

ОРИГИНАЛЬНАЯ СТАТЬЯ

УДК 556.314

doi: 10.26907/2542-064X.2023.3.427-446

ОСОБЕННОСТИ ТРАНСФОРМАЦИИ ВО ВРЕМЕНИ СОСТАВА ПРЕСНЫХ ПОДЗЕМНЫХ ВОД В РЕСПУБЛИКЕ ТАТАРСТАН

Р.Х. Мусин, А.Р. Галиева, А.Д. Хамитов

Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, 420008, Россия

Аннотация

С целью выявления пространственно-временной изменчивости состава пресных подземных вод изучены четыре района, отличающиеся природно-техногенными условиями. Выявлено, что в сельскохозяйственных районах отсутствуют значимые изменения в составе подземных вод во времени (последние 60 лет). В пределах нефтеперерабатывающей промышленной зоны интенсивное загрязнение подземных вод отмечается лишь в окрестностях шламонакопителей и полигонов отходов, при этом загрязнение имеет локальный характер и не распространяется далее, чем на 1.0–1.5 км по направлению фильтрационных потоков. Одной из причин этого является высокая буферность геологической среды. Максимально негативной трансформации на значительных площадях подвергнуты составы пресных подземных вод на территории интенсивных нефтеразработок. В зависимости от значений временных концентрационных градиентов выделены четыре степени изменения состава подземных вод – «крайне слабая», «слабая», «средняя» и «высокая». Из них две последние наблюдаются в центральных частях нефтеносных площадей, где минерализация подземных вод в верхней части разреза может достигать 10 г/л, а жесткость – 70 ммоль/л.

Ключевые слова: изменчивость состава подземных вод, загрязнение подземных вод, сельскохозяйственные площади, нефтеперерабатывающая промышленная зона, нефтеносные площади, градиенты концентраций, буферные свойства геологической среды, полигоны промышленных отходов.

Введение

Проблемы пространственно-временной изменчивости качественного состояния природных вод являются на сегодняшний день одними из наиболее актуальных, что находит отражение в большом числе публикаций [1–10]. В данной статье рассматриваются особенности состава пресных подземных вод (ПВ) в Республике Татарстан (РТ), условия их формирования, а также характер и динамика их изменения во времени. Это рассмотрение базируется на обширном разновременном гидрогеохимическом материале по отдельным площадям, отличающимся типом и уровнем техногенной нагрузки.

Татарстан является одним из наиболее развитых в экономическом отношении регионов в европейской части России. Здесь ведется активная разработка десятков нефтяных месторождений, из которых Ромашкинское и Ново-Елховское являются уникальными. Нефтехимическая промышленность представлена такими гигантами, как ПАО «Нижнекамскнефтехим» (крупнейшее нефтехимическое предприятие Европы) и ПАО «Казаньоргсинтез».

Машиностроительную отрасль возглавляет ПАО «КАМАЗ». Хорошо развит и аграрный сектор. Применение современных методов интенсивного земледелия в совокупности с относительно благоприятными почвенно-климатическими условиями позволяет получать хорошие урожаи, преимущественно зерновых культур. Выявление характера и динамики изменения во времени качественных показателей пресных ПВ на площадях разрабатываемых нефтяных месторождений, в пределах нефтеперерабатывающих промышленных зон, а также в областях интенсивного земледелия представляет актуальную научно-практическую задачу.

1. Объекты и методы исследования

Объектом исследования явилась верхняя часть разреза подземный гидросферы РТ. Татарстан расположен в восточной части Восточно-Европейской равнины и одноименной платформы. Его площадь – 68 000 км², население – 3.9 млн человек. Республика богата водными ресурсами. Здесь локализован основной объем Куйбышевского водохранилища, созданного в среднем течении р. Волга и являющегося крупнейшим в Европе. Ресурсы пресных ПВ составляют 5.6 млн м³/сут, а величина их разведанных запасов – 2.5 млн м³/сут. Норматив атмосферных осадков – 500 мм/год [11].

Территория Татарстана хорошо изучена в геологическом, гидрогеологическом и геоэкологическом отношении. Государственная геологическая съемка масштаба 1:200000 проведена здесь в 1960–1970-х гг. В 1990–2000-х гг. большая часть территории была охвачена эколого-гидрогеологической съемкой масштаба 1:200000, а на локальных площадях проведены геологосъемочные работы масштаба 1:50000. В последние 20 лет непрерывно ведется мониторинг ПВ по довольно плотной сети скважин и крупных родников, а также осуществляются поисково-разведочные работы на ПВ разного целевого назначения и другого типа гидрогеологические исследования. Все отмеченные работы сопровождались масштабным опробованием и изучением качественных показателей ПВ.

Верхняя часть геологического разреза Татарстана, где и формируются пресные ПВ, сложена комплексами полигенных пермских, юрско-меловых и плиоцен-четвертичных отложений [12–14]. Пермские отложения отличаются резко выраженной фациальной зональностью. В западной части республики развиты морские, преимущественно сульфатно-карбонатные отложения, а в восточной части – континентальные пестроцветные терригенные образования. Пресные ПВ локализованы в средне- и верхнепермских отложениях, мощность которых может достигать 250 м. Юрско-меловые образования фиксируются лишь в юго-западной части Татарстана. Площадь их развития – 2900 км². Эта часть разреза на 90–95% представлена морскими сероцветными глинами. Водонасыщенные песчаники и мергели отмечаются здесь в виде маломощных (0.5–1.0 м) прослоев. Общая мощность мезозойского осадочного комплекса – 390 м. Плиоцен-четвертичные отложения максимальной мощности до 250 м достигают в речных долинах, где они представлены аллювиальными песчано-глинистыми породами. Наиболее крупными являются долины рек Волги и Камы.

Пресные ПВ в рассмотренной части разреза формируют типичные платформенные междуречные и долинные потоки, по [15]. Основными областями их питания являются водораздельные пространства, а областями разгрузки – речные долины. Эти воды отличаются широко варьирующим составом и минерализацией. В самой верхней части разреза, вне зон интенсивного антропогенного

воздействия, обычно развиты воды гидрокарбонатного кальциевого и магниево-кальциевого состава с минерализацией 0.2–0.3 г/л (типы воды согласно [16]). На более низких уровнях за счет увеличения времени взаимодействия в системе «вода – порода» минерализация постепенно возрастает до 1.0 г/л, а особенности состава определяются различными соотношениями пяти основных ионов: HCO_3^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ . Природные условия определяют возможность относительно быстрого концентрирования в пресных ПВ компонентов жесткости, а также железа и марганца до уровня, превышающего предельно допустимые концентрации для питьевых вод [17, 18]. Эти природные закономерности обычно бывают нарушены в техногенно-нагруженных областях и зонах. Изучение особенностей состава пресных ПВ и их изменений во времени проведено по четырем площадям (рис. 1).

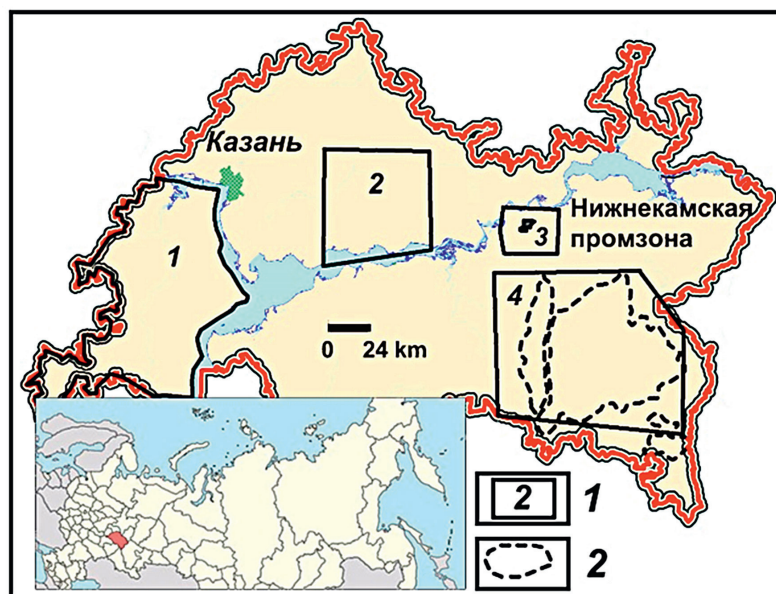


Рис. 1. Расположение изученных площадей: 1 – контуры изученных районов и их номера, 2 – контуры крупных нефтяных месторождений

Первые две площади отличаются сельскохозяйственной направленностью производственной деятельности. Здесь нет крупных населенных пунктов и промышленных предприятий. Третья площадь охватывает территорию Нижнекамской промышленной зоны. Она включает несколько предприятий нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. Первая продукция была получена здесь в 1967 г. Современный ежегодный объем перерабатываемой нефти превышает 16 млн т. Четвертая площадь охватывает область наиболее крупных нефтяных месторождений – Ромашкинского, Ново-Елховского и Бавлинского. Разработка первого началась в 1952 г. Максимальный объем добычи нефти был достигнут в 1970-х гг., когда он составлял 100–120 млн т/год. Современный уровень добычи находится на уровне 25–30 млн т/год [19, 20].

