

ХИМИЧЕСКАЯ ЭКОЛОГИЯ

УДК 550.4 + 574

DOI 10.26456/vtchem2020.1.15

ЭКОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ ТВЕРСКОГО РЕГИОНА

О.А.Тихомиров

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», г. Тверь

Приводится эколого-геохимический анализ состояния природной среды Тверской области. Рассматриваются природные условия и геохимия ландшафтов. Анализируются основные источники загрязняющих веществ, оценивается геохимическая трансформация городской среды. Дается характеристика концентраций основных макро- и микрополлютантов в компонентах природы региона. Выявляются основные закономерности распределения загрязняющих веществ в компонентах природной среды.

Ключевые слова: эколого-геохимический анализ, загрязнение, макро- и микрополлютанты, тяжелые металлы, геохимическая трансформация

Эколого-геохимический анализ состояния природной среды включает изучение ее геохимической трансформации и распределения загрязняющих веществ в основных компонентах ландшафта (атмосферном воздухе, почвах, растительности, водах).

Экологические блоки природной среды, между которыми формируются потоки загрязняющих веществ делятся на три группы: источники загрязнения (промышленность, транспорт, ЖКХ), транзитные среды (атмосфера, водные объекты) и депонирующие среды (почвы, донные отложения, биота), в которых накапливаются продукты техногенеза [1].

Природные комплексы Тверской области относятся по классификации А.И. Перельмана [2] к фоновым ландшафтам кислой южной тайги и смешанных лесов. В кислой южной тайге и смешанных лесах типоморфным элементом является водород (H^+), оказывающий влияние на все свойства ландшафтов, миграцию химических элементов, растительность и животных. В природных комплексах кислого глеевого класса, формирующихся в условиях поверхностного заболачивания, типоморфными элементами являются водород (H^+) и железо (Fe^{2+}).

В Тверской области кислые лесные автономные ландшафты характерны для наиболее высоких участков приподнятых и

возвышенных холмистых и грядовых моренных равнин. Автономные (элювиальные) ландшафты - это геосистемы с интенсивным выносом химических элементов в процессе почвообразования и водной эрозии, накоплением их в иллювиальных горизонтах. Комплексы формируются на силикатных породах в условиях хорошего дренажа. Биологический круговорот в хвойных и хвойно-мелколиственных лесах обуславливает энергичное кислое выщелачивание и слабое биологическое поглощение. В результате автономный ландшафт в целом обедняется подвижными элементами,

Вместе с просачивающимися атмосферными осадками из верхних горизонтов почвы активно выносятся кальций, сера, фосфор, железо, алюминий и кремнезем. Мигрирующие минеральные и органические соединения частично закрепляются в иллювиальном горизонте В, рН которого выше, чем в А₁ и А₂. Таким образом, в дерново-подзолистых почвах имеет место щелочно-кислотная зональность. Гумусовый горизонт представляет собой биохимический и сорбционный барьер, на котором аккумулируются N, C, H, Ca, P, Zn, Cu и т. д. На границе А₂ с В возникает щелочной и сорбционный барьер, способствующий накоплению Fe, Al, Mn, Cu, V, Ni, Co, Zn. Промытость почв определяет низкую минерализацию грунтовых вод (0,1–0,5г/л). Разложение органических веществ играет главную роль в формировании химизма вод, поэтому среди катионов преобладает Ca²⁺, а среди анионов –HCO₃⁻, SO₄²⁻.

В случае развития глеевой среды соединения Fe³⁺ во вмещающих породах восстанавливаются и переходят в раствор (в виде Fe²⁺). В трехвалентной форме железо мигрирует в составе органоминеральных соединений. Содержание его обычно достигает 3 – 5 мг/л. Также легко восстанавливается и переходит в раствор Mn. В этих водах мигрируют большинство редких металлов (Ni, Co, Cu, Mo). Реакция вод нейтральная или слабокислая.

Подчиненные супераквальные ландшафты связаны с понижениями рельефа, речными долинами, болотами, где грунтовые воды залегают близко к поверхности (0,5 – 1,0м). Разложение органических остатков идет при дефиците кислорода в глеевой среде с образованием торфа и промежуточных продуктов – метана, водорода, сероводорода и азота. Ниже торфяного горизонта расположен глеевый горизонт, накапливающий двухвалентные железо и марганец. Болотные воды насыщаются Fe²⁺, Mn²⁺, PO₄³⁻ и растворимыми органическими кислотами. Гидроокислы Fe и Mn – хорошие сорбенты, они нередко обогащены V, P, As, Co, Cu. Болотные почвы содержат мало усвояемого азота, фосфора, калия, кальция. Основная причина замедленного биологического круговорота и недостатка многих минеральных

элементов – в резком дефиците кислорода [1].

