
ПРИРОДНЫЕ И ТЕХНОПРИРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ

УДК 556.314

ГЕОХИМИЯ И УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД В ОБЛАСТИ РАЗВИТИЯ МЕЗОЗОЙСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ В РЕСПУБЛИКЕ ТАТАРСТАН

© 2023 г. Р. Х. Мусин^{1,*}, А. Д. Хамитов^{1,**}, З. Г. Калкаманова^{1,***}

¹Казанский федеральный университет (КФУ),
ул. Кремлевская, 18, Казань, 420008 Россия

*E-mail: Rustam.Musin@kpfu.ru

**E-mail: khamitov07.03@gmail.com

***E-mail: fayzrahmanowa.z@yandex.ru

Поступила в редакцию 21.12.2022 г.

После доработки 17.02.2023 г.

Принята к публикации 21.02.2023 г.

Мезозойские отложения развиты в юго-западной части Республики Татарстан на площади 2870 км². Они представлены мощной (до 390 м) толщей морских преимущественно глинистых образований, содержащих маломощные (до 1 м) прослои песчаников и мергелей. Эта толща подстилается пермскими полигенными сульфатно-карбонатно-терригенными отложениями, которые обнажаются севернее области развития мезозойских отложений. Изученная территория (~5000 км²) отличается сельскохозяйственным уклоном производственной деятельности. Здесь отсутствуют крупные населенные пункты и промышленные предприятия. В работе рассмотрены особенности состава подземных вод мезозойских и пермских отложений (шесть водоносных и слабоводоносных комплексов) на основе данных площадного гидрогеохимического опробования 1996–2001 и 2019–2020 гг. (1275 анализов). Показана намечающаяся тенденция улучшения качественных показателей подземных вод во времени, обусловленная снижением техногенного пресса. Выявлены и охарактеризованы латеральная и вертикальная гидрогеохимические зональности, которые определяются интенсивностью водообмена, минералого-геохимическим комплексом водовмещающих пород и особенностями питания подземных вод. Обоснована перспективность территории на выявление минеральных лечебных вод, бальнеологические свойства которых определяются повышенными содержаниями органических веществ, кремниеслоты, железа, сероводорода, а также вод группы “без специфических компонентов и свойств”.

Ключевые слова: факторы и процессы формирования состава подземных вод, качество воды, солеотложение, минеральные лечебные воды

DOI: 10.31857/S0869780923020066, EDN: TWLLQD

ВВЕДЕНИЕ

Республика Татарстан (РТ) расположена на востоке Русской платформы, в пределах Волго-Уральской антеклизы. Мезозойские образования развиты здесь лишь по правобережью Куйбышевского водохранилища, в крайней юго-западной части Татарстана (это южная часть Предволжского региона РТ), где они перекрывают пермские образования. Максимальная мощность мезозойских отложений — 390 м, площадь их развития ~2870 км². Они легко распознаются по темно-серой (до черной) окраске, резкому преобладанию глинистых разностей, а также обилию полиминеральных конкреций и фаунистических остатков [2, 14]. Мезозойский осадочный комплекс во многом определяет гидрогеологические условия обширной террито-

рии, в первую очередь, проблематичность организации качественного хозяйственно-питьевого водоснабжения. Водопроводящая часть разреза преимущественно представлена довольно маломощными прослоями тонко-, мелкозернистых песчаников, характеризующихся низкой водопроводимостью. Поэтому водозаборные скважины часто полностью пересекают мезозойскую глинистую толщу и их фильтры устанавливаются на уровне коллекторов пермских отложений. Глубина таких скважин может превышать 300 м, а качество перехватываемых подземных вод (ПВ) не соответствует питьевым стандартам. Повышенная минерализация (3–7 г/л) обычно сопровождается высокими значениями жесткости (до 50 ммоль/л и более, здесь и далее под жесткостью понимается общая жесткость) и сверхнормативными концен-

трациями SO_4^{2-} , $\text{Fe}_{\text{общ}}$, В, реже Sr, Br, Al, Se и некоторых др. компонентов. Питьевая некондиционность ПВ за счет жесткости и/или Fe, В, Mn и кремнекислоты может проявиться и при отсутствии негативного влияния какого-либо антропогенного или техногенного фактора, и при вскрытии водоносных горизонтов на небольших глубинах 40–60 м, как в толще самих мезозойских отложений, так и в составе пермских образований, залегающих под маломощным мезозойским чехлом.

Мезозойские отложения обогащены органическим веществом. Его выщелачивание и концентрирование могут привести к формированию минеральных лечебных вод. Их примером является вода известной торговой марки “Волжанка”, разливаемая в пос. Ундоры (Ульяновская обл.), который расположен в 4–5 км южнее границы РТ. В самом Татарстане в последние 10 лет в разрезе юрских отложений выявлены аналогичные ПВ. Водозаборная скважина и цех розлива находятся в пос. Большие Тарханы (в 15 км северо-восточнее пос. Ундоры). Вода реализуется как “Тарханская–3” [11]. Один из первооткрывателей Тарханского месторождения – профессор Р.Л. Ибрагимов – считает, что источником органических веществ являются тела битумов, залегающих в подстилающих пермских отложениях [8].

Выявление условий формирования состава ПВ в мезозойской толще, природы повышенных концентраций отмеченных компонентов и органического вещества, особенностей влияния вод мезозойских отложений на ПВ пермских образований, а также характера и динамики изменения во времени их состава представляют значительный научно-практический интерес.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследования являлись ПВ пермских и мезозойских отложений Предволжского региона РТ, площадь которого составляет ~9700 км². Гидрогеологические условия данной территории изучались в 1996–2001 гг. в ходе проведения гидрогеологосъемочных работ масштаба 1:200000. Исследования в северной части региона выполнены специалистами ФГУП “Волгагеология” (Кочуров Е.Ю. и др., 2001), а в южной – ТГРУ ПАО “Татнефть” (А.В. Солнцев и др., 2001). Значительный фактический материал этих работ (более 1500 анализов ПВ) позволяет проводить различного рода построения и обобщения. В 2019–2020 гг. ПВ региона подвергнуты площадному опробованию ГУП “Геоцентр РТ” в ходе выполнения мониторинговых исследований (500 гидропроб). Аналитика этих двух этапов опробования включает: рН, сухой остаток, жесткость, перманганатную окисляемость, кремнекислоту; ионный состав: HCO_3^- ,

CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , PO_4^{3-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , $(\text{Na}+\text{K})^+$, NH_4^+ ; микрокомпонентный состав: Al, As, B, Ba, Be, Br, Cd, Cu, Cr, F, $\text{Fe}_{\text{общ}}$, I, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, Sr, Zn, нефтепродукты.

Предволжский регион расположен в пределах Волго-Сурского артезианского бассейна, на северной окраине Приволжской возвышенности. Здесь денудационные и эрозионно-аккумулятивные поверхности чередуются в гипсометрическом интервале 53 м (НПУ Куйбышевского вдхр.) – 270 м (ЮЗ часть региона). Наиболее крупная река – Свияга. Ее долина протягивается в субмеридиональном направлении параллельно руслу р. Волга и делит площадь региона на две примерно равные части. В указанном гипсометрическом интервале вскрываются пермские, юрско-меловые и плиоцен-четвертичные отложения. Первые представлены образованиями казанского и уржумского ярусов средней перми, а также северодвинского и вятского ярусов верхней перми.

Морской сероцветный терригенно-сульфатно-карбонатный комплекс казанских отложений имеет мощность около 100 м. В его составе преобладают карбонатные породы, на долю которых приходится 55–100% разреза. Подчиненную роль играют гипсы и ангидриты (до 40%), глины (до 15%), алевролиты (до 7%) и песчаники (до 6%) [14]. Мощности отдельных прослоев могут достигать 9 м, но в основном они находятся в диапазоне 3–5 м. На некоторых участках отмечается битуминизация пород.

На основе особенностей строения разрезов и палеонтологической характеристики различают верхнеказанский и нижнеказанский подъярусы, обладающие мощностями до 50 м, редко более. Вдоль долин рек в пределах положительных структур вскрываются лишь верхнеказанские отложения. Их кровля в северной и центральной части региона расположена на отметках (30–50) – (90–114) м. В южной части Предволжья эти отметки составляют минус (40–70) м, а в юго-западной – минус (80–140) м. Уржумские и верхнепермские отложения имеют близкий состав и сходное строение. Это чередование континентальных красноцветных песчаников, алевролитов и глин, содержащих прослои мергелей, известняков и доломитов. Породы обычно не выдержаны по простиранию, характеризуются незакономерной сменой по разрезу и наличием размывов. Мощности прослоев редко превышают 5–6 м. В этом карбонатно-терригенном матриксе присутствуют гипсы в виде отдельных зерен, корочек, линзовидных прослоев (толщиной до 1.5 м) и прожилков. Общая мощность уржумских отложений достигает 110 м, а верхнепермских (татарских) – 130 м [14].

