

ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ

УДК 556.314

ГЕОХИМИЯ И УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ СОСТАВА
ПРИРОДНЫХ ВОД СЕВЕРНОЙ ОКРАИНЫ г. КАЗАНЬ© 2024 г. Р. Х. Мусин^{1,*}, А. Р. Идиятуллина^{1,**}, А. Д. Хамитов^{1,***}, К. Р. Миннебаев^{1,****}¹Казанский федеральный университет (КФУ), ул. Кремлевская 18, Казань, 420008 Россия

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

**E-mail: idiyatullina.2001@mail.ru

***E-mail: AyDKhamitov@kpfu.ru

****E-mail: minnebayev17@gmail.com

Поступила в редакцию 13.03.2024 г.

После доработки 21.05.2024 г.

Принята к публикации 03.06.2024 г.

Своеобразной жемчужиной на северной окраине г. Казань являются Голубые озера, представляющие собой уникальные солоноватоводные карстовые озера Среднего Поволжья. На основе полевых и аналитических данных 2023 г. рассматривается геохимия природных вод Голубых озер, рек Солонка и Казанка, восходящих родников. Существенные вариации гидрохимического поля определяются влиянием разгрузки относительно глубинных сульфатных кальциевых вод нижнепермских карбонатно-сульфатных отложений, обладающих минерализацией около 2.5 г/л. Определены доли этих артезианских вод в расходах рек. Они составляют порядка 80% для приустевой части р. Солонка в начальный период летней межени и около 42–60% для нижнего течения р. Казанка в начальный период зимней межени. Максимальные значения глубинных водопритоков отмечаются в речных долинах вдоль зон трещиноватости субмеридиональной и северо-восточной ориентировки. Показана стабильность гидрохимических показателей изученных водных объектов во времени, что определяется высокой скоростью водообмена и невысокой степенью антропогенного воздействия на окружающую среду. Выявлены комплексы микрокомпонентов, концентрирующихся в артезианских и приповерхностных водах. Отмечена необходимость учета условий формирования химического состава природных вод при определении степени их загрязнения по действующим нормативным документам и отделения превышений предельно допустимых концентраций ингредиентов, определяемых природными и антропогенными факторами.

Ключевые слова: р. Солонка, р. Казанка, оз. Голубое, гидрометрия, поверхностные и подземные воды, восходящие источники, микрокомпонентный состав природных вод

DOI: 10.31857/S0869780924040073 EDN: SFPIUY

ВВЕДЕНИЕ

Казань расположена на левобережье Куйбышевского водохранилища, в восточной части Русской равнины. Площадь города составляет около 600 км², население — 1.3 млн человек. Расположение города у крупнейшего в Европе водохранилища и в области достаточного увлажнения определяет значительные ресурсы поверхностных и пресных подземных вод. Площадь города делится примерно на две равные части долиной р. Казанка, впадающей в водохранилище. В городской черте находятся и некоторые притоки Казанки — реки Нокса, Киндерка, Сухая, Солонка, а также около 280 озерных водоемов [16]. Наиболее крупными, широко известными и используемыми в первую очередь в рекреационных целях, являются озера Кабан, Лебяжье, Глубокое, Изумрудное и др.

Водной жемчужиной на северной окраине города является группа озер под общим названием “Голубое”. Они находятся в районе пос. Щербаково (14 км выше устья р. Казанка), где в виде цепочки отдельных водоемов располагаются на I надпойменной террасе правобережной части долины р. Казанка, вытягиваясь вдоль ее русла на 2.5 км в северо-восточном направлении, при удалении от него на 20–100 м. Вода в Голубых озерах солоноватая, и она отличается рядом весьма интересных и специфических особенностей состава. В настоящее время Голубые озера считаются уникальными солоноватоводными карстовыми озерами Среднего Поволжья [26]. Они широко известны, довольно популярны и используются в рекреационных и лечебных целях. Озера возникли на месте мощных восходящих выходов подземных вод (ПВ) нижнепермских отложений.

Эти выходы когда-то именовались Щербаковскими ключами. Их суммарный дебит оценивался в 1.5 м³/с. На одном из них даже функционировала мельница [13, 20]. В 1994 г. с целью сохранения уникальных озерных комплексов был создан государственный природный заказник “Голубые озера” общей площадью около 2000 га.

Наиболее крупное — Большое Голубое озеро, расположено в 0.43 км южнее пос. Щербаково, является юго-западным окончанием цепочки Голубых озер и обладает среди них наибольшими размерами, в связи с чем и получило свое название. Это озеро вытянуто в меридиональном направлении. По данным разных лет [7, 10]: его протяженность — 555–800 м, ширина — до 100 м, площадь водного зеркала 2.73–4.6 га, объем — 20.4–60 тыс. м³, преобладающая глубина — менее 1.5–2.0 м (меньшие значения длины, площади и объема отмечаются в более поздней публикации). Вода поступает из двух карстовых провалов, расположенных в северной части озера и именуемых Большой и Малой пучинами. Первая представляет собой концентрический провал сложной формы в виде трех воронок с крутыми стенками, вложенных одна в другую. Стенки воронок сложены карбонатными породами казанского яруса. Глубина Большой пучины по данным замеров разных лет 13.0–18.3 м, диаметр до 50 м. В центральной части дна имеется узкая труба-понора глубиной до 4 м, возможно и более. Общий расход восходящих струй ПВ — до 680 л/с [7, 13, 26]. Малая пучина находится в 70 м восточнее Большой пучины. Ее глубина — 3.0–6.5 м, диаметр — 5 м. Большое Голубое озеро — сточное, оно отделено от р. Казанка дамбой. Расходы озерной воды по замерам преимущественно летнего периода — 480–900 л/с (в среднем около 850 л/с). На выходе озерной воды через дамбу до середины прошлого столетия функционировала гидроэлектростанция, питавшая располагавшийся здесь дом отдыха [7, 13]. Большое Голубое озеро используется для пеших и водных лодочных прогулок, купания и дайвинга. Голубые озера меньших размеров расположены северо-восточнее пос. Щербаково. Здесь многолюдно в течение всего года, так как они активно используются для оздоровительного купания.

Район расположения Голубых озер является зоной интенсивной разгрузки ПВ нижнепермских отложений, представленных сакмарским ярусом. Их субаэральные и субаквальные выходы отмечаются на значительном протяжении долины р. Казанка, а также в нижней части долины р. Солонка, правого притока Казанки. Устье Солонки находится в 0.9 км южнее южной оконечности Большого Голубого озера. Наиболее мощные восходящие родники отмечаются в русле и по левобережью Солонки в интервале 2.0–2.8 км от ее устья, по западному ограничению расположенного здесь пос. Кадышево. Суммарный дебит субаэральных

выходов оценивается более чем в 400 л/с [13]. Состав этих родниковых вод близок к составу вод Голубых озер. Расход р. Солонка довольно существенно увеличивается в ее нижнем течении, и речная вода становится здесь солоноватой с минерализацией более 1 г/л. В районе расположения Голубых озер возрастают расход и минерализация воды р. Казанка [2, 3], последняя постепенно увеличивается вниз по течению до пос. Большие Дербышки (в 2.4 км ниже устья Солонки), где достигает 1.5–1.7 г/л [11]. По оценкам предшествующих исследований доля ПВ нижнепермских отложений в расходе р. Казанка в районе Голубых озер составляет около 30% [8].

Аномалии гидрохимического поля рассматриваемого района определяются ПВ отложений сакмарского яруса. Он сложен толщей карбонатно-сульфатного состава, в которой выделяются стерлитамакский и тастубский горизонты [6]. Стерлитамакский горизонт выполнен интенсивно трещиноватыми, кавернозными, в определенной степени закарстованными доломитами, гипсами и ангидритами, содержащими прослой известняков, известняковой и доломитовой муки, а также глины и алевролитов. Мощность горизонта может составлять 60 м. Он отличается значительной водообильностью. Дебиты водозаборных скважин достигают 16–20 л/с [8, 13]. Нижележащий тастубский горизонт мощностью 24–38 м сложен массивными ангидритами, гипсами, доломитами.