В Тверской области широко представлены транзитные супераквальные геокомплексы (реки, проточные озера). Воды этих комплексов отличаются низкой минерализацией (0,2 – 0,5 г/л), обусловленной превышением осадков над испарением и бедностью почв и коры выветривания растворимыми соединениями. Речные воды относятся к гидрокарбонатному кальциевому классу. Из анионов преобладает гидрокарбонатный ион, среди катионов больше всего Ca и Mg. Многие металлы находятся в связанном состоянии с органическим веществом (Fe, Mn, Ni, Co и др.). Летом в поверхностных водах много кислорода. В связи с уменьшением содержания углекислоты, идущей на фотосинтез, pH поднимается до 8,5 – 9,0.

Аквальные (субаквальные) непроточные озерные комплексы отличаются слабоминерализованной водой. Низкие температуры воздуха обеспечивают большую растворимость кислорода. Особенно его много в период интенсивного фотосинтеза растений. В это время вода содержит мало CO₂ и имеет щелочную реакцию (pH = 8 – 10). Для озер типична окислительно-восстановительная и щелочно-кислотная зональность. С глубиной содержание кислорода и pH снижаются.

По составу донных осадков они делятся на кремнеземистые (содержание SiO₂ в золе более 50 %), карбонатные (содержание CaO более 50 %), смешанные (примерно равное количество) и органические. На дне возникает восстановительная среда, образуется сапропель с pH = 6 – 7. Сапропель богат белками, содержит больше водорода и меньше углерода, чем торф. В нем накапливаются Mn, Co, Cu, V, Zn [1]. В береговой зоне образуются песчаные и суглинистые отложения, господствует окислительная среда. Таким образом, для кислого и кислого глеевого ландшафтов лесной зоны характерен дефицит многих элементов.

Источники загрязнения. Тверская область расположена в пределах центральной части Русской равнины, где в фоновых кислых ландшафтах поставка твердого вещества из атмосферы составляет 10–15 кг/км² в сутки [3]. В промышленных городах она увеличивается в 5–10 раз, что ведет к возрастанию роли взвешенных веществ (пыли) как носителей химических элементов и контрастности образующихся при атмосферных выпадениях техногенных аномалий.

Почвы – основной поставщик тяжелых металлов (ТМ) естественного происхождения в атмосферу. Однако промышленное загрязнение ведет к тому, что городская пыль более обогащена по сравнению с почвами (в 5 – 20 раз) ртутью, цинком, оловом, кадмием и медью. При этом территории крупных городов выделяются

техногенными аномалиями выпадений в промышленных зонах, в которых концентрации ТМ возрастают в 5 – 6 раз [4].

Снег является важным аккумулятором загрязняющих веществ. Техногенные ореолы запыленности снега вокруг городов и промышленных предприятий в 2–3 раза выше фонового уровня. Пылевые частицы (минеральная фаза) составляют обычно 70–80% общего баланса химических элементов в снеге, остальное приходится на растворенную фазу.

Таблица 1
Выбросы в атмосферный воздух наиболее распространенных загрязняющих веществ за 2008 – 2017 гг. (тыс. т) [7]

Загрязняющие вещества	2008	2009	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017
твердые	7,0	4,5	5,4	5,3	4,8	5,5	5,5	4,9	4,7
газообразные и жидкие	51,4	47,5	61,3	57,6	55,4	63,6	54,0	58,0	68,9
диоксид серы	4,5	3,4	2,2	1,9	1,7	1,6	1,3	1,2	1,4
оксид углерода	16,0	14,4	14,7	14,9	14,6	16,9	16,4	14,3	17,3
оксиды азота	13,1	13,8	16,1	15,4	16,5	15,9	14,1	14,1	14,4
углеводороды	13,8	13,0	24,2	22,0	19,3	26,0	18,6	24,4	31,6
летучие органические соединения (ЛОС)	2,0	2,2	2,5	2,4	2,3	2,1	2,0	1,97	3,1
прочие газообразные и жидкие	1,8	1,1	1,0	1,0	1,1	1,1	1,5	1,6	2,2
ВСЕГО	58,5	52,4	66,7	63,1	60,2	69,1	59,5	62,9	73,6