Юрские образования с размывом перекрывают пермские. Их стратиграфический диапазон — от батского яруса средней юры до титонского (волжского) яруса верхней юры. Общая мощность 100–120 м. Они представлены преимущественно морскими сероцветными глинами, содержащими маломощные прослои тонко-, мелкозернистых песков и мергелей. Глины в основании разреза безызвестковые, в средней и верхней части известковистые. Они часто содержат мелкую вкрапленность пирита, железистые конкреции. Практически по всему разрезу участками отмечаются выделения гипса в виде мелких зерен и корочек, а также лимонит-гипсовых конкреций. В его нижней части отмечаются многочисленные углефицированные растительные остатки. Примерно в центральной части — многочисленные конкреции мергелей. Пески обычно глауконит-кварцевые, мощности их прослоев редко превышают 0.5–1.0 м. Максимальная обогащенность псаммитовым материалом отмечается в основании и прикровельной части — на уровне батского и волжского ярусов. В пределах последнего также встречаются глины с прослоями горючих сланцев, и отмечаются прослои (0.1 м) конгломератов с галькой фосфоритов. Дополнительной особенностью разреза являются значительное количество фаунистических остатков и обогащенность органическим веществом [14]. Так, содержание органики в волжских горючих сланцах, представленной сапропелевым коллоальгинитом, составляет 18–25% [15]. Стратиграфическая полнота разрезов увеличивается в южном и юго-западном направлениях. Структурная поверхность по кровле батских отложений в этих направлениях плавно снижается от 180–216 м до минус (70–113 м), ее средний уклон ~0.004. В зонах максимального погружения юры отмечается размыв пермских отложений вплоть до верхнеказанского подъяруса включительно.

Стратиграфический диапазон меловых отложений — от готеривского яруса нижнего мела до кампанского верхнего мела. Площадь их развития ~1500 км². Нижнемеловые образования общей мощностью до 210 м во многом подобны юрским. В разрезе преобладают глинистые породы. Также отмечаются конкреции мергелей, тонкая вкрапленность пирита, выделения гипса. Присутствуют прослои глинистых сланцев с обильным растительным детритом. Основной объем невыдержанных прослоев (до 1.0 м) песчаников, реже мергелей приходится на альбский ярус. В верхнем отделе мощностью до 62 м наряду с глинами довольно широко распространены песчаники, мергели, мел и опоки. Мергели и опоки участками цеолитоносные [2, 14].

Основные поля развития плиоцен-четвертичных отложений — речные долины, в первую очередь, долина р. Свияга. Ее ширина достигает 10–

12 км. Мощность аллювия — до 150 м. В его нижней части обычно развиты пески, реже гравийники и галечники, а в верхней — супесчано-суглинистые породы.

В охарактеризованной осадочной толще локализованы межпластовые ПВ с широко варьирующим составом и минерализацией. Они образуют междуречные потоки, основными областями питания которых являются водораздельные пространства, а разгрузки — речные долины и Куйбышевское вдхр. В разрезе водоносные горизонты связаны межпластовым взаимодействием по схеме А.Н. Мятлева [1]. В зоне развития пресных ПВ могут быть выделены следующие водоносные и слабоводоносные комплексы: плиоцен-четвертичный (N₂-Q), меловой (K), юрский (J), татарский (P₃t), уржумский (P₂ur), верхне- (P₂kz₂) и нижнеказанский (P₂kz₁). Ресурсы пресных ПВ составляют 928.7 тыс. м³/сут, а величина разведанных запасов — 74 тыс. м³/сут. Основная часть месторождений пресных ПВ сосредоточена в плиоцен-четвертичных отложениях долины р. Свияга. Предволжский регион является сельскохозяйственным. Здесь нет крупных населенных пунктов и промышленных предприятий. Численность населения ~130 тыс. человек, степень залесенности — 12% [5].

Решение основных задач проводилось на основе обработки гидрогеохимической информации двух отмеченных выше этапов изучения территории. Аналитические данные по родникам и скважинам первоначально были привязаны к гидрогеологическим подразделениям. Далее они распределены по 24 водосборным бассейнам, представляющим достаточно изолированные гидрогеодинамические системы примерно с едиными условиями формирования состава ПВ (рис. 1).

Границы бассейнов представлены крупными поверхностными водоразделами, обычно являющимися и водоразделами ПВ, а также крупными речными долинами — основными зонами разгрузки. Площади этих структур — 200–600 км². Для получения данных, свободных от флуктуаций ландшафтных и техногенных условий, опробованные водопункты были оцифрованы. Учитывалось соотношение лесных и полевых участков на водосборной площади; расположение в областях питания, транзита и разгрузки, а также относительно населенных пунктов, являющихся в Предволжье РТ основными источниками загрязнения ПВ. Учет перечисленных параметров крайне необходим для родников и скважин, дренирующих первые от поверхности водоносные горизонты и комплексы. Далее аналитическая информация по составам ПВ, дополненная данными по водопунктам (дебит, глубина залегания и др.), была подвергнута статистическому анали-

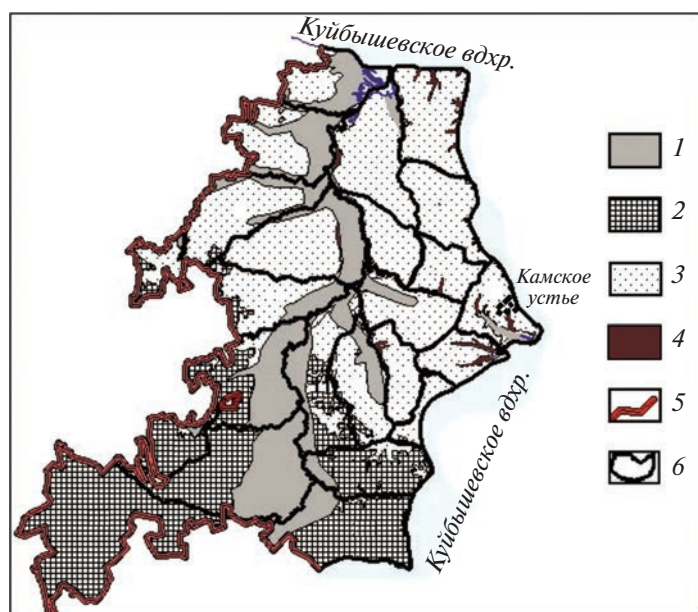


Рис. 1. Предволжский регион Татарстана. 1–4 приповерхностное развитие отложений: 1 – плиоцен-четвертичных, 2 – мезозойских, 3 – уржумско-вятских, 4 – казанских; 5 – граница РТ; 6 – контуры водосборных бассейнов.

зу, включая факторный и кластерный методы. На заключительном этапе построены гидрогеохимические карты в масштабе 1: 200 000 на указанные 7 водоносных комплексов

Наличие аналитических данных двух этапов площадного опробования (преимущественно периодов летней межени) предполагает рассмотрение характера и динамики изменения во времени состава ПВ. Это можно сделать на основе сопоставления разновременных данных по одним и тем же водопунктам, а также данных, осредненных по гидростратиграфическим уровням, по уравнениям:

$$\Delta C_1 = C_{i2} - C_{i1}, \quad (1)$$

$$\Delta C_2 = \Delta C_1 / C_{i1} \times 100, \quad (2)$$

где C_{i2} и C_{i1} – концентрации компонентов (значения параметров) состава ПВ на периоды времени 2019–2020 гг. и 1996–2001 гг. соответственно; ΔC_1 и ΔC_2 – разница концентраций (значений) в мг/л (ммоль/л) и % соответственно.

Питьевое качество ПВ оценивалось на основе [13]. Для подтверждения некоторых выводов привлекались анализы водных вытяжек мезозойских пород, выполненные ранее [9]. Рассмотрение геохимии и условий формирования состава ПВ проведено по южной части Предволжья, примерно южнее широты пос. Камское Устье. Именно здесь развиты мезозойские отложения, и в полном стратиграфическом объеме представлено их пермское обрамление.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ПВ в южной части Предволжского региона отличаются крайне высокой вариативностью (табл. 1).

Особенности изменения во времени некоторых показателей их состава отражены в табл. 2–3. В целом отмечается тенденция улучшения со временем качественных показателей ПВ, проявляющаяся и при анализе данных по одним и тем же водозаборным скважинам (62 объекта уровней P_{3t} , P_{2ur} и P_{2kz_2}). Это связано со снижением техногенного пресса, обусловленного прогрессирующим снижением деловой активности и продолжающейся депопуляцией изученной территории.