Основным методом исследования явилось сопоставление результатов разновременного химического анализа ПВ. При этом сопоставление было разноразмерным. Сравнивались результаты анализа одних и тех же водопроявлений, а также данные, осредненные по определенной площади и определенным водоносным (слабоводоносным) горизонтам и комплексам. В сравнении участвовали основ-

ные интегральные показатели состава природных вод (минерализация, жесткость, перманганатная окисляемость, pH) и концентрации основных компонентов (HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , $(\text{Na}+\text{K})^+$). При сопоставлении учитывались следующие основные факторы: местоположение водопроявлений, время их опробования (в качестве сравнительного использовался только аналитический материал периодов летней межени), характер и интенсивность воздействия техногенного фактора. Для корректного сравнения также необходимы были данные по гидрогеологическим условиям рассматриваемых площадей и условиям формирования химического состава ПВ. Для выявления характера и динамики изменения во времени качественных показателей химического состава ПВ использованы следующие основные уравнения:

$$\Delta C_1 = C_{t_2} - C_{t_1}, \quad (1)$$

$$\Delta C_2 = \frac{\Delta C_1}{C_{t_1}} \times 100, \quad (2)$$

$$\text{grad}C = \frac{C_{t_2} - C_{t_1}}{t_2 - t_1}, \quad (3)$$

$$T = \frac{\text{ПДК} - C_{t_2}}{\text{grad}C}, \quad (4)$$

где C_{t_2} и C_{t_1} концентрации компонентов состава ПВ в разные периоды времени, соответственно более поздний и более ранний (мг/л, ммоль/л); $-\Delta C_1$ и ΔC_2 разность концентраций в мг/л (ммоль/л) и в % соответственно; $\text{grad}C$ – градиент концентраций (мг/л*год, ммоль/л*год); $(t_2 - t_1)$ – интервал времени между этапами площадного гидрогеохимического опробования (годы); T – время, через которое природные воды могут потерять питьевое качество, если оно еще сохранялось на последнем этапе опробования (годы); ПДК – предельно допустимая концентрация в питьевых водах (мг/л, ммоль/л).

Обработка выборок результатов первичного химического анализа гидропроб предопределила широкое использование различных статистических методов. В большинстве случаев применяли стандартный статистический анализ с определением предельных (минимум-максимум) и среднего (среднеарифметического) значений, а также стандартного отклонения. При неоднородности выборок среднее может сильно отличаться от преобладающих значений. В связи с этим кроме среднего определяли и медианное значение. В отдельных случаях дополнительно использовали факторный анализ в модификации главных компонент. Он базируется на корреляционном анализе и позволяет выявить наиболее яркие и устойчивые связи как между компонентами состава ПВ, так и между отдельными гидропробами [21]. Статистическую обработку проводили в программных пакетах Excel и Statistica.

2. Результаты

Первая изученная площадь (рис. 1) представляет собой Предволжский регион РТ (9700 км²). Он был детально изучен в 1996–2001 гг. в ходе проведения эколого-гидрогеологической съемки масштаба 1:200000 (около 1500 проанализированных проб ПВ) [22, 23], а также в 2019–2020 гг. при мониторинге качественного состояния ПВ (500 гидропроб) [24]. Основной объем опробования

приходится на период летней межени. Пресные ПВ в центральной и северной части региона локализованы в пермских (татарских (P_3t), уржумских (P_{2ur}), верхнеказанских (P_2kz_2)) и плиоцен-четвертичных отложениях, а в южной части региона – в меловых (K) и юрских (J). Сопоставление разновременных аналитических данных проведено как по одним и тем же водопунктам, так и по отдельным водоносным комплексам, развитым в центральной и южной части региона (табл. 1, 2).

Табл. 1

Характер изменения состава ПВ во времени по данным опробования одних и тех же родников в Предволжском регионе Республики Татарстан

Индекс	Количество водопунктов	Минерализация, мг/л	Жесткость, ммоль/л	Нитраты, мг/л	Тенденция изменения качественных характеристик
K	3	$\frac{(-75)-(-14)}{(-40) \pm 31}$ (-31.6)	$\frac{(-0.9)-0.21}{(-0.27) \pm 0.6}$ (-0.09)	$\frac{(-9)-14.6}{2.5 \pm 11.8}$ 1.9	Неоднозначная
J	6	$\frac{(-234)-96}{(-64) \pm 130}$ -25	$\frac{(-4)-0.7}{(-1.1) \pm 1.9}$ (-0.3)	$\frac{(-38)-28}{(-0.4) \pm 25.5}$ 5.9	Слабое улучшение
P_3t	18	$\frac{(-190)-274}{7 \pm 114}$ (-21)	$\frac{(-2)-4.6}{0.4 \pm 1.6}$ 0.06	$\frac{(-44)-35}{(-6.4) \pm 19.7}$ (-1.4)	Неоднозначная
P_{2ur}	49	$\frac{(-521)-507}{(-25) \pm 131}$ (-24.7)	$\frac{(-3.9)-4.8}{0.04 \pm 1.4}$ (-0.03)	$\frac{(-189)-62}{(-12) \pm 40}$ (-3.08)	Слабое улучшение
P_2kz_2	3	$\frac{(-31)-51}{9.9 \pm 40.6}$ 9.5	$\frac{0.05-0.99}{0.5 \pm 0.5}$ 0.39	$\frac{(-3.7)-26.4}{7.1 \pm 16.7}$ -1.3	Неоднозначная

Примечание. В колонке «Индекс» приведены возрастные индексы водовмещающих горных пород; в первой строке цифровых данных – предельные значения, во второй – среднее \pm стандартное отклонение, в третьей – медиана; нитраты являются одними из наиболее характерных загрязнителей ПВ в сельскохозяйственных районах.

Отрицательные значения, представленные в табл. 1 и полученные на основе уравнения (1), свидетельствуют о снижении значений параметров состава ПВ со временем. При составлении табл. 2 не учитывались отдельные анализы водопунктов, расположенных в населенных пунктах и отражающих проявление локального достаточно интенсивного хозяйственно-бытового загрязнения.

Табл. 2

Сопоставление разновременных средних значений интегральных показателей состава ПВ в Предволжском регионе Республики Татарстан

Индекс	Тип водо-пункта	Количество проб	Минерализация, мг/л	Жесткость, ммоль/л	Преобладающие типы воды
K	Родники	$\frac{44}{8}$	$\frac{617}{584}$	$\frac{6.66}{5.56}$	HCO_3/Ca и Mg-Ca
J	Родники	$\frac{113}{5}$	$\frac{684}{609}$	$\frac{7.54}{6.89}$	HCO_3 и $\text{SO}_4\text{-HCO}_3/\text{Mg-Ca}$
	Скваж.	$\frac{40}{1}$	$\frac{1234}{839}$	$\frac{7.55}{7.38}$	HCO_3 и $\text{SO}_4\text{-HCO}_3/\text{Mg-Ca-Na}$
P_3t	Родники	$\frac{225}{18}$	$\frac{611}{574}$	$\frac{7.02}{6.81}$	$\text{HCO}_3/\text{Mg-Ca}$
	Скваж.	$\frac{33}{7}$	$\frac{773}{748}$	$\frac{7.28}{5.99}$	$\text{HCO}_3/\text{Mg-Ca}$ и $\text{SO}_4\text{-HCO}_3/\text{Na-Mg-Ca}$
P_{2ur}	Родники	$\frac{201}{33}$	$\frac{590}{601}$	$\frac{6.70}{7.46}$	$\text{HCO}_3/\text{Mg-Ca}$
	Скваж.	$\frac{253}{48}$	$\frac{903}{744}$	$\frac{7.50}{6.51}$	$\text{HCO}_3/\text{Mg-Ca}$; $\text{SO}_4\text{-HCO}_3/\text{Na-Mg-Ca}$ и Mg-Ca-Na
P_2kz_2	Скваж.	$\frac{150}{23}$	$\frac{1755}{1581}$	$\frac{20.60}{17.66}$	HCO_3 , $\text{SO}_4\text{-HCO}_3$, $\text{HCO}_3\text{-SO}_4$, $\text{SO}_4/\text{Mg-Ca}$ и Na-Mg-Ca
P_2kz_1	Скваж.	$\frac{29}{4}$	$\frac{2763}{2590}$	$\frac{32.73}{27.32}$	$\text{HCO}_3\text{-SO}_4$, $\text{SO}_4/\text{Mg-Ca}$ и Na-Mg-Ca

Примечание. В числителе – данные 1996–2001 гг., в знаменателе – 2019–2020 гг.

Приведенные данные свидетельствуют о наметившейся тенденции улучшения качественных показателей ПВ в Предволжском сельскохозяйственном регионе, при этом сложившаяся среднеголетняя интенсивность внесения органических (0.6–1.0 т/га·год) и минеральных удобрений (11.8–20 кг/га·год) не оказывает ощутимого отрицательного воздействия на ПВ [25].

