

разгрузка подземных вод (в сентябре 2007 г. после аномально жаркого и засушливого лета) в карстовой полости около м. Пелекетто (Южный берег Крыма) значительна (1915 м³/сут) и может представлять практический интерес.

Испытание новых приборов и оборудования показало их пригодность для работы в этих специфических условиях, о чем свидетельствуют, полученные разными физико-химическими методами, аналогичные выводы о термохалинной структуре вод, распресненных источниками субмаринной разгрузки. Для получения в дальнейшем более точных данных используемое оборудование нуждается в некоторой конструктивной доработке. Для оценки сезонной изменчивости параметров субмаринной разгрузки в районе м. Айя работы будут продолжены в конце весны 2008 г.

1. *Submarine groundwater discharge* // UNESCO. – 2004. – 35 p. – [Paris.].
2. Кондратьев С. И., Долотов В. В., Моисеев Ю. Г., Щетинин Ю. Т. Субмаринные источники пресных вод в районе мыс Фиолент – мыс Сарыч // Мор. гидрофиз. журн. – 1998. – № 3. – С. 57–69.
3. Юровский Ю. Г., Байсарович И. М., Щетинин Ю. Т., Кондратьев С. И. Мониторинг субмаринных источников в районе м. Айя // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. – Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2000. – Вып. 7. – С. 46–52.
4. Горячкин Ю. Н., Иванов В. А. Изменчивость солености поверхностных вод в прибрежной зоне Южного берега Крыма // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. – Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2005. – Вып. 12. – С. 21–27.
5. Юровский Ю. Г., Байсарович И. М. Гидрология прибрежной зоны. – Симферополь: ДиАйПи, 2005. – 148 с.

Морской гидрофизический институт
НАН Украины, Севастополь

Поступило в редакцию 03.12.2007

УДК 550.41:556.32

© 2008

С. В. Кушнір

Про причини глибинного концентрування вод артезіанських басейнів у зоні гіпергенезу (фізико-хімічний аналіз)

(Представлено академіком НАН України Є. Ф. Шнюковим)

It is shown that different processes of the diffusive nature can participate in the rise of mineralization of the edge water, but baroosmose through fine-porous sediments (rocks) always plays the main role. The intraformational gradient of the osmotic pressure of water is a driving force of baroosmose resulting in the gradual formation of the vertical hydrogeochemical zonality at depths up to 1000–1500 m.

У переважній більшості артезіанських басейнів у міру заглиблення водоносного горизонту концентрація солей в пластових водах збільшується, а отже, змінюється їх хімічний склад [1–8]. Це явище вертикальної гідрогеохімічної зональності (ВГЗ) характерне не лише для структур, складених осадовими породами, а й для масивів кристалічних порід [1, 2].