Качество рассматриваемых ПВ не всегда удовлетворяет питьевым стандартам. Доля некондиционных вод даже в самой верхней части разреза – на уровне меловых и татарских отложений – может достигать 40%, а на уровне верхне- и нижне-казанского комплексов – почти 100%. Основным параметром, лимитирующим питьевое использование ПВ, является жесткость. В родниковых водах повышенная жесткость иногда сопровождается сверхнормативными концентрациями нитратов. На отдельных участках последние достигают 929 мг/л. В большинстве случаев это отмечается в пределах населенных пунктов и на их окраинах. Максимально широкий спектр компонентов со сверхнормативными концентрациями характерен для вод казанских отложений. Здесь жесткость часто сопровождается повышенными значениями (в скобках коэффициенты превышения ПДК): минерализации (до 7.1), концентра-

Таблица 1. Значения важнейших интегральных показателей состава ПВ

Индекс комплекса	Кол-во проб	Минерализация расчетная (min–max), мг/л	Жесткость (min–max), ммоль/л	Преобладающий тип воды
N ₂ –Q	<u>25</u> 7	262–1304	3.2–15.7	<u>HCO₃/Mg–Ca</u> HCO ₃ –SO ₄ /Mg–Ca
K	<u>51</u> 8	325–1035	1.7–11.9	<u>HCO₃/Ca</u> SO ₄ –HCO ₃ /Mg–Ca
J	<u>153</u> 6	267–3398	1.5–26.3	<u>HCO₃/Mg–Ca</u> HCO ₃ –SO ₄ и SO ₄ /Mg–Ca–Na и Na
P _{3t}	<u>258</u> 25	237–2253	2.4–21.0	<u>HCO₃/Mg–Ca</u> HCO ₃ –SO ₄ /Ca–Mg–Na
P _{2ur}	<u>454</u> 81	374–3238	0.7–28.1	<u>HCO₃/Mg–Ca</u> HCO ₃ –SO ₄ и SO ₄ /Mg–Ca–Na и Na
P _{2kz2}	<u>151</u> 23	531–7173	3.5–57.0	<u>HCO₃/Mg–Ca</u> SO ₄ /Ca, Mg–Ca и Na–Mg–Ca; Cl–SO ₄ /Ca–Mg–Na и Na–Mg–Ca
P _{2kz1}	<u>29</u> 4	616–7173	6.4–57.0	<u>HCO₃/Mg–Ca</u> SO ₄ /Ca–Mg–Na и Na–Ca–Mg; Cl–SO ₄ /Ca–Mg–Na и Na–Mg–Ca

В числителе второго столбца – количество анализов 1996–2001 гг., в знаменателе – 2019–2020 гг.; в числителе последнего столбца преобладающий тип (типы) наименее минерализованных подземных вод, в знаменателе – наиболее минерализованных вод; типы воды – согласно [12].

ций SO₄^{3–} (8.2), (Na+K)⁺ (6), Sr (1.5), В (14), Fe (16) и некоторых др. компонентов. Такие воды иногда используются для хозяйственно-питьевого водоснабжения. NO₃[–], Na⁺, В и Sr характеризуются санитарно-токсикологическим показателем вредности и в основном относятся ко второму классу опасности. Повышенные концентрации нитратов могут способствовать развитию рака желудка и заболеванию крови (метгемоглобинемия); бора – нарушению углеводного обмена и снижению репродуктивной функции; стронция – к поражению костного аппарата, натрия – к гипертонической болезни [6].

Высокая вариативность состава и качества ПВ, а также проявления латеральной и вертикальной гидрогеохимических зональностей определяются такими природными факторами, как интенсивность водообмена, минералого-геохимические особенности водовмещающих сред и характер питания. Раскрытие их роли будет проводиться на основе материала 1996–2001 гг., что связано с масштабностью опробования и комплексностью аналитических данных этого времени.

Снижение структурных поверхностей в южном и юго-западном направлениях определяет различия в условиях залегания основных гидро-

геологических подразделений. В северной части района первыми от поверхности залегают татарский и уржумский комплексы. В районе пос. Камское Устье в нижней части водораздельных склонов локально обнажается верхнеказанский комплекс. По мере движения в южном направлении пермские отложения последовательно перекрываются юрскими и меловыми образованиями, мощности которых постепенно увеличиваются. При этом площади приповерхностного развития пермских отложений постепенно сокращаются вплоть до полного их перекрытия более молодыми комплексами. Учитывая различие в строении пермских и мезозойских отложений (преобладание глин в составе последних), можно говорить о более затрудненном водообмене в комплексах мезозойских. Это хорошо подтверждается данными по составу родниковых вод. В области развития мезозойских они более жесткие и минерализованные, а также несколько обогащены бором по сравнению с ПВ вне этой области. Интерес представляет и повышенная кремнекислотность вод меловых отложений (табл. 4, 5).

Затрудненный характер водообмена определяет меньшую степень промытости мезозойских отложений в сравнении с пермскими, что отражается на минерализации ПВ. Ее росту могут спо-

Таблица 2. Изменения состава ПВ во времени по данным опробования одних и тех же родников

Индекс	Кол-во водопунктов	Минерализация, мг/л	Жесткость, ммоль/л	Нитраты, мг/л	Тенденция изменения качественных характеристик
K	3	$\frac{(-75) - (-14)}{(-40) \pm 31}$ (-31.6)	$\frac{(-0.9) - 0.21}{(-0.27) \pm 0.59}$ (-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 _{2kz2}	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

В первой строке данных – предельные значения, во второй – среднее $\pm$ стандартное отклонение, в третьей – медиана.

Таблица 3. Сопоставление разновременных средних значений интегральных показателей состава ПВ

Индекс	Тип водопунктов	Кол-во проб	Минерализация, мг/л	Жесткость, ммоль/л	Преобладающие типы воды
K	Родники	<u>44</u> 8	<u>617</u> 584	<u>6.66</u> 5.56	HCO ₃ /Ca и Mg–Ca
J	Родники	<u>113</u> 5	<u>684</u> 609	<u>7.54</u> 6.89	HCO ₃ / и SO ₄ –HCO ₃ /Mg–Ca
	Скваж.	<u>40</u> 1	<u>1234</u> 839	<u>7.55</u> 7.38	HCO ₃ и SO ₄ –HCO ₃ /Mg–Ca–Na
P _{3t}	Родники	<u>225</u> 18	<u>611</u> 574	<u>7.02</u> 6.81	HCO ₃ /Mg–Ca
	Скваж.	<u>33</u> 7	<u>773</u> 748	<u>7.28</u> 5.99	HCO ₃ /Mg–Ca и SO ₄ –HCO ₃ /Na–Mg–Ca и Mg–Ca–Na
P _{2ur}	Родники	<u>201</u> 33	<u>590</u> 601	<u>6.70</u> 7.46	HCO ₃ /Mg–Ca
	Скваж.	<u>253</u> 48	<u>903</u> 744	<u>7.50</u> 6.51	HCO ₃ /Mg–Ca; SO ₄ –HCO ₃ /Na–Mg–Ca и Mg–Ca–Na
P _{2kz2}	Родники	1	1243	12.87	HCO ₃ –SO ₄ /Na–Mg–Ca
	Скваж.	<u>150</u> 23	<u>1755</u> 1581	<u>20.60</u> 17.66	HCO ₃ , SO ₄ –HCO ₃ , HCO ₃ –SO ₄ , SO ₄ /Ca, Mg–Ca и Na–Mg–Ca
P _{2kz1}	Скваж.	<u>29</u> 4	<u>2763</u> 2590	<u>32.73</u> 27.32	HCO ₃ –SO ₄ , SO ₄ /Mg–Ca и Na–Mg–Ca

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

Таблица 4. Сопоставление составов родниковых вод на участках различного геологического строения

Ин-декс	Кол-во проб	Минерализация, мг/л	Жесткость, ммоль/л	Кол-во некондиционных проб и параметры	Формула ионного состава (по осредненным данным)
1	2	3	4	5	6
К	44	<u>341–1035</u> <u>617 ± 186</u> 593	<u>3.1–11.9</u> <u>6.66 ± 2.4</u> 6.50	23 (52%); Ж–1.6; реже NO ₃ –1.8, Si –1.1, В–6.8	<u>HCO₃80 SO₄13Cl4NO₃3</u> Ca64Mg22Na13
J	102	<u>403–1506</u> <u>703 ± 169</u> 683	<u>3.9–15.1</u> <u>7.76 ± 2.0</u> 7.47	65 (64%); Ж–1.9, реже В–6.5, редко NO ₃ –4.7	<u>HCO₃85 SO₄9Cl5NO₃2</u> Ca62Mg25Na13
P _{3t}	57	<u>391–1296</u> <u>683 ± 183</u> 657	<u>2.77–14.4</u> <u>7.64 ± 2.1</u> 7.35	35 (61%); Ж–2.0, реже В–2.8, редко NO ₃ –6.3	<u>HCO₃82 SO₄9Cl4NO₃4</u> Ca49Mg37Na14
P _{2ur}	8	<u>402–1787</u> <u>773 ± 443</u> 635	<u>4.2–19.8</u> <u>9.1 ± 4.9</u> 7.55	5 (63%); Ж–2.8, реже NO ₃ – до 13	<u>HCO₃70 NO₃15SO₄9Cl6</u> Ca58Mg32Na9
P _{3t}	121	<u>286–2253</u> <u>577 ± 188</u> 551	<u>2.4–20.97</u> <u>6.71 ± 1.9</u> 6.47	42 (35%); Ж–3, реже NO ₃ – 4.6	<u>HCO₃88 NO₃5 SO₄4Cl4</u> Ca54Mg36Na10
P _{2ur}	144	<u>374–1174</u> <u>573 ± 90.8</u> 564	<u>3.8–12.9</u> <u>6.47 ± 1.2</u> 6.51	37 (26%); Ж–1.8, редко NO ₃ –5.6	<u>HCO₃93 SO₄3Cl2NO₃2</u> Ca48Mg41Na11

В первых 4 строках приведены данные по области развития мезозойских отложений, в последних двух строках (выделены курсивом) – вне области развития мезозойских отложений; цифры в третьем и четвертом столбцах: предельные значения, среднее ± стандартное отклонение, медиана; в пятом столбце: Ж – жесткость, цифры после компонентов состава – степень превышения ПДК.