Вторая исследованная площадь (3600 км²) относится к Предкамскому региону Татарстана. Она также отличается сельскохозяйственным уклоном производственной деятельности при залесенности 20%. Первый этап ее площадного изучения приходится на 1960-е гг. [26], а второй – на начало 2000-х гг. [27].

Пресные ПВ локализованы в толще пермских и плиоцен-четвертичных отложений. Сопоставлению подвергнуты как составы одних и тех же родников, так и осредненные родниковые данные по отдельным локальным площадям (водосборным бассейнам), ограниченными крупными водоразделами и речными долинами. Результаты этого сопоставления практически идентичны.

Существенных изменений состава и качества пресных ПВ пермских отложений за 40 лет не произошло. Локальные повышения содержания нитрат-ионов и, реже, значений общей жесткости в окрестностях отдельных крупных деревень и поселков сопровождаются значительным снижением (до 10 раз) этих параметров в водопроводах заброшенных населенных пунктов. Статистически значимые различия выявлены лишь для содержания хлоридов. Их концентрация практически повсеместно возросла в 1.2–3.3 раза. Если в 1960-х гг. фиксировались содержания 3–35 мг/л при преобладающих значениях 7–10 мг/л, то в 2000-х гг. предельные концентрации составили 4–75 мг/л, а наиболее часто встречающиеся – 15–40 мг/л. Такое увеличение в большей степени наблюдалось на лесных участках или при значительном развитии лесных массивов на водосборных площадях (рис. 2).

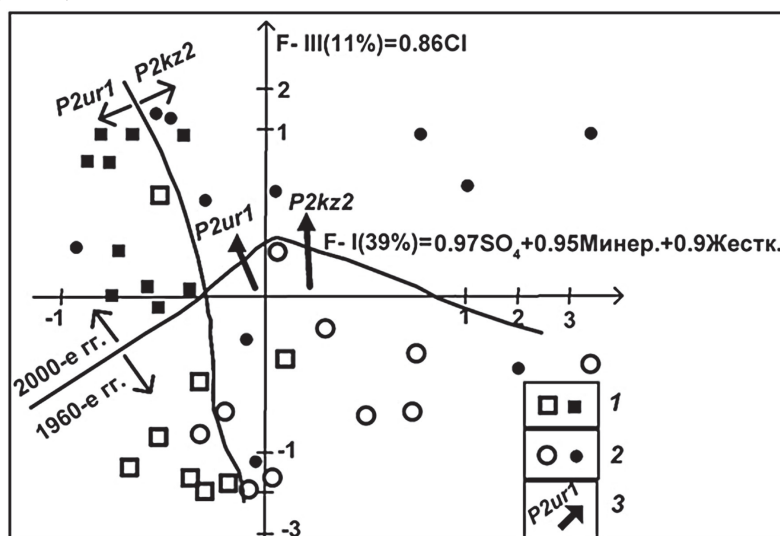


Рис. 2. Положение точек осредненного по водосборным бассейнам состава ПВ Предкамского региона в координатах первого и третьего факторов: 1 – точки состава вод нижнеуржумских отложений, 2 – точки состава вод верхнеказанских отложений (залитые значки – данные 2000-х гг.), 3 – тренды изменения во времени состава ПВ

На факторной диаграмме хорошо обособляются поля точек состава ПВ нижнеуржумских и верхнеказанских отложений. Последние характеризуются более высокой минерализацией и жесткостью вследствие более низкого их положения в гидрогеологическом разрезе. Также отчетливо проявляется разграничение составов ПВ по времени их опробования. Единственным параметром этого разграничения являются концентрации хлоридов, которые представляют структуру третьего фактора. Интересными являются и тренды изменения во времени основных параметров состава ПВ. Если для вод верхнеказанских отложений тренд параллелен третьему фактору, что означает неизменность во времени минерализации и жесткости, то для вод нижнеуржумских отложений этот тренд свидетельствует о некотором снижении значений этих интегральных показателей.

Третья изученная площадь соответствует Нижнекамской промзоне. Здесь расположены такие крупные нефтеперерабатывающие и нефтехимические предприятия, как ПАО «Нижнекамскнефтехим», АО «ТАНЕКО», АО «ТАИФ-НК», ПАО «Нижнекамскшина». Эта промышленная зона располагается в пределах залесенного водораздела. Она удалена от г. Нижнекамск на 5–8 км, а от рус-

ла р. Кама – на 6–7 км. Гипсометрические отметки водораздела составляют 190–210 м, отметка уреза Камы – 53 м. Отмеченный водораздел сложен пермскими образованиями в стратиграфическом диапазоне от уржумского яруса до казанского. В целом это карбонатно-терригенная толща ритмичного строения. Ритмы начинаются прослоями полимиктовых мелкозернистых песчанников, а завершаются карбонатными породами или глинами. Мощности отдельных прослоев составляют 0.5–5.0 м. В разрезе преобладают глины. Здесь развиты межпластовые ПВ, связанные нисходящим перетеканием. Одной из форм их разгрузки являются многочисленные нисходящие родники. Абсолютные отметки их выходов – 60–190 м. Особенности состава родниковых вод в первую очередь определяются непродолжительным взаимодействием атмосферных осадков с почвами и породами разреза. Гидрогеологическая съемка в масштабе 1:200000 была проведена здесь в 1979–1981 гг. [28], геологическая съемка масштаба 1:50000 – в 1994–1999 гг. [29], в 2000–2020 гг. на территории проводились различные тематические работы, в том числе и авторами статьи. Все перечисленные исследования сопровождалось опробованием природных вод (рис. 3). Аналитические данные разновременного опробования свидетельствуют о практической неизменности состава родниковых вод (табл. 3).

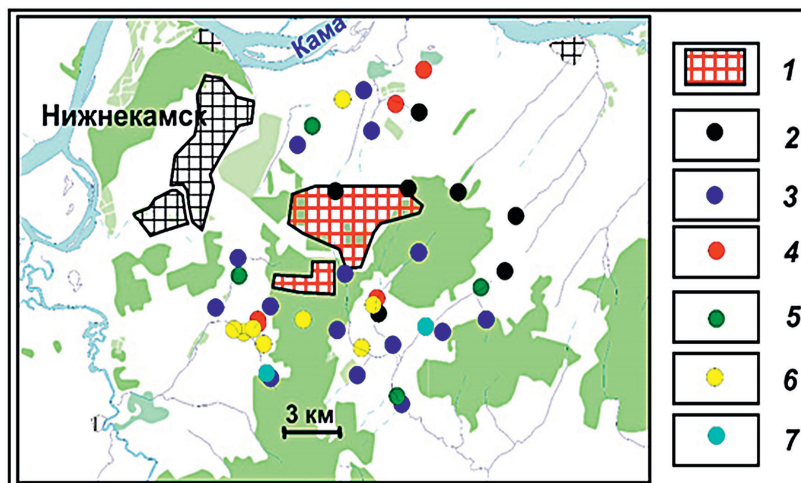


Рис. 3. Карта расположения опробованных родников: 1 – Нижнекамская промзона; 2–7 – родники, опробованные: 2 – в 1970-х гг., 3 – в 1990-х гг., 4 – в 2018 г., 5 – в 1970-х и 1990-х гг., 6 – в 1990-х и 2018 гг., 7 – в 1970-х, 1990-х и 2018 гг.

Эти особенности состава определяются прежде всего природными факторами, а роль техногенных факторов сведена к минимуму. Более трансформированный состав ПВ отмечается непосредственно на промплощадках. А максимальное загрязнение вод первого от поверхности водоносного горизонта проявляется вблизи шламонакопителей и полигонов захоронения промышленных отходов, которые располагаются на небольшом удалении от границ промышленных предприятий. Так, в пределах и ближайших окрестностях действующего полигона захоронения промышленных отходов ПАО «Нижнекамскнефтехим» минерализация грунтовых вод может составлять 12.8 г/л, а жесткость – 73.9 ммоль/л. Концентрации таких основных загрязнителей, как нефтепродукты, фенолы, железо, могут достигать 982, 13.9 и 153 мг/л соответственно. При этом данное загрязнение не распространяется далее, чем на 1.0–1.5 км по направлению тока ПВ [30, 31].