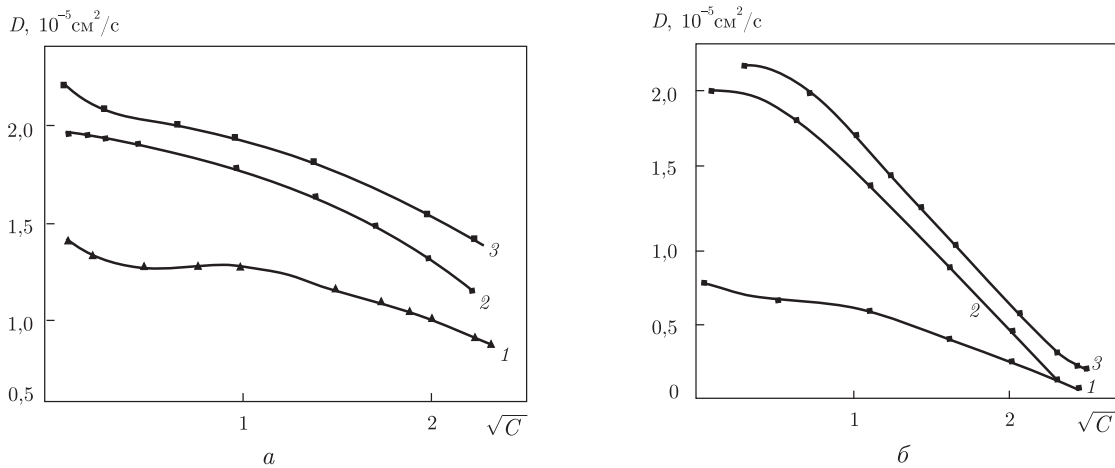


Рис. 1. Залежність коефіцієнтів дифузії іонів і самодифузії води (D) від концентрації розчинів (C , моль/л) при 23 °С [9]:
 а — розчин NaCl: 1 — Na^+ ; 2 — Cl^- ; 3 — H_2O ; б — розчин CaCl_2 : 1 — Ca^{2+} ; 2 — Cl^- ; 3 — H_2O

Якщо зміну складу вод можна пояснити сульфатредукцією, іонним обміном та іншими ді-агенетичними процесами хімічної природи, то причини збільшення мінералізації (концентрування) й на сьогодні залишаються незрозумілими. Протягом 20 ст. було висунуто багато різних гіпотез, присвячених цій проблемі, В. І. Вернадським, Д. С. Коржинським, Д. Уайтом, Е. Г. Дегенсом, О. Я. Самойловим та іншими вченими, проте жодна з них не може задовільно пояснити типові ознаки ВГЗ.

Найбільш обгрунтованими можна вважати дві гіпотези: а) дифузійну — що пояснює концентрування підземних вод за рахунок солей із глибинних соленосних відкладів, які зазнають постійного дифузійного розсіювання [3, 5] і б) — фільтраційну, яка пов'язує концентрування пластових вод втратою частини їх води при ультрафільтрації (або зворотному осмосі) через товщі глинистих водотривів при високих гідростатичних тисках [6–8]. Розглянемо ці гіпотези з сучасних позицій фізичної хімії.

Теоретичне обгрунтування дифузійної гіпотези надав С. І. Смірнов [5] на підставі фізико-хімічної гідродинаміки. Він довів, що градієнтний розподіл концентрації речовини є наслідком прояву молекулярного переносу маси. Тому гідрогеохімічна структура басейнів підземних вод, розташована нижче зони прісних вод, є результатом геологічно тривалих геохімічних процесів, перебіг яких відбувається за механізмом дифузії і конвективної дифузії. Аналіз впливу концентрації, тиску і температури на дифузію NaCl у порових водах глибоководних морських осадів показав, що основну роль завжди повинна відігравати концентраційна дифузія. На основі дифузійної теорії вдалося пояснити відмінності хімічного складу надсолевих і підсолевих розсолів деяких артезіанських басейнів [2, с. 205], але причини вертикальної гідрогеохімічної зональності за границями солеродних басейнів так і залишилися нез'ясованими.

Теорія Смірнова ігнорує дифузійні можливості головного компонента підземних вод — чистої води. Але літературні дані свідчать, що коефіцієнти самодифузії H_2O завжди значно більші від коефіцієнтів дифузії солей¹. Як приклад, на рис. 1 наведені дані для водних

¹Хоча солі в розчинах звичайно присутні у формі іонів, які мають різні коефіцієнти дифузії, реальна дифузія солі в силу принципу електронейтральності розчину виглядає як дифузія окремих “молекул”, швидкість руху яких визначається дифузійними характеристиками найменш рухливих іонів.