Воздушная среда. В Тверском регионе эмиссия загрязняющих веществ от стационарных объектов составляет более 73 тыс. т в год. Основной вклад в загрязнение атмосферы вносят предприятия электроэнергетики и жилищно-коммунального хозяйства, машиностроения, химической и деревообрабатывающей промышленности. Среди городов по интенсивности выбросов выделяются: Тверь (7561 т/год), Конаково (8264 т/год), Торжок (27921т), Вышний Волочок (1100т), Бологое (1173т), Нелидово (1204т), Конаковский (10550т), Ржевский (7651т), Торжокский (4204т),

Фировский (2223т) районы. Наименьшие объемы эмиссии отмечены в Зубцовском, Лесном, Пеновском, Молоковском, Сандовском, Краснохолмском, Кесовогорском, Спировском (менее 200 – 350т/год) районах. По величине выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух в расчете на одного жителя лидируют: Ржевский район (706 кг/чел.), Торжокский район (193 кг/чел.) и г. Торжок (612 кг/чел.).

В целом промышленные предприятия области дают 0,26% выбросов от общего объема выбросов от стационарных источников страны. Анализ данных (табл.1) показывает, что за последнее десятилетие наблюдается устойчивый рост промышленной эмиссии загрязняющих веществ в атмосферу региона.

Выбросы загрязняющих веществ автотранспортом в Тверском регионе составляют 100 тыс. т в год. Показательно, что максимальный объем загрязнений приходится на районы, располагающиеся вдоль основных транспортных магистралей, пересекающих область (Конаковский, Калининский, Торжокский, Вышневолоцкий, Бологовский, Ржевский и Нелидовский районы).

В ходе эколого-геохимической оценки территории важно не только проанализировать динамику объемов выбросов, но и их качественный состав и содержание наиболее токсичных веществ (табл.1).

Атмосфера региона загрязнена главным образом газообразными веществами и пылью. Промышленными предприятиями отводится более 68 тыс.т в год газообразных и жидких веществ, из них 1,4 тыс. т, 17 тыс. т окиси углерода, 14 тыс. т окиси азота, 31 тыс. т углеводородов, 3,1 тыс. т летучих органических соединений. На долю жидких и газообразных веществ в 2017 г. пришлось 93,6% всех выбросов от стационарных источников, в т.ч. углеводороды составили 42,9%, оксид углерода – 23,5%, оксид азота – 18,1%, летучие органические соединения (ЛОС) – 4,2%, диоксид серы – 1,9%. На долю твердых веществ пришлось 6,4%. Наблюдается выраженная тенденция снижения выбросов диоксида серы (в 4 раза) и пыли (в 1,6 раза). Одновременно прослеживается существенный рост выбросов углеводородов (в 2,2 раза) и летучих органических соединений (в 1,5 раза), при некотором увеличении оксидов азота и углерода.

В выбросах загрязняющих веществ от автотранспорта на долю окиси углерода приходится 70,5%, на оксиды азота — 15,3%, на углеводороды — 12,7%. Анализ показывает, что в последние годы потоки загрязнителей на единицу площади и душу населения в Тверской области стали существенно ниже, чем в среднем по России. Кроме того, в структуре выбросов промышленности стало значительно

меньше диоксида серы, оксидов азота и несколько меньше твердых частиц и окиси углерода.

Важной эколого-геохимической характеристикой городов является структура загрязнения. Она учитывается отдельно для макрополлютантов и микрополлютантов. По макрополлютантам города области разделяются на "серноокислые" (сернистый ангидрид) и "окисно-углеродные" (окись углерода). Сернистый ангидрид выбрасывается в атмосферу в большей мере в Твери, Торжке, Конакове, Нелидове, Кувшинове, Осташкове. Окись углерода как загрязнитель преобладает в Ржеве, Бежецке, Вышнем Волочке, Кимрах, Селижарове.

Наиболее высокие уровни загрязнения в последние годы отмечаются в городах Тверь, Вышний Волочек, Ржев, Торжок, где нередко превышаются предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в атмосфере.

Ведущее место по удельному весу неудовлетворительных проб атмосферного воздуха на территории поселений занимает г. Вышний Волочек, через территорию которого проходит автомагистраль Москва - Санкт-Петербург. В то же время в последние годы (2017 – 18 гг.) случаев высокого и экстремально высокого загрязнения атмосферного воздуха вредными примесями в городах Тверской области не зарегистрировано.

Загрязнение атмосферного воздуха в г. Твери формируют автотранспорт, предприятия энергетического комплекса, машиностроения, строительных материалов, перерабатывающая промышленность и др. В результате формируется фоновая концентрация загрязнений в атмосфере. Основные фоновые концентрации загрязняющих веществ в атмосферном воздухе г. Твери за период наблюдения 2013 – 2017 гг. представлены в табл. 2 [7]. В пробах воздуха, отобранных на стационарном посту, определялись концентрации 15 загрязняющих веществ: взвешенные вещества, диоксид серы, оксид углерода, диоксид азота, оксид азота, сероводород, формальдегид, бенз(а)пирен, медь, никель, хром, железо, марганец, цинк, свинец. Средняя за год концентрация по взвешенным веществам составила 1,6 среднесуточной предельно допустимой концентрации, по остальным определяемым ингредиентам средние концентрации не превышали ПДК.