Табл. 3

Интегральные показатели состава родниковых вод в окрестностях Нижнекамской промышленной зоны

Период времени	Количество проб	Минерализация, мг/л	Жесткость, ммоль/л	Перманганатная окисляемость, мг O ₂ /л	Преобладающий тип воды
1979–1980 гг.	9	$\frac{382-509.5}{448.9 \pm 50.1}$	$\frac{3.8-6.0}{5.12 \pm 0.68}$	$\frac{1.1-5.7}{3.3 \pm 1.79}$	HCO ₃ /Ca, HCO ₃ /Mg-Ca
1994–1999 гг.	27	$\frac{347.6-623.2}{489.9 \pm 60.8}$	$\frac{4.1-7.6}{5.44 \pm 0.77}$	$\frac{1.28-4.48}{2.28 \pm 1.0}$	HCO ₃ /Mg-Ca
2018 г.	16	$\frac{417.3-587.0}{482.8 \pm 36.7}$	$\frac{3.02-6.33}{5.38 \pm 0.76}$	$\frac{0.48-4.08}{1.60 \pm 1.4}$	HCO ₃ /Ca, HCO ₃ /Mg-Ca

Примечание. В числителе – предельные значения, в знаменателе – среднее и стандартное отклонение; основные загрязнители природной среды в Нижнекамской промзоне являются продуктами органического синтеза, поэтому приведены данные и по перманганатной окисляемости.

Четвертая площадь охватывает часть нефтяного региона Республики Татарстан. Это, пожалуй, наиболее изученная в геолого-геофизическом отношении территория не только в пределах Татарстана, но и России в целом. Полноценные геолого-гидрогеологические съемки в масштабе 1:200000 были проведены здесь в 1965–1970 гг. [32–34]. В 1990-х гг. площадь была покрыта эколого-гидрогеологическими исследованиями также в масштабе 1:200000 [35]. В 2000-х гг. проводились различные исследования гидрогеологической и геоэкологической направленности. Верхняя часть разреза сложена полигенными сульфатно-карбонатно-терригенными пермскими и аллювиальными песчано-глинистыми плиоцен-четвертичными отложениями. Нефтяные залежи залегают в разрезе девонских и каменноугольных отложений [19, 20]. Их разработка ведется с поддержанием пластового давления за счет закачки в нефтеносные пласты воды различного типа и состава. Наиболее продуктивным элементом разреза в отношении питьевых ПВ является нижеказанский водоносный комплекс. Он пользуется практически повсеместным распространением, за исключением отдельных плиоценовых палеодолин. Этот комплекс обнажается в нижней части водораздельных склонов. Его мощность может достигать 80–100 м. Он сложен сульфатно-карбонатно-терригенными образованиями, имеющими ритмичное строение. В основании комплекса залегает глинистая толща («лингуловые глины») мощностью 10–40 м, являющаяся региональным водоупорным горизонтом. Водонасыщенными обычно являются прослойки песчаников и карбонатных пород, толщина которых варьирует в пределах 0.5–6.0 м. Дебиты многочисленных родников обычно составляют 0.5–5.0 л/с, удельные дебиты скважин – 1–3 л/с·м. В поле развития нижеказанского комплекса разведано несколько месторождений питьевых подземных вод, запасы некоторых из них достигают 100 тыс. м³/сут [11]. В природных ненарушенных условиях ПВ комплекса имели преимущественно HCO₃/Mg-Ca и SO₄-HCO₃/Mg-Ca составы с минерализацией до 0.8–1.0 г/л и жесткостью до 7–10 ммоль/л. С 1970-х гг. в нефтяном регионе начало проявляться масштабное загрязнение пресных природных вод хлоридными рассолами. При этом загрязнение происходило как «снизу», за счет восходящих заколонных

перетоков, так и «сверху». Преобладающим оказалось загрязнение «сверху», за счет порывов трубопроводных коммуникаций и излияний на поверхность нефти и попутных рассолов, минерализация которых могла достигать 250–300 г/л. Количество ежегодно ликвидируемых порывов на промысловых трубопроводах в различные периоды освоения месторождений варьировало от 4000 до 17000. Максимальное же их количество пришлось на середину 1980-х гг., когда были зафиксированы наивысшие концентрации хлоридов и других контаминантов в речных водах. В период наиболее интенсивной добычи нефти – 1970–1980-е гг. – ежегодные потери попутно добываемых рассолов на поверхности в результате разливов, аварийных порывов и скрытых утечек составляли не менее 4–5 млн м³ [36]. Загрязнению были подвергнуты и воды нижеказанского комплекса. На основной части площадей трех указанных ранее крупных нефтяных месторождений преимущественное развитие получили ПВ с мольной долей хлоридов более 20 %-моль. Их минерализация может достигать 10 г/л, а жесткость – 70 ммоль/л (рис. 4, карта составлена на основе результатов анализа около 1200 гидропроб конца 1990-х – начала 2000-х гг. [37]).

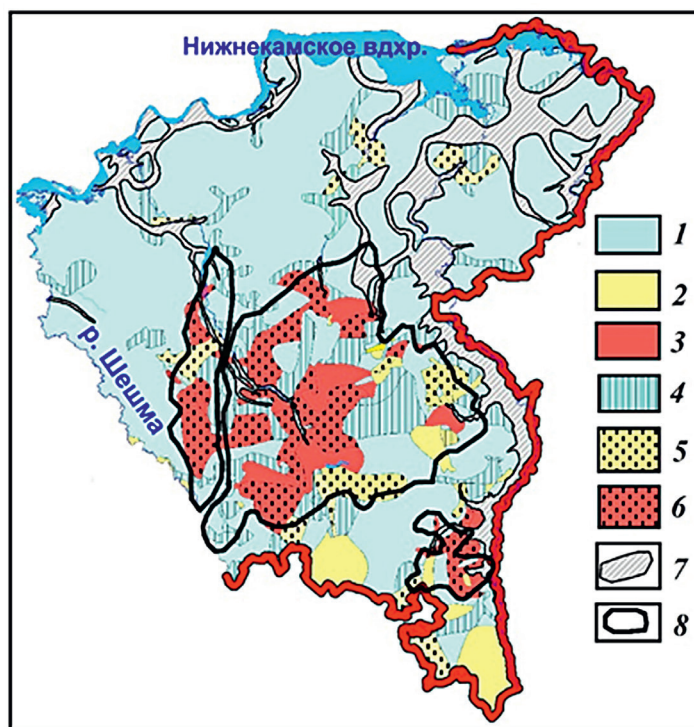


Рис. 4. Схематическая гидрогеохимическая карта нижеказанского водоносного комплекса в нефтяном регионе Татарстана (площадь ~20 тыс. км²): 1–6 – типы воды по анионному составу: 1 – гидрокарбонатный, 2 – сульфатный, 3 – хлоридный; 4–6 – смешанный: 4 – с преобладанием гидрокарбонат-иона, 5 – с преобладанием сульфат-иона, 6 – с преобладанием хлорид-иона; 7 – зоны отсутствия нижеказанского комплекса; 8 – контуры крупных нефтяных месторождений

Площадь территории с загрязненными ПВ составляет около 4 тыс. км². Это определяет значительные трудности в организации качественного питьевого водоснабжения местного населения. Для выявления интенсивности трансформации состава ПВ нижеказанского водоносного комплекса были сопоставлены аналитические данные 1960-х и 1990–2000-х гг. При этом учитывались осред-

ненные данные по отдельным водосборным бассейнам. Эти бассейны ограничивались крупными водоразделами и речными долинами, при этом учитывалось положение контуров нефтяных месторождений. Площадь бассейнов в основном составляла 150–200 км². На основе величин градиентов концентраций, рассчитанных по формуле (3), были выделены четыре степени трансформации состава пресных ПВ – «крайне слабая», «слабая», «средняя» и «высокая». Для каждой из них были определены интервалы времени (уравнение 4), через которые воды определенных водосборных бассейнов потеряют питьевое качество при сохранении существующих условий (табл. 4).

Табл. 4

Значения градиентов концентраций и параметра времени в пределах водосборных бассейнов с различной степенью трансформации состава ПВ нижнеказанского комплекса в нефтяном регионе Татарстана

Степень изменения состава ПВ	Изменения отдельных параметров состава подземных вод		
	Минерализация, <u>мг/л*год</u> годы	Жесткость, <u>ммоль/л*год</u> годы	Хлориды, <u>мг/л*год</u> годы
Крайне слабая	<u>0.3–4.0</u> 154–2490	<u>0.001–0.05</u> 18–230	<u>0.1–2.5</u> 130–5040
Слабая	<u>4.0–14.0</u> 38–150	<u>0.05–0.1</u> 0–15	<u>2.5–7.0</u> 24–128
Средняя	<u>14.0–20.0</u> 0–30	<u>0.1–0.2</u> 0	<u>7.0–14.0</u> 0–13
Высокая	<u>20.0–43.0</u> 0	<u>0.2–0.6</u> 0	<u>14.0–27.5</u> 0

Водосборные бассейны со средней и высокой степенью изменения состава ПВ выделяются в пределах наиболее интенсивно осваиваемых площадей крупных нефтяных месторождений. Здесь ПВ уже не обладают питьевым качеством. Бассейны с крайне слабой и слабой степенью изменения располагаются по периферии и за пределами нефтяных месторождений. Данные результаты позволяют прогнозировать ухудшение качества пресных ПВ в пределах вводимых в разработку малых нефтяных месторождений.

3. Обсуждение

В сельскохозяйственных районах Татарстана состав пресных ПВ не претерпел существенных изменений во времени. При этом отмечается тенденция улучшения их качественных характеристик в Предволжском регионе (площадь № 1). Это может быть связано со снижением техногенного пресса, обусловленного прогрессирующим снижением деловой активности и продолжающейся депопуляцией изученной территории. Видимо, этот фактор в совокупности с ужесточением природоохранного законодательства является одним из основных в проявлении положительной динамики в изменении качественных показателей поверхностных вод в различных регионах России [38–40]. В Предкамском сельскохозяйственном районе (площадь № 2) отмечается лишь слабое обогащение подземных вод хлоридами. На данный момент авторы не могут дать этому однозначного объяснения.

Узколокальный характер развития загрязнения и негативной трансформации состава пресных ПВ в Нижнекамской промзоне связан с двумя основными причинами. Это сам локальный характер интенсивного техногенного воздействия (в первую очередь полигоны отходов и шламонакопители), а также значительные буферные (защитные) свойства геологической среды. Последние определяются преобладанием в геологическом разрезе глин, широким распространением карбонатных пород, а также значительной эрозионной расчлененностью территории. Карбонаты нейтрализуют кислые атмосферные осадки, вероятность выпадения которых в этом районе очень высока, при этом нейтрализация будет проходить уже на уровне почвенного горизонта. Преобладание в разрезе глин определяет его высокую сорбционную емкость. А в совокупности с эрозионной расчлененностью глинистые прослои определяют короткие пути фильтрации для межпластовых ПВ верхней части разреза. Эти воды, формирование которых связано с инфильтрацией атмосферных осадков и, возможно, каких-то сточных вод или полигонных фильтратов, пройдя довольно ограниченный путь плановой фильтрации (на котором они подвергаются самоочищению за счет чистого инфильтрационного питания, сорбции, диффузии, дисперсии) начинают разгружаться в оврагах и малых речных долинах. Здесь процессы самоочищения продолжаются за счет разбавления чистыми водами (атмосферными, поверхностными), сорбции, хемо- и биодеструкции. Возможно, что в отдельных случаях процессы хемо- и биодеструкции играют определяющую роль в самоочищении загрязненных поверхностных и подземных вод. Это следует из того, что основными загрязняющими веществами в данной промышленной зоне являются органические вещества (нефтепродукты, фенолы, ароматические углеводороды и др.), интенсивная деструкция которых проявлена на упоминавшемся действующем полигоне промышленных отходов «Нижнекамскнефтехим» [30]. Локальный характер загрязнения ПВ отмечается и на многих других объектах, где основной объем загрязняющих веществ имеет органическую природу. В качестве ярких, хорошо изученных примеров можно привести полигон в эстонском г. Кохтла-Ярве, функционирующий с 1938 г. и вмещающий 8×10^7 м³ отходов переработки горючих сланцев [41], а также закрытый полигон бытовых и промышленных отходов площадью 50 га в канадском г. Гамильтон [42].

Подтверждением значительной буферности геологической среды района являются данные из табл. 3. Кроме этого, в области развития пресных ПВ Нижнекамской промзоны, которая сложена отложениями в стратиграфическом интервале от уржумского яруса до шешминского горизонта уфимского яруса, проявляется вертикальная гидрогеохимическая зональность. Она выражается в смене вниз по разрезу (до изученного глубинного уровня 240 м) состава ПВ с гидрокарбонатного магниево-кальциевого на гидрокарбонатный и сульфатно-гидрокарбонатный натриевый. Смена происходит за счет процессов ионного обмена и, в большей степени, за счет высаливания карбонатов кальция и магния, которое фиксируется с глубин 45–50 м. При этом минерализация ПВ варьируется в пределах 400–600 мг/л. Данные изменения ведут к увеличению мощности зоны пресных ПВ до более чем 250 м и возможности получения вод питьевого качества с глубин 150–240 м непосредственно с производственных площадок вышеотмеченных предприятий. Оптимальным является установка фильтров водозаборных скважин на уровне нижеказанского комплекса [31].

Наиболее масштабно состав пресных ПВ трансформирован на площадях крупных нефтяных месторождений. О региональном характере развития это-

го загрязнения в РТ стали говорить и представители нефтяной промышленности [43]. Достаточно интенсивное загрязнение (нефтяное, хлоридное и др. типы) пресных ПВ отмечается на большей части длительно эксплуатируемых крупных месторождений нефти и в других регионах [44, 45]. Данная масштабность определяется площадным характером длительного воздействия на верхнюю часть подземной гидросферы, а также типом и объемами загрязняющих веществ. В качестве последних обычно выступают высокоминерализованные хлоридные кальциево-натриевые рассолы, попадание которых в водоносные горизонты пресных вод вызывают их осолонение. При этом хлориды, как известно, характеризуются высокой растворимостью, они не сорбируются, не участвуют в процессах комплексообразования и ионного обмена, в связи с чем могут концентрироваться в верхней части разреза. В последние десятилетия интенсивность загрязнения стала снижаться, что явилось следствием проведения в ПАО «Татнефть» ряда природоохранных мероприятий [46, 47]. Одним из них является замена металлических трубопроводов на коррозионно более устойчивые металлопластиковые. Это привело к сокращению количества порывов трубопроводов и, соответственно, уменьшению объемов нефти и попутных рассолов, излитых на земную поверхность. Другим благоприятным в геологическом плане фактом является проявление процессов самоочищения ПВ на участках прекращения нефтедобычи. В связи с этим уравнения (3) и (4) можно применять для предварительной оценки характера и степени очищения загрязненных подземных вод.

Заключение

В РТ загрязнение пресных ПВ носит преимущественно локальный характер. Состав ПВ трансформирован в различной степени в пределах населенных пунктов, производственных площадок, в районах полигонов различных отходов. При этом распространение загрязнения имеет четко выраженный ограниченный характер. Это во многом связано и с высокими буферными свойствами геологической среды. Можно считать, что за последние 60 лет (1960–2020 гг.) на основной части рассматриваемой территории пресные ПВ не претерпели значимых изменений и их основной объем отличается природными условиями формирования химического состава. Совершенно иная гидрогеоэкологическая обстановка отмечается в пределах крупных длительно эксплуатируемых нефтяных месторождений. Здесь на значительных площадях пресные ПВ осолонены за счет масштабных поверхностных утечек высокоминерализованных пластовых вод, попутно добываемых с нефтью.

Результаты проведенных исследований необходимы для общего понимания характера и особенностей формирования гидрогеоэкологических условий на территории Татарстана. Это, в свою очередь, важно для принятия управленческих решений по его дальнейшему экономическому развитию. Важным и интересным представляется обобщение разновременных гидрохимических данных по площадям таких крупных городов, как Казань и Набережные Челны, а также анализ характера и динамики изменения во времени состава ПВ верхней части разреза на отработанных нефтяных площадях с проведением соответствующих экспериментальных полевых и лабораторных исследований, а также гидрогеохимического моделирования. Данные по пространственно-временной изменчивости состава и качества пресных ПВ целесообразно сопоставить с изменчивостью качественного состояния других компонентов окружающей среды и состоянием здоровья местного населения.