Таблица 5. Некоторые особенности состава родниковых вод на участках различного геологического строения (мг/л)

Ин-декс	Кол-во проб	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	(Na+K) ⁺	SiO ₂	B
К	44	<u>171–580</u> <u>375 ± 115</u> 393.6	<u>5.8–270</u> <u>47.2 ± 54</u> 27.5	<u>0.4–106.6</u> <u>10.8 ± 18.5</u> 3.8	<u>0–158.2</u> <u>23.1 ± 31.9</u> 14.3	<u>9.06–45.9</u> <u>27.9 ± 10.4</u> 29.5	<u>0.025–3.4</u> <u>0.34 ± 0.7</u> 0.12
J	102	<u>238–702</u> <u>463 ± 78</u> 460.6	<u>0.03–257</u> <u>37.8 ± 54</u> 19.0	<u>0.59–230.9</u> <u>14.4 ± 30.5</u> 3.7	<u>0.3–179.2</u> <u>27.2 ± 31.6</u> 20.4	<u>3.79–34.7</u> <u>13.6 ± 5.8</u> 12.35	<u>0.001–3.2</u> <u>0.20 ± 0.4</u> 0.1
P _{3t}	57	<u>269–568</u> <u>444.1 ± 70</u> 451.6	<u>1.2–282</u> <u>40.0 ± 59</u> 15.5	<u>0.59–109.1</u> <u>12.82 ± 23</u> 3.2	<u>0.46–94.5</u> <u>27.83 ± 25</u> 23.0	<u>2.9–22.7</u> <u>10.28 ± 3.9</u> 9.50	<u>0.001–1.4</u> <u>0.22 ± 0.3</u> 0.122
P _{2ur}	8	<u>281–525</u> <u>428.7 ± 86</u> 457.7	<u>2.3–129</u> <u>43.7 ± 54</u> 8.7	<u>0.77–108.8</u> <u>20.52 ± 37</u> 3.7	<u>2.3–90.2</u> <u>21.0 ± 28.7</u> 12.7	<u>11.5–19.3</u> <u>14.4 ± 2.9</u> 13.5	<u>0.01–0.15</u> <u>0.1 ± 0.04</u> 0.099
P _{3t}	121	<u>201–561</u> <u>396.2 ± 65</u> 396.5	<u>0.03–158</u> <u>12.4 ± 16</u> 7.8	<u>0.4–128.2</u> <u>9.47 ± 19.5</u> 2.8	<u>0.03–218.7</u> <u>17.18 ± 32</u> 9.1	<u>11.5–19.3</u> <u>14.4 ± 2.9</u> 13.5	<u>0.00–0.59</u> <u>0.07 ± 0.1</u> 0.05
P _{2ur}	144	<u>259–582</u> <u>411.8 ± 53</u> 414.9	<u>0.03–69</u> <u>10.3 ± 12</u> 6.6	<u>0.45–67.1</u> <u>4.31 ± 8.3</u> 1.7	<u>0–73.4</u> <u>18.7 ± 17.2</u> 13.0	<u>6.36–27.5</u> <u>12.92 ± 3.3</u> 12.5	<u>0.002–1.3</u> <u>0.1 ± 0.13</u> 0.067

Аналогично примечаниям к табл. 4.

собствовать и повышенная углекислотная агрессивность ПВ юрского комплекса (отражающаяся повышенными концентрациями гидрокарбонатов), определяющая более активное взаимодействие с водовмещающим минеральным матриксом, а также возможное сохранение в минералогическом-геохимическом комплексе мезозойского первичного морского ионно-солевого комплекса. Углекислотная агрессивность ПВ обычно определяется активностью углекислого газа. Повышенное парциальное давление последнего в разрезе юры весьма вероятно за счет его низкой проницаемости и обогащенности органическим веществом. Увеличение времени взаимодействия в системе “вода–порода” ведет и к некоторому накоплению в водах мезозойских отложений и бора, кларк которого в осадочных породах по А.П. Виноградову составляет 100 г/т. А повышенная кремнекислотность вод меловой части разреза определяется развитием здесь опок.

Данные табл. 4 и 5 наглядно иллюстрируют и роль характера питания ПВ. Родниковые воды в естественных условиях получают основное питание за счет инфильтрации атмосферных осадков, обычно имеющих $\text{SO}_4\text{—HCO}_3/\text{Na—Ca}$ состав со среднегодовой минерализацией не более 50 мг/л [5]. Другим источником питания могут являться воды смежных водоносных комплексов. Вне поля развития мезозойской толщи родниковые воды имеют атмосферное питание и минимальное время взаимодействия в системе “вода–порода”, определяемое частым чередованием проницаемых и слабопроницаемых пород при высокой степени расчлененности рельефа. Подтверждением этого являются практически идентичные составы и качество вод татарского и уржумского комплексов. Подобная картина отмечается и в других районах Предволжского региона [4]. В области развития мезозойского в формировании состава родниковых вод определенную роль начинают играть воды смежных, в первую очередь вышележащих, гидрогеологических подразделений. Именно с этим связаны здесь более высокая минерализация, жесткость и бороносность вод пермских отложений, в сравнении с таковыми вне этой области.

Вышеотмеченные гидрогеохимические особенности проявляются и при анализе скважинных материалов. Для получения корректных данных они сгруппированы по следующим глубинным интервалам установок фильтров (м): до 50, 50–100, 100–150, 150–200, 200–250, 250–300 (табл. 6–7, данные по казанским комплексам очень близки, подавляющая часть учтенных скважин находится в области транзита ПВ).

Эти таблицы наглядно отражают существенные различия в составах вод пермских и мезозойских отложений, а также довольно яркие прояв-

ления латеральной и вертикальной гидрогеохимической зональности.

Вне области развития мезозойских образований ПВ характеризуются относительно равномерным нарастанием минерализации и жесткости с глубиной. При этом гидрокарбонатный анионный состав постепенно через переходные подтипы сменяется сульфатным, катионный же состав преимущественно сохраняется постоянным – магниевым-кальциевым. Рост минерализации связан с увеличением концентраций, в первую очередь, сульфатов и компонентов жесткости. Хлориды и натрия обычно играют подчиненную роль. Существенное увеличение сульфатности вод отмечается с глубинного интервала 100 м. Параллельно идет снижение содержаний гидрокарбонатов. Данные особенности состава подземных вод обусловлены процессами выщелачивания карбонатных пород, которые с глубиной сменяются выщелачиванием и растворением сульфатных пород. Последнее может вызвать выпадение в осадок некоторого количества карбонатов кальция и магния, за счет пересыщения ПВ этими компонентами. Процессы гидролиза и катионного обмена, которые обычно переводят в растворы щелочные компоненты, играют подчиненную роль.

Существенно иная картина отмечается в области развития мезозойских отложений. Нарастание минерализации и жесткости с глубиной имеет нелинейный характер. Существенный рост первой, как и в вышеописанном случае, отмечается с глубинного уровня 100 м. Это нарастание в основном происходит за счет сульфатов и натрия, в меньшей степени хлоридов, а концентрации гидрокарбонатов начинают снижаться. Снижение отмечается и для параметра жесткости в глубинном интервале 100–150(200) м (за исключением казанских водоносных комплексов). На этом глубинном уровне в отдельных случаях возможно развитие содовых ПВ. Необходимо отметить и более высокий уровень минерализации и жесткости, а также более активное участие хлоридов и натрия в формировании составов ПВ в пермских отложениях, залегающих под мезозойской толщей, в сравнении с таковыми вне ее (табл. 8).

Данные гидрогеохимические особенности, в первую очередь, обусловлены более затрудненным водообменом, вероятно протекающим в более восстановительных условиях и на уровне юрского комплекса при повышенной парциальной активности CO_2 . Более длительное взаимодействие в системе “вода–порода” при преобладании в мезозойском разрезе терригенных пород способствует активному проявлению процессов гидролиза алюмосиликатных минералов, приводящих к выводу в раствор щелочных и щелочно-земельных элементов. Параллельно с этим про-

Таблица 6. Интегральные показатели состава ПВ на различных глубинных уровнях в области развития мезозойских отложений

