

Святослав КУШНІР

ФОРМИ РУХУ ЗВ'ЯЗАНОЇ ВОДИ В МОРСЬКИХ ГЛИНИСТИХ ОСАДАХ І ГЛИНИСТИХ ПОРОДАХ

Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України, Львів,
e-mail: igggk@mail.lviv.ua

Показано, що при ущільненні морських глинистих осадів видавлювання порових вод може проходити у двох різних режимах – фільтраційному або бароосмотичному, які в чистих глинах змінюють один одного за об'ємної вологості $W_n = 40\%$, що відповідає середньому значенню нижньої границі пластичності глин W_p . При фільтраційному режимі виділяється слабо зв'язана капілярна вода без зміни складу розчину. За умов бароосмотичного режиму виділяється майже прісна вода спочатку із залишків капілярних вод, а за $W_n < 20\%$ – й осмотично зв'язана вода. У піскуватих і карбонатних глинах режим фільтрації може зберігатися аж до $W_n \sim 27\%$, але вже буде мати характер ультрафільтрації (часткове опріснення фільтрату). Міцно зв'язана адсорбована вода ($W_n < 10\%$) може виділятися лише за рахунок скорочення питомої поверхні глин при злипанні їхніх часток.

Ключові слова: бароосмос, фільтраційний режим, бароосмотичний режим, капілярна вода, осмотично зв'язана вода, прісна вода, адсорбована вода.

Ще в 70-х роках минулого століття вважали, що в порових водах океанічних і морських глинистих осадів за відсутності градієнтів концентрації, тиску і температури не існує жодних причин для самочинної зміни їхньої концентрації. Передбачали лише окремі діагенетичні процеси, які могли дещо змінювати хімічний склад порових вод (Мухин, 1965; Шишкіна, 1972; Смирнов, 1974). Проте глибоководне буріння в рамках програми “Гломар Челленджер” показало, що мінералізація деяких порових вод морських осадів може у 2–4 рази перевищувати мінералізацію морської води. Досліджуючи ці дані, В. Колодій (1976) виявив специфічну експоненціальну (?) залежність мінералізації порових вод від пористості осадів, яка у водонасичених глинах збігається з їхньою об'ємною вологістю (W_n). Підвищену мінералізацію здатні проявляти лише ті осади, вологість/пористість яких менша ніж 40% (рис. 1).

Пояснення цієї загадкової закономірності вдалося знайти лише недавно в рамках теорії бароосмосу (Кушнір, 2009₂). Виявилось, що в тонкопористих середовищах морські води на достатніх глибинах мають властивість виштовхувати частину своїх молекул H_2O догори розрізом, намагаючись зрівняти свій осмотичний тиск ($P_{осм} = 2,5$ МПа) із гідростатичним ($P_{гідр}$) і досягти стану бароосмотичної рівноваги, коли $P_{осм} = P_{гідр}$. Отже, рушійною силою бароосмосу є різниця $P_{гідр} - P_{осм} = P_{о. н'}$, яку ми назвали осмотичним напо-