розчинів NaCl й CaCl₂ у широкому діапазоні концентрацій [9]. Таке співвідношення не залежить від тиску і лише посилюється при підвищенні температури, особливо вище 30 °С, коли різко зменшується енергія активації самодифузії H₂O (до 30 °С — 24,9 кДж/моль, після 40 °С — 14,4 кДж/моль [10]). Тому в умовах фільтрації розчинів через тонкозернисті фільтри виникає відомий “фільтраційний ефект” Коржинського, при якому розчинена речовина помітно відстає від розчинника — води. Але цей ефект не може відігравати важливої геохімічної ролі, оскільки має тимчасовий характер: у міру нагромадження солей в об’ємі фільтра зростає концентрація розчину на виході і раніше або пізніше виникає стаціонарний режим фільтрації, коли концентрації розчину на вході і виході із фільтра будуть зрівнюватися. Однак при фільтрації гідротермальних розчинів, для яких навіть незначні зміни концентрації (і температури) можуть викликати осадження різноманітних сполук, фільтраційний ефект може бути причиною вторинного мінералоутворення.

В умовах чисто концентраційної дифузії в розчинах високу дифузійну спроможність води важко помітити. Зовсім інша ситуація виникає, коли на гомогенний розчин солей накласти градієнт температури (ΔT) або тиску (ΔP). У цьому випадку неминуче виникає термо- або бародифузія, при якій молекули H₂O та іони солей рухаються, як правило, в один бік з різними швидкостями. Тому з часом молекули H₂O, які постійно обганяють “молекули” солей, концентруються в зоні понижених T або P , а сіль виявиться відтиснутою в зону підвищених температур або тисків. Це і є головна причина відомого ефекту Со-ре, який забезпечує довготривале існування стратифікованих (за мінералізацією) озер при достатньо великих градієнтах температури. Оскільки вплив тиску на розчин на молекулярному рівні до 30 °С схожий на вплив температури, можна говорити про їх спільну дію під назвою термобарична дифузія. Понад 30 °С тиск збільшує в’язкість і зменшує коефіцієнт самодифузії води, отже вже не посилює, а послаблює дію температури [11].

В артезіанських басейнах пластові градієнти ΔT і ΔP невеликі, але в сильно нахилених пластах можуть наближатись до геотермічного (1–3 град на 100 м) і гідростатичного (~ 1 МПа на 100 м) градієнтів. Тому в пластових водах завжди повинні існувати дуже слабкі, але постійні термобародифузійні потоки молекул H₂O, спрямовані проти гравітаційних потоків. Але їх наслідки можна помітити, мабуть, лише в зоні достатньо сповільненого водообміну на ділянках крутопадаючих пластів. Можливо, що це і є причина появи на концентраційних профілях деяких артезіанських басейнів одного-двох випадків скачкоподібного збільшення мінералізації пластових вод [7].

Все сказане вище стосується пластових вод в грубопористих породах-колекторах, де основним видом масопереносу є гравітаційна фільтрація, і рух часток у розчинах підпорядковується законам фізико-хімічної гідродинаміки. Але стан порових вод в тонкодисперсних осадах і тонкопористих породах (глини, суглинки) вимагає окремого аналізу.

Відомо, що в міру зменшення розмірів часточок осадів швидкість фільтрації вод через них у стандартних умовах поступово зменшується. Якщо для тонкозернистого піску коефіцієнт фільтрації дорівнює 1–5 м/доба, то для слабкощільнісних глин — 0,001–0,01 м/доба. Це означає, що швидкість фільтрації в глинах стає меншою від швидкості дифузії солей та води², і переміщення розчинів через таке середовище вже буде залежати не стільки від розмірів пор, скільки від характеру взаємодії компонентів розчину із стінками порового простору. Аналіз цієї взаємодії на основі принципів нерівноважної термодинаміки привів до розробки теорії поверхневих сил [12], висновки якої спрощено можна сформулювати так:

²Для води при 25 °С лінійна швидкість самодифузії досягає 2 см/доба.