Тастубский горизонт в рассматриваемом районе, как и на большей части территории Татарстана, играет роль регионального водоупорного горизонта, разделяющего зоны активного и затрудненного водообмена [22]. Кровля сакмарских отложений в районе Голубых озер залегает на гипсометрической отметке ~ 0 м [7], тогда как уровень р. Казанки составляет 53.2 м. Условия формирования химического состава этих ПВ были выявлены еще в середине XX в. Они определяются относительно длительным взаимодействием первичных атмосферных осадков с карбонатно-сульфатными породами сакмарского яруса и перекрывающими их сульфатно-терригенно-карбонатными образованиями казанского яруса, которые характеризуются приповерхностным развитием в зоне Вятского вала — субмеридиональной положительной платформенной структуры, осевая наиболее приподнятая часть которой, характеризующаяся абсолютными отметками до 250–275 м, расположена в 60–90 км северо-северо-западнее Голубых озер. От осевой зоны Вятского вала, где кровля сакмарских отложений залегает на гипсометрических отметках около 200 м, указанные отложения плавно погружаются, а локализованные в них ПВ набирают минерализацию до 2.5 г/л, реже более, примерно соответствующую растворимости гипса в существующих условиях. Ионный состав этих вод преимущественно сульфатный кальциевый [13, 20, 25, 26] (здесь и далее составы природных

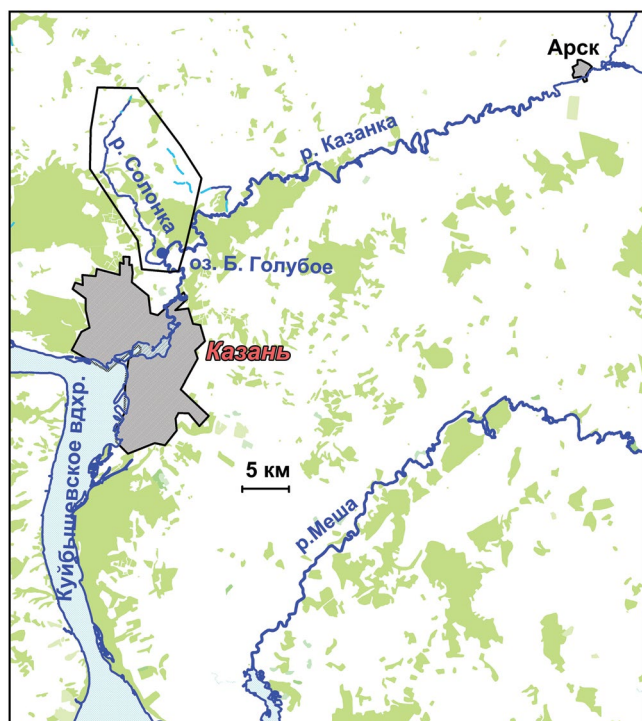


Рис. 1. Обзорная карта с контуром района работ.

вод согласно [21]). Они используются в лечебных целях (органы пищеварения) в санаториях “Казанский”, “Крутушка” и некоторых др.

Пьезометрическая поверхность стерлитамакского водоносного комплекса выше отметок рек в районе Голубых озер на 5–7 м [8], а в речных долинах она превышает и уровни всех вышележащих водоносных комплексов в пермских и плиоцен-четвертичных отложениях. Это является гидродинамической предпосылкой для восходящего перетекания. Наиболее масштабно оно проявлено вдоль ослабленных зон — зон повышенной трещиноватости вдоль долины р. Казанка и склонов локальной изометричной положительной структуры, установленной по кровле нижнеказанского подъяруса с амплитудой 20 м, — так называемого Кадышево-Щербаковского поднятия (р. Солонка в своем нижнем течении делает петлю на этом участке за счет огибания данной структуры) [8, 15].

Голубые озера и реки Солонка и Казанка представляют весьма интересный объект изучения. К настоящему времени имеются довольно полные сведения по их морфометрии, расходам и интенсивности водообмена; гидрохимии, включая изотопные данные; биологической продуктивности, рекреационному потенциалу, уровню антропогенного воздействия [1–4, 7–13, 20, 25, 26, 28 и др.].

Цели настоящего исследования — уточнение геохимии природных вод района расположения Голубых озер и определение доли ПВ стерлитамакских отложений (далее эти воды будут

именоваться артезианскими) в расходах рек Солонка и Казанка.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследованию подверглись водные объекты северной окраины г. Казань в районе пос. Щербаково и Кадышево — оз. Голубые, реки Солонка и Казанка, восходящие родники (рис. 1). В цепочке Голубых озер наиболее крупными являются озера: Большое Голубое, Малое Голубое и Проточное Голубое. Два последних находятся на северо-восточном замыкании озерной цепочки. Некоторые обобщенные данные по рекам и крупным озерам приведены в табл. 1 и 2.

Котловины Голубых озер имеют эрозионно-карстовое происхождение. Основной объем воды в них поступает за счет действия мощных субаквальных восходящих источников — одной из форм разгрузки артезианских вод. Вода озер стекает в р. Казанка. Она имеет голубоватый цвет за счет растворенного сероводорода, высокую прозрачность (на дне Большой пучины видны брошенные монеты), практически постоянную температуру в течение года 4–8°C (озера не замерзают зимой), преимущественно сульфатный кальциевый состав и минерализацию 2.0–2.5 г/л [7, 8, 10, 13, 20, 25, 26]. Вода оз. Большое Голубое по химическому составу аналогична сероводородным источникам курортов Хилово и Краинка [26]. Донные отложения Голубых озер обладают лечебными свойствами за счет своеобразного органоминерального комплекса [13, 28]. Ил Большого Голубого озера как лечебная грязь используется в упоминавшихся санаториях “Казанский” и “Крутушка”.

Субаквальные восходящие выходы артезианских вод (грифоны) очень часто отмечаются и в руслах Казанки и Солонки. В пределах последней грифоны максимально проявлены вдоль западной окраины пос. Кадышево. Здесь отмечаются и субаэральные восходящие одиночные и групповые родники с расходами, варьирующими от 3–5 до нескольких сот л/с. Родниковая вода по температуре, составу и минерализации идентична воде Голубых озер. Это однозначно указывает на их единый общий источник — стерлитамакский водоносный комплекс.

Реки Солонка и Казанка являются типичными равнинными реками восточно-европейского типа. Основное питание они получают за счет весеннего снеготаяния. Весеннее половодье спадает довольно быстро, и реки переходят на грунтовое питание, обеспечивающее устойчивую межень. Их долины хорошо разработаны и террасированы. Средняя скорость течения — 0.1 м/с [8, 15]. По гидрохимическим показателям качество воды (по [23]) р. Казанка варьирует от слабо загрязненной 2 класса до экстремально грязной 5 класса. При

Таблица 1. Морфометрические характеристики и расходы рек Солонка и Казанка [4]

Река	Протяженность, км	Площадь бассейна, км ²	Густота речной сети, км/км ²	Среднегогодовой расход в устье, м ³ /с
Солонка	25.8	146.8	0.24	0.95
Казанка	140.0	2717.5	0.40	13.2

Таблица 2. Морфометрические и гидрологические данные по Голубым озерам [10]

Характеристики	Оз. Большое Голубое	Оз. Малое Голубое	Оз. Голубое Проточное
Площадь водного зеркала, га	2.73	0.32	0.24
Длина, м	555.0	182.0	276.0
Средняя ширина, м	49.2	17.7	8.6
Объем, тыс. м ³	20.38	2.68	1.31
Максимальная глубина, м	16.0	3.7	2.0
Средняя глубина, м	0.7	0.8	0.6
Время полного водообмена, сут	0.33	0.077	0.125

этом наихудшие показатели качества отмечаются в период зимней межени (декабрь—февраль), качество речной воды ухудшается вниз по течению [9]. По изучению фитопланктона на 6 створах р. Солонка местные условия определяются как олиготрофные, а качество воды как “чистые — умеренно загрязненные воды” [1].

Геологические условия района определяются развитием в верхней части разреза платформенного полифациального комплекса пермских отложений, перекрытых рыхлыми полигенными плиоцен-четвертичными отложениями. Пермские отложения в составе уржумского (P_{2ur}) и казанского (P_{2kz}) ярусов вскрываются на отдельных участках речных долин и в приводораздельных частях склонов. Уржумские образования (мощностью до 50–60 м) отличаются преобладанием в разрезе пестроцветных континентальных глин и алевролитов. Их подошва залегает на абсолютных отметках 90–120 м [6]. Казанскими отложениями, имеющими морской генезис и сульфатно-терригенно-карбонатный состав, выполнено основание и нижние части речных долин. Их мощность может достигать 120 м. Плиоценовый комплекс (N_2) представлен в основном аллювиальными песчано-глинистыми отложениями. Ими выполнены палеодолины крупных рек, в том числе Солонки и Казанки. Палеодолина первой несколько смещена к западу от современного русла, а палеодолина Казанки практически совпадает с современной. Если врез Палео-Солонки не превышает первых десятков метров, то основание Палео-Казанки находится на уровне преимущественно глинисто-карбонатных пород нижнеказанского подъяруса, с размывом залегающих на сакмарских (стерлитамакских) образованиях [6]. Четвертичный комплекс представлен полигенными отложениями неоплейстоцена (Q_1) и голоцена (Q_2). На водоразделах

и их склонах развиты элювиально-делювиальные суглинки мощностью до 10–12 м, а в речных долинах — аллювиальные песчано-глинистые образования мощностью до 46 м, слагающие пойму и надпойменные террасы (одну террасу на р. Солонка и три — на Казанке). В этой осадочной субгоризонтально залегающей толще формируются грунтовые и межпластовые безнапорные и напорные ПВ, формирующие типичные междуречные потоки, связанные водообменом по схеме А.Н. Мятеева. Основной объем их питания вне пределов речных долин приходится на инфильтрацию атмосферных осадков и нисходящее перетекание из вышележащих водоносных горизонтов. В речных долинах довольно существенную роль в приходной части водного баланса начинает играть восходящее перетекание с гидростратиграфического уровня стерлитамакских отложений. Зонами разгрузки ПВ являются овраги, речные долины и озерные котловины.

ФАКТИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Основными методами исследований были гидрометрическая и гидрохимическая съемки (рис. 2).

Гидрометрические исследования проведены на 8 гидростворах по р. Солонка в конце мая 2023 г. Работы велись согласно наставлениям гидропостам [19]. Глубины измерялись гидрометрической штангой, а скорости течения фиксировались гидрометрической вертушкой С-31 компании ОТТ (Германия). Параллельно с этим проводилось и опробование водопроявлений. Распределение гидропроб: р. Солонка — 14 проб, р. Казанка — 2 (в районе Голубых озер), оз. Голубые — 2 (с большого и одного из малых озер),

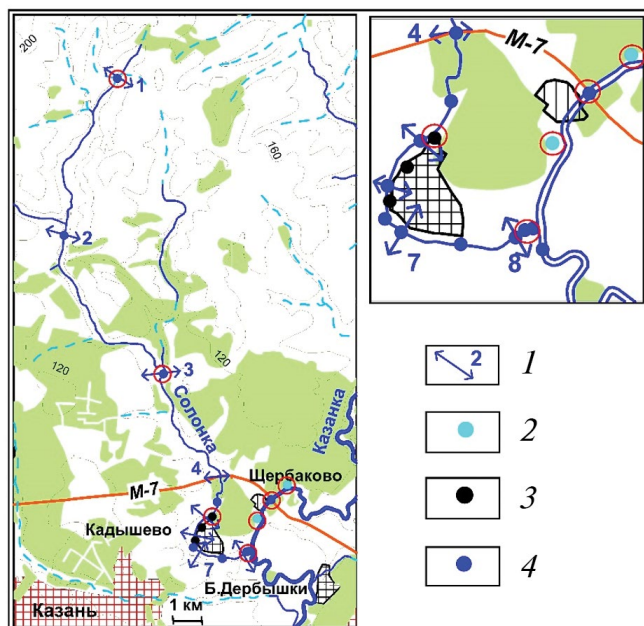


Рис. 2. Карта фактического материала: 1 – гидростворы и их номера; 2–4 – пункты опробования: 2 – оз. Голубые, 3 – восходящих родников, 4 – вод рек Солонка и Казанка. Гидропробы с пунктов опробования, обведенных красной окружностью, проанализированы на ICP-MS.

восходящие родники в долине р. Солонка на западной и северной окраинах пос. Кадышево – 3. Привязка гидростворов и гидропроб проводилась с помощью GPS-приемника.

В гидропробах по соответствующим нормативным документам определялись значения основных интегральных показателей природных вод, а также концентрации макро- и мезокомпонентов. Основная часть последних детектировалась на ионном хроматографе Dionex ICS-1600 компании Thermo Scientific (США) – SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , F^- , PO_4^{3-} , Br^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Li^+ . Гидрокарбонат-ион, перманганатная окисляемость и кремнекислота определялись титрованием, pH – потенциометрическим методом, а электропроводность – кондуктометрическим. Семь проб были проанализированы на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой iCAP Qc фирмы Thermo Scientific (Германия) с определением содержаний 65 элементов от лития до урана. Пробоподготовка осуществлялась с использованием особо чистых реактивов и деионизированной воды. Калибровка спектрометра проводилась на основе мультиэлементных стандартов ICP-MS-68A-A-100, ICP-MS-68A-B-100, ICP-MS-68A-C-100, High Purity Standards (США) с концентрацией в диапазоне от 1 до 1000 мкг/л каждого элемента. Проблема интерференционных наложений эффективно решалась системой KED (Kinetic Energy Discrimination), установленной в спектрометре. Полученные значения концентраций пересчитывались на исходное содержание

с учетом данных по “пустому образцу”, аликвоты образца и разбавления раствора. Концентрации выше предела обнаружения характеризовались следующие 53 элемента (в скобках отмечены пределы обнаружения, нг/л): Li (0.5), Na (448), Mg (1088), Al (2928), K (4328), Ca (188), Sc (0.1), Ti (8.2), V (3.6), Cr (26.8), Mn (0.3), Fe (17.9), Co (1.2), Ni (14.8), Cu (45), Zn (128), Ga (6.4), Ge (0.04), As (0.13), Se (0.01), Rb (0.08), Sr (25.9), Y (0.002), Zr (0.01), Nb (0.8), Mo (34.5), Cd (0.01), Sn (11.7), Sb (15.4), Cs (0.02), Ba (231.1), La (0.02), Ce (0.5), Pr (0.17), Nd (0.01), Sm (0.009), Eu (0.01), Gd (0.002), Tb (0.0008), Dy (0.01), Ho (0.0006), Er (0.0015), Tm (0.00002), Yb (0.0003), Lu (0.01), Hf (0.004), Ta (0.4), Re (0.0002), Tl (0.4), Pb (0.005), Bi (0.2), Th (0.04), U (0.1).

По изученному району имеется довольно значительное количество разновременных (с 1930-х гг.) аналитических данных различной полноты по составу природных вод. По ним максимальная вариабельность характерна для содержаний сульфатов и значений общей жесткости (в первую очередь, за счет ионов кальция). В большинстве случаев, сульфаты определялись гравиметрическим методом, основанным на определении массы осадка сульфата бария, а жесткость и ионы кальция – титриметрическим (комплексометрическим) [24, 27]. Для определения корректности своих аналитических данных и возможности их сопоставления с материалами предшествующих исследований, а также использования последних в расчетах доли артезианских вод в расходе р. Казанка, авторы в каждой из своих 21 гидропробы концентрации сульфатов, ионов кальция и значений жесткости определяли не только ионно-хроматографическим, но и указанными традиционными методами. Оказалось, что разница в концентрациях не превышает 5–10%, а ионно-хроматографические данные, которые и рассматриваются далее, отличаются меньшими значениями. Это позволяет считать корректными как сопоставления гидрогеохимических данных, полученных разными методами и в разное время, так и выводы, сформулированные на их основе.

Для выявления наиболее общих и характерных особенностей состава, а также корреляционных связей между компонентами состава и разными группами природных вод использованы стандартный статистический, а также факторный (в модификации главных компонент) и кластерный анализы. Первый включал определение предельных значений (минимум-максимум), среднего, стандартного отклонения и медианы. Методы многомерной статистики использованы для обработки 7 проб поверхностных и подземных вод с данными по содержаниям значительного числа микрокомпонентов, выявленных масс-спектрометрическим методом.

Расходы р. Солонка увеличиваются вниз по течению. Для каждого гидроствора рассчитывались линейные приращения расхода от истока реки

и на участке между соседними гидростворами по уравнениям:

$$\Delta Q_1 = Q_n / R_n, \quad (1)$$

$$\Delta Q_2 = (Q_1 - Q_{(n-1)}) / (R_1 - R_{(n-1)}), \quad (2)$$

где ΔQ_1 и ΔQ_2 — приращения расходов от истока реки и на участке между соседними гидростворами соответственно (л/с·м); Q_n — расход на определенном гидростворе (л/с), $Q_{(n-1)}$ — расход на предыдущем (выше по реке) гидростворе (л/с); — расстояние определенного гидроствора от истока реки (м), $R_{(n-1)}$ — расстояние предыдущего (выше по реке) гидроствора от истока реки (м).

Для определения доли артезианских вод в расходах рек Солонка и Казанка использовалась формула смешения [14]:

$$Q_a = Q_p (C_p - C_r) / (C_a - C_r), \quad (3)$$

где Q_a и Q_p — расходы артезианских и речных вод (л/с, м³/с); C_a , C_p , C_r — концентрации иона индикатора в артезианских, речных и грунтовых водах соответственно (мг/л).

В качестве иона индикатора обычно используют хлор- или сульфат-ионы.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Природные воды района характеризуются весьма изменчивым составом (табл. 3). Максимальной вариабельностью обладают значения минерализации и жесткости, а также концентрации сульфатов и ионов кальция. Более однородное их распределение проявляется при рассмотрении отдельных выборок (табл. 4).

Гидрохимические данные по р. Солонка позволяют выделить в ее пределах два участка. На первом участке, протягивающемся на 20–21 км от истока реки (в табл. 4 он обозначен как верховье

реки), вода относительно слабо минерализованная и умеренно жесткая, концентрации сульфатов и ионов кальция сравнительно незначительные. Второй участок охватывает 5 км нижнего течения (ниже моста автотрассы М-7 “Волга”). Здесь минерализация и жесткость вод практически непрерывно возрастают до приустьевой части реки, при этом основными компонентами состава являются SO_4^{2-} и Ca^{2+} .