Индекс	Интерв. глубин, м	Кол-во проб	Минерализация, мг/л	Жесткость, ммоль/л	Кол-во некондиц. проб	Формула ионного состава (по осредненным данным)
К	До 50	4	670 ± 204 706	5.2 ± 1.39 5.24	4 (100%)	$\text{HCO}_3\text{81NO}_3\text{11SO}_4\text{6Cl2}$ Ca46Na36Mg19
	50–100	1	716	4.57	0	$\text{HCO}_3\text{79SO}_4\text{15NO}_3\text{4Cl2}$ Na49Ca37Mg14
J	До 50	17	951 ± 301 830	6.37 ± 2.1 6.73	16 (94%)	$\text{HCO}_3\text{73SO}_4\text{15Cl11NO}_3\text{2}$ Na48Ca31Mg21
	50–100	14	1183 ± 494 1000	9.47 ± 4.4 8.51	14 (100%)	$\text{HCO}_3\text{54SO}_4\text{34Cl11NO}_3\text{0}$ Na40Ca35Mg24
	100–150	12	1584 ± 835 1299	6.98 ± 7.0 5.07	12 (100%)	$\text{SO}_4\text{50HCO}_3\text{38Cl11NO}_3\text{0}$ Na68Ca19Mg13
P _{3t}	До 50	14	737 ± 159 677	7.08 ± 1.8 7.53	13 (93%)	$\text{HCO}_3\text{76SO}_4\text{14Cl6NO}_3\text{3}$ Ca41Mg33Na26
	50–100	12	799.7 ± 324 678,6	7.86 ± 2.9 7.41	12 (100%)	$\text{HCO}_3\text{71SO}_4\text{18Cl8NO}_3\text{3}$ Ca43Mg32Na25
	100–150	3	1090 ± 758 655	7.07 ± 1.2 7.75	3 (100%)	$\text{SO}_4\text{56HCO}_3\text{35Cl8NO}_3\text{1}$ Na53Ca26Mg21
P _{2ur}	До 50	60	832 ± 270 795	7.50 ± 2.1 7.14	57 (95%)	$\text{HCO}_3\text{69SO}_4\text{21Cl9NO}_3\text{0}$ Ca39Na31Mg29
	50–100	73	967 ± 461 821	7.88 ± 3.1 7.44	69 (95%)	$\text{HCO}_3\text{56SO}_4\text{30Cl12NO}_3\text{1}$ Na40Ca32Mg29
	100–150	35	1378 ± 713 1133	6.77 ± 2.8 6.80	34 (97%)	$\text{SO}_4\text{49HCO}_3\text{36Cl15NO}_3\text{0}$ Na65Ca19Mg17
	150–200	5	1848 ± 759 1539	11.3 ± 6.8 8.3	5 (100%)	$\text{SO}_4\text{67HCO}_3\text{20Cl13NO}_3\text{0}$ Na57Ca25Mg17
P _{2kz2}	До 50	4	1424 ± 586 1441	19.5 ± 8.9 19.87	4 (100%)	$\text{SO}_4\text{69HCO}_3\text{28Cl2NO}_3\text{1}$ Ca72Mg25Na2
	50–100	14	1570 ± 744 1628	16.4 ± 10 16.03	14 (100%)	$\text{SO}_4\text{71HCO}_3\text{26Cl3NO}_3\text{0}$ Ca62Na24Mg14
	100–150	2	4479 $\pm$ 3826	36.9 $\pm$ 28	2(100%)	$\text{SO}_4\text{78Cl17HCO}_3\text{5NO}_3\text{0}$ Na45Ca28Mg27
	150–200	7	3016 ± 799 3324	30.55 ± 20 42.56	7 (100%)	$\text{SO}_4\text{85HCO}_3\text{8Cl8NO}_3\text{0}$ Ca35Mg33Na32
	200–250	13	3572 ± 244 3523	46.4 ± 3.3 46.07	13(100%)	$\text{SO}_4\text{89Cl6HCO}_3\text{5NO}_3\text{0}$ Ca43Mg42Na15
	250–300	11	3250 ± 259 3208	40.5 ± 5.7 41.6	11(100%)	$\text{SO}_4\text{87HCO}_3\text{7Cl6NO}_3\text{0}$ Ca45Mg37Na18

В 4 и 5 столбцах: в числителе — среднее $\pm$ стандартное отклонение, в знаменателе — медиана.

исходит выщелачивание карбонатного вещества. Протеканию указанных процессов способствует и повышенная активность CO₂. Все это приводит к формированию гидрокарбонатных смешанных по катионному составу ПВ, что и отмечается в верхней части меловых и юрских отложений (до

глубинного уровня 50 м). Глубже за счет выщелачивания гипсов и сульфидных минералов возрастает содержание сульфатов, ПВ приобретают SO₄–HCO₃ и HCO₃–SO₄ составы. При этом их катионный состав сохраняется прежним — трехкомпонентным (часто при преобладании Na), но с

Таблица 7. Интегральные показатели состава ПВ на различных глубинных уровнях вне области развития мезозойских отложений

Индекс	Интер. глубин, м	Кол-во проб	Минерализация, мг/л	Жесткость, ммоль/л	Кол-во некондиц. проб	Формула ионного состава (по осредненным данным)
P _{3t}	До 50	3	522 ± 36 535	6.28 ± 0.2 6.19	0	$\text{HCO}_3\text{96SO}_4\text{1Cl1NO}_3\text{1}$ Mg52Ca41Na6
	50–100	1	733	9.48	1 (100%)	$\text{HCO}_3\text{83NO}_3\text{7SO}_4\text{5Cl5}$ Ca51Mg48Na0
P _{2ur}	До 50	16	621 ± 82 623	6.56 ± 1.8 7.05	15 (94%)	$\text{HCO}_3\text{89SO}_4\text{7Cl3NO}_3\text{2}$ Ca43Mg39Na17
	50–100	42	683 ± 149 665	7.53 ± 2.1 6.94	38 (90%)	$\text{HCO}_3\text{77SO}_4\text{15Cl5NO}_3\text{4}$ Ca44Mg40Na15
	100–150	3	1210 ± 722 836	8.79 ± 3.4 10.5	3 (100%)	$\text{SO}_4\text{66HCO}_3\text{31Cl2NO}_3\text{0}$ Na47Ca30Mg23
P _{2kz2}	До 50	12	959 ± 245 934	11.7 ± 2.9 11.37	12 (100%)	$\text{HCO}_3\text{58SO}_4\text{33Cl6NO}_3\text{3}$ Ca64Mg27Na9
	50–100	47	1383 ± 711 1081	17.4 ± 9.2 14.2	47 (100%)	$\text{SO}_4\text{60HCO}_3\text{36Cl2NO}_3\text{2}$ Ca66Mg25Na10
	100–150	12	1764 ± 885 1702	20.1 ± 12 22.31	12 (100%)	$\text{SO}_4\text{75HCO}_3\text{22Cl2NO}_3\text{1}$ Ca59Mg22Na19

Аналогично примечаниям к табл. 6.

глубины 100 м отмечается снижение жесткости, и катионный состав может стать натриевым.

Снижение жесткости фиксируется в водах как юрских, так и подстилающих их татарских и уржумских отложений. Параллельное нарастание содержания натрия и снижение жесткости с глубиной обусловлены продолжающимся активным гидролизом алюмосиликатов, высаливанием карбонатов кальция и магния, а также ионным обменом по схеме Гедройца (Ca и Mg раствора вытесняют поглощенный Na). Обогащение поглощенного комплекса натрием может быть следствием сохранения в юрских породах первичного морского ионно-солевого комплекса. Об этом может свидетельствовать и некоторая обогащенность вод юрского комплекса хлоридами (до 227 мг/л), которая является дополнительной характерной чертой этого гидростратиграфического уровня.

ПВ татарского и уржумского комплексов в области развития мезозойских отложений довольно сильно отличаются от вод этих же комплексов вне данной области. Их состав ближе к составу вод юрских отложений. Во многом это связано с влиянием питания, часть которого приходится на нисходящее перетекание из юрского комплекса.

С различной длительностью взаимодействия ПВ с вмещающим минеральным матриксом и влиянием характера питания связаны и особенности состава вод казанских комплексов. В области развития мезозойских отложений они являются более минерализованными за счет практически всех макрокомпонентов.

Важная особенность этих ПВ — сохранение преимущественно Mg—Ca катионного состава при подчиненной роли Na (за исключением участков проявления интенсивной восходящей фильтрации, проявляющейся в долинах относительно крупных рек). Это связано с преобладающим сульфатно-карбонатным составом водовмещающих пород при второстепенной роли глинистой составляющей (что определяет невысокую интенсивность процессов гидролиза и ионного обмена), а также ограниченностью питания из вышележащей части разреза.

Дополнительными особенностями состава ПВ в области развития мезозойских отложений являются несколько более высокие уровни концентраций железа, а также значений pH и окисляемости. Это связано с обогащенностью мезозойских органическим веществом. В целом оно должно обуславливать проявление относительно восстановительных условий, что благоприятствует накоплению и миграции закисного железа (до 4.1 мг/л в водах юры и 12.0 мг/л в ПВ подстилающих отложений). Также здесь проявлена тенденция к увеличению значений pH до глубинного уровня 150 м (до pH = 9.30). Щелочные условия способствуют осаждению карбонатов кальция и магния. Основной глубинный уровень снижения жесткости в области развития мезозойских отложений — как раз уровень 100–150 м.