Максимально-разовые концентрации превысили ПДК у взвешенных веществ (в 2,4 раза). Среди специфических поллютантов важное место занимают полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), формальдегид, тяжелые металлы (ТМ). Особенно опасен 3,4-бенз(а)пирен, обладающий канцерогенными свойствами и образующийся при сжигании ископаемого топлива. Максимально-

разовые концентрации бенз(а)пирена проб воздуха на дорогах Твери в 2018 г. превысили ПДК в 1,5 раза.

По значению комплексного индекса загрязнения атмосферы (ИЗА), характеризующего длительное загрязнение воздуха одновременно несколькими веществами (взвешенными веществами, диоксидом азота, оксидом азота, формальдегидом, бенз(а)пиреном) уровень загрязнения воздуха в г.Твери характеризовался в течение года как «низкий».

Таблица 2

Фоновые концентрации загрязняющих веществ в атмосферном воздухе г. Твери за период наблюдения 2013 – 2017 гг. (мг/м³) [7]

Загрязняющее вещество	Концентрация для соответствующих направлений ветра				
	Штиль (0 – 2 м/с)	Скорость ветра 3 – 4 м/с			
		С	Ю	В	З
Взвешенные вещества	0,427	0,340	0,340	0,340	0,340
Диоксид серы	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004
Оксид углерода	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
Диоксид азота	0,046	0,046	0,046	0,046	0,046
Оксид азота	0,071	0,054	0,054	0,054	0,054
Сероводород	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
Формальдегид	0,021	0,021	0,021	0,021	0,021
Бенз(а)пирен	$2,8 \cdot 10^{-6}$				
Оксид свинца	$0,04 \cdot 10^{-3}$				
Триоксид железа	$3,09 \cdot 10^{-3}$				
Оксид марганца	$0,12 \cdot 10^{-3}$				
Оксид никеля	$0,05 \cdot 10^{-3}$				
Оксид меди	$0,11 \cdot 10^{-3}$				
Триоксид хрома	$0,11 \cdot 10^{-3}$				
Оксид цинка	$0,58 \cdot 10^{-3}$				

Воздушная среда городов Тверского региона насыщена аэрозолями, в состав которых входит основная масса микроэлементов

атмосферы. При этом элементы с относительно высокими кларками (железо, марганец, цинк, хром, медь) связаны с крупнодисперсной и мелкодисперсными аэрозолями (0,05 – 2 мкм), а наиболее токсичные элементы с низкими кларками (кадмий, свинец, сурьма, мышьяк, ртуть) находятся в субмикронной фракции (менее 0,05 мкм) или паро-газовой форме аэрозоля. Как отмечают W.Salomons и U. Forstner [8], в аэрозолях свинец, кадмий и цинк находятся в основном в обменных формах, что определяет их подвижность и опасность для биоты.

Вокруг промышленных предприятий формируются зоны загрязнения ТМ. Важными источниками ТМ являются теплоэнергетика и автотранспорт. Существенное загрязнение отмечается в районе предприятий теплоэнергетики и химической промышленности.

Снежный покров. При поступлении пыли в окружающую среду наблюдается существенное загрязнение снежного покрова. Источниками поступления пыли в городах являются цементная, строительная промышленность и теплоэнергетика (кирпичные заводы и предприятия железобетонных изделий в Твери, Ржеве, Вышнем Волочке, Бежецке, Конакове, Зубцове, городские ТЭЦ и др. Атмосферная пыль содержит соединения кальция, магния, гидрокарбонатов. В результате при выпадении осадков в районе предприятий наблюдается подщелачивание снеговых вод до $pH = 8,5 - 9,5$.

Тепловые станции (ТЭЦ), Конаковская ГРЭС, Калининская атомная станция поставляют в атмосферу оксиды серы и азота, что ведет к подкислению снега и снеговых вод. В городских условиях в среднем антропогенная нагрузка [4] сульфатов составляет $2 - 3 \text{ т/км}^2$ в год, нитратов – $0,5 - 1,0 \text{ т/км}^2$, аммония – 1 т/км^2 , что на порядок выше, чем нагрузка на малонаселенные районы.

