Вариации и условия формирования состава природных вод в пределах крупной нефтехимической промзоны на востоке европейской России

Мусин Р. Х., Галиева А. Р., Кудбанов Т. Г.

Казанский федеральный университет, Казань, Россия, E-mail: Rustam.Musin@kpfu.ru

АННОТАЦИЯ: В статье рассматриваются характер и степень трансформации гидрогеоэкологических условий Нижнекамской промзоны в Республике Татарстан. Показано, что за последние 40 лет составы природных вод не претерпели каких-либо существенных изменений. Загрязнение подземных вод носит локальный характер, тяготея к промплощадкам, шламонакопителям и полигонам захоронения промышленных отходов. Основные особенности состава пресных подземных вод определяются взаимодействием атмосферных осадков с почвами и породами верхней части разреза.

Variations and conditions for the formation of the composition of natural waters within a large petrochemical industrial zone in eastern European Russia

Musin R. Kh., Galieva A. R., Kudbanov T. G.

Kazan Federal University, Kazan, Russia, E-mail: Rustam.Musin@kpfu.ru

ABSTRACT: The article discusses the nature and degree of transformation of the hydrogeoeological conditions of the Nizhnekamsk industrial zone in the Republic of Tatarstan. It has been shown that over the past 40 years, the composition of natural waters has not undergone any significant changes. Groundwater pollution is local in nature, tending to industrial sites, sludge collectors and industrial waste landfills. The main features of the composition of fresh groundwater are determined by the interaction of atmospheric precipitation with soils and rocks of the upper part of the section.

ВВЕДЕНИЕ

Крупные промышленные зоны являются одними из наиболее мощных центров загрязнения окружающей среды. Наиболее неблагоприятные геоэкологические условия складываются в районах нефтеперерабатывающих и нефтехимических промышленных комплексов. В работе рассматриваются гидрогеоэкологические условия Нижнекамской промзоны, являющейся крупнейшей в Европе. Основное внимание уделено составу подземных вод верхней части разреза – особенностям их изменения во времени и условиям формирования.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Объектом исследования явились подземные и поверхностные воды, а также основные разновидности пород разреза в пределах Нижнекамской промышленной зоны Республики Татарстан. Она включает такие крупные предприятия, как: ПАО “Нижнекамскнефтехим”, ПАО “Нижнекамскшина”, АО “ТАНЕКО”, ОАО “ТАИФ-НК”. В настоящее время объём ежегодно перерабатываемой нефти превышает 16 млн. т.

Нижнекамская промзона расположена на достаточно высоком и широком залесённом водоразделе по левобережью р. Кама, восточнее г. Нижнекамск [3, 4]. Общая её площадь – не менее 20 км², превышение над основным базисом эрозии (дренирования) – 150–160 м. Верхняя

часть геологического разреза сложена комплексами полигенных карбонатно-терригенных образований уржумского, казанского и уфимского ярусов средней и нижней перми общей мощностью около 250 м [1, 7]. Максимальным площадным распространением пользуются пестроцветные отложения верхнеказанского подъяруса. Залегающие в основании нижнеказанского подъяруса “лингуловые глины” слагают региональный водоупор. Его мощность в районе – 8–12 м. В составе “лингуловых глин” участками отмечаются гипсовые выделения в виде отдельных зерен и мелких желваков. Водоупорный горизонт перекрывает континентальные песчано-глинистые отложения шешминского горизонта уфимского яруса, которые также отличаются локально проявленной разнотипной загипсованностью. Преобладающим развитием в рассматриваемой части разреза пользуются глины, доля которых – не менее 60%. Венчает разрез комплекс покровных четвертичных элювиально-делювиальных суглинков мощностью 1–20 м, перекрытых почвенно-растительным слоем. Преобладающим развитием пользуются чернозёмные и серые лесные почвы. Их мощность 0,2–0,6 м.

Нижнекамская промзона является областью развития межпластовых подземных вод (ПВ), формирующих типичные междуречные потоки. Областями их питания являются водораздель-

ные пространства, а разгрузки – речные долины. Разноуровневые водоносные горизонты связаны нисходящим перетеканием. Мощность зоны пресных ПВ достигает 250 м. Поверхностная гидросеть в районе исследований представлена верховьями многочисленных ручьёв. В меженное время их существование связано лишь с разгрузкой ПВ.

Для выявления характера и степени изменения во времени качественных показателей химического состава природных вод использованы данные разномасштабных и разновременных геологосъемочных и тематических работ, результаты исследований одного из действующих полигонов захоронения промышленных отходов; полевые и аналитические исследования авторов в пределах одной из промплощадок (~2 км², 2017 г.) и окрестностей промзоны (~220 км², 2018-2019 гг.) [3, 5, 8].