Під впливом силового поля поверхні твердого тіла різко змінюється структура розчину в приповерхневій зоні і формується подвійний електричний шар (ПЕШ), у дифузійній частині якого зменшується концентрація іонів і збільшується рухливість молекул води. При перекриванні ПЕШ окремих часточок осаду утворюється ажурна сітка приповерхневих каналів прискореної дифузії молекул H_2O , по якій під впливом зовнішніх факторів (різниця концентрацій, температур або тисків) вони можуть рухатись у той чи інший бік, захоплюючи з собою лише деякі іони розчину. Такий рух і становить суть явища осмосу, ідеальний варіант якого виглядає як одностороння дифузія молекул H_2O через тонкопористу, непроникну для солей перегородку (напівпроникна мембрана).

Отже, якщо в пластових водах грубопористих порід (піски, пісковики) ми можемо говорити про концентраційну, термо- і бародифузію [5], то в тонкопористих осадах і відповідних породах — про капілярний осмос, термоосмос і бароосмос, які підпорядковуються зовсім іншим законам [12]. Згадана вище теорія фільтраційного ефекту [7, 8] зовсім не враховує особливостей осмотичних процесів, тому придатність її в гідрогеохімії виглядає сумнівною. Розглянемо детальніше властивості всіх трьох видів осмосу і можливу роль їх в концентруванні підземних вод.

Капілярний осмос (КО). Це осмотичні потоки води, які викликає різниця концентрацій (ΔC) при $\Delta T = 0$ і $\Delta P = 0$. Напрямок потоку КО залежить від заряду поверхні порового простору. При відсутності заряду виникає нормальний КО, спрямований в бік більш концентрованого розчину, де менша концентрація самої води. Якщо поверхня заряджена, виникає аномальний КО, спрямований, як правило, у бік більш розведеного розчину. Швидкість аномального КО завжди більша, ніж нормального [13]. Швидкість КО зменшується із збільшенням концентрації розчинів, оскільки при цьому зменшується товщина дифузійної частини ПЕШ.

Капілярно-осмотичний потік із чистої води в розчин будь-якої солі через напівпроникну перегородку збільшує об'єм цього розчину, що легко трансформувати в збільшення гідростатичного тиску $P_{\text{гдр}}$. Цей тиск посилює зустрічну дифузію молекул H_2O , тому осмотичний потік поступово сповільнюється і зовсім зупиняється при досягненні певної величини, яку називають осмотичним тиском цього розчину ($P_{\text{осм}} = P_{\text{гдр}}$). Отже, капілярний осмос може бути зупинений зустрічним дифузійним потоком молекул H_2O , викликаним підвищенням гідростатичного тиску за напівпроникною перегородкою. Цей зустрічний потік під впливом градієнта тиску будемо називати бароосмосом. Різновид цього процесу при штучно створеному тиску відомий під назвою зворотний осмос.

Капілярний осмос відіграє важливу роль у живій природі, де служить основним способом транспорту речовин через клітинні мембрани. Геологічна роль КО обмежена, оскільки необхідні для нього умови (застійний режим, $\Delta T \approx 0$, $\Delta P \approx 0$) зустрічаються хіба що в глинистих морських осадах. Невеликий негативний заряд глин може спровокувати слабкий аномальний КО, спрямований у наддонну воду, і викликати деяке концентрування порових вод. Фактичні дані для морських осадів підтверджують таку можливість [5, 11, 14].

Термоосмос (ТО). Це осмотичні потоки, які викликає градієнт температури ΔT при $\Delta P = 0$. Напрямок ТО залежить від зміни питомої ентальпії ΔH води в структурно зміненому приповерхневому прошарку розчину. Якщо ці зміни приводять до посилення міжмолекулярних водневих зв'язків у воді ($\Delta H < 0$) — осмотичний потік спрямований в гарячий бік; при послабленні цих зв'язків ($\Delta H > 0$) — у холодний. У випадку гідрофільних осадів звичайно $\Delta H > 0$, тому ТО у тонких порах спрямований у холодний бік [12].