Выбросы приводят к техногенной трансформации химического состава снеговых вод. Растет минерализация, возникают ореолы ТМ вокруг предприятий. При этом снег обогащается растворимыми формами Zn, Cr, Al, содержание которых в 1,5 – 2 раза выше, чем валовых форм.

При сжигании топлива промышленными предприятиями и двигателями внутреннего сгорания выделяются полициклические ароматические углеводороды – токсичные и канцерогенные загрязняющие вещества. Техногенные аномалии ПАУ в снежном покрове вокруг ТЭЦ формируются в радиусе 3 – 5 км и имеют концентрации в десятки раз больше фоновых. Фоновые концентрации в снеговой воде Среднего Поволжья [9] составляют 5 – 10 нг/л. Большую роль в накоплении ПАУ играет пылевая составляющая, способствующая их концентрации техногенными аэрозолями.

Почвенный покров. При использовании минеральных и органических удобрений для повышения урожайности в сельском хозяйстве возрастает опасность загрязнения воды и почвы. По данным Федерального государственного бюджетного учреждения государственного центра агрохимической службы [7], в 2017 г. в почвы Тверского региона внесено – 6805 тыс. т минеральных удобрений и 256 тыс. т органических удобрений.

В Тверской области ведутся длительные наблюдения за содержанием тяжелых металлов в почвах. В почвенном покрове определяется концентрация железа, марганца, цинка, свинца, хрома, никеля, ртути и др. Важной региональной особенностью почв является повышенное естественное содержание железа и марганца. В некоторых восточных районах области отмечается превышение предельно допустимых концентраций железа в сельскохозяйственных почвах (Конаковский, Кимрский, Кашинский, Кесовогорский район, Краснохолмский, Весьегонский районы). Почвы старых городов области могут быть загрязнены даже в условиях низкой промышленной нагрузки. Наиболее активно формируются техногенные ореолы в почвах в последние 50 лет. Они образованы прежде всего нетоксичными или слаботоксичными элементами с высокими кларками – Fe, Ca, Mg.

В результате в почвах развиваются два процесса – ожелезнение, за счет поставок пыли и карбонатизация почв, ведущая к увеличению щелочности и связыванию многих металлов в труднорастворимые карбонаты. Поступление карбонатной пыли в кислые почвы может изменять класс водной миграции. В лесной зоне кислые (H^+) и кислые глеевые ($H^+ - Fe^{2+}$) классы ландшафтов имеют тенденцию к накоплению кальция, особенно в районах воздействия выбросов цементных и кирпичных предприятий [10]. Рост показателей pH может составлять 2 – 3 единицы, увеличивается поглотительная способность почв, замедляется процесс выщелачивания и снижается скорость миграции химических элементов, прежде всего тяжелых металлов.

Накопление поллютантов в верхних горизонтах способствует усилению геохимической дифференциации почвенного профиля. В результате тормозится естественный дерново-подзолистый процесс и нивелируется типичный контраст элювиально-иллювиальной дифференциации вертикального профиля почв [4]. Пространственное развитие подобной трансформации может привести к нарушению почвенно-геохимической структуры территории.

В городах Тверской области почвы обогащаются преимущественно цинком, свинцом, медью и никелем. При этом в районе промышленных предприятий возникают техногенные ореолы загрязнений. Подвижные формы ТМ составляют до 50% от валового

содержания. Ореолы подвижных форм металлов отличаются значительной контрастностью, их коэффициенты техногенной концентрации K_c в 5 – 10 раз выше, чем у валовых форм. В малых непромышленных городах области суммарный показатель загрязнения почв невелик и не превышает $Z_c = 8 – 10$.

Биохимически активные вещества, к которым относятся высокотоксичные поллютанты с низкими кларками (Hg, Cd, Pb, Se, Sb), действуют прежде всего на живые организмы и представляют большую опасность для биоты и человека. Для оценки уровня химического загрязнения почв в Тверской области, как индикатора неблагоприятного воздействия промышленных предприятий, оценивалось загрязнение почвы токсичными тяжелыми металлами (кадмий, ртуть, свинец). В 2017г. было исследовано 785 проб почв, из них не соответствовали требованиям ПДК 12 проб (1,5%) [7].