С гидрохимическими данными хорошо согласуются и гидрометрические (табл. 5). На первых 20–21 км русла линейные приращения расхода находятся в пределах 0.0052–0.0086 л/с·м, а в нижнем течении (ниже гидроствора № 4) они превышают 0.016 л/с·м. Максимальны эти приращения, достигающие почти 0.5 л/с·м, по западной и юго-западной окраинам пос. Кадышево, где и фиксируются наиболее мощные субаэральные выходы артезианских вод. Более тесная связь гидрохимических и гидрометрических данных проявляется при учете данных по каждому гидроствору (табл. 6). Тесная положительная корреляция в изменении расходов и состава воды р. Солонка обусловлены разгрузкой артезианских вод. Долю этих вод в общем расходе реки и на каждом гидростворе можно определить по ф. (3). В качестве иона индикатора наиболее оптимальный сульфат-ион, так как именно он обладает максимальной информативностью (см. табл. 3, 4, 6).

Для проведения расчетов значения концентраций сульфатов в грунтовых и артезианских водах определены следующим образом:

— в грунтовых водах — 10.3 мг/л (соответствует средней концентрации данного компонента в верхнем течении р. Солонка);

— в артезианских водах — 1393 мг/л (соответствует максимальной концентрации в таком типе вод (см. табл. 4) и близко к содержаниям, которые могут быть обусловлены растворением чистого гипса

Таблица 3. Некоторые показатели состава природных вод района Голубых озер

Типы воды	Минерализация, мг/л	Жесткость, ммоль/л	Электропроводность, мкСм/см	pH	SO_4^{2-} , мг/л
От $HCO_3^-/Mg-Ca$ до SO_4/Ca	369–2443 1521 ± 656 1636	4.3–35.4 19.4 ± 9.2 21.6	279–1813 1215 ± 567 1382	7.13–8.47 7.59 ± 0.31 7.58	7.1–1393 766.8 ± 469 906.1

Окончание таблицы 3 (со сдвигом вправо)

HCO_3^- , мг/л	Cl^- , мг/л	NO_3^- , мг/л	F^- , мг/л	Ca^{2+} , мг/л	$(Na+K)^+$, мг/л
268–427 334 ± 48 329.5	2.3–13.8 7.2 ± 2.4 6.81	0.2–28.8 5.3 ± 6.3 3.83	0.09–1.17 0.34 ± 0.27 0.31	48.1–601.2 308.4 ± 160 336.7	4.0–118.3 40.8 ± 34.9 38.11

Примечание. В этой и в табл. 4 цифровые данные в первой строке — предельные значения (минимум–максимум), во второй — среднее $\pm$ стандартное отклонение, в третьей — медиана.

Таблица 4. Значения наиболее характерных параметров состава поверхностных и подземных вод

Выборка	Кол-во проб	Минерализация, мг/л	Жесткость ммоль/л	SO ₄ ²⁻ , мг/л	Ca ²⁺ , мг/л	Тип воды
р. Солонка (верховья)	4	369–583 471 ± 105 467	4.3–6.0 5.2 ± 0.87 5.23	7.1–18.5 10.3 ± 5.5 7.89	48.1–88.2 69.9 ± 17.9 71.7	HCO ₃ /Mg-Ca
р. Солонка (низовья)	10	1045–1948 1625 ± 355 1748	11.6–25.0 20.4 ± 5.1 22.8	459.7–1118 876.1 ± 259 954.0	152.3–409 315.8 ± 90 348.7	HCO ₃ -SO ₄ /Ca
р. Казанка	2	1272–1282 1277 ± 6.8 1277	16.2–17.2 16.7 ± 0.7 16.7	493.3–559.6 526.5 ± 46.9 526.5	248.5–273 260.5 ± 17.0 260.5	HCO ₃ -SO ₄ /Mg-Ca
Оз. Голубое	2	2258–2382 2320 ± 87.7 2320	29.5–35.4 32.5 ± 4.1 32.5	1328–1335 1331.6 ± 4.5 1331.6	481.0–601 541.1 ± 85.0 541.1	SO ₄ /Ca
Восходящие родники	3	1953–2443 2202 ± 245 2210	22–31.2 28.0 ± 5.2 30.8	993.4–1393 1194.9 ± 200 1198.4	424.8–513 478.3 ± 47.0 497.0	HCO ₃ -SO ₄ /Ca и SO ₄ /Ca

Примечание. В последней графе указан преобладающий тип воды.

Таблица 5. Расходы р. Солонка

№ гидро-створа	Местоположение	Расстояние от истока, км	Расход, л/с	Линейное приращение расхода, л/с·м	
				от истока реки	от предыдущего гидроствора
1	д. Большие Ковали	1.90	16.40	0.0086	—
2	д. Берновые Ковали	8.35	66.08	0.0079	0.0077
3	д. Семиозерка	15.52	80.72	0.0052	0.002
4	Под мостом автотрассы М-7	20.38	131.33	0.0064	0.0104
5	СЗ окраина пос. Кадышево	22.18	359.16	0.0162	0.127
6	З окраина пос. Кадышево	22.75	601.62	0.0264	0.425
7	ЮЗ окраина пос. Кадышево	23.51	948.83	0.0404	0.457
8	Приустьевая часть реки (в 400 м от устья)	25.35	1279.41	0.050	0.180

Примечание. Минимальное значение приращения расхода между гидростворами 2 и 3 связано с тем, что на данном участке река зарегулирована двумя прудами-водохранилищами.

в существующих термодинамических условиях) (табл. 7).

Таким образом, расход р. Солонка в приустьевой части в начальный период летней межени на 80% определяется артезианскими водами, именно они формируют вышеотмеченные особенности изменения расхода реки и состава речной воды в нижней 5-километровой части ее долины. В периоды глубокой зимней межени эта доля может и превышать 80%.

Значительный интерес представляет и определение доли артезианских вод в расходе р. Казанка. Ее средний многолетний годовой расход в устье — 13.2 м³/с (см. табл. 1). Содержания сульфатов на уровне третьей транспортной дамбы

в г. Казань в осенне-зимний период по опробованию 2014–2017 гг. в рамках государственного мониторинга поверхностных водных объектов Республики Татарстан составляли 627–673 мг/л [4]. Осенью 2019 г. концентрации сульфатов на участке от Ленинской дамбы до третьей транспортной дамбы — 616–748 мг/л при минерализации речной воды 0.86–1.55 г/л и ее жесткости 10.7–20.5 ммоль/л [5]. В первой половине XX в. в осенне-зимний период были зафиксированы содержания сульфат-иона — 739–780 мг/л, а в начале зимы (декабрь) 1956 г. — 801.6–853.24 мг/л [11, 13]. Для расчетных процедур можно принять концентрацию сульфатов в приустьевой части р. Казанка в начальный период зимней межени равной 700–800 мг/л. Среднемноголетний расход Казанки в районе

Таблица 6. Наиболее информативные показатели химического состава воды р. Солонка

Пункт опробования	Расстояние от истока реки, км	Тип воды	Минерализация, мг/л	Жесткость, ммоль/л	SO ₄ ²⁻ , мг/л	Ca ²⁺ , мг/л
Г/створ № 1	1.90	HCO ₃ /Mg-Ca	538	5.89	7.91	80.16
Г/створ № 2	8.35	HCO ₃ /Mg-Ca	583	6.00	7.87	88.18
Г/створ № 3	15.52	HCO ₃ /Mg-Ca	369	4.34	7.10	48.10
Г/створ № 4	20.38	HCO ₃ /Mg-Ca	397	4.57	18.50	63.29
С окраина пос. Кадышево	21.47	HCO ₃ -SO ₄ /Mg-Ca	1045	13.20	459.74	152.3
Г/створ № 5	22.18	SO ₄ /Ca	1310	15.60	674.86	248.5
Г/створ № 6	22.75	SO ₄ /Ca	1590	20.00	906.12	324.6
Г/створ № 7	23.51	SO ₄ /Mg-Ca	1948	24.61	1082.2	368.7
ЮВ окраина пос. Кадышево	24.65	SO ₄ /Mg-Ca	1912	24.41	1114.3	360.7
Г/створ № 8	25.35	SO ₄ /Mg-Ca	1945	24.00	1118.5	372.7
Приустьевая часть	25.75	SO ₄ /Mg-Ca	1860	24.01	1083.1	336.7

Таблица 7. Обобщенные данные по величинам разгрузки артезианских вод в р. Солонка