Таблица 8. Некоторые особенности состава скважинных вод на участках различного геологического строения (мг/л)

Индекс	Интервал глубин, м	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	$(\text{Na}+\text{K})^+$	B
K	До 50	<u>402.7 ± 149.8</u> 353.9	<u>21.4 ± 19.3</u> 12.94	<u>6.96 ± 10.1</u> 2.08	<u>66.5 ± 30.2</u> 62.33	<u>0.52 ± 0.60</u> 0.33
	50–100	433.2	62.5	7.64	100.5	0.26
J	До 50	<u>545.8 ± 76.1</u> 524.8	<u>88.86 ± 96.3</u> 56.13	<u>42.77 ± 45.2</u> 20.88	<u>134.3 ± 126.8</u> 85.8	<u>1.23 ± 1.71</u> 0.5
	50–100	<u>520.8 ± 116.3</u> 533.9	<u>261.2 ± 400.9</u> 96.8	<u>63.6 ± 62.3</u> 49.5	<u>148.1 ± 99.1</u> 122.1	<u>0.77 ± 0.57</u> 0.73
	100–150	<u>503.1 ± 183.8</u> 546.1	<u>520.3 ± 724.6</u> 195.1	<u>85.1 ± 37.5</u> 88.2	<u>337.4 ± 214.5</u> 306.6	<u>2.18 ± 1.7</u> 2.23
	До 50	<u>447.7 ± 79.5</u> 445.4	<u>64.8 ± 76.2</u> 26.76	<u>21.8 ± 17.8</u> 17.8	<u>57.6 ± 57.1</u> 41.3	<u>0.52 ± 0.77</u> 0.32
P _{3t}	50–100	<u>455.0 ± 67.2</u> 472.2	<u>92.2 ± 213.9</u> 17.2	<u>29.3 ± 38.9</u> 19.0	<u>60.6 ± 74.9</u> 31.6	<u>0.59 ± 0.47</u> 0.54
	100–150	<u>319.3 ± 155.9</u> 329.5	<u>406.8 ± 603.4</u> 108.3	<u>43.9 ± 44.5</u> 39.76	<u>183.8 ± 287.9</u> 29.9	<u>0.89 ± 0.5</u> 0.78
	До 50	<u>460.2 ± 67.7</u> 457.7	<u>107.5 ± 165.6</u> 54.5	<u>33.06 ± 40.9</u> 21.9	<u>78.3 ± 85.4</u> 55.0	<u>0.56 ± 0.85</u> 0.35
	50–100	<u>449.9 ± 102.5</u> 476	<u>188.0 ± 342.7</u> 74.52	<u>56.5 ± 85.2</u> 24.26	<u>119.3 ± 140.5</u> 71.3	<u>1.13 ± 1.8</u> 0.44
P _{2ur}	100–150	<u>418.3 ± 156.6</u> 457.5	<u>452.2 ± 563.3</u> 164.52	<u>99.8 ± 97.0</u> 90.3	<u>284.1 ± 218.9</u> 220.6	<u>2.3 ± 2.5</u> 1.44
	150–200	<u>323.4 ± 131.4</u> 323.4	<u>851.1 ± 692.5</u> 634.0	<u>125.2 ± 71.9</u> 133.8	<u>350.8 ± 131.8</u> 344.5	<u>2.2 ± 1.5</u> 1.45
	До 50	<u>347.7 ± 63.4</u> 347.7	<u>658.3 ± 486.4</u> 658.6	<u>16.3 ± 7.5</u> 19.65	<u>9.9 ± 6.6</u> 12.75	<u>0.22 ± 0.16</u> 0.26
	50–100	<u>351.4 ± 92.0</u> 378.3	<u>745.8 ± 584.4</u> 811.3	<u>20.6 ± 30.3</u> 4.9	<u>124.2 ± 167.1</u> 55.15	<u>0.78 ± 1.5</u> 0.19
P _{2kz₂}	100–150	222.73 ± 21.6	2543.0 ± 2162	398.6 ± 516	708.5 ± 707.8	0.54 ± 0.51
	150–200	<u>207.5 ± 84.8</u> 158.65	<u>1840.5 ± 751</u> 2160	<u>121.2 ± 49.7</u> 100.6	<u>336.5 ± 188.8</u> 279.0	<u>2.38 ± 1.6</u> 2.40
	200–250	<u>176.5 ± 14.2</u> 177.0	<u>2331.0 ± 145</u> 2284.6	<u>110.2 ± 49.8</u> 100.6	<u>188.0 ± 78.7</u> 172.0	<u>2.46 ± 0.98</u> 2.40
	250–300	<u>214.7 ± 15.9</u> 213.57	<u>2046.0 ± 202</u> 2013.5	<u>106.8 ± 14.5</u> 109.91	<u>200.1 ± 91.7</u> 178.0	<u>2.08 ± 0.8</u> 2.18
P _{3t}	До 50	<u>390.5 ± 28.0</u> 384.4	<u>4.7 ± 1.0</u> 4.16	<u>1.8 ± 0.8</u> 1.32	<u>10.0 ± 11.5</u> 7.36	<u>0.08 ± 0.07</u> 0.05
	50–100	482.1	21.6	17.04	0.92	0.11
P _{2ur}	До 50	<u>429.7 ± 52.5</u> 441.7	<u>25.1 ± 21.3</u> 20.05	<u>7.6 ± 5.7</u> 7.19	<u>31.6 ± 36.4</u> 23.23	<u>0.35 ± 0.5</u> 0.095
	50–100	<u>415.9 ± 56.7</u> 422.8	<u>63.8 ± 96.8</u> 27.34	<u>15.1 ± 16.2</u> 7.79	<u>31.8 ± 34.3</u> 20.92	<u>2.1 ± 11.3</u> 0.15
	100–150	<u>320.8 ± 86.7</u> 303.4	<u>535.2 ± 567.8</u> 312.6	<u>11.8 ± 10.5</u> 13.09	<u>182.9 ± 204.3</u> 112.7	<u>0.60 ± 0.56</u> 0.36
	До 50	<u>449.7 ± 53.8</u> 439.3	<u>203.1 ± 173.9</u> 111.9	<u>28.1 ± 36.4</u> 11.89	<u>25.4 ± 25.5</u> 17.5	<u>0.1 ± 0.14</u> 0.025
P _{2kz₂}	50–100	<u>422.4 ± 118.4</u> 445.2	<u>553.7 ± 597</u> 394.4	<u>14.9 ± 19.1</u> 8.39	<u>42.2 ± 54.8</u> 23.69	<u>1.75 ± 10.6</u> 0.12
	100–150	<u>339.1 ± 99.0</u> 359.3	<u>896.2 ± 676.8</u> 837.0	<u>19.2 ± 17.6</u> 13.78	<u>113.9 ± 162.3</u> 84.0	<u>0.20 ± 0.25</u> 0.13

Данные по первым пяти комплексам относятся к области развития мезозойских отложений, по трем последним (выделены курсивом) – вне этой области; в числителе – среднее $\pm$ стандартное отклонение, в знаменателе – медиана.

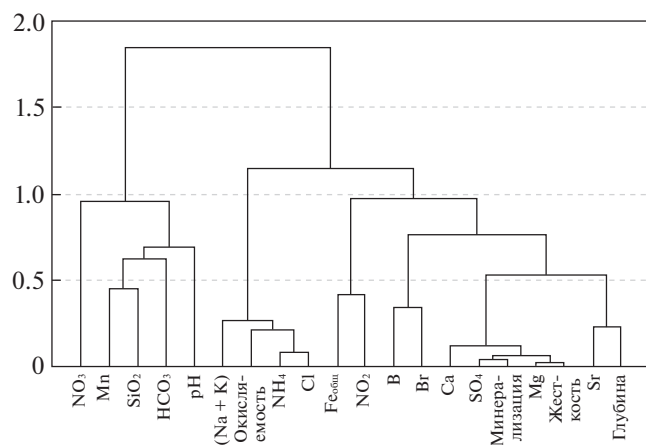


Рис. 2. Кластер-диаграмма связей компонентов и параметров состава ПВ, осредненных по глубинным интервалам всех рассматриваемых гидрогеологических подразделений (34 выборки, мера связи — коэффициент корреляции Пирсона ($I-r$)).

Интенсивность водообмена снижается с глубиной. С ее ростом происходит увеличение минерализации, в первую очередь, за счет сульфатов кальция и магния (рис. 2). С глубинным параметром значимо положительно коррелируют и концентрации Sr, Br, B и Fe (компоненты перечислены в порядке уменьшения значений коэффициентов парной корреляции, $r = 0.38-0.77$), а отрицательная корреляция проявлена у HCO_3 , SiO_2 и Mn ($r = -(0.46-0.77)$), все остальные микрокомпоненты ведут себя индифферентно). Максимальная активность последних обычно отмечается на глубинах до 100 м. Это характерно и для нитратов. Особый интерес представляет кластер, образованный хлоридами, щелочными компонентами и органическим веществом. Эти компоненты тесно скоррелированы друг с другом ($r = 0.73-0.92$), при этом связь с глубинным фактором незначима ($r = 0.0-0.34$). Данный кластер в какой-то степени может отражать наличие первичного морского ионно-солевого комплекса в составе водовмещающих пород. Это весьма вероятно для образований юрского возраста на участках их перекрытия меловыми отложениями.

В юрском комплексе минерализация с глубиной увеличивается прежде всего за счет сульфатов, хлоридов и натрия. Жесткость с глубиной снижается. Из микрокомпонентов, концентрации которых часто превышают нормативные значения для питьевых вод, бор повышенную активность проявляет в содовых водах, а железо на глубинных уровнях до 100 м. Интересным является нарастание окисляемости и концентраций нефтепродуктов с глубиной ($r = 0.26$ и 0.52). Это может свидетельствовать о возможности локального обогащения органическим веществом ПВ в отдельных частях разреза юрских отложений, кон-

центрации которого могут превысить минимальное значение для соответствующего типа минеральных лечебных вод. Так, минеральные воды торговой марки “Волжанка” приурочены к стратиграфическому уровню волжских отложений, а воды марки “Тарханская-3” — к батским. Содержание органического углерода в первом типе воды составляют 5–10, а во втором — 5–8 мг/л [11]. При этом водорастворенное органическое вещество может иметь двойственную природу — вещество непосредственно мезозойских отложений (фаунистические и битуминозные органические остатки “сланцевой плиты”, залегающей в основании волжских отложений, и поровые растворы келловейских глин для “Волжанки” [11]), а также вещество относительно глубинных углеводородсодержащих флюидов по [10], сформировавших битумные залежи в пермских отложениях Предволжского региона, и, по устному сообщению Э.А. Королева, фиксируемых в виде жидкой нефти в центральных частях баритовых конкреций в келловейских глинах. Органическое вещество битумных залежей по Р.Л. Ибрагимову как раз и ответственно за обогащение им ПВ в районе Тарханского месторождения [7]. Это предположение базируется на наличии в ЮВ части Предволжского региона 12 битумопроявлений в верхнеказанских карбонатных породах [3], одно из которых непосредственно соседствует с этим месторождением минеральных вод.