З підвищенням температури зменшується товщина дифузної частини ПЕШ і, відповідно, падає швидкість ТО. При 60–70 °С структура води в приповерхневих прошарках вже не відрізняється від структури об'ємної води ($\Delta H = 0$), ТО припиняється і поведінка порового розчину буде визначатися законами звичайної термодифузії. Для організації помітного термоосмотичного потоку, як і при термодифузії, потрібні значні градієнти ΔT . Сприятливі для ТО умови існують лише у верхній частині зони сповільненого водообміну, де поширені відносно холодні води невисокої мінералізації.

Бароосмос (БО) — це осмотичні потоки в напівпроникній перегородці, які викликає перепад тисків ΔP при $\Delta T = 0$. Поведінка молекул H_2O у розчинах залежить від співвідношення внутрішнього (гідростатичного) і зовнішнього осмотичного тиску. Назвемо різницю між цими тисками осмотичним напором води: $P_{o,n} = P_{гiдр} - P_{осм}$. Очевидно, що при $P_{o,n} > 0$ (якщо $P_{гiдр} > P_{осм}$) розчин буде намагатись виптовхувати, а при $P_{o,n} < 0$ — всмоктувати молекули H_2O із навколишнього середовища. Стан при $P_{o,n} = 0$ означає, що вода у розчині знаходиться в стані бароосмотичної рівноваги. Отже, рух молекул H_2O через перегородку можливий лише тоді, коли розчини з обох боків перегородки (I та II) мають різні осмотичні напори, і швидкість цього руху буде визначатись градієнтом цього напору. Тому запишемо

$$P_{o,n}(I) = P_{гiдр}(I) - P_{осм}(I); \quad P_{o,n}(II) = P_{гiдр}(II) - P_{осм}(II);$$

$$\Delta P_{o,n} = P_{o,n}(I) - P_{o,n}(II) = [P_{гiдр}(I) - P_{гiдр}(II)] + [P_{осм}(II) - P_{осм}(I)].$$

Отже, градієнт осмотичного напору для води на перегородці складається із суми гідростатичного і оберненого градієнта осмотичного тиску. Як видно, із зменшенням концентрації розчину за перегородкою [$P_{осм}(II) < P_{осм}(I)$] осмотична складова напору стає від'ємною величиною, тому БО повинен сповільнюватись і досягати найменшої швидкості тоді, коли розчин II — чиста вода.

На відміну від інших видів осмосу, БО не має концентраційних або температурних обмежень, тому може проявлятись у водах осадових товщ на будь-яких глибинах, якщо лише там існують сприятливі геологічні умови: чергування легкопровідних колекторів і слабопровідних тонкопористих водотривів. Найчастіше водотривами є пласти глин, суглинків й аргілітів. При цьому не має особливого значення режим руху вод у колекторах, бо БО може проявлятись навіть у зоні активного водообміну. Але результати БО найбільш помітними повинні бути в зоні дуже обмеженого водообміну, близького до квазізастійного. Можливість бароосмотичного переносу води через глини (монтморилоніт, іліт) при 10–33 МПа із розчинів NaCl з опрісненням у 10–80 разів доведено експериментально [7].

Щоб прогнозувати поведінку пластових вод на різних глибинах достатньо знати лише осмотичні тиски цих вод, а тиски ці визначаються експериментально. Цю важливу роботу для розчинів морської солі в широкому діапазоні концентрацій і температур виконали в 1967 р. Стоктон і Летцке; зведену таблицю з їх статті помістив у своїй енциклопедичній книзі Р. Хорн [11, с. 395]; на рис. 2 показані деякі з цих замірів у вигляді графіка. Лінія з $C = 3,45\%$ відповідає середній океанічній воді.