Для выявления условий формирования состава природных вод проведен анализ водных вытяжек с основных пород разреза. Подготовка вытяжек осуществлялась следующим образом – 100 граммов размельченной породы (фракции менее 1 мм) заливались 1 литром дистиллированной воды. Периодически емкости интенсивно встряхивались. Через одни сутки вытяжки фильтровались и подвергались аналитическим

исследованиям. Собственная аналитика включала – определение pH, перманганатной окисляемости, содержаний основных ионов: HCO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, NO₃⁻, NO₂⁻, Br⁻, F⁻, Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, Li⁺; концентраций ряда тяжёлых металлов: Fe, Mn, Cd, Pb, As, Cr, Co, Cu, Ni, Zn, а также нефтепродуктов. Ионный состав определялся на хроматографе Dionex ICS-1600, металлы детектировались на атомно-абсорбционном спектрометре ContrAA-700, а нефтепродукты – с помощью газового хроматографа Кристаллюкс-4000М.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Данные площадного гидрогеохимического изучения [3] свидетельствуют о том, что каких-либо существенных изменений химического состава ПВ в верхней части разреза за последние 40 лет в окрестностях промышленной зоны не произошло (табл. 1, удаление опробованных родников от ограничений предприятий промзоны составляет 0,1-6,0 км). Составы поверхностных вод и ПВ по опробованию в летнюю межень 2018 г. очень близки (табл. 2). При этом в первых отмечаются несколько более высокие уровни окисляемости и концентраций SO₄²⁻, Cl⁻, Br⁻.

Таблица 1. Особенности состава ПВ верхней части разреза в окрестностях Нижнекамской промзоны

Период времени	Кол-во проб	Минерализация, мг/л	Жёсткость, ммоль/л	Окисляемость, мгО/л	pH	Преобладающий тип воды
1979-1980 гг.	9	382-509,5 448,9±50,06	3,8-6,0 5,12±0,68	1,1-5,7 3,3±1,79	7,4-8,4 7,94±0,37	HCO ₃ /Ca, HCO ₃ /Mg-Ca
1994-1999 гг.	27	347,6-623,2 489,9±60,82	4,1-7,6 5,44±0,77	1,28-4,48 2,28±0,99	6,7-8,1 7,35±0,43	HCO ₃ /Mg-Ca
2018 г.	16	417,3-587,0 482,8±36,72	3,02-6,33 5,38±0,76	0,48-4,08 1,60±1,35	7,18-8,06 7,43±0,22	HCO ₃ /Ca, HCO ₃ /Mg-Ca

Примечание. В этой и последующих таблицах в числителе – предельные значения (минимум-максимум), в знаменателе – среднее и стандартное отклонение; под жёсткостью понимается общая жёсткость.

Таблица 2. Сопоставление составов подземных и поверхностных вод в окрестностях промзоны

Тип природных вод	Кол-во проб	Минерализация, мг/л	Жёсткость, ммоль/л	Окисляемость, мгО/л	Нефтепродукты, мг/л	Преобладающий тип воды
Подземные	16	417,3-587,0 482,8±36,7	3,02-6,33 5,38±0,76	0,48-4,08 1,60±1,35	0,020-0,065 0,032±0,017	HCO ₃ /Ca, HCO ₃ /Mg-Ca
Поверхностные	25	240-614,9 492,6±72,4	2,24-7,09 5,63±1,18	0,48-6,08 2,82±1,56	0,004-0,19 0,041±0,05	HCO ₃ /Ca, HCO ₃ /Na-Ca

Несколько иная ситуация отмечается на промплощадках, а также в пределах и ближайших окрестностях шламонакопителей и полигонов захоронения промышленных отходов. Минерализация грунтовых вод здесь может достигать 7–12 г/л; жесткость 70–135 ммоль/л; концентрации наиболее характерных загрязнителей (мг/л): нефтепродукты – до 500–982; фе-

нолы – до 13,9; железо общее – до 153. Однако уже на небольшом удалении (150-200 м) от указанных промобъектов возможно снижение концентраций компонентов-загрязнителей на один порядок и более. Процессы самоочищения природных вод приводят к тому, что уже на удалении 1,0-1,5 км (по направлению фильтрационного потока) от крупного действующего почти 40 лет полигона захоронения промышленных

отходов признаки загрязнения как поверхностных вод, так и ПВ отсутствуют [5, 8]. Об условиях формирования состава природных вод

можно судить по водным вытяжкам с основных разновидностей пород верхней части разреза Нижнекамской промзоны (табл. 3).