№ г/ створа	Общий расход, л/с	Расход				Линейное приращение между створами, л/с·м	
		артезианских вод		грунтовых вод			
		л/с	%	л/с	%	артезианских вод	грунтовых вод
4	131.33	~0	~0	131.33	100	~0	0.0104
5	359.16	172.62	48.06	186.54	51.94	0.096	0.0307
6	601.62	389.78	64.79	211.84	35.21	0.381	0.0444
7	948.83	735.55	77.52	213.28	22.48	0.455	0.0019
8	1279.41	1025.42	80.15	253.99	19.85	0.158	0.0221

пос. Большие Дербышки за период наблюдений 1932–1955 гг. – 12.6 м³/с [15]. Средняя концентрация сульфатов в зимний период по аналитике 1933–1953 гг. – 852.64 мг/л, а контрольные анализы данных опробования декабря 1956 г. дали значение 759.53 мг/л [11, 13] (к сожалению, более свежие данные по содержаниям здесь сульфатов отсутствуют). Для расчетных процедур можно принять концентрацию SO₄²⁻ на данном участке реки в начальный период зимней межени – 700–850 мг/л. Содержания сульфат-ионов в артезианских водах удобно оставить прежними – 1393 мг/л, а с их значениями в грунтовых водах возникают значительные сложности. Долина р. Казанка в своем среднем и нижнем течении интенсивно дренирует артезианские воды. В связи с этим грунтовые воды долинных плиоцен-четвертичных отложений обладают высокой до 2.5 г/л минерализацией, которая в основном определяется сульфатами

и ионами кальция. В пределах г. Казань концентрации сульфатов в этих водах составляют 79.83–1330 мг/л, при преобладающих значениях более 700 мг/л [13]. В приводимой С.Г. Каштановым выборке есть только два значения – 79.83 и 179.88 мг/л, которые могут отражать содержания сульфатов в грунтовых водах без влияния артезианских вод. По существу, грунтовые воды в хорошо промытых песчано-глинистых аллювиальных плиоцен-четвертичных отложениях долины р. Казанка при их питании атмосферными осадками и за счет латеральной (боковой) фильтрации межпластовых вод из терригенно-карбонатных уржумских и верхнеказанских отложений (коренного обрамления долины) не могут иметь сульфатность более 100–200 мг/л. Так, содержания SO₄²⁻ в притоках р. Волга по ее правобережью в соседнем с изучаемым Верхнеуслонском административном районе в период летней межени, когда их основное питание

Таблица 8. Оценка доли артезианских вод в расходе р. Казанка ($\text{м}^3/\text{с} / \%$)

C_r , мг/л	C_p , мг/л				
	700.0	750.0	850.0	700.0	800.0
	р. Казанка у пос. Б. Дербышки			Устье р. Казанка	
10.3	6.28 / 49.9%	6.74 / 53.5%	7.65 / 60.7%	6.58 / 49.9%	7.54 / 57.1%
100.0	5.85 / 46.4%	6.33 / 50.3%	7.31 / 58.0%	6.13 / 46.4%	7.15 / 54.1%
200.0	5.28 / 41.9%	5.81 / 46.1%	6.87 / 54.5%	5.53 / 41.9%	6.64 / 50.3%

Примечание. C_r и C_p см. формулу (3).

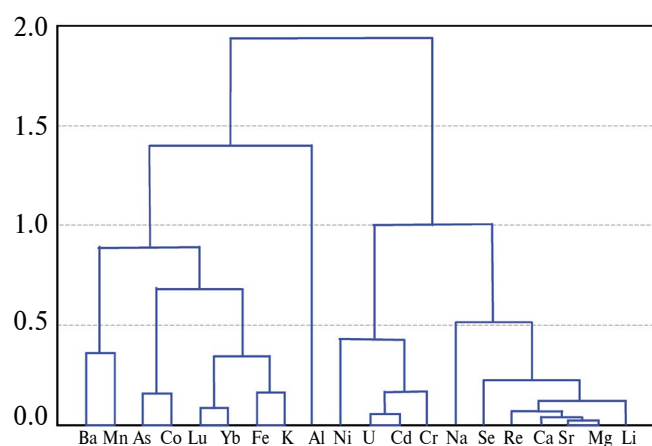


Рис. 3. Кластер-диаграмма связей компонентов состава природных вод (7 проб, мера связи — коэффициент корреляции Пирсона (1- r)).

является грунтовым, составляют 6.58–74.89 мг/л, а в ПВ уржумских и верхнеказанских отложений, разгружающихся в эти притоки, — 9.88–158.8 мг/л [18]. При наличии неопределенностей в содержаниях сульфатов в речной воде и грунтовых водах (без влияния разгрузки в грунтовые горизонты артезианских вод) наиболее оптимальным будет диапозонная оценка доли артезианских вод в расходе р. Казанка (табл. 8).

Наиболее вероятная доля артезианских вод в расходах р. Казанка в ее приустьевой части и в створе у пос. Бол. Дербышки в начальный период зимней межени находится в пределах 42–60%. При этом в последнем случае она немного выше несмотря на увеличение вклада артезианских вод в питание реки в направлении ее устьевой части. Это связано с разбавляющим влиянием Куйбышевского водохранилища, воды которого обладают меньшими значениями минерализации и концентраций сульфатов [18, 28], так как самая нижняя часть долины Казанки с 1957 г. представляет собой Казанский залив водохранилища.

Макрокомпонентный состав вод Голубых озер, рек Казанка, Солонка и родников в долине последней изучается длительное время, и он

хорошо известен. К сожалению, это не относится к их микрокомпонентному составу, литературные данные по которому крайне немногочисленны и включают концентрации единичных элементов. Из 53 вышеуказанных элементов, характеризующихся значимыми (ненулевыми) содержаниями по данным масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, 20 можно использовать в геохимических целях, так как они испытывают некоторое концентрирование в определенных типах природных вод (рис. 3, здесь Ca, Mg, Na и K отнесены к микрокомпонентам условно, кластер-диаграмма подтверждается и результатами факторного анализа). Остальные 33 элемента отличаются индифферентным поведением.

Диаграмма наглядно отражает наличие двух крупных кластеров. Первый включает элементы от бария до калия, образован компонентами, которые имеют тенденцию к относительному концентрированию в поверхностных и грунтовых водах. Второй — от лития до никеля, объединяет элементы, обладающие более высокими содержаниями в артезианских водах (табл. 9). Поведение алюминия не так закономерно. Его можно считать аморфным элементом. Диапазон концентраций алюминия 4–60.8 мкг/л, при преобладающих значениях 11.3–25.8 мкг/л. Отдельные повышенные всплески могут отмечаться как в грунтовых, так и в артезианских водах, что и определяет его положение на кластер-диаграмме.

Наиболее информативными элементами, обладающими максимальным накоплением в артезианских водах, являются Li, Mg, Sr, Ca, Re и Se, образующие единый кластер с наиболее тесными положительными корреляционными связями. Данные компоненты имеют тенденцию накопления с увеличением времени взаимодействия в системе “вода-порода”, часть из них по геохимическим свойствам близка к кальцию, являющемуся доминирующим катионом в рассматриваемых природных водах. Информативность рассмотренных 20 микрокомпонентов для разграничения разнотипных вод иллюстрируется другой кластер-диаграммой (рис. 4),

Таблица 9. Микрокомпонентный состав природных вод

Компонент	Водопроявления				
	р. Солонка		р. Казанка, 1 проба	оз. Голубое, 2 пробы	Восходящие родники, 1 проба
	верховья, 2 пробы	приустьевая часть, 1 проба			
Li, мкг/л	5.08–5.34	24.96	26.39	27.8–28.5	28.06
Mg, мг/л	22.9–23.6	60.9	46.5	65.4–67.1	68.1
Sr, мг/л	0.18–0.25	5.21	3.96	6.7–7.2	6.8
Re, мкг/л	0.002–0.003	0.01	0.0096	0.015–0.018	0.016
Se, мкг/л	0.00–0.02	0.057	0.027	0.054–0.057	0.08
Na, мг/л	4.0–6.9	12.9	18.9	12.6–14.8	14.8
U, мкг/л	0.7–1.6	1.6	1.3	2.3–2.4	2.4
Cr, мкг/л	0.9–1.14	1.21	1.61	12.1–15.4	14.4
Cd, мкг/л	0.004–0.02	0.017	0.023	0.05–0.053	0.054
Ni, мкг/л	0.68–0.89	0.99	1.28	1.3–1.9	2.91
Fe, мг/л	0.07–0.12	0.1	0.16	0.0–0.007	0.009
Co, мкг/л	0.1–0.14	0.09	0.10	0.02–0.05	0.07
As, мкг/л	0.66–1.42	0.33	0.67	0.23–0.25	0.13
Ba, мкг/л	59.3–76.9	87.7	55.93	19.1–55.1	17.53
K, мг/л	1.8–2.8	2.35	3.65	1.97–1.98	2.04
Mn, мкг/л	25.9–35.0	118.69	90.58	12.4–12.8	7.85
Yb, нг/л	1.81–3.79	1.16	5.61	0.58–0.97	0.22
Lu, нг/л	0.58–0.82	0.48	2.41	0.000–0.51	0.085