Литература

1. Современные глобальные изменения природной среды: в 2 т. / под ред. Н.С. Касимова, Р.К. Клиге. М.: Научный мир, 2006. Т. 1. 696 с.
2. Подземные воды мира: ресурсы, использование, прогнозы / под ред. И.С. Зекцера. М.: Наука, 2007. 438 с.
3. МIRONENKO В.А., РУМЫНИН В.Г. Проблемы гидрогеоэкологии. М.: Издательство Московского государственного горного университета, 1998. Т. 3. 312 с.
4. ТЮТЮНОВА Ф.И. Гидрогеохимия техногенеза. М.: Наука, 1987. 335 с.
5. ЗЕКЦЕР И.С. Подземные воды как компонент окружающей среды. М.: Научный мир, 2001. 328 с.
6. Shvartsev S.L. Geochemistry of fresh groundwater in main landscape zones of the earth // *Geochem. Int.* 2008. V. 46, No 13. P. 1285–1398. <https://doi.org/10.1134/S0016702908130016>.
7. Воронюк Г.Ю., Питулько В.М., Кулибаба В.В. Пространственно-временная изменчивость химического состава подземных вод на территории Ижорского плато // *Региональная экология*. 2015. № 6 (41). С. 67–79.
8. ЛЬГОТИН В.А., САВИЧЕВ О.Г., МАКУШИН Ю.В., КАМНЕВА О.А. Многолетняя изменчивость химического состава подземных вод Томской области // *География и природные ресурсы*. 2012. № 1. С. 74–79.
9. Карпинская Е.В. Состояние поверхностных и подземных вод в Республике Беларусь // *Вода Magazine*. 2017. № 1 (113). С. 46–49.
10. Галицкая И.В., Пашкевич В.И., Батрак Г.И. Качество пресных подземных вод Минской и Московской городских агломераций: современное состояние, тенденции изменения, возможность управления // *Геоэкология. Инженерная геология, гидрогеология, геокриология*. 2015. № 4. С. 340–351.
11. Государственный доклад о состоянии природных ресурсов и об охране окружающей среды Республики Татарстан в 2021 г. Казань, 2022. URL: https://eco.tatarstan.ru/rus/file/pub/pub_3288791.pdf.
12. Сводная геологическая карта доплейстоценовых отложений Республики Татарстан масштаба 1:200000. Пояснительная записка. Казань: Арника, 1997. 118 с.
13. Геология Татарстана: стратиграфия и тектоника / под ред. Б.В. Бузова. М.: ГЕОС, 2003. 402 с.
14. Геологические памятники природы Республики Татарстан / под ред. И.А. Ларочкиной, В.В. Силантьева. Казань: Акварель-Арт, 2007. 296 с.
15. Шестаков В.М. Гидрогеодинамика. М.: КДУ, 2009. 334 с.
16. Отраслевой стандарт. Воды подземные. Классификация по химическому составу и температуре. М.: ВСЕГИНГЕО, 1986. 12 с.
17. Гидрогеология СССР. Поволжье и Прикамье. М.: Недра, 1970. Т. XIII. 800 с.
18. Подземные воды Татари / под ред. М.Е. Королева. Казань: Издательство Казанского университета, 1987. 189 с.
19. Геология и разработка крупнейших и уникальных нефтяных и нефтегазовых месторождений России: в 2 т. / под ред. В.Е. Гавуры. М.: ВНИИОЭНГ, 1996.
20. Муслимов Р.Х., Абдулмизитов Р.Г., Хисамов Р.Б. Нефтегазоносность Республики Татарстан: геология и разработка нефтяных месторождений: в 2 т. Казань: Фэн, 2007.
21. Лоули Д. Факторный анализ как статистический метод. М.: ЁЁ Медиа, 2012. 145 с.
22. Кочуров Е.Ю. Отчет по геологической, гидрогеологической и инженерно-геологической съемке, геологическому доизучению и эколого-геологическим исследованиям масштаба 1:200000 в пределах листов N-39-I, II (Зеленодольск, Казань), выполненным Средне-Волжской ГГЭ в 1996–2002 гг.: в 3 кн. и 1 папке / ФГИ РТ. Инв. № 2586. Н. Новгород, 2002.

23. Солнцев А.В. Проведение эколого-гидрогеологической съемки масштаба 1:200000 листов N-38-YI, XII, XIII; N-39-YII, YIII, XIII: в 7 кн. и 4 папках / ФГИ РТ. Инв. № 2487. Казань, 2002.
24. Кадошников С.С. Введение мониторинга подземных вод Республики Татарстан на территориальном уровне: в 4 кн. и 1 папке / ФГИ РТ. Инв. № 3442. Казань, 2021.
25. Мусин Р.Х., Нуриев И.С. Влияние сельскохозяйственных удобрений на качество грунтовых вод // Ученые записки Казанского университета. Серия: Естественные науки. 2009. Т. 151, кн. 3. С. 136–142.
26. Урасина Э.А., Васильева Е.В., Жукова Г.А. Геологическое строение и гидрогеологическое условия территории листа N-39-III: в 5 т. / ФГИ РТ. Инв. № 10920Н. Горький, 1967.
27. Поляков С.И. Оценка ресурсного потенциала пресных подземных вод Волго-Сурского и Камско-Вятского артезианских бассейнов в пределах РТ и его локализация для обеспечения населения: в 10 т. Т. VII: Поисково-оценочные работы на территории Западного Закамья / ФГИ РТ. Инв. № 2974. Казань, 2004.
28. Задорожный И.М., Балунец З.Б., Чернышова Р.П. Отчет о гидрогеологической и инженерно-геологической съемке и геологическом доизучении масштаба 1:200000 листов N-39-IV, V, VI (Мамадыш, Елабуга, Мензелинск): в 4 т. / ФГИ РТ. Инв. № 0014. Дзержинск, 1982.
29. Сунгатуллин Р.Х., Хазиев М.И., Хаванов А.Ю. Геологосъемочные работы масштаба 1:50000 с общими поисками и геоэкологическими исследованиями. Листы N-39-8-В, Г, N-39-9-А, В, N-39-20-Б, N-39-21-А: в 5 кн. и 2 папках / ФГИ РТ. Инв. № 01735. Казань, 2000.
30. Musin R.Kh., Kurlyanov N.A., Kalkamanova Z.G., Korotchenko T.V. Environmental state and buffering properties of underground hydrosphere in waste landfill site of the largest petrochemical companies in Europe // IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci. 2016. V. 33. Art. 012019. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/33/1/012019>.
31. Мусин Р.Х., Галиева А.Р., Кудбанов Т.Г., Курлянов Н.А. Особенности влияния на гидросферу комплекса нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятий в Нижнекамской промзоне Республики Татарстан // Нефтяное хозяйство. 2020. № 3. С. 108–112. <https://doi.org/10.24887/0028-2448-2020-3-108-112>.
32. Тихоненко Н.И., Калязин Л.Н., Кормилицин В.А. Геологическое строение и гидрогеологические условия бассейнов рек Степного Зая, Мелли и Мензели (отчет по работе Альметьевской гидрогеологической партии за 1965–1967 гг.): в 3 т. / ФГИ РТ. Инв. № 0090. Куйбышев, 1967.
33. Гилетин А.М., Карпунькина Н.П., Кормилицин В.А. Геологическое строение и гидрогеологические условия верховьев рек Шешмы, Сока, Зая и Дымки (отчет о работе Бугульминской гидрогеологической партии за 1966–1968 гг.): в 3 т. и 5 кн. / Фонды ФГУГП «Волгагеология». Инв. № 11311. Куйбышев, 1968.
34. Гилетин А.М., Медведева Н.П., Зеленов В.Х. Геологическое строение и гидрогеологические условия бассейна среднего течения р. Шешма: в 3 т. / ФГИ РТ. Инв. № 0081. Куйбышев, 1970.
35. Дятлова В.К., Вязанкин И.В., Виноградова В.И. Отчет по эколого-гидрогеологической съемке масштаба 1:200000 на юго-востоке Татарстана (листы N-39-X, XI, XII, XVI, XVII, XVIII), выполненной Средне-Волжской ГРЭ и Татарским ГРУ АО «Татнефть» в 1991–1998 гг.: в 3 т., 18 кн. и 8 папках / ФГИ РТ. Инв. № 01623. Дзержинск, 1998.
36. Гидрогеоэкологические исследования в нефтедобывающих районах Республики Татарстан / под ред. А.И. Короткова, В.К. Учаева. Казань: НПО «Репер», 2007. 300 с.
37. Мусин Р.Х., Мусина Р.З. Гидрогеологические исследования в нефтяном регионе Татарстана // Нефть. Газ. Новации. 2009. № 9. С. 28–38.

38. Джамалов Р.Г., Мироненко А.А., Мягкова К.Г., Решетняк О.С., Сафронова Т.И. Пространственно-временной анализ гидрохимического состава и загрязнения вод в бассейне Северной Двины // Водные ресурсы. 2019. Т. 46, № 2. С. 149–160.
39. Решетняк О.С., Кондакова М.Ю., Даниленко А.О., Косменко Л.С., Минина Л.И. Пространственно-временная изменчивость степени загрязненности воды и состояния речных экосистем различных широтных зон Сибири // Вода: химия и экология. 2019. № 1–2 (118). С. 126–137.
40. Никаноров А.М., Минина Л.И., Лобченко Е.Е., Ничипорова И.П. Динамика качества поверхностных вод юга России // Водное хозяйство России: проблемы, технологии, управление. 2013. № 6. С. 57–72.
41. Vallner L., Gavrilova O., Vilu R. Environmental risks and problems of the optimal management of an oil shale semi-coke and ash landfill in Kohtla-Järve, Estonia // Sci. Total Environ. 2015. V. 524–525. P. 400–415. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.03.130>.
42. Barker J.F., Barbash J.E., Labonte M. Groundwater contamination at a landfill sited on fractured carbonate and shale // J. Contam. Hydrol. 1988. V. 3, No 1. P. 1–25. [https://doi.org/10.1016/0169-7722\(88\)90014-9](https://doi.org/10.1016/0169-7722(88)90014-9).
43. Хисамов Р.С., Гатиятуллин Н.С., Ибрагимов Р.Л., Покровский В.А. Все о гидрогеологии. Казань: Фэн, 2014. 351 с.
44. Полозов М.Б. Пространственно-временная изменчивость химического состава природных вод в условиях длительной нефтедобычи // Известия Уральского государственного горного университета. 2013. № 3 (30). С. 33–38.
45. Ваишурин М.В., Русакова Ю.О., Храмова А.Л. Прогноз состояния пресных подземных вод в условиях интенсивного нефтяного освоения Западной Сибири // Известия вузов. Нефть и газ. 2018. № 3. С. 7–13. <https://doi.org/10.31660/0445-0108-2018-3-7-13>.
46. Мингазов М.Н., Кубарев П.Н. Показатели эффективности природоохранной деятельности ОАО «Татнефть» и направления ее дальнейшего усовершенствования // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2014. № 10. С. 22–26.
47. Марданова Э.И., Галеев К.А. Текущее состояние окружающей среды на территории производственной деятельности ПАО «Татнефть» // Ученые записки Альметьевского государственного нефтяного института. 2016. Т. 15. С. 94–102.