Геохимическое опробование почв г.Твери (около 200 проб) показало, что вокруг промышленных предприятий формируются зоны загрязнения ТМ. В районе Твери в почвах наблюдается превышение фонового содержания марганца и железа (коэффициент накопления $K_c = 2 – 2,7$), цинка ($K_c = 2 – 4$), свинца ($K_c = 4 – 6$), меди ($K_c = 2 – 4$), кадмия, селена и хрома ($K_c = 2,5 – 2,9$) [11;12]. Основными источниками тяжелых металлов являются крупные предприятия г.Твери (ОАО «Тверской вагоностроительный завод», ОАО «Центросвармаш», ЗАО «Тверской экскаватор», ОАО «Химволокно», ТЭЦ – 1,3,4) и автотранспорт. Закрепление ТМ в гумусовом горизонте почв происходит на органо-сорбционном и щелочном барьерах. При этом почвы обогащаются подвижными формами свинца, цинка, меди и никеля (до 40-50% от валового содержания) и марганца (до 80%). Техногенные ореолы вокруг предприятий имеют обычно зональное строение, наиболее обширные площади чаще всего образуют Zn и Pb.

Важными источниками ТМ является тепло- и электроэнергетика. В Тверской области: Конаковская ГРЭС, Калининская АЭС, Тверские ТЭЦ, Кувшиновская ТЭЦ и др. [3] могут оказывать влияние на окружающую среду в радиусе до 5 – 10 км, заводы машиностроения – до 1,5 – 2 км, приборостроения – до 0,5 – 1 км, автотранспорт – до 0,1 0,2 км.

Исследования показали [9], что в почвах Поволжья фоновые значения суммы ПАУ колеблются от 5 до 20 нг/г. Воздействие промышленности и транспорта приводит к превышению фоновых концентраций ПАУ в почвах в десятки раз. Наиболее токсичны – 3,4-бенз(а)пирен и 1,12- бензперилен. Аномалии концентраций приурочены к верхним гумусовым горизонтам почвенного слоя

На распределение подвижных форм существенное влияние оказывает ландшафтно-геохимическое строение территории. Активное накопление загрязнений наблюдается в супераквальных ландшафтах (в береговой зоне водохранилищ, рек и озер), куда они поступают с поверхностным и подземным стоком и в почвах наветренных к источникам воздействия склонов.

Растительность. В условиях загрязнения атмосферы и почв к концу летнего периода наблюдается накопление ТМ в растениях в концентрациях, превышающих фоновые показатели. Pb, Zn, Cd абсорбируются поверхностью листьев, а в растворенном виде могут проникать в ткани растений. Процесс накопления ТМ зависит от объема выбросов, состава загрязнителей, количества атмосферных осадков и их кислотности. Насыщение атмосферного воздуха оксидами серы, азота, углерода, тяжелыми металлами и др. приводит к некрозу листьев и хвои, замедлению роста и продуктивности растительности.

В районе предприятия ООО «Химволокно» образуются кислые осадки в результате выпадения оксидов серы. Кислотность атмосферных осадков в 2017-2018 г.г. в Твери варьировала от категории «слабокислые» ($\text{pH} = 4 - 5$) до категории «нейтральные». Это способствует подкислению коры, растворению аэрозолей и активному поглощению катионов металлов (Pb, Zn, Cd). В зонах влияния ТЭЦ - 1,3,4, цементных, кирпичных заводов, а также предприятий железобетонных конструкций осадки приводят к повышению pH коры и листьев, что может способствовать растворению анионогенных элементов в аэрозолях (Mo, Cr, V). Основными загрязнителями хвойных пород являются Cr, Ni, Pb и Cu, а в злаках – наиболее активно накапливаются Zn, Pb, Cd. В случае близкого расположения к источникам загрязнения в сочетании с господствующим направлением ветра в городах на садово-огородных участках возможно накопление ТМ в овощах в концентрациях, превышающих фоновые показатели [4].

Поверхностные воды. Создание водохранилищ в Тверской области (Верхневолжское, Ивановское, Угличское, Вышневолоцкое и др.), рост городов привели к изменению гидрогеологических условий (затопление, подтопление), что способствовало загрязнению поверхностных и подземных вод в городских условиях. Естественный геохимический фон водотоков и водоемов Верхней Волги представлен водами гидрокарбонатно-кальциевого состава с реакцией раствора от слабокислой до слабощелочной ($\text{pH} = 6,0 - 7,5$). Общая минерализация вод колеблется от 50 до 150 мг/л, содержание сульфат-иона (SO_4^{2-}) – от 1 до 10 мг/л, хлор-иона (Cl^-) – от 1 до 15 мг/л, сумма натрия и калия ($\text{K}^+ + \text{Na}^+$) – 1,5 – 7,5 мг/л.

В регионе свыше 500 водопользователей. Забор воды из поверхностных водных объектов составляет 2900 млн. м³, а фактический сброс сточных вод в поверхностные водные объекты превышает 1100 млн. м³. Наиболее значительными источниками загрязнения воды ТМ являются предприятия Твери, Ржева и Конакова. В этих городах сконцентрировано около 80% крупных предприятий области. В последние десятилетия в бассейн р. Волги сбрасывалось со сточными водами до 1–5 т меди, 3–18 т цинка и 30–90 т железа в год [7].