Таблица 3. Особенности состава водных вытяжек (интегральные показатели)

Породы	Индекс	Кол-во проб	Минерализация, мг/л	Жёсткость, ммоль/л	Окисляемость, мгО/л	pH	Преобладающий тип воды
Почвы	Q	14	37,37-229,7 128,4±74,3	0,37-2,85 1,35±0,93	6,24-12,88 9,90±2,45	6,5-7,58 7,00±0,41	HCO ₃ /Ca
Суглинки	Q	7	28,44-135,9 73,12±43,39	0,22-1,60 0,73±0,59	2,0-14,24 5,64±4,47	6,42-7,65 6,94±0,41	HCO ₃ /Na-Ca
Песчаники	P ₂ kz ₂	5	18,21-90,77 65,28±27,62	0,23-1,09 0,76±0,32	0,4-2,4 1,55±0,72	6,78-8,05 7,41±0,45	HCO ₃ /Ca
Песчаники	P ₁ ss	2	93,4-123,2 108,3±21,1	1,04-1,51 1,27±0,33	2,56-3,12 2,84±0,40	7,47-7,74 7,61±0,19	SO ₄ -HCO ₃ /Ca
Алевриты	P ₂ kz ₂	3	87,73-112,7 99,1±12,64	1,00-1,30 1,13±0,15	0,48-1,12 0,69±0,37	7,32-7,51 7,39±0,10	HCO ₃ /Ca
Алеврит	P ₁ ss	1	94,11	0,68	0,72	7,83	HCO ₃ /Na-Mg-Ca
Глины	P ₂ kz ₂	7	99,3-130,9 112,8±10,6	0,74-1,53 1,17±0,26	0,16-1,2 0,85±0,34	7,44-7,91 7,68±0,18	HCO ₃ /Ca
Глина заглинов.	P ₂ kz ₁	1	2486,417	38,70	2,08	7,15	SO ₄ /Ca
Известняки	P ₂ kz ₂	2	101,6-110,2 105,9±6,1	1,15-1,20 1,17±0,04	0,32-0,88 0,6±0,4	8,01-8,16 8,09±0,11	HCO ₃ /Ca

Основными минерализаторами ПВ являются почвы, глины и карбонатные породы. Ниже уровня “лингуловых глин” основное значение в формировании минерализации и состава ПВ начинают играть гипсы, присутствующие в виде отдельных мелких зёрен, желваков, линз и маломощных прослоев. Прямое сопоставление данных таблиц 1-3 свидетельствует, что минерализация и жесткость водных вытяжек составляют около 20-25 % от значений соответствующих параметров ПВ. Однако если учесть реальные условия формирования состава вытяжек и ПВ, а именно – его длительность (одни сутки против многих десятков лет) и парциальное давление углекислого газа (0,03 % против 0,08-12 % по [2] и до 15-20 % по [6]), обуславливающее повышенную углекислотную агрессивность вод и, соответственно, их выщелачивающую способность, то можно утверждать, что практически все особенности состава природных вод Нижнекамской промзоны, за пределами промплощадок и различных приемников отходов, объясняются взаимодействием атмосферных осадков с почвами и породами разреза (такой вывод нами был сделан и для других районов Татарстана [2]). Атмосферные осадки в пределах Нижнекамской промзоны по результатам изучения снегового покрова в 2019 г. имеют минерализацию не более 40 мг/л и pH в диапазоне 4,89-6,7.

Для объяснения несколько повышенных в природных водах концентраций SO₄²⁻, Cl⁻, Br⁻ допускается аэрогенное загрязнение этими компонентами земной поверхности. Также взаимодействие в системе вода-порода хорошо объясняет уровни содержаний анализировавшихся тяжёлых металлов. Природные воды вне зон антропогенного воздействия часто имеют несколько повышенные относительно ПДК для питьевых вод концентрации Fe и Mn, при крайне низких содержаниях др. металлов. Подобные уровни концентраций характерны и для водных вытяжек (табл. 4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нижнекамская промзона на большей части своей территории характеризуется преобладанием природных условий в формировании состава как поверхностных, так и, в большей степени, подземных вод. Это преимущественно гидрокарбонатные магниевые-кальциевые воды с минерализацией 0,3-0,6 г/л и жёсткостью 3-7 ммоль/л. За последние 40 лет их состав не претерпел каких-либо существенных изменений. Загрязнение, участками весьма интенсивное, характеризуется узколокальным распространением. Это связано с высокими буферными свойствами геологической среды [4, 5]. Основные особенности состава природных вод удовлетворительно объясняются взаимодействием первичных атмосферных осадков с почвами и породами верхней части разреза.