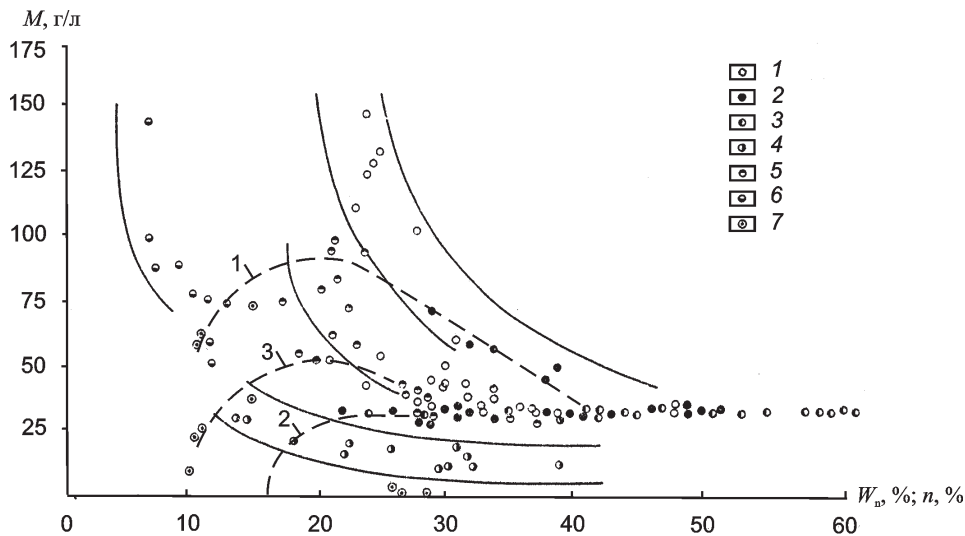


Рис. 1. Залежність мінералізації мулових і порових розчинів від природної вологості (W_n) і пористості (n) зразків (за (Колодій, 1976) з доповненнями).
Осади: 1 – Середземного моря і Мексиканської затоки; 2 – Атлантичного океану; 3 – Тихого океану; 4, 5 – Каспійського моря; 6 – Дніпровсько-Донецької западини; 7 – Криму.
Пунктирні лінії відображають можливі зміни концентрації порових розчинів після переходу від фільтраційного до баросмотичного режиму витискування вод за різної початкової вологості осадів (%): 1 – $W_n = 40$; 2 – $W_n = 20$; 3 – $W_n = 27$.

ром H_2O . Стало зрозумілим, що самочинне баросмотичне концентрування морської води можливе лише за $P_{гидр} > 2,5$ МПа, тобто на глибинах понад 250 м, де пористість глинистих осадів зменшується саме до 40 %.

Проте із рис. 1 видно, що в переважній більшості зразків з $W_n < 40$ % все-таки зберігається мінералізація морських вод (~ 35 г/л), а в деяких вона навіть зменшується. Щоб зрозуміти причини цієї “невідповідності”, необхідно детальніше проаналізувати сам процес ущільнення глинистих осадів, враховуючи поведінку всіх видів зв’язаної в них води.

Відомо, що вже на глибинах 10 м глини не містять вільної (гравітаційної) води. Отже, уся вода W_n у них зв’язана (Мухин, 1965). Але сила цього зв’язку змінюється в широких межах. Відповідно до існуючих уявлень (Чураев, 1990; Поверхностные..., 1988), зв’язану воду глини можна поділити на три категорії:

- ВК – дуже слабо зв’язана (капілярна, інтерстиціальна, значна частина плівкової), яка легко відпресовується і визначає склад порових вод;
- ВО – слабо зв’язана, яку можна назвати “осмотично зв’язаною”. Це вода дифузної частини подвійного електричного шару на поверхні твердих частинок, яка вирізняється суттєво зменшеною концентрацією йонів солей і високою дифузійною рухливістю молекул H_2O . Вона ще може виділятися при висиханні глини, але не видавлюється навіть за помірно високих тисків (\sim до 10 МПа);
- ВА – сильно зв’язана – молекули H_2O адсорбовані на поверхні глинистих часточок. Така вода не видавлюється і може виділятися лише за підвищених температур.

Звичайно у вологих глинах основна маса води представлена типом ВК, але в осмотичному переносі молекул H_2O може брати участь лише осмотично зв'язана вода, частка якої приблизно на порядок менша. До появи бароосмотичного потоку із глин, при їхньому ущільненні, відтискується порова вода ВК з постійним хімічним складом, що відповідає складу вихідної морської води. З початком бароосмосу внаслідок постійної еміграції із системи майже чистої води концентрація вод ВК починає зростати, але у водах ВО залишається майже незмінною. За таких умов у міру ущільнення глин частка вод ВК у величині W_n зменшується, а їхня концентрація непропорційно збільшується. Це триватиме доти, доки на достатньо великих глибинах не почнеться відтискування і частини осмотично зв'язаної води, що призведе вже до зменшення концентрації відпресованих у лабораторних умовах “порових розчинів”.

Бароосмотичне концентрування порових вод у морських осадах повинно бути екстремальним з максимумом на глибині, де при ущільненні глин із них явно починає виділятися і осмотично зв'язана вода. Зазначений на рис. 1 експоненціальний ріст концентрації, очевидно, можливий лише тоді, коли на бароосмос накладеться спрямований догори дифузійний потік $NaCl$ із глибинних соленосних відкладів. На нашу думку, саме це і відбувається в порових водах Середземного моря і Мексиканської затоки, відомих своїми глибинними покладами кам'яної солі. Схожі процеси відбуваються, мабуть, і в порових водах глинистих товщ Дніпровсько-Донецької западини, які досягли мінералізації 100 г/л і більше. Щоб уникнути впливу такого накладеного процесу, досить вилучити із розгляду всі проби з $M \geq 100$ г/л. У цьому випадку дослідні точки (див. рис. 1) утворюють поле, обмежене зверху кривою параболічного типу (пунктирна лінія 1), як цього і вимагає теорія бароосмотичного концентрування. Точки цієї кривої приблизно відповідають максимально можливим концентраціям порових вод, які досягаються самостійно за відповідної пористості в умовах бароосмотичної рівноваги. Як видно, крива має максимум у ~ 90 г/л за пористості приблизно 20 %. Це відповідає бароосмотичній рівновазі за $P_{г\text{гдр}} \approx 7,5$ МПа, яка досягається на глибинах приблизно 750 м, де літостатичний тиск у глинах уже перевищує 15 МПа (Кушнір, 2008). Тому можна стверджувати, що в континентальних умовах активне відтискування осмотично зв'язаної води дійсно починається на глибинах понад 750 м. Унаслідок чого і виявляється, що осмотична проникність різних глинистих товщ на глибинах до 750 м майже однакова (Кушнір, 2009₁), але значно зменшується на більших глибинах.

Пунктирна крива 1 на рис. 1 належить до осадів, які за $W_n = 40$ % перейшли від фільтраційного режиму виштовхування вод без зміни їхнього складу до осмотичного видавлювання лише молекул H_2O . Проте цей перехід не обов'язково мусить бути пов'язаний з $W_n = 40$ %, оскільки майже всі глини мають певну домішку тонкого піску, який завжди сповільнює їхнє ущільнення і може розширювати область фільтрації¹, можливо, навіть і до $W_n = 20$ %. У цьому випадку осад втратить із витискуваною поровою водою майже всі

¹Подібний ефект можуть давати і домішки $CaCO_3$ у карбонатних глинах з високим вмістом $CaCO_3$ (~ до 10 %).

солі і за $W_n < 20\%$ зможе виділяти лише маломінералізовану воду по кривій 2. Для проб з меншою піскуватістю мінералізація повинна змінюватися по проміжних кривих типу 3 з невеличкими максимумами концентрування. Фігуративні точки для подібних осади заповнюють на рис. 1 все поле між кривими 1 і 2. Судячи з рис. 1, практична границя розширення зони фільтрації в морських глинистих осадах обмежується величиною $W_n = 27\%$, яка близька до максимальної молекулярної вологоємності гідрослюди ($W_{\text{ММВ}}$). Очевидно, що часткове концентрування порових вод при ущільненні глин в інтервалі $27\% < W_n < 40\%$ одночасно веде до відповідного зменшення мінералізації одержаного фільтрату.

Враховуючи вищесказане, можна стверджувати, що з ущільненням водонасичених глин змінюється стан їхніх порових вод, а це повинно вести до зміни механізмів водопровідності під час продавлювання через них інших розчинів. Осади з $W_n > 40\%$ можуть пропускати ці розчини в режимі фільтрації без зміни їхнього складу. Осади з $W_n \leq 10\text{--}40\%$, у яких порові води знаходяться в стані бароосмотичної рівноваги, можуть пропускати лише молекули H_2O (осмотичний режим), а осади, які зуміли зберегти режим фільтрації в зоні активного бароосмосу, за $W_n = 27\text{--}40\%$ повинні завжди пропускати через себе зовнішні розчини з більшим або меншим опрісненням. Такий перехідний режим давно відомий і має назву “ультрафільтрація” (Hanshau, Coplen, 1973; Дытнерский, 1978). Зазначимо, що автори (Hanshau, Coplen, 1973) заперечували вплив осмосу на ультрафільтрацію.

Проведений аналіз має, в основному, теоретичний характер, а локалізація початку витискання води ВО за $W_n = 20\%$ взагалі є поки що лише прогнозом. З’ясуємо, як усе це узгоджується з важливішими експериментальними роботами з ущільнення глин, у яких, на нашу думку, є ознаки бароосмосу.

1. У роботі (Olsen, 1972) наведені результати досліджень автора на унікальній установці для вивчення переносу води через фільтрувальні диски із Na-каоолініту в розчинах 0,001н NaCl за різних градієнтів тиску (гідравлічного напорю), концентрації та електричного потенціалу. Результати вимірювання водопровідності K_n наведені на рис. 2. Із ущільненням глини K_n змінюється по складній кривій, яка має точку перегину приблизно за 30 атм. Ольсен вважав, що вся крива характеризує фільтраційні властивості зразка, бо напрямок осмотичних потоків був протилежним, але підкреслював, що величини K_n виявилися чомусь надто високими.

Із таким трактуванням погодитися не можна, оскільки фільтрація через глину, як уже зазначалося, можлива лише до певного ступеня ущільнення. Ю. В. Мухін (Мухин, 1965), до прикладу, показав, що в пластових умовах фільтрація припиняється на глибині 300 м, тобто за тиску ущільнення понад 3 МПа. Тому при більших ущільненнях мусить вступити в дію вже бароосмотичний механізм переносу H_2O . У такому випадку крива (див. рис. 2) повинна описувати два різні процеси: до 30 атм – фільтраційний, вище ніж 30 атм – бароосмотичний, які підпорядковуються різним закономірностям і мусять мати різну форму. І це дійсно так. Якщо до 30 атм крива K_n майже повторює класичну криву фільтраційних властивостей глин (Мухин, 1965), то після 30 атм – дістає випуклу форму з прискореним зниженням. Отже, ця друга частина кривої належить до бароосмотичного процесу, який, до речі, і

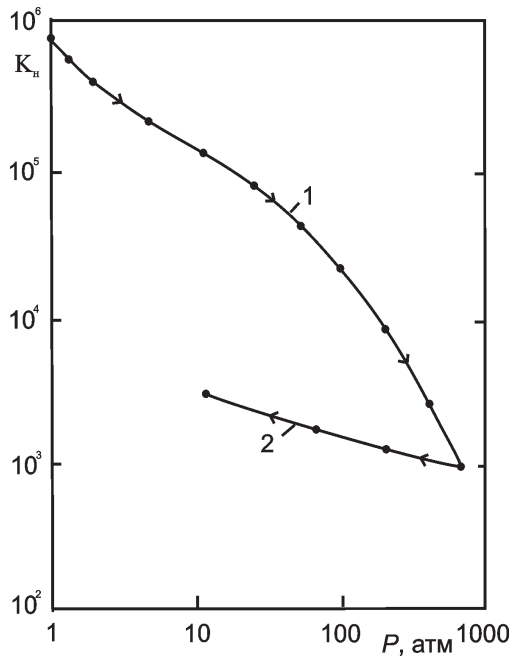


Рис. 2. Зміна “водопровідності” (K_n) Na-каоолініту при ущільненні (1) і розущільненні (2) пласта висотою 7,6 м (25 футів) (Olsen, 1972). K_n виражена в галонах через квадратну милю за добу ($1 \text{ галон/миля}^2 = 1,46 \cdot 10^{-6} \text{ дм}^3/\text{м}^2$).

повинен бути спрямованим проти звичайного (капілярного) осмосу (Кушнір, 2008). Прискорене зменшення бароосмотичної проникності Na-каоолініту при сильному ущільненні можна пояснити зменшенням загальної поверхні його порового простору.

Система водонасиченої глини має добре виражені пружні властивості (див. рис. 2). При знятті високого тиску вона розущільнюється і починає знову вбирати воду. Очевидно, що всмоктування води також мусить мати бароосмотичну природу. Це означає, що при повторних опусканнях і підняттях глинистих пластів на значні глибини з них можуть вимиватися солі. Виконувати цю промивку можуть не лише прісні інфільтраційні води (Мухин, 1965), але й маломінералізовані пластові суміжних водонесних горизонтів. Зазначимо, що заміряні Ольсеном величини капілярно-осмотичного переносу води за низьких тисків ущільнення становили лише 2–4 % від величини K_n , але за максимальних тисків перевищували 90 % K_n і зростали однаково з K_n при розущільненні глин. Це може означати, що механізми капілярно-осмотичної та бароосмотичної провідності дуже близькі або навіть ідентичні.

2. На зміну механізму виділення порових вод при ущільненні глин саме за пористості 40 % вказує і графік (рис. 3), узятий із роботи (Соколов, Осипов, 1977), у якій вивчався вплив вологості на міцність глинистих структур. Через втрату води внаслідок ущільнення міцність глин зростає поступово. Перший ступінь починається саме за $W_n = 40 \%$, що відповідає для всіх трьох глин стану нижньої границі пластичності (W_p). Другий ступінь фіксується аж за $W_n \sim 10 \%$, що відповідає стану максимальної гігроскопічності (W_{mr}). Між цими ступенями є більш або менш сильно виражений перегиб, який у випадку Na-каоолініту навіть перетворився в обширне плато. В. А. Соколов і В. І. Осипов (1977) пояснювали цю ступінчастість тим, що на першому етапі (до $W_n = 40 \%$) при ущільненні виділялася осмотично зв’язана вода, а за

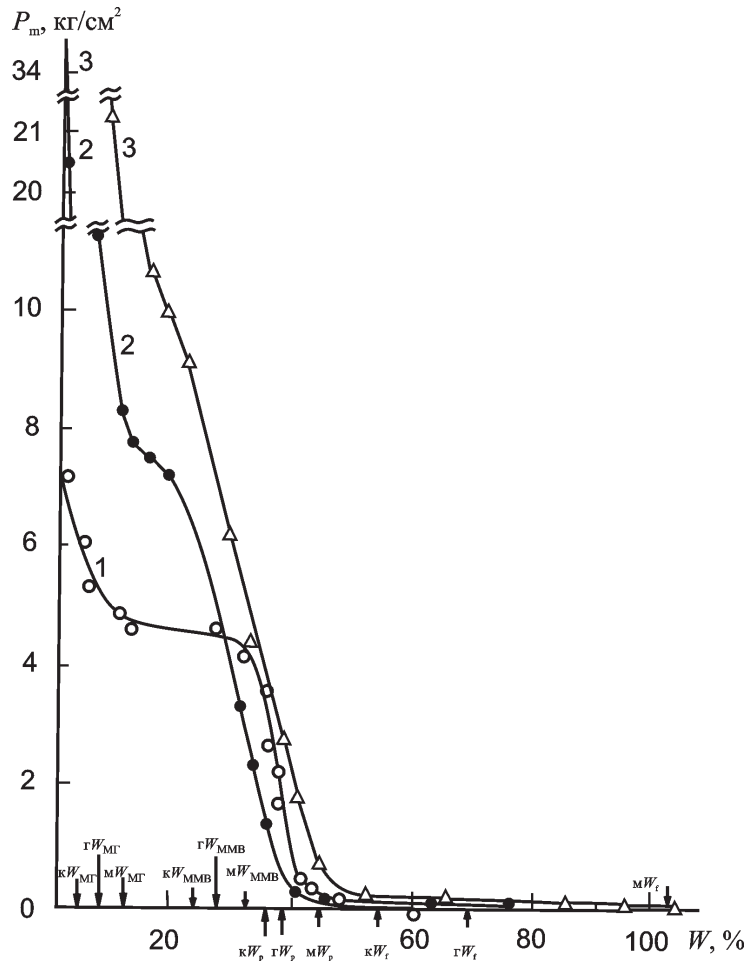


Рис. 3. Залежність граничної напруги зміщення (P_m) від вологості для Na-каолініту (1), Na-гідрослюда (2) і Na-монтморилоніту (3). Значення символів W наведені в тексті. Буква перед W означає: к – каолініт, г – гідрослюда, м – монтморилоніт (Соколов, Осипов, 1977).

$W_n < 40\%$ – капілярна. Таке пояснення суперечить природі названих видів порової води.

На нашу думку, при ущільненні пастоподібних глин до $W_n = 40\%$ із них виділялася лише дуже слабо зв'язана вода. Наприкінці цього етапу глина втратила пластичність і вступив в дію бароосмотичний механізм витискування. При цьому концентрація залишкових порових вод зростала¹, і це сформувало перший ступінь зміцнення. З початком видавлювання ВО концентрування порових вод сповільнюється (у випадку каолініту навіть зупи-

¹При ущільненні водонасичених глин (Na і Ca-форми каолініту та монтморилоніту в розчинах NaCl і дистильованій воді) І. А. Злочевська і Г. Л. Алексеєнко (Злочевская, Алексеєнко, 1977) виявили, що у всіх випадках з Na-глинами спостерігалось сильне наростання поверхневої електропровідності катіонів при зменшенні вологості нижче 40–45%. На нашу думку, цей результат однозначно вказує на початок бароосмотичного концентрування в порових водах з рухливими катіонами.

няється), а це сповільнює (або й зупиняє) наростання міцності. Після витискання ВО у глинах залишається лише ВА, яка вже майже не заважає злипанню окремих часточок глин і швидкому зміцненню структури.

Судячи із рис. 3, витискування ВО із різних глин починається за різних ущільнень: для Na-каоолініту – за ~ 30 %, для Na-гідрослюда і Na-монтморилоніту – приблизно за 20 %. Оскільки в морських глинах основним компонентом завжди є гідрослюда, для них початок руйнування вод шару ВО можна прийняти за $W_n = 20$ %, як ми це і передбачали.

3. У роботах (Кушнір, 2008, 2009₁) ми приймали, що бароосмотичні потоки молекул H_2O відносно швидко можуть переносити з собою певну частку найбільш рухливих іонів (в основному Cl^- і Na^+), оскільки Cl^- є основним видом протийонів у подвійному електричному шарі на поверхні глинистих пор, незалежно від ступеня перекривання цих шарів. Велику рухливість молекул H_2O в шарі осмотично зв'язаної води підтверджує і робота І. А. Брилінга (1980), у якій досліджено швидкість дифузії йонів Cl^- у каоолінітах з різною вологістю при їхньому контакті з твердою кам'яною сіллю. При цьому, як завжди, спостерігався дифузійний потік іонів Cl^- у глину, а із глини – подібний потік молекул H_2O у бік солі (капілярний осмос). Одержані результати наведено на рис. 4: крива 1 належить до площі перерізу всіх пор, а крива 2 – лише до площі пор, зайнятих водою. Як видно, у другому, набагато ближчому до реального, процесі за вологості $W < 24$ мас. % (це відповідає ~ 48 об. %) швидкість дифузії йонів Cl^- починає зростати і за $W = 10$ мас. % (або ~ 20 об. %) майже удвічі перевищує швидкість дифузії в об'ємному розчині. Пояснити цей феномен І. А. Брилінг не зумів. На нашу думку, ця картина показує, що у випадку, коли всі йони Cl^- змушені знаходитися в шарі осмотично зв'язаної води за $W_n = 20$ %, швидкість їхнього руху обов'язково зростатиме відповідно до швидкості руху самих молекул H_2O . А за вологості

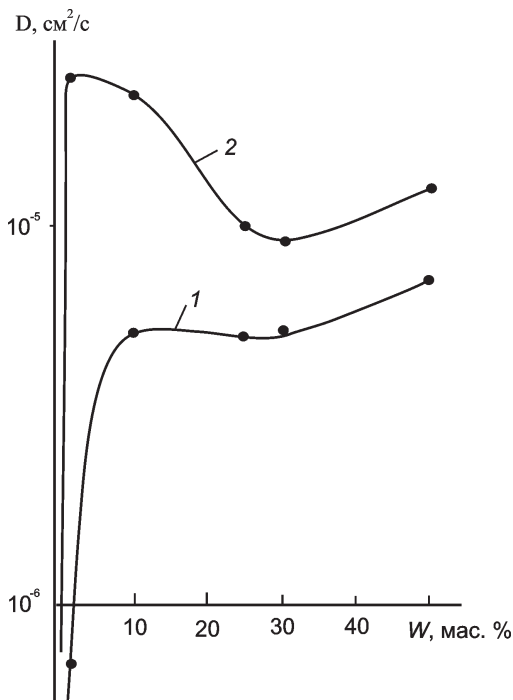


Рис. 4. Залежність коефіцієнта дифузії (D) іонів Cl^- від вологості для просянівського каооліну (Брилінг, 1980). Коефіцієнти дифузії: 1 – ефективний; 2 – приведений на порову воду.

понад 48 об. % основна маса йонів Cl^- концентрується в порових водах, де швидкість дифузії набагато менша.

Згідно з даними (Брилинг, 1980), за $W < 2$ мас. % (~ 5 об. %) навіть коефіцієнт дифузії D_{Cl} зменшується до величин порядку 10^{-10} , характерних для поверхневої дифузії у твердих тілах. Очевидно, що в цьому випадку, коли всі молекули H_2O знаходяться в адсорбованому стані (вода ВА), їхня швидкість дифузії також знижується приблизно до цього рівня. Отже, у сильно ущільнених глинах рух молекул H_2O може відбуватися лише у вигляді поверхневої дифузії. Але навіть тут їхня рухливість повинна переважати швидкість дифузії йонів, які значно сильніше зв'язані із зарядженою поверхнею глин.

4. Ущільнення глин у пластових умовах значно відрізняється від ущільнення в морських осадах. Тут різко зростає роль діа- і катагенетичних процесів, які суттєво змінюють хімічний склад порових і пластових вод; ускладнюються способи відведення витискуваних вод, через появу тектонічних розломів та інших диз'юнктивних порушень значно зростає дренажна роль піщаних горизонтів, а це може суттєво розширити діапазон фільтрації (ультрафільтрації!) у глинах за шкалою пористості і вологості. Проте і тут за тривалих спокійних тектонічних умов дія бароосмосу проявляється у формуванні різноманітних зон вертикальної геохімічної зональності (Кушнір, 2008). Але в окремих випадках, коли слабо ущільнені морські глини потрапляють в умови, де перекриваючі породи нездатні пропускати навіть молекули H_2O (повна гідравлічна й осмотична ізоляція), потрібно враховувати можливість появи на значних глибинах пластів текучих глин. Це підтверджують результати глибокого буріння в деяких районах Прикарпаття та Керченського півострова (Новосилецкий, 1975).

Як уже зазначалося, у бароосмотичному процесі особливе значення має вологість глин у 20 об. %, що відповідає середньому значенню нижньої межі пластичності глин W_p , нижче якої повинно починатися руйнування шарів вод ВО, що мусить вести до помітного зменшення мінералізації витискуваних порових вод (за більшої вологості цього ефекту можна і не помітити). Справедливість цього висновку підтверджують дані роботи В. Колодія (1983), де і досліджувалися порові води глинистих порід з вологістю $W_n \leq 20$ %. У табл. 1 наведено основні експериментальні результати, а в табл. 2 – розраховані нами ступені розведення окремих компонентів цих вод для перших стадій відтискування порівняно з материнською для них морською (океанічною) водою.

Порові води всіх зразків глин мають у 2–3 рази меншу від морської води мінералізацію. При цьому на других стадіях видавлювання вона в зразках із св. 201 продовжує зменшуватися, а у св. 207 – майже не змінюється (можливо, через дещо більшу засоленість глини). Таке “опріснення” вод є прямим доказом справедливості відповідного положення теорії бароосмосу і показує, що появу маломінералізованих вод на багатьох газових родовищах зовсім не обов'язково пов'язувати лише з утворенням конденсаційних вод із мігруючих глибинних газів, як це робить сьогодні більшість геологів (Колодій, 1983; Карпатська..., 2004).

Особливої уваги заслуговують зміни хімічного складу одержаних порових вод. Із табл. 1 видно, що концентрація окремих компонентів у послі-

Т а б л и ц я 1. Хімічний склад порових вод, виділених постадійно із глин неогенових (зразок А) і палеогенових (зразки Б, В, Г) відкладів Андріївської площі Індольського прогину при пресуванні (Колодій, 1976)

Характеристика зразків Умови пресування і характеристика порових вод	Св. 201						Св. 207	
	940–950 м А*, W = 20,2 %		1250–1260 м Б, W = 18,3 %		1480–1490 м В, W = 14,4 %		1237–1245 м Г, W = 17,4 %	
	I	II	I	II	I	II	I	II
Тиск ущільнення, МПа: початковий	36,9	132,9	7,35	177,2	39,3	295	29,5	88,6
кінцевий	132,9	206,6	88,6	206,6	295	669	88,6	221,3
Мінералізація, г/л	9,2	6,2	9,6	7,6	5,9	4,8	15,6	15,9
Хімічний склад, мг-екв./л:								
Na ⁺	136,5	70,3	146	104,4	75	52,2	234,9	216,6
Ca ²⁺	5,6	8,9	3,8	9,4	5,2	14,8	2,5	4,9
Mg ²⁺	4,6	28,1	3,6	9,2	17,3	13,2	12,5	32,9
Cl ⁻	107	94,9	114	95,5	79,0	67,9	193,9	167,9
SO ₄ ²⁻	26,9	5,6	28	18,8	8,7	4,7	45,6	81,1
HCO ₃ ⁻	12,9	6,9	12	9,0	10,0	7,9	12,9	7,7
Мікроелементи, мг/л:								
K ⁺	5,0	3,9	11,0	11,7	7,8	11,7	97,8	97,8
Br	42	26,6	27	25	27	10	71,8	62,3
SiO ₂	51,3	41,7	–	72,8	81,3	–	63,4	–

*Зразок.

Т а б л и ц я 2. Порівняння складу порових вод стадій I (див. табл. 1) із середнім складом океанічної води

Склад океанічної води (Шопф, 1982)			Кратність розведення компонентів ($C_{\text{океан}} : C_{\text{пор. води}}$)			
іони	г/л	мг-екв./л	А*, W = 20,2 %	Б, W = 18,3 %	В, W = 14,4 %	Г, W = 17,4 %
Na ⁺	10,7	465,2	3,4	3,2	6,2	2,0
Ca ²⁺	0,412	20,6	3,7	5,4	3,4	8,2
Mg ²⁺	1,29	106,4	23	29,5	6,1	8,5
Cl ⁻	19,0	536,0	5,0	4,7	6,8	2,3
SO ₄ ²⁻	2,71	56,4	2,1	2,0	6,5	1,2
HCO ₃ ⁻	–	8,5**	0,66	0,71	0,85	0,66
K ⁺	0,38	–	76	36,5	48,7	3,9
Br	0,067	–	1,6	2,5	2,5	0,93
$r\left(\frac{\text{Na}}{\text{Cl}}\right)$	–	0,868	1,276	1,281	0,949	1,214
$\frac{\text{Cl}}{\text{Br}}$	284	–	94	150	104	96

*Зразок.

**Містить усі слабкі кислоти (органічні, H₃BO₃ і т. п.).

довно відпресованих пробах I та II змінюється по-різному: для Na^+ , Cl^- , Ba^{2+} , HCO_3^- – зменшується, для Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ – збільшується, а вміст SiO_2 в усіх пробах залишається стабільно високим. Такий характер змін показує, що вони викликані впливом “опріснення” порових вод на рівновагу в іонно-адсорбційному комплексі глин: зменшення мінералізації ніби “вимиває” частину навіть сильно адсорбованих іонів. Водночас помітно, що в пробах I св. 201 існує тенденція до зниження концентрації Na^+ та Cl^- у водах згори донизу. Це цілком може бути результатом тривалого переносу цих іонів низу догори розриву бароосмотичним потоком H_2O .

Глибину метаморфізації порових вод із табл. 1 можна визначити лише порівнюючи їхній хімічний склад із складом вихідної для них морської води. Очевидно, що при прямому розведенні концентрація всіх компонентів морської води буде змінюватися однаково. Але із табл. 2 видно, що у водах стадій I це дійсно виявляється лише в пробі В (св. 201) у випадку йонів Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} , SO_4^{2-} . Це можна вважати ознакою слабкої метаморфізації цієї води. В інших пробах ступені розведення для всіх іонів дуже різні, при цьому найбільші вони для Mg