Сброс сточных вод и поверхностный сток с территории населенных пунктов приводит к изменению химического состава воды рек, озер и водохранилищ. В городских условиях слабоминерализованные гидрокарбонатные фоновые воды становятся гидрокарбонатно-сульфатными. Использование противогололедных смесей приводит при таянии к насыщению поверхностных вод в городах хлором, сульфат-, нитрит-, фосфат-ионами, натрием и калием в концентрациях в десятки раз больше, чем в фоновых условиях. Для поверхностного стока становятся типичными загрязнители – нефтепродукты, фенолы, поверхностно-активные вещества (ПАВ). Они усиливают миграцию ТМ за счет образования растворимых комплексных соединений. Отмечено увеличение растворимых форм Cd и Ni в составе ПАВ. В то же время, для Hg, Cu, Zn и Pb увеличивается доля техногенной взвеси [9].

Проведенные нами [5;6;11;12], многолетние исследования водных объектов Верхней Волги показали, что в результате антропогенного воздействия в последние десятилетия произошло существенное изменение химического состава поверхностных вод Тверского региона. Средние значения рН для большей части проб воды р. Волги ниже г.Твери составляют в последние годы 7,4 – 7,5, что свидетельствует о слабощелочной реакции водной массы. Воды Ивановского водохранилища характеризуются увеличением общей минерализации (до 300-500 мг/л), содержания ионов хлора (7 – 17 мг/л), ионов натрия (4 – 32 мг/л), ионов серы (15 – 23 мг/л). Концентрации нитрат-иона и ионов аммония колеблются соответственно в пределах от 0,3 до 1,9 мг/л и от 0,4 до 0,9 мг/л. По содержанию в воде меди, цинка, хрома и железа наблюдается превышение фоновых (в 5 – 30 раз) и предельно-допустимых показателей. Максимальные значения концентрации тяжелых металлов приурочены к местам сбросов сточных вод и могут составлять по меди – 1,5 – 3 ПДК, по свинцу – 2 – 3 ПДК, по железу и марганцу 3 – 4 ПДК.

В воде реки Волги и ее притоков в районе г.Твери отмечается повышенное содержание нефтепродуктов (5 – 11 ПДК), железа (5 ПДК), фосфатов (2 ПДК), легкоокисляемых органических веществ (2 ПДК).

Водные массы оцениваются 3 – 5 классами качества и характеризуются как «загрязненные» (Волга, Тверца), «умеренно-загрязненные» (Тьмака) и «грязные» (Лазурь). Всего в пунктах наблюдений Тверского ЦГМС ежегодно фиксируется 20 – 25 случаев высокого загрязнения поверхностных вод [7]. Наиболее чистым из наблюдаемых водных объектов продолжает оставаться оз. Селигер, наиболее загрязненной оказалась р. Остречина в г. Бежецке.

Донные отложения. Конечным звеном водооборота являются донные отложения рек, озер и водохранилищ. В местах сбросов сточных вод содержание в донных отложениях (ДО) нефтепродуктов, ПАУ и тяжелых металлов в десятки раз превышает фоновые показатели и даже ПДК почв. Проведенные автором исследования [11;12] показывают, что сопоставление концентраций ТМ вниз по течению в пределах Тверской области свидетельствует о резком контрасте содержания микроэлементов в осадках р. Волги. При этом выделяются очаги с высокой аккумулятивной способностью ТМ в донных отложениях в районах г.Твери и г.Конакова. Максимальное накопление ТМ в пробах отмечено в озерном приплотинном плесе Иваньковского водохранилища (Cd – 0,19 мг/кг, Pb – 26 мг/кг, Zn – 203 мг/кг, Co – 14,8 мг/кг, Ni – 26,7 мг/кг, Mo – 1,65 мг/кг, Cu – 69 мг/кг, Cr – 72 мг/кг, Mn – 1857 мг/кг). Такое явление связано не только значительным объемом сточных вод в этих районах, но и с большими глубинами, замедлением скорости течения в озеровидном участке водоема, которые и определяют высокую седиментационную активность взвешенного материала. Рассчитанный нами суммарный показатель загрязнения по 10 химическим элементам, показывает средний уровень загрязнения донных отложений ($\Sigma_{10} = 18$) реки Волги и Иваньковского водохранилища. При этом наиболее значительные техногенные аномалии загрязнения донных отложений выявлены нами в заливах, находящихся в условиях антропогенного пресса ($\Sigma_{10} = 25$ – умеренное загрязнение) и на глубоководных участках Иваньковского плеса ($\Sigma_{10} = 30$ – 56 – сильное загрязнение).