Таблица 4. Особенности микрокомпонентного состава водных вытяжек

Породы	Индекс	Кол-во проб	Fe, мг/л	Mn, мг/л	Cu, мг/л	Zn, мг/л	Pb, мкг/л
Почвы	Q	14	0,0-3,94 1,96±1,31	0,04-13,7 1,50±3,61	0,002-0,053 0,016±0,014	0,002-0,13 0,035±0,04	0,21-13,32 4,58±3,45
Суглинки	Q	7	0,29-4,26 2,50±1,61	0,02-0,21 0,13±0,08	0,004-0,017 0,011±0,006	0,004-0,06 0,024±0,02	0,73-7,41 2,84±2,28
Песчаники	P ₂ kz ₂	5	0,08-2,34 0,71±0,93	0,01-0,03 0,019±0,01	0-0,002 0,0004±0,001	0,001-0,005 0,003±0,002	0,08-1,21 0,61±0,5
Песчаники	P ₁ ss	2	0,0	0,008-0,01 0,01±0,002	0-0,0013 0,0006±0,001	0-0,001 0,0005±0,001	0,46-0,49 0,48±0,02
Алевролиты	P ₂ kz ₂	3	0,56-1,35 0,97±0,4	0,01-0,03 0,02±0,01	0,002-0,007 0,004±0,002	0-0,005 0,002±0,003	0,23-1,16 0,6±0,49
Алевролит	P ₁ ss	1	0,21	0,009	0,003	0,005	0,23
Глины	P ₂ kz ₂	7	0,23-1,31 0,64±0,44	0,005-0,09 0,03±0,03	0,0004-0,013 0,004±0,004	0-0,008 0,003±0,003	0-1,12 0,36±0,39
Глина заглинов.	P ₂ kz ₁	1	0,005	0,004	0,004	0,003	8,03
Известняки	P ₂ kz ₂	2	0,04-0,25 0,14±0,14	0,02-0,06 0,04±0,03	0,001-0,0024 0,002±0,001	0,009-0,013 0,011±0,003	0,22-0,82 0,52±0,42

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Геология Татарстана: стратиграфия и тектоника. – М.: Изд-во ГЕОС, 2003. – 402 с.
2. Мусин Р.Х. Особенности взаимодействия в системе вода-порода в верхней части разреза востока Русской платформы // Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: мат-лы третьей Всероссийской конф. с междунар. участием 20-25 августа 2018., г. Чита. – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2018. – С. 136–139.
3. Мусин Р.Х., Галиева А.Р., Кудбанов Т.Г., Курлянов Н.А. Особенности влияния на гидросферу комплекса нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятий в Нижнекамской промзоне Республики Татарстан // Нефтяное хозяйство. – 2020. – № 3. – С. 108–112.
4. Мусин Р.Х., Курлянов Н.А. Гидрогеохимия зоны гипергенеза Нижнекамской промышленной зоны (Республика Татарстан) // Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: мат-лы третьей Всероссийской конф. с междунар. участием 20-25 августа 2018., г. Чита. – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2018. – С. 362–364.
5. Мусин Р. Х., Курлянов Н. А., Калкаманова З. Г. О буферных свойствах подземной гидросферы в районах полигонов промышленных отходов // Сергеевские чтения. Инженерная геология и геоэкология. Фундаментальные проблемы и прикладные задачи. Вып. 18. Материалы годичной сессии Научного совета РАН по проблемам геоэкологии, инженерной геологии и гидрогеологии (24-25 марта 2016 г.). – М.: РУДН, 2016. – С. 520–525.
6. Почвоведение. В 2 ч. /Под ред. В.А. Ковды, Б.Г. Розанова. Ч. 1. Почва и почвообразование. – М.: Высш. шк., 1988. – 400 с.
7. Сводная геологическая карта доплейстоценовых отложений Республики Татарстан масштаба 1:200000. Пояснительная записка. – Казань: Изд-во “Арика”, 1997. – 118 с.
8. Musin R.Kh, Kurlyanov N.A, Kalkamanova Z.G, Korotchenko T. V. Environmental state and buffering properties of underground hydrosphere in waste landfill site of the largest petrochemical companies in Europe // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2016. – Vol.33, Is.1. – Art. № 012019.