Як видно, при 25 °С морська вода має $P_{осм} = 3$ МПа. Коли така вода опиниться на глибині 200 м, де $P_{гiдр} \approx 2$ МПа, то осмотичний напор у ній дорівнюватиме: $P_{o,n} = P_{гiдр} - P_{осм} = -1$ МПа, і вона ще буде мати явно виражену схильність всмоктувати молекули H_2O із навколишнього середовища. Але на глибині 850 м, де $P_{гiдр} \approx 8,5$ МПа, будемо мати $P_{o,n} = 8,5 - 3,0 = 5,5$ МПа, тобто розчин вже буде намагатись видавлювати із себе молекули H_2O під тиском 5,5 МПа. Все залежатиме від того, чи існують шляхи осмотичного відводу

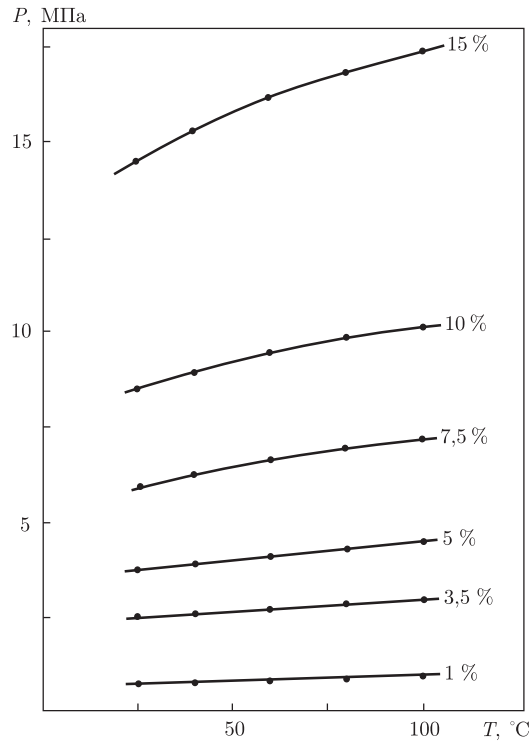


Рис. 2. Вплив температури на осмотичний тиск розчинів морської солі при різних концентраціях (C , %) [11]

цієї води в інші водоносні горизонти з меншим осмотичним напором води. Звичайно такий бароосмотичний потік спрямовується у вищий водоносний горизонт, де $P_{\text{гидр}}$ менший. І це буде продовжуватись доти, доки в цій воді концентрація солей не підвищиться до 10% і осмотичний тиск досягне 8,5 МПа.

Реальні прояви повільного бароосмотичного концентрування підземних вод у зоні гіпергенезу залежать від багатьох факторів (хімічний склад води, термодинамічні умови, властивості водотривів тощо) і, головне, від часу перебування цих вод у даних геологічних умовах. Тому результати в різних регіонах мусять бути різними. Проте можна назвати кілька обов'язкових ознак саме такого механізму концентрування:

а) у водах морської генези концентрування починається на глибинах понад 300 м; у порових водах метеорного походження в умовах застійного режиму — на глибинах кількох метрів;

б) швидкість концентрування різко збільшується при підвищенні пластових температур понад 30 °C у зв'язку з двократним зменшенням енергії активації самодифузії води і посиленням впливу термоосмосу та термодифузії;

в) вертикальна гідрогеохімічна зональність повинна мати планетарний характер, а її існування не може залежати від складу та віку осадових порід, їх генези та клімату на Землі;

г) при піднятті морських осадів над рівнем моря в них починається одночасне бароосмотичне розсолонення пластових і порових вод по цілому розрізу; при повторному опусканні нижче рівня моря швидко засолонюється лише верхній водоносний горизонт і з'являється обернена гідрогеохімічна зональність. Тому обернені та змішані типи гідрогеохімічної зональності підземних вод повинні проявлятися лише в тектонічно активних регіонах.

