals and related trace elements in some Ethiopian rift-valley lakes and their in-flows // *Hydrobiologia.* — 2003. — Vol. 429. — P. 171—178.