Дополнительно о слабой промытости мезозойских отложений и их обогащенности органическим веществом могут свидетельствовать данные водных вытяжек [9]. Вытяжки готовились на основе дистиллированной и талой снеговой воды (36 проб с основных разностей пород). Максимальные значения минерализации (до 931 мг/л) и окисляемости (до 9.0 мг O_2 /л) приходятся на глины волжского (J_3v) и готеривского (K_{1g}) ярусов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Комплекс мезозойских отложений, сложенный преимущественно морскими глинами, характеризуется весьма своеобразными гидрогеохимическими и гидрогеодинамическими условиями. Совместно они определяют крайне неблагоприятные гидрогеоэкологические условия довольно обширной территории. Маломощные прослои водопроницаемых пород в мезозойском глинистом матриксе обуславливают значительные трудности в перехвате подземных вод для организации централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения местного населения. На это накладывается неблагоприятное качество значительного объема ПВ. Доля некондиционных в питьевом отношении родниковых вод превышает 50%, а скважинных вод составляет не менее 90%.

До глубинного уровня 100 м основной параметр, лимитирующий питьевое использование, — жесткость. Она часто сопровождается сверхнормативными концентрациями железа, марганца, бора, к которым в районах населенных пунктов добавляются нитраты. С глубинного интервала 100 м практически по всему разрезу как в мезозойских отложениях, так и в подстилающих их пермских образованиях жесткость за счет высаливания карбонатов кальция и магния снижается, при этом ПВ могут приобрести натриевый катионный состав, а содержания натрия превысить ПДК. Параллельно с этим происходит значительный рост концентраций бора, с частым сохранением сверхнормативных концентраций железа и минерализации более 1 г/л.

В крайней юго-западной части под комплексом мезозойских ПВ отличаются и повышенными относительно питьевого стандарта концентрациями сульфатов, стронция и брома. Общий повышенный уровень минерализации ПВ мезозойских отложений (за счет содержаний практически всех анализировавшихся компонентов) в сравнении с водами пермских образований вне области развития мезозойских ПВ определяется прежде всего более длительным взаимодействием в системе “вода-порода” в условиях более высокого парциального давления углекислого газа и более низких значений окислительно-восстановительного потенциала, а также за счет особенностей состава мезозойских образований (обогащенность органическим веществом, высоковероятное сохранение части первичного морского ионно-солевого комплекса, наличие карбонатных и сульфатных минеральных выделений; одновременное проявление процессов гидролиза, выщелачивания, высаливания и ионного обмена).

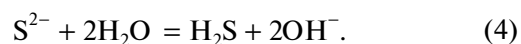
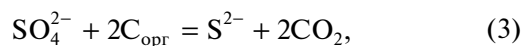
Охарактеризованная недостаточно благоприятная гидрогеоэкологическая обстановка определяет целесообразность проведения в регионе специализированных медико-экологических исследований. Проблемы качества питьевого водоснабжения в какой-то степени могут определять депопуляцию изученной территории, что обуславливает снижение техногенного пресса на окружающую среду и проявление тенденции некоторого улучшения качественных показателей пресных подземных вод за последние 20–25 лет.

Мезозойские отложения оказывают весьма существенное влияние на геохимию ПВ, локализованных как в них самих, так и в подстилающих пермских отложениях. В свою очередь, эта геохимия во многом определяет процессы вторичного минералообразования и зависит от них. Источником вещества для многих конкреций, локальных зон проявления сульфидной, кремнистой и карбонатной минерализации ($\text{Fe}(\text{OH})_3$, Fe_2S_3 , CaCO_3 , $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, SiO_2) может служить веще-

ство пород рассматриваемой части разреза, выщелоченное подземными водами в его верхней части и отложенное в более нижней. В областях проявления нисходящей фильтрации (перетекания) начальным глубинным уровнем отчетливо проявленного высаливания можно считать уровень 100 м. При этом максимально контрастно солеотложение проявлено в области развития мезозойских отложений, в первую очередь в разрезе юры.

Особенности состава ПВ мезозойских отложений позволяют считать их перспективными не только в плане выявления новых месторождений минеральных лечебных вод, обогащенных органическим веществом, но и вод с повышенными содержаниями кремниевой кислоты (в разрезе меловых отложений); а также вод, обогащенных железом (в составе юрского комплекса), сероводородом (в составе верхнеказанского комплекса) и минеральных вод группы “без специфических компонентов и свойств” по [8].

Известные максимальные содержания кремниевой кислоты в виде SiO_2 составляют 45.9 мг/л (см. табл. 7). По устным данным Э.А. Королева и Р.Х. Зайнуллина в нижней части обрывистых склонов правобережья Волги, сложенных юрскими отложениями, фиксируются родники, на выходе которых отмечаются многочисленные бурые охры гидроокислов железа. На Тарханской площади в 1955 г. пласт верхнеказанских битумоносных доломитов мощностью 3–6 м был испытан, и в результате получен приток сероводородной воды с пленкой битума [3]. Кроме этого, в районе с. Сюкеево (правобережье Волги в 18 км юго-западнее пос. Камское Устье) еще в XIX в. использовались сероводородные источники, формирование которых связывают с наличием битумной залежи в верхнеказанских доломитах [7]. Источником сероводорода являются сульфат-ионы, восстановление которых может происходить по следующей схеме [1]:



При этом возможно существенное изменение Eh и pH условий, которое может определить выпадение в осадок сульфидов Fe, Pb, Cu и др. халькофильных элементов, а также осаждение карбонатов Ca и Mg.

ПВ рассмотренного комплекса мезозойских и пермских отложений во многих случаях могут представлять собой минеральные лечебные воды “без специфических компонентов и свойств”. Так, на Тарханском месторождении три пространственно сближенные скважины captируют воды трех типов [11]. Скважина № 1 глубиной 36.4 м вскрывает $\text{SO}_4\text{—HCO}_3/\text{Na—Mg—Ca}$ воды с минерализацией 1.2–1.6 г/л в песчаниках волжского

водоносного горизонта (J_3v). Эти воды близки к водам Кисловодского типа (если не учитывать CO_2). Скважина № 3 глубиной 125 м вскрывает водоносный горизонт песчаников батского яруса (J_2bt), где развиты $SO_4-HCO_3/Mg-Ca-Na$ воды с минерализацией 0.8–1.1 г/л и повышенным содержанием органических веществ (аналог “Волжанки”). Скважина № 4 имеет глубину 150 м. Она вскрывает отложения татарского комплекса (P_3t). Перехватываемые скважиной воды имеют HCO_3-SO_4/Na состав и минерализацию 1.3–2.6 г/л [7, 11]. Все три вида минеральных лечебных вод пригодны для лечения заболеваний желудочно-кишечного тракта и обмена веществ, при этом воды в скважинах 1 и 4 по существу являются водами “без специфических компонентов и свойств”. Приведенные особенности состава вод различных водоносных горизонтов Тарханского месторождения являются дополнительным подтверждением вышеописанной вертикальной гидрогеохимической зональности в области развития мезозойских отложений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Всеволожский В.А.* Основы гидрогеологии. 2-изд., перераб. и доп. М.: Изд-во МГУ, 2007. 448 с.
2. Геологические памятники природы Республики Татарстан / Научн. ред. В.В. Силантьев. Казань: Акварель-Арт, 2007. 296 с.
3. Геология и освоение залежей природных битумов Республики Татарстан / Под ред. Р.С. Хисамова. Казань: Изд-во “Фэн”, 2007. 295 с.
4. Геология Приказанского района. Путеводитель по полигонам учебных геологических практики / Научн. ред. А.И. Шевелев. Казань: ЗАО “Новое знание”, 2007. 208 с.
5. 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 (дата обращения 02.09.2022).
6. *Зекцер И.С.* Подземные воды как компонент окружающей среды. М.: Научный мир, 2001. 328 с.
7. *Ибрагимов Р.Л., Бердников Т.Г., Павленко Н.К.* Перспективы поиска и особенности формирования минеральных вод в Тетюшском районе Республики Татарстан // Георесурсы. 2013. № 1 (51). С. 40–43.
8. *Иванов В.В., Невраев Г.А.* Классификация подземных минеральных вод. М.: Недра, 1964. 168 с.
9. *Калкаманова З.Г., Мусин Р.Х.* Литофациальные комплексы и геохимия подземных вод верхней части разреза Республики Татарстан // Современные проблемы гидрогеологии, инженерной геологии и гидрогеоэкологии Евразии: матер. Всерос. конф. с межд. участием. Томск: Изд-во ТПУ, 2015. С. 420–424.
10. *Королев Э.А., Морозов В.П., Леонова Л.В.* Литогенетические маркеры путей миграции углеводородсодержащих флюидов в зоне Волжского разлома на территории Республики Татарстан // Учен. зап. Казанск. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2011. Т. 153, кн. 4. С. 199–210.
11. *Курочкин В.Ю., Федоров А.А., Хорошавина Е.И., Бердников Т.Г., Ибрагимов Р.Л.* Минеральные воды Тарханского месторождения с. Большие Тарханы Тетюшского муниципального района Республики Татарстан // Курортная медицина. 2019. № 4. С. 10–17.
12. Отраслевой стандарт. Воды подземные. Классификация по химическому составу и температуре. М.: ВСЕГИНГЕО, 1986. 12 с.
13. СанПиН 1.2.3685-21 “Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания”.
14. Сводная геологическая карта доплейстоценовых отложений Республики Татарстан масштаба 1:200000. Пояснительная записка. Казань: Изд-во “Арника”, 1997. 118 с.
15. *Korolev E.A., Eskin A.A., Korolev A.E. et al.* Oil shale of the Middle Volga region: Composition, structure, energy properties // IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science, 2021, 808 (1), 012025.