Відомі гідрогеологічні матеріали з різних регіонів підтверджують, що саме такими є характерні ознаки вертикальної гідрогеохімічної зональності майже в усіх артезіанських басейнах [2, 3 тощо]. Це дає нам право припускати, що бароосмос справді є основним механізмом концентрування підземних вод на глибинах до 1000–1500 м, де ще не проявляються катагенетичні процеси дегідратації глин, які ведуть до зменшення мінералізації порових і пластових вод. Що стосується відтискання порових вод із глин на менших глибинах, то це веде лише до переводу частини порових вод у стан пластових, помітно змінює осмотичну проникливість глин (спочатку збільшує, потім зменшує), але не може змінити загального характеру осмотичних процесів.

Проведений аналіз показує, що в підвищенні концентрації підземних вод з глибиною може брати участь цілий ряд дифузійних за своєю природою процесів, але пояснити планетарний характер цього явища, його здатність проявляти себе в будь-яких геологічних умовах зони гіпергенезу може лише БО через тонкопористі осади (породи). Рушійною силою БО є міжпластовий градієнт осмотичного напору води, а результатом — повільне формування певної вертикальної гідрогеохімічної зональності. Проте в особливих геологічних умовах на БО можуть накладатися специфічні регіональні процеси (дифузія солей із соленосних відкладів, просочування поверхневих вод по розломах, проникнення гідротермальних вод у зонах активного вулканізму або нафтових вод у нафтогазоносних регіонах), які здатні сильно деформувати або навіть знищити нормальну структуру ВГЗ.

1. *Филатов К. В.* Основные закономерности формирования химического состава подземных вод и поисковые признаки нефтегазоносности. – Москва: Недра, 1976. – 304 с.
2. *Крайнов С. Р., Швец В. М.* Гидрогеохимия. – Москва: Недра, 1992. – 463 с.
3. *Ферронский В. И., Поляков В. А.* Изотопия гидросферы. – Москва: Наука, 1983. – 280 с.
4. *Капченко Л. Н.* Гидрогеологические основы теории нефтегазоаккумуляции. – Ленинград: Недра, 1983. – 263 с.
5. *Смирнов С. И.* Введение в изучение геохимической истории подземных вод седиментационных бассейнов. – Москва: Недра, 1974. – 262 с.
6. *Дегенс Э. Г.* Геохимия осадочных образований. – Москва: Мир, 1967. – 299 с.
7. *Hanshaw B. B., Coplen T. B.* Ultrafiltration by a compacted clay membrane. II Sodium ion exclusion at various ionic strengths // *Geochim. et cosmochim. acta.* – 1973. – **37**, No 10. – P. 2311–2327.
8. *Bredehoeft J. D., Blyth C. R., White W. A., Maxey G. B.* Possible mechanism for concentration of brines in subsurface formations // *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol.* – 1963. – **47**, No 2. – P. 257–269.
9. *Salvini Y., Brun B.* Mesure des coefficients de selfdiffusion des constituants (ions et solvant) de solutions salines entre de larges limites de concentrations // *C. r. acad. sci.* – 1964. – **259**, Gz. 7. – P. 565–567.
10. *Кротенко В. Г., Дорош А. Е., Иваницкий П. Г. и др.* Нейтронные исследования самодиффузии молекул воды в растворах электролитов // *Журн. структур. химии.* – 1992. – **33**, № 1. – С. 72–75.
11. *Хорн Р.* Морская геохимия (структура воды и химия гидросферы). – Москва: Мир, 1972. – 398 с.
12. *Чураев Н. В.* Физикохимия процессов массопереноса в пористых телах. – Москва: Химия, 1990. – 272 с.
13. *Grim E., Sollner K.* True Anomalous Osmosis in Multisolute. Model Membrane Systems // *J. Gen. Physiol.* – 1960. – **44**, No 2. – P. 381–392.
14. *Кушнір С. В.* Особливості поведінки розчинів солей на межі з тонкозернистими осадами кварцового піску (осмотичні процеси) // *Доп. НАН України.* – 2005. – № 5. – С. 138–144.