построенной на основе их содержаний. Положение разнотипных водопроявлений на этой диаграмме очень близко к данным табл. 4, составленной на основе содержаний макрокомпонентов. Воды приустьевой части р. Солонка по составу ближе к артезианским водам, а воды Казанки более соответствуют водам верхнего течения Солонки. Это вполне закономерно, учитывая, что доля артезианских вод в расходе р. Солонка в ее приустьевой части составляет 80%, а в расходе р. Казанка на рассматриваемом участке – около 50%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Особенности макрокомпонентного состава вод оз. Голубое, р. Казанка и восходящих родников на окраине пос. Кадышево (см. табл. 4) хорошо согласуются с данными предшествующих исследований. Практическая неизменность этого состава во времени свидетельствует

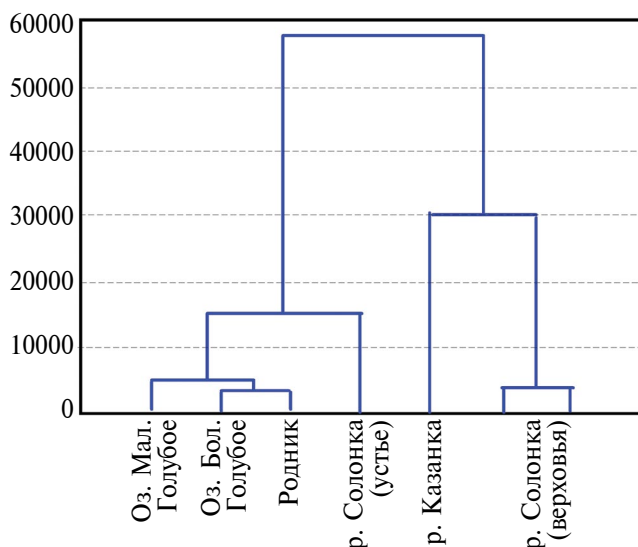


Рис. 4. Кластер-диаграмма связей разнотипных водопроявлений (7 проб, мера связи – Евклидово расстояние).

о постоянстве условий его формирования, обусловленных весьма слабыми вариациями природно-техногенных условий по крайней мере с середины XX в. На стабильность состава вод Голубых озер обращали внимание многие исследователи [10, 12, 26].

Изученные объекты отличаются и проявлениями гидрохимической зональности — вертикальной в Большом Голубом озере и латеральной в реках Казанка и Солонка. В первом случае по мере увеличения глубины озера с 0.7 до 15.0 м минерализация возрастает с 2051 до 2320 мг/л, а концентрации сульфатов и ионов кальция увеличиваются в диапазоне 1309–1390 мг/л и 431–597 мг/л соответственно [12]. Минерализация и жесткость (в первую очередь за счет SO_4^{2-} и Ca^{2+}) вод Казанки постепенно и неуклонно увеличиваются от верховьев к устьевой части реки. Впервые детально это было показано профессором С.Г. Каштановым. Так, в верхнем течении Казанки преобладающая минерализация составляет 300–400 мг/л, вода имеет $\text{HCO}_3^-/\text{Mg}-\text{Ca}$ состав, концентрации сульфатов не превышают 195 мг/л. В среднем течении (на участке Арск-Куркачи) меженная минерализация уже составляет 700–800 мг/л, содержания SO_4^{2-} могут достигать 400 мг/л, а Ca^{2+} — 200 мг/л. В нижнем течении на протяжении 60–70 км происходит неуклонное увеличение концентраций практически всех компонентов, при доминировании SO_4^{2-} и Ca^{2+} , концентрации которых могут достигать 1000 и 400 мг/л соответственно, а минерализация — 1500–1700 мг/л [11, 13]. С созданием Куйбышевского водохранилища в приустьевой части Казанки на протяжении 7–8 км сформировался так называемый Казанский залив, где происходит смешение вод реки и водохранилища, за счет чего, как отмечалось, происходит снижение минерализации и жесткости воды. Проявление этой зональности было подтверждено в ходе масштабных мониторинговых исследований р. Казанка в 2017 г. [3, 9]. Река Солонка отличается близким характером зональности. Минерализация и жесткость речной воды, также в первую очередь за счет SO_4^{2-} и Ca^{2+} , возрастают от верховьев к низовьям. При этом практически линейное увеличение отмечается в нижней части русла (5 км), а верхняя более протяженная 20–21 км его часть отличается стабильными гидрохимическими показателями (см. табл. 6). Природа рассмотренных зональностей обуславливается долей артезианских вод в общем расходе рек, которая увеличивается вниз по их течению, а также степенью разбавления артезианских вод поверхностными и атмосферными водами в случае с Большим Голубым озером.

На большем протяжении р. Солонка (от верховьев до гидроствора № 4) минерализация речной воды не превышает 0.6 г/л, а ее жесткость находится в диапазоне 4.3–6.0 ммоль/л. При этом

концентрации SO_4^{2-} и Ca^{2+} весьма незначительны. Подобные особенности состава характерны и для других малых рек, находящихся в сходных природно-техногенных условиях соседних областей, когда основное питание в меженные периоды осуществляется за счет грунтовых вод, локализованных в аллювиальных четвертичных и карбонатно-терригенных верхне- и среднепермских отложениях [18].

Оценка доли артезианских вод в расходах р. Солонка в ее приустьевой части в 80% в начальный период летней межени представляется весьма достоверной. Об этом свидетельствуют: согласованное поведение гидрохимических и гидрометрических данных; неизменность практически на всем протяжении реки характера верхней части геологического разреза, представленного аллювиальными песчано-глинистыми породами плиоцен-четвертичного возраста и среднепермскими терригенно-карбонатными образованиями; а также высокие значения минерализации и жесткости (за счет SO_4^{2-} и Ca^{2+}), лишь немного уступающие соответствующим параметрам воды Голубых озер.

Довольно верной представляется и авторская 42–60% оценка доли артезианских вод в расходе р. Казанка на участке расположения Голубых озер и в ее приустьевой части. Некоторым подтверждением данной оценки являются расчеты сотрудников Института проблем экологии и недропользования АН РТ: приток в Казанку вод Большого и Малых Голубых озер обеспечивает около 20% суммарного объема речного стока на данном участке (здесь не учитывается вклад р. Солонка с 80% долей артезианских вод в расходе и многочисленных субаквальных и субфлювиальных источников артезианских вод); ежегодно с водами Голубых озер в Казанку поступает 61646 т сульфатов, что составляет 49% от их выноса со стоком реки [28].

Масс-спектрометрическая детекция значительного количества микрокомпонентов и использование для обработки их содержаний (несмотря на малое количество проб) методов многомерной статистики позволило выявить ассоциации компонентов, характеризующихся различной степенью концентрирования в приповерхностных и на более глубинных уровнях гидросферы. Это весьма важно для более точного выявления условий формирования состава природных вод на разных глубинных уровнях, более целенаправленного проведения дальнейших гидрогеохимических исследований, которые, в частности, могут подтвердить и уточнить намеченные закономерности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Природные воды северной окраины г. Казань обладают варьирующими в довольно широких пределах ионным составом и минерализацией. Специфику этой изменчивости во многом определяют подземные воды нижнепермских отложений, обладающие сульфатным кальциевым составом и минерализацией до 2,5 г/л, реже более. Их активная восходящая разгрузка в долинах рек Казанка и Солонка кроме гидродинамической предпосылки должна определяться проявлением интенсивной трещиноватости в пермских осадочных образованиях, а также невысокой мощностью и латеральной невыдержанностью глинистых прослоев в аллювиальном плиоцен-четвертичном долинном комплексе. Повышенная трещиноватость пермского основания речных долин может исходить уже из самого заложения рек, которые обычно тяготеют к ослабленным зонам верхней части земной коры. Некоторые предшествующие исследователи связывали зоны восходящей разгрузки артезианских вод в долине р. Солонка с наличием здесь локальной положительной структуры [7]. Такие структуры обычно характеризуются проявлением растягивающих напряжений, способствующих появлению трещин отрыва в их сводовых частях и на крыльях. Для Кадышево-Щербаковской положительной структуры максимальные артезианские водопритоки фиксируются в зонах субмеридиональной (на участке створов 6 и 7) и северо-восточной (на участке створов 5 и 6) ориентировки, такой же ориентировкой характеризуется цепочка Голубых озер вдоль русла р. Казанка, а минимальные — вдоль зоны субширотного направления (участок между гидростворами 7 и 8).