GEOCHEMISTRY AND FORMATION CONDITIONS OF GROUNDWATER COMPOSITION IN THE AREA OF MESOZOIC SEDIMENTARY COVER IN TATARSTAN

R. Kh. Musin^{a, #}, A. D. Khamitov^{a, ##}, and Z. G. Kalkamanova^{a, ###}

^a Kazan Federal University (KFU),
ul. Kremlyovskaya 18, Kazan, 420008 Russia

[#] E-mail: Rustam.Musin@kpfu.ru

^{##} E-mail: khamitov07.03@gmail.com

^{###} E-mail: fayzrahmanowa.z@yandex.ru

Mesozoic sediments cover an area of 2870 km². Mesozoic sedimentary rocks are located in the southwestern part of the Republic of Tatarstan. A thick sequence (up to 390 m) are composed of clay with thin (up to 1 m) layers of sandstone and marl. Permian polygenic sulfate-carbonate-terrigenous deposits underlie the Mesozoic massif. They are exposed in the north of the Mesozoic sediment area. The studied area (~5000 km²) is used for farming. There are no large settlements or industrial enterprises there. The paper considers the specific features of Mesozoic and Permian groundwater composition. There is a trend to improving the groundwater quality with time. The reason of this positive trend is a decreasing technogenic impact and depopulation

of the territory. The lateral and vertical hydrogeochemical stratification is identified and characterized. Clay predominating in the massif appears to be the reason for the decreasing intensity of water exchange. Hydrolysis, cation exchange and leaching of carbonate and sulfate minerals add to this trend. The groundwater composition varies widely due to these processes and control specific mineralogical and geochemical features of Mesozoic massif (the saturation of organic substance, the presence of opoques, the primary marine ionic-salt compositions in local areas). Groundwater is more mineralized, with a large amount of organic substance, silicic acid, iron, boron and other micro-components in the area of Mesozoic sediment. The groundwater mineralization increases non-linearly to 6.1 g/l (mainly due to sulfates, chlorides and sodium), and the hardness increases to 50.6 mmol/l in the geological section of this area (up to a depth of occurrence 300 m) in areas with downward filtration. The water hardness decreases to 1.5–3.9 mmol/l at depths of 100–150 m (up to 200 m) in large areas. Vertical zonality (up to a depth of 150 m) is determined mainly by the leaching processes of carbonate and sulfate rocks outside the Mesozoic development area. Mineralization increases almost according to the linear law to 3.5 g/l (mainly due to sulfates, calcium and magnesium), and hardness – up to 37.7 mmol/l here.

The balneological properties of water are determined by the increased contents of organic substances, silicic acid, iron, hydrogen sulfide, as well as waters of the group “without specific components and properties”.

Keywords: *factors and processes of groundwater composition formation, water quality, precipitation of salts, mineral healing water*

REFERENCES

1. Vsevolozhskii, V.A. *Osnovy gidrogeologii* [Fundamentals of hydrogeology]. 2nd edition, Moscow, MGU Publ., 2007, 448 p. (in Russian)
2. *Geologicheskie pamyatniki prirody Respubliki Tatarstan* [Geological natural monuments of the Republic of Tatarstan]. V.V. Silant'ev, Ed., Kazan', Akvarel'-Art Publ., 2007, 296 p. (in Russian)
3. *Geologiya i osvoenie zalezhei prirodnkh bitumov Respubliki Tatarstan* [Geology and development of natural bitumen deposits in the Republic of Tatarstan]. R.S. Khisamova, Ed., Kazan', Fen Publ., 2007, 295 p. (in Russian)
4. *Geologiya Prikazanskogo raiona. Putevoditel' po poligonam uchebnykh geologicheskikh praktik* [Geology of the Kazan region. Guide to the test plots of educational geological practices]. A.I. Shevelev, Ed., Kazan', ZAO “Novoe znanie” Publ., 2007, 208 p. (in Russian)
5. *Gosudarstvennyi doklad o sostoyanii prirodnkh resursov i ob okhrane okruzhayushchei sredy Respubliki Tatarstan v 2021 g* [State report about the state of natural resources and environmental protection in the Republic of Tatarstan in 2021]. Kazan', 2022. Available at: https://eco.tatarstan.ru/rus/file/pub/pub_3288791.pdf (accessed 02.09.2022). (in Russian)
6. Zektser, I.S. *Podzemnye vody kak komponent okruzhayushchei sredy* [Groundwater as a component of the environment]. Moscow, Nauchnyi mir Publ., 2001, 328 p. (in Russian)
7. Ibragimov, R.L., Berdnikov, T.G., Pavlenko, N.K. *Perspektivy poiska i osobennosti formirovaniya mineral'nykh vod v Tetyushskom raione Respubliki Tatarstan* [Prospects for the search and features of the formation of mineral waters in the Tetyushsky district of the Republic of Tatarstan]. *Georesursy*, 2013, no. 1 (51), pp. 40–43. (in Russian)
8. Ivanov, V.V., Nevraev, G.A. *Klassifikatsiya podzemnykh mineral'nykh vod* [Classification of underground mineral waters]. Moscow, Nedra Publ., 1964, 168 p. (in Russian)
9. Kalkamanova, Z.G., Musin, R.Kh. *Litofatsial'nye komplekсы i geokhimiya podzemnykh vod verkhnei chasti razreza Respubliki Tatarstan* [Lithofacial complexes and geochemistry of groundwater in the upper part of the section of the Republic of Tatarstan]. *Sovremennye problemy gidrogeologii, inzhenernoi geologii i gidrogeologii Evrazii: Materialy Vseros. konf. s mezhd. uchastiem* [All-Russian conference with international participation]. Tomsk, TPU Publ., 2015, pp. 420–424. (in Russian)
10. Korolev, E.A., Morozov, V.P., Leonova, L.V. *Litogeneticheskie markery putei migratsii uglevodorodsoderzhashchikh flyuidov v zone Volzhskogo razloma na territorii Respubliki Tatarstan* [Lithogenetic markers of migration routes of hydrocarbon-containing fluids in the Volga fault zone in the territory of the Republic of Tatarstan]. *Uchen. Zap. Kazansk. un-ta. Ser. Estestv. Nauki*, 2011, vol. 153, book 4, pp. 199–210. (in Russian)
11. Kurochkin, V.Yu., Fedorov, A.A., Khoroshavina, E.I., Berdnikov, T.G., Ibragimov, R.L. *Mineral'nye vody Tarkhanskogo mestorozhdeniya s. Bol'shie Tarkhany Tetyushskogo munitsipal'nogo raiona Respubliki Tatarstan* [Mineral waters of the Tarkhansky deposit in the village of Bolshye Tarkhany, Tetyushsky municipal district of the Republic of Tatarstan]. *Kurortnaya meditsina*, 2019, no. 4, pp. 10–17. (in Russian)
12. *Otraslevoi standart. Vody podzemnye. Klassifikatsiya po khimicheskomu sostavu i temperature* [Industry standard. Groundwater. Classification by chemical composition and temperature]. Moscow, VSEGINGEO Publ., 1986, 12 p. (in Russian)
13. SaNPIN 1.2.3685-21 “*Gigienicheskie normativy i trebovaniya k obespecheniyu bezopasnosti (ili) bezvrednosti dlya cheloveka faktorov sredy obitaniya*” [Hygienic standards and requirements for ensuring the safety and (or) harmlessness of environmental factors for humans]. (in Russian)
14. *Svodnaya geologicheskaya karta dopleistotsenovykh otlozhenii Respubliki Tatarstan mashtaba 1 : 200000* [Summary geological map of pre-Pleistocene deposits of the Republic of Tatarstan on a scale of 1 : 200000]. *Poyasnitel'naya zapiska*. Kazan', Izd-vo “Arnika”, 1997, 118 p. (in Russian)
15. Korolev, E.A., Eskin, A.A., Korolev, A.E. et al. Oil shale of the Middle Volga region: Composition, structure, energy properties. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2021, no. 808 (1), 012025.