Таким образом, кларки концентраций, определяемые как отношение фонового содержания элемента к кларку литосферы в Тверской области относительно невелики. В целом все природные компоненты (воды, почвы, донные отложения и др.) обеднены многими химическими элементами за счет их выноса из ландшафтов Верхней Волги. В этой связи естественный геохимический фон природной среды области можно оценить как благоприятный для жизни человека и биоты. Антропогенный пресс в виде воздействия выбросов в атмосферу и сбросов сточных вод, особенно в условиях городов и промышленных

зон, приводит к перераспределению состава и концентрации многих химических элементов в окружающей природной среде.

Проведенные нами многолетние исследования водных объектов Верхней Волги показали, что в результате антропогенного воздействия в последние десятилетия произошло существенное изменение химического состава поверхностных вод Тверского региона. Воды Волги и Ивановского водохранилища характеризуются увеличением общей минерализации, содержания ионов хлора, ионов натрия, ионов серы, нитрат-иона и ионов аммония. В местах сброса сточных вод содержание в воде меди, цинка, хрома и железа превышает фоновые концентрации (в 5 – 30 раз) и предельно-допустимые показатели. На основании эколого-геохимического анализа полученных материалов следует сделать вывод о существенной дифференциации накопления загрязняющих веществ в атмосфере, почвах и водных объектах Тверской области. Аномалии распределения газообразных соединений, тяжелых металлов и др. связаны прежде всего с техногенными источниками химических элементов и внутриводоемными процессами. Выделяются два аномальных техногенных потока тяжелых металлов в бассейне Волги: ниже Твери и ниже Конакова. Участки реки, входящие в зону влияния этих источников, следует отнести к экологически неблагополучным. Активное накопление тяжелых металлов на больших глубинах обеспечивается восстановительной средой, способствующей закреплению катиогенных элементов в донных отложениях и почвах, что и способствует возникновению аномальных зон.

Список литературы

1. Перельман А.И., Касимов Н.Б. Геохимия ландшафта. М.: Астрель, 1999. 763с.
2. Перельман А.И. Геохимия ландшафта. М.: Наука, 1965. 360с.
3. Саев Ю.Е. Вторичные геохимические ореолы при поисках рудных месторождений. М.: Наука, 1982. 168с.
4. Касимов Н.С. Эколого-геохимические оценки состояния городов // Экогеохимия городов. М.: Наука, 1995. 355с.
5. Тихомиров О.А. Экологическая география Тверского региона. Тверь, 1997. 118с.
6. Тихомиров О.А. Экологическая география. Клин. Изд-во ТИЭП, 2000. 174с.
7. Государственный доклад о состоянии и об охране окружающей среды в Тверской области в 2017 и 2018 гг.// Мин-во прир. ресурсов и экологии. Тверь, 176с.
8. Salomons W., Forstner U. Metals in the hydrocycle / Springer-Verlag-Berlin-Heidelberg- New York – Tokyo. 1984. 350p.

9. Янин Е.П. Полихлорированные бифенилы в окружающей среде. М.: Диалог-МГУ. 1997. 35с.
10. Волкова Г.В., Давыдова Н.Г. Техногенез и трансформация ландшафтов. Новосибирск: Наука. 1987. 190с.
11. Тихомиров О.А. // Проблемы региональной экологии. 2005. №2. С.28-38.
12. Тихомиров О.А. Динамика аквальных комплексов равнинных водохранилищ. Монография. Тверь, 2008. 308с.

Об авторе:

ТИХОМИРОВ Олег Алексеевич – доктор географических наук, заведующий кафедрой физической географии и экологии ФГБОУ ВО «Тверской государственной университет», e-mail: tikhomirovoa@mail.ru

ECOLOGICAL AND GEOCHEMICAL ANALYSIS STATE OF THE NATURAL ENVIRONMENT OF THE TVER REGION

O. A. Tikhomirov

Tver state University, Tver

Ecological and geochemical analysis of the natural environment of the Tver region is given. Natural conditions and Geochemistry of landscapes are considered. The main sources of pollutants are analyzed, the geochemical transformation of the urban environment is estimated. The characteristic of the concentrations of the main macro-and micro-pollutants in the components of the nature of the region is given. The main regularities of the distribution of pollutants in the components of the natural environment are revealed.

Keywords: *ecological-geochemical analysis, pollution, macro-and micro-pollutants, heavy metals, geochemical transformation*