Отсюда может быть сделан вывод о максимальной проницаемости для артезианских вод трещинных зон субмеридионального и северо-восточного простирания и меньшей проницаемости трещинных зон субширотной и, вероятно, северо-западной ориентировки. Дополнительным фактором, благоприятствующим вертикальной восходящей фильтрации артезианских вод, является наличие положительных структур в верхней части геологического разреза, сводовые части которых расположены в пределах речных долин. Эти данные было бы интересно проверить на других участках долины р. Казанка, а также по долине р. Мёша, протягивающейся параллельно Казанке, расположенной в 30–40 км южнее и также дренирующей артезианские воды. Субширотно-субмеридиональная (ортогональная) и северо-восточная — северо-западная (диагональная) системы трещинных (разрывных) зон являются проявлением планетарной сетки трещиноватости, которая формируется за счет ротационных напряжений в процессе вращения Земли [17].

Разгрузка артезианских вод в долине р. Солонка начинается ниже моста через реку на трассе М-7 (ниже гидроствора № 4), а в долине р. Казанка важную роль она начинает играть в среднем и нижнем течении (ниже г. Арск). Это определяет повышенные значения минерализации, жесткости и сульфатности речных вод. Концентрации сульфатов учитываются при комплексной оценке степени загрязненности поверхностных вод. По действующему нормативному документу [23] они входят в обязательный перечень 15 ингредиентов и показателей качества воды для расчета комплексных оценок загрязненности. В исследованном районе повышенные содержания сульфатов имеют природный характер.

Природные факторы могут обеспечить сверхнормативные содержания в поверхностных водах железа, марганца и легко окисляемой органики (фиксируемой параметром биохимического потребления кислорода (БПК)), которые также фигурируют в этом обязательном перечне ингредиентов. В связи с этим, при расчетах различных показателей загрязнения поверхностных вод (комбинаторного, удельного комбинаторного индекса загрязненности и др.) необходимо учитывать условия формирования состава вод и отделять превышения предельно допустимых концентраций ингредиентов, определяемых природными и антропогенными факторами. Только в таком случае можно получить объективную пространственно-временную картину загрязненности поверхностных вод.

Очень важным обстоятельством является постоянство во времени (по крайней мере с середины XX в.) качественных показателей природных вод в изученном районе. Это свидетельствует о неизменности природно-техногенных условий, в первую очередь, за счет высокой скорости водообмена и невысокой интенсивности техногенного пресса.

Артезианские воды отличаются от грунтовых и поверхностных вод в районе Голубого озера концентрированием следующих микрокомпонентов: Li, Sr, Re, Se, Cr, U, в меньшей степени Cd и Ni. В поверхностных и грунтовых водах отмечаются более высокие содержания — Ba, Fe, Mn, As, Co. Критическое использование этих данных при дальнейших исследованиях также было бы весьма целесообразным.

Авторы выражают глубокую благодарность руководству и сотрудникам лаборатории геохимии, изотопного и элементного анализа Казанского федерального университета за проведенный анализ 7 гидропроб на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой iCAP Qc.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Абрамова К.И., Токинова Р.П.* Фитопланктон р. Солонка // Российский журнал прикладной экологии. 2022. № 4 (32). С. 66–70.
2. *Багаутдинова К.И.* О влиянии напорной разгрузки сульфатных вод на состав воды р. Казанка в пределах Кадышево-Шербаковского поднятия // Геология в развивающемся мире: сб. науч. тр.: в 2 т. Пермь, 2013. Т. 2. С. 135–138.
3. *Валиев В.С., Иванов Д.В., Шагидуллин Р.Р. и др.* Вероятностная оценка загрязнения поверхностных вод (на примере реки Казанка) // Вода: химия и экология. 2019. № 1–2. С. 69–76.
4. Водные объекты Республики Татарстан. Гидрографический справочник. Казань: Изд-во “Фолиант”, 2018. 512 с.
5. *Гиззатуллин И.Р., Афлятунов Р.Ф., Ереев Д.А.* Гидрогеоэкологические условия г. Казани на основе качественных показателей поверхностных вод // Геология в развивающемся мире [Электронный ресурс]. Пермь, 2020. С. 531–535. URL: http://www.psu.ru/files/docs/science/books/sborniki/geolog_v_gazv_mire_2020.pdf.
6. Государственная геологическая карта Российской Федерации масштаба 1:200000. Серия Средневолжская. Лист N-39-II (Казань). СПб: Изд-во СПб карт-фабрики ВСЕГЕИ, 2003.
7. *Дедков А.П., Мозжерин В.И.* Голубое озеро // Геологические памятники природы Республики Татарстан. Казань: Акварель-Арт, 2007. С. 98–105.
8. *Жаркова Н.И., Хузин И.А., Нуриев И.С., Серебренникова И.А.* Кадышево-Шербаковский полигон // Геология Приказанского района. Путеводитель по полигонам учебных геологических практик. Казань: ЗАО “Новое знание”, 2007. С. 107–137.
9. *Иванов Д.В., Валиев В.С., Шагидуллин Р.Р. и др.* Оценка вклада загрязняющих веществ в формирование качества вод реки Казанка // Сб. тр. IX Междунар. конгресса “Чистая вода. Казань”. Казань: ООО “Новое знание”, 2018. С. 114–118.
10. *Иванов Д.В., Зиганшин И.И., Мухаметзянова Л.К.* Воздействие рекреационной деятельности на природные комплексы заказника “Голубые озера” // Устойчивое развитие особо охраняемых природных территорий. Сб. статей IX Всерос. науч.-практ. конф. Сочи, 06–08 октября 2022 г. Сочи: Донской издательский центр, 2022. С. 205–212.
11. *Каштанов С.Г.* Гидрохимическая характеристика р. Казанки // Ученые записки Казанского гос. ун-та. 1957. Т. 117. Кн. 9. С. 282–290.
12. *Каштанов С.Г.* Голубое озеро // Изв. ВГО. 1975. Т. 107. Вып. 4. С. 364–367.
13. *Каштанов С.Г.* Подземные воды г. Казани. Казань: Изд-во Казанск. ун-та, 1979. 96 с.
14. *Коротков А.И.* Гидрогеохимический анализ при региональных геологических и гидрогеологических исследованиях. Л.: Недра, 1983. 231 с.
15. *Малышева О.Н., Нелидов Н.Н., Соколов М.Н.* Геология района г. Казани. Казань: Изд-во Казанск. ун-та, 1965. 96 с.
16. *Мингазова Н.М., Деревенская О.Ю., Палагушкина О.В. и др.* Инвентаризация и экологическая паспортизация водных объектов как способ сохранения и оптимизации их состояния // Астраханский вестник экологического образования. 2014. № 2 (28). С. 37–43.
17. Михайлов А.Е., Хаин В.Е. Общая геотектоника. М.: Недра, 1985. 326 с.
18. *Мусин Р.Х., Сарычев Д.В., Хамитов А.Д., Ахметова А.А.* Характер и динамика изменения во времени состава природных вод в окрестностях г. Казани // Геология, полезные ископаемые и проблемы геологии Башкортостана, Урала и сопредельных территорий: матер. XIV Межрегион. науч.-практ. конф., Уфа, 23–26 мая 2022 г. М.: Изд-во «Перо», 2022. С. 105–110.
19. Наставление гидрометеорологическим станциям и постам. Вып. 6. Ч. I. Гидрологические наблюдения и работы на больших и средних реках. Гидрометеослужба СССР, 1977. URL: http://mgmtmo.ru/edumat/rd/nast_gmsp_6_1.pdf.
20. Озера Среднего Поволжья. Л.: Изд-во Наука, 1976. 236 с.
21. Отраслевой стандарт. Воды подземные. Классификация по химическому составу и температуре. М.: ВСЕГИНГЕО, 1986. 12 с. URL: <https://docs.cntd.ru/document/471823632>.
22. Подземные воды Татарии / Под ред. М.Е. Королева. Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1987. 189 с.
23. РД 52.24.643–2002. Метод комплексной оценки степени загрязненности поверхностных вод по гидрохимическим показателям. Ростов-на-Дону: ГХИ Росгидромета, 2002. 53 с. URL: <https://ohranatruda.ru/upload/iblock/10d/4293831806.pdf>.
24. *Резников А.А., Муликовская Е.П., Соколов И.Ю.* Методы анализа природных вод. Изд. 3-е, дополн. и перераб. М.: Недра, 1970. 488 с.
25. *Селивановский Б.В., Макаров Н.Е., Батыр В.В.* Гидрохимические фации подземных вод из нижней перми на южном окончании Вятского вала // ДАН СССР. 1949. Т. 68. № 2. С. 369–373.
26. Уникальные экосистемы солоноватоводных карстовых озер Среднего Поволжья / Под ред. А.Ф. Алимова и Н.М. Мингазовой. Казань: Изд-во Казанск. ун-та, 2001. 256 с.
27. Унифицированные методы анализа вод / Под ред. Ю.Ю. Лурье. Изд. 2-е, испр. М.: Химия, 1973. 376 с.
28. *Шагидуллин Р.Р., Иванов Д.В., Горшкова А.Т. и др.* Качество воды в реке Казанка: теоремы и аксиомы // Сб. тр. VIII Междунар. конгресса “Чистая вода. Казань”. Казань: ООО “Новое знание”, 2017. С. 258–262.