Поступила в редакцию 01.02.2023

Принята к публикации 31.08.2023

Мусин Рустам Хадиевич, кандидат геолого-минералогических наук, доцент кафедры общей геологии и гидрогеологии

Казанский (Приволжский) федеральный университет
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия
E-mail: Rustam.Musin@kpfu.ru

Галиева Альбина Руслановна, аспирант кафедры общей геологии и гидрогеологии

Казанский (Приволжский) федеральный университет
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия
E-mail: abdullina_albina94@mail.ru

Хамитов Айрат Джаудатович, аспирант кафедры общей геологии и гидрогеологии

Казанский (Приволжский) федеральный университет
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия
E-mail: AyDKhamitov@kpfu.ru

ORIGINAL ARTICLE

doi: 10.26907/2542-064X.2023.3.427-446

**Transformation of Fresh Groundwater Composition over Time
in the Republic of Tatarstan***R.Kh. Musin **, *A.R. Galieva ***, *A.D. Khamitov *****Kazan Federal University, Kazan, 420008 Russia*E-mail: **Rustam.Musin@kpfu.ru*, ***abdullina_albina94@mail.ru*, ****AyDKhamitov@kpfu.ru*

Received February 01, 2023; Accepted August 31, 2023

Abstract

The spatio-temporal variability of fresh groundwater composition was analyzed in four regions with different natural and technogenic conditions. The results obtained show no significant changes in the groundwater composition of the agricultural areas over the last 60 years. As for the industrial oil refinery zone, intense groundwater pollution was observed only in the nearby areas of sludge reservoirs and waste landfills. However, it did not extend further than 1.0–1.5 km in the direction of the filtration flows. This is partly due to the high buffer capacity of the geological environment. In the areas with intensive oil production, the composition of fresh groundwater changed most negatively over long distances. Depending on the temporal concentration gradients, the following four degrees of change in the groundwater composition were distinguished: extremely weak, weak, medium, and high. The latter two were typical of the central parts of the oil-bearing areas, with the groundwater mineralization in the upper part of the section reaching 10 g/L and the hardness of 70 mmol/L.

Keywords: groundwater composition variability, groundwater pollution, agricultural areas, industrial oil refinery zone, oil-bearing areas, concentration gradients, buffer properties of geological environment, industrial waste landfills

Figure Captions

- Fig. 1. Location of the studied areas: 1 – contours of the studied regions and their numbers, 2 – contours of the large oil fields.
- Fig. 2. Arrangement of the points of the groundwater composition averaged over the watersheds of the Kama region in the coordinates of the first and third factors: 1 – points of the composition of the waters of the Lower Urzhumian deposits, 2 – points of the composition of the waters of the Upper Kazanian deposits (solid symbols denote data for the 2000s), 3 – trends of changes in the ground water composition over time.
- Fig. 3. Mapped locations of the tested springs: 1 – the industrial zone of Nizhnekamsk; 2–7 – springs tested: 2 – in the 1970s, 3 – in the 1990s, 4 – in 2018, 5 – in the 1970s and 1990s, 6 – in the 1990s and 2018, 7 – in the 1970s, 1990s, and 2018.
- Fig. 4. Schematic hydrogeochemical map of the Lower Kazanian aquifer in the oil-producing region of Tatarstan (area ~20 000 km²): 1–6 – types of water according to anionic composition: 1 – hydrocarbonate, 2 – sulfate, 3 – chloride; 4–6 – mixed: 4 – with a predominance of hydrocarbonate ion, 5 – with a predominance of sulfate ion, 6 – with a predominance of chlorine ion; 7 – zones without the Lower Kazanian complex; 8 – contours of the large oil fields.

References

1. Kasimov N.S., Klige R.K. (Eds.) *Sovremennye global'nye izmeneniya prirodnoi sredy* [Recent Global Changes in the Natural Environment]. Vol. 1. Moscow, Nauchn. Mir, 2006. 696 p. (In Russian)
2. Zektser I.S. (Ed.) *Podzemnye vody mira: resursy, ispol'zovanie, prognozy* [Groundwater of the World: Resources, Use, and Forecasts]. Moscow, Nauka, 2007. 438 p. (In Russian)
3. Mironenko V.A., Rumynin V.G. *Problemy gidrogeologii* [Problems of Hydrogeology]. Vol. 3. Moscow, Izd. Most. Gorn. Univ., 1998. 312 p. (In Russian)
4. Tyutyunova F.I. *Gidrokimiya tekhnogeneza* [Hydrogeochemistry of Technogenesis]. Moscow, Nauka, 1987. 335 p. (In Russian)
5. Zektser I.S. *Podzemnye vody kak komponent okruzhayushchei sredy* [Groundwater as a Component of the Environment]. Moscow, Nauchn. Mir, 2001. 328 p. (In Russian)
6. Shvartsev S.L. Geochemistry of fresh groundwater in main landscape zones of the Earth. *Geochem. Int.*, 2008, vol. 46, no. 13, pp. 1285–1398. <https://doi.org/10.1134/S0016702908130016>.
7. Voroniuk G.Yu., Pitul'ko V.M., Kulibaba V.V. Spatiotemporal variability of groundwater composition in the territory of the Izhora Plateau. *Reg. Ekol.*, 2015, no. 6 (41), pp. 67–69. (In Russian)
8. L'gotin V.A., Savichev O.G., Makushin Yu.V., Kamneva O.A. Long-term variability of the chemical composition of groundwater in the Tomsk region. *Geogr. Res.*, 2012, no. 1, pp. 74–79. (In Russian)
9. Karpinskaya E.V. The state of surface water and groundwater in the Republic of Belarus. *Voda Mag.*, 2017, no. 1 (113), pp. 46–49. (In Russian)
10. Galitskaya I.V., Pashkevich V.I., Batrak G.I. Fresh water quality in Minsk and Moscow agglomerations: Current state, change trends, manageability. *Geokol. Inzh. Geol., Gidrogeol., Geokriol.*, 2015, no. 4, pp. 340–351. (In Russian)
11. State Report on the State of Natural Resources and Environmental Protection of the Republic of Tatarstan in 2021. Kazan, 2022. URL: https://eco.tatarstan.ru/rus/file/pub/pub_3288791.pdf/. (In Russian)
12. Generalized Geological Map of the Pre-Pleistocene Deposits of the Republic of Tatarstan. Scale: 1:200000. Explanatory Note. Kazan, Arnika, 1997. 118 p. (In Russian)
13. Burov B.V. (Ed.) *Geologiya Tatarstana: stratigrafiya i tektonika* [Geology of Tatarstan: Stratigraphy and Tectonics]. Moscow, GEOS, 2003. 402 p. (In Russian)
14. Larochkina I.A., Silantiev V.V. (Eds.) *Geologicheskie pamyatniki prirody Respubliki Tatarstan* [Geological Natural Monuments of the Republic of Tatarstan]. Kazan, Akvarel'-Art, 2007. 296 p. (In Russian)
15. Shestakov V.M. *Gidrogeodinamika* [Hydrogeodynamics]. Moscow, KDU, 2009. 334 p. (In Russian)
16. Industry Standard. Groundwater. Classification by chemical composition and temperature. Moscow, VSEGINGEO, 1986. 12 p. (In Russian)
17. *Gidroekologiya SSSR. Povolzh'e i Prikam'e* [Hydrogeology of the USSR. Volga and Kama Regions]. Vol. XIII. Moscow, Nedra, 1970. 800 p. (In Russian)
18. Korolev M.E. (Ed.) *Podzemnye vody Tatarii* [Groundwater of Tataria]. Kazan, Izd. Kazan. Univ., 1987. 189 p. (In Russian)
19. Gavura V.E. (Ed.) *Geologiya i razrabotka krupneishikh i unikal'nykh neftyanykh i neftegazovykh mestorozhdenii Rossii* [Geology and Exploitation of the Largest and Unique Oil and Oil-and-Gas Fields in Russia]. 2 Vols. Moscow, VNIIOENG, 1996. (In Russian)
20. Muslimov R.Kh., Abdulmazitov R.G., Khisamov R.B. *Neftegazonosnost' Respubliki Tatarstan: geologiya i razrabotka neftyanykh mestorozhdenii* [Oil and Gas Potential of the Republic of Tatarstan: Geology and Development of Oil Fields]. Kazan, Fen, 2007. (In Russian)
21. Lawley D.N. *Faktornyi analiz kak statisticheskii metod* [Factor Analysis as a Statistical Method]. Moscow, EE Media, 2012. 145 p. (In Russian)
22. Kochurov E.Yu. Report on geological, hydrogeological, and geotechnical survey, as well as additional exploration and eco-geological studies at a scale of 1:200 000 within Sheets N-39-I and II (Zelenodolsk, Kazan), all performed as part of the Middle Volga Hydrogeological Expedition

- in 1996–2002. 3 Books, 1 Folder. Geol. Data Repository Repub. Tatarstan, reg. no. 2586. Nizhny Novgorod, 2002. (In Russian)
23. Solntsev A.V. Eco-hydrogeological survey at a scale of 1:200 000 of Sheets N-38-YI, XII, XIII, N-39-YIII, YIII, and XIII. 7 Books, 4 Folders. Geol. Data Repository Repub. Tatarstan, reg. no. 2487. Kazan, 2002. (In Russian)
24. Kadoshnikov S.S. Introducing the territorial monitoring of groundwater in the Republic of Tatarstan. 4 Books, 1 Folder. Geol. Data Repository Repub. Tatarstan, reg. no. 3442. Kazan, 2021. (In Russian)
25. Musin R.Kh., Nuriev I.S. The influence of agricultural fertilizers on the quality of ground water. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2009, vol. 151, no. 3, pp. 136–142. (In Russian)
26. Urasina E.A., Vasil'eva E.V., Zhukova G.A. Geological structure and hydrogeological conditions of the territory mapped on Sheet N-39-III. 5 Vols. Geol. Data Repository Repub. Tatarstan, reg. no. 10920N. Gorky, 1967. (In Russian)
27. Polyakov S.I. Assessment of the resource potential of fresh groundwater in the Volga-Sursky and Kama-Vyatka artesian basins within the Republic of Tatarstan and its localization to provide the population. Vol. VII: Prospecting and evaluation work in the territory of the Western Kama region. Geol. Data Repository Repub. Tatarstan, reg. no. 2974. Kazan, 2004. (In Russian)
28. Zadorozhnyi I.M., Balunets Z.B., Chernyshova R.P. Report on hydrogeological and geotechnical survey and additional exploration at a scale of 1:200 000 of Sheets N-39-IV, V, and VI (Mamadysh, Yelabuga, Menzelinsk). 4 Vols. Geol. Data Repository Repub. Tatarstan, reg. no. 0014. Dzerzhinsk, 1982. (In Russian)
29. Sungatullin R.Kh., Khaziev M.I., Khavanov A.Yu. Geological surveys at a scale of 1:50 000 with general prospecting and geoecological studies. Sheets N-39-8-V, G, N-39-9-A, V, N-39-20-B, and N-39-21-A. 5 Books, 2 Folders. Geol. Data Repository Repub. Tatarstan, reg. no. 01735. Kazan, 2000. (In Russian)
30. Musin R.Kh., Kurlyanov N.A., Kalkamanova Z.G., Korotchenko T.V. Environmental state and buffering properties of underground hydrosphere in waste landfill site of the largest petrochemical companies in Europe. *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.*, 2016, vol. 33, art. 012019. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/33/1/012019>.
31. Musin R.Kh., Galieva A.R., Kudbanov T.G., Kurlyanov N.A. The impact of oil refinery and petrochemical system on the hydrosphere of Nizhnekamsk industrial zone in the Republic of Tatarstan. *Neft. Khoz.*, 2020, no. 3, pp. 108–112. <https://doi.org/10.24887/0028-2448-2020-3-108-112>. (In Russian)
32. Tikhonenko N.I., Kalyazin L.N., Kormilitsin V.A. Geological structure and hydrogeological conditions of the basins of the Stepnoy Zay, Mellya, and Menzelya Rivers (report on the work of the Almet'yevsk hydrogeological crew for 1965–1967). 3 Vols. Geol. Data Repository Repub. Tatarstan, reg. no. 0090. Kuibyshev, 1967. (In Russian)
33. Giletin A.M., Karpun'kina N.P., Kormilitsin V.A. Geological structure and hydrogeological conditions of the upper reaches of the Sheshma, Sok, Zay, and Dymka Rivers (report on the work of the Bugulma hydrogeological crew for 1966–1968). 3 Vols., 5 Books. “Volgageologiya” Data Repository, reg. no. 11311. Kuibyshev, 1968. (In Russian)
34. Giletin A.M., Medvedeva N.P., Zelenov V.Kh. Geological structure and hydrogeological conditions of the basin of the Sheshma middle reaches. 3 Vols. Geol. Data Repository Repub. Tatarstan, reg. no. 0081. Kuibyshev, 1970. (In Russian)
35. Dyatlova V.K., Vyazankin I.V., Vinogradova V.I. Report on ecological and hydrogeological survey at a scale of 1:200 000 in the southeast of Tatarstan (Sheets N-39-X, XI, XII, XVI, XVII, and XVIII) performed by the Middle Volga Hydrogeological Expedition and the Tatar Geology and Prospecting Administration of AO Tatneft in 1991–1998. 3 Vols., 18 Books, 8 Folders. Geol. Data Repository Repub. Tatarstan, reg. no. 01623. Dzerzhinsk, 1998. (In Russian)
36. Korotkov A.I., Uchaev V.K. (Eds.) *Gidroekologicheskie issledovaniya v nefte dobyvayushchikh raionakh Respubliki Tatarstan* [Hydrogeoecological Studies in Oil-Producing Regions of the Republic of Tatarstan]. Kazan, NPO “Reper”, 2007. 300 p. (In Russian)

37. Musin R.Kh., Musina R.Z. Hydrogeological research in the oil-producing region of Tatarstan. *Neft' Gaz. Novatsii*, 2009, no. 9, pp. 28–38. (In Russian)
38. Dzhamalov R.G., Mironenko A.A., Myagkova K.G., Reshetnyak O.S., Safronova T.I. Spatio-temporal analysis of hydrochemical composition and water pollution in the Northern Dvina basin. *Vodn. Resur.*, 2019, vol. 46, no. 2, pp. 149–160. (In Russian)
39. Reshetnyak O.S., Kondakova M.Yu., Danilenko A.O., Kosmenko L.S., Minina L.I. Spatio-temporal variability of the degree of water pollution and the state of river ecosystems in different latitudinal zones of Siberia. *Voda: Khim. Ekol.*, 2019, no. 1–2 (118), pp. 126–137. (In Russian)
40. Nikanorov A.M., Minina L.I., Lobchenko E.E., Nichiporova I.P. Dynamics of surface water quality in southern Russia. *Vodn. Khoz. Rossii: Probl., Tekhnol., Upr.*, 2013, no. 6, pp. 57–72. (In Russian)
41. Vallner L., Gavrilova O., Vilu R. Environmental risks and problems of the optimal management of an oil shale semi-coke and ash landfill in Kohtla-Järve, Estonia. *Sci. Total Environ.*, 2015, vols. 524–525, pp. 400–415. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.03.130>.
42. Barker J.F., Barbash J.E., Labonte M. Groundwater contamination at a landfill sited on fractured carbonate and shale. *J. Contam. Hydrol.*, 1988, vol. 3, no. 1, pp. 1–25. [https://doi.org/10.1016/0169-7722\(88\)90014-9](https://doi.org/10.1016/0169-7722(88)90014-9).
43. Khisamov R.S., Gatiyatullin N.S., Ibragimov R.L., Pokrovskii V.A. *Vse o gidrogeologii* [All about Hydrogeology]. Kazan, Fen, 2014. 351 p. (In Russian)
44. Polozov M.B. Spatio-temporal variability of the chemical composition of natural waters under the conditions of long-term oil production. *Izv. Ural. Gos. Gorn. Univ.*, 2013, no. 3 (30), pp. 33–38. (In Russian)
45. Vashurina M.V., Rusakova Yu.O., Khrantsova A.L. Prognosis evaluation of fresh groundwater in conditions of intensive petroleum development of Western Siberia. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Neft' Gaz*, 2018, no. 3, pp. 7–13. <https://doi.org/10.31660/0445-0108-2018-3-7-13>.
46. Mingazov M.N., Kubarev P.N. Environmental performance indicators of OAO Tatneft and ways to further improve them. *Zashch. Okruzh. Sredy Neftegazov. Komplekse*, 2014, no. 10, pp. 22–26. (In Russian)
47. Mardanov E.I., Galeev K.A. Current state of the environment in the territory of PAO Tatneft operation. *Uchen. Zap. Al'met'evskogo Gos. Neft. Inst.*, 2016, vol. 15, pp. 94–102. (In Russian)

⟨ **Для цитирования:** Мусин Р.Х., Галиева А.Р., Хамитов А.Д. Особенности трансформации во времени состава пресных подземных вод в Республике Татарстан // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2023. Т. 165, кн. 3. С. 427–446. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2023.3.427-446>. ⟩

⟨ **For citation:** Musin R.Kh., Galieva A.R., Khamitov A.D. Transformation of fresh groundwater composition over time in the Republic of Tatarstan. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennyye Nauki*, 2023, vol. 165, no. 3, pp. 427–446. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2023.3.427-446>. (In Russian) ⟩