GEOCHEMISTRY AND FORMATION CONDITIONS OF THE NATURAL WATER COMPOSITION IN THE NORTHERN OUTSKIRTS OF KAZAN

R. Kh. Musin^{a, #}, A. R. Idiyatullina^{a, ##}, A. D. Khamitov^{a, ###}, K. R. Minnebaev^{a, ####}

^aKazan Federal University (KFU), Kremlevskaya ul. 18, Kazan, 420008 Russia

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

^{##}E-mail: idiyatullina.2001@mail.ru

^{###}E-mail: AyDKhamitov@kpfu.ru

^{####}E-mail: minnebaev17@gmail.com

Kazan is located on the left bank of the Kuibyshev water reservoir in the east of the Russian Plain. The Blue Lakes, which are unique salt-water karst lakes in the Middle Volga region, appear to be a real natural treasure in the northern outskirts of the city. On the basis of field and analytical data obtained in 2023, the geochemical composition of the natural water is studied in the Blue Lakes, the Solonka and Kazanka rivers, uprising springs, and snow cover. Significant variations in the hydrochemical field are controlled by the effect of discharging relatively deep sulfate calcium groundwater from the lower Permian carbonate-sulfate deposits with a mineralization of about 2.5 g/l. The shares of these artesian waters in the river discharge have been determined. They are about 80% for the mouth of the Solonka River in the initial period of summer low water and about 50–60% for the lower reaches of the Kazanka River in the initial period of winter low water. Maximum values of deep water inflows are observed in river valleys along fracture zones of submeridional and northeastern orientation. The stability of hydrochemical parameters in the studied water bodies over time is shown, which is due to a high rate of water exchange and a low anthropogenic impact on the environment. Complexes of microcomponents concentrated in artesian and near-surface waters have been identified. In artesian waters such components are: Ca, Sr, Mg, Li, U, Re, Se; and in the near-surface – K, Fe, Mn, Ba, As, Co. It is noted that in order to determine the degree of surface water pollution, it is important to take into account the conditions of their composition formation and to distinguish between excess concentrations caused by natural and anthropogenic factors.

Keywords: Solonka river, Kazanka river, Blue lake, hydrometry, surface- and groundwater, uprising springs, microcomponent composition of natural water

REFERENCES

- Abramova, K.I., Tokinova, R.P. [Phytoplankton of the Solonka River]. *Rossiiskii zhurnal prikladnoi ekologii*, 2022, no. 4 (32), pp. 66–70. (in Russian)
- Bagautdinova, K.I. [On the influence of pressure discharge of sulfate waters on the composition of the Kazanka River water within the Kadyshovo-Shcherbakovskii uplift]. *Geologiya v razvivayushchemsya mire*, 2013, vol. 1–2, pp. 135–138. (in Russian)
- Valiev, V.S., Ivanov, D.V., Shagidullin, R.R. et al. [Probabilistic assessment of surface water pollution (by the example of the Kazanka River)]. *Voda: khimiya i ekologiya*, 2019, vol. 1–2, pp. 69–76. (in Russian)
- [Water objects in the Republic of Tatarstan. Hydrographic guide]. Kazan, "Foliant" Publ., 2018, 512 p. (in Russian)
- Gizatullin, I.R., Aflyatunov, R. F., Ereev, D.A. [Hydrogeoecological conditions of Kazan city on the basis of qualitative indicators of surface waters]. In: [Geology in the developing world]. Perm, pp. 531–535. URL: http://www.psu.ru/files/docs/science/books/sborniki/geolog_v_razv_mire_2020.pdf (in Russian)
- [State geological map of the Russian Federation, scale 1:200000. Middle Volga series. Sheet N-39-II (Kazan)]. St. Petersburg, Karpinsky Russian Geological Research Institute, 2003. (in Russian)
- Dedkov, A.P., Mozzherin, V.I. [Blue Lake. Geological monuments of nature in the Republic of Tatarstan]. Kazan, Akvarel-Art, 2007. pp. 98–105. (in Russian)
- Zharkova, N.I., Khuzin, I.A., Nuriev, I.S., Serebrennikova, I.A. [Kadyshovo-Shcherbakovsky test site]. In: [Geology of Kazan region. Guide to training grounds for geological practices]. Kazan, "Novoye znaniye" Publ., 2007, pp. 107–137. (in Russian)
- Ivanov, D.V., Valiev, V.S., Shagidullin, R.R. et al. [Assessment of the contribution of pollutants to the formation of the water quality in the Kazanka River]. Proc. IX Int. Congress "Clean Water. Kazan". Kazan, "Novoye znaniye" Publ., 2018, pp. 114–118. (in Russian)
- Ivanov, D.V., Ziganshin, I.I., Mukhametzhanova, L.K. [The impact of recreational activities on the natural complexes of the "Golubye ozera" reserve]. In: [Sustainable development of specially protected natural areas]. Proc. IX All-Russia Sci. and Pract. Conf., Sochi, October 6–8, 2022. Sochi, Donskoi Publ. Center, 2022, pp. 205–212 (in Russian)
- Kashtanov, S.G. [Hydrochemical characteristics of the Kazanka river]. In: [Scientific notes of Kazan state university]., 1957, vol. 117, book 9, pp. 282–290. (in Russian)
- Kashtanov, S.G. [The Blue Lake]. *Izvestia VGO*, 1975, vol. 107, no. 4, pp. 364–367. (in Russian)
- Kashtanov, S.G. [Groundwater in Kazan]. Kazan, Kazan University Publ. House, 1979, 96 p. (in Russian)
- Korotkov, A.I. [Hydrogeochemical analysis in regional geological and hydrogeological studies]. Leningrad, Nedra Publ., 1983, 231 p. (in Russian)
- Malysheva, O.N., Nelidov, N.N., Sokolov, M.N. [Geology of the Kazan region]. Kazan, Kazan University Publ. House, 1965, p. 96. (in Russian)
- Mingazova, N.M., Derevenskaya, O. Yu., Palagushkina, O.V. [Inventory and environmental certification of water bodies as a way to conservation and optimization of their state]. *Astrakhanskii vestnik ekologicheskogo obrazovaniya*, 2014, no. 2, pp. 37–43. (in Russian)
- Mikhailov, A.E., Khain, V.E. [General geotectonics]. Moscow, Nedra Publ., 1985, p. 326. (in Russian)

18. Musin, R. Kh., Sarychev, D.V., Khamitov, A.D., Akhmetova, A.A. [The nature and dynamics of changes over time in the composition of natural waters in the vicinity of Kazan]. In: [Geology, mineral resources and geoecological problems in Bashkortostan, Urals, and adjacent areas]. Moscow, 2022, pp. 105–110. (in Russian)
19. [Instructions for hydrometeorological stations and posts. Issue 6. Part I. Hydrological observations and work on large and medium-sized rivers]. Hydrometeorological Service of the USSR, 1977. URL: http://mgmtmo.ru/edumat/rd/nast_gmsp_6_1.pdf (in Russian)
20. [Lakes in the Middle Volga region]. Leningrad, Nauka Publ., 1976, p.236. (in Russian)
21. [Industry standard. Underground water. Classification by chemical composition and temperature]. Moscow, VSEGINGEO, 1986, p.12. (in Russian)
22. [Underground waters of Tatar Republic]. Korolev M. E., Ed. Kazan, Kazan University Publ., 1987, 189 p. (in Russian)
23. [RD24.643–2002. Method for a comprehensive assessment of the surface water pollution degree based on hydrochemical indicators]. Rostov-on-Don, GKHI Rosgidromet Publ., 2002, 53 p. (in Russian)
24. Reznikov, A.A., Mulikovskaya, E.P., Sokolov, I. Yu. [Methods for analyzing natural waters]. Moscow, Nedra Publ., 1970, issue 3, 488 p. (in Russian)
25. Selivanovskii, B.V., Makarov, N.E., Batyr V.V. [Hydrochemical facies of groundwater from the Lower Permian deposits at the southern end of the Vyatka ridge]. *Doklady Akademii nauk SSSR*, 1949, vol. 68, no. 2, pp. 369–373. (in Russian)
26. [Unique ecosystems of brackish karst lakes in the Middle Volga region]. Alimov A. F., Mingazova N. M., Eds., Kazan, Kazan University Publishing House, 2001, p. 256. (in Russian)
27. [Unified methods of water analysis]. Lurie Yu. Yu., Ed., Moscow, Khimiya Publ., 1973, 376 p. (in Russian)
28. Shagidullin, R.R., Ivanov, D.V., Gorshkova, A.T. et al. [Water quality in the Kazanka River: theorems and axioms]. Proc. of the VIII Intern. Congress. Kazan, “Novoye znaniye” Publ., 2017, pp. 258–262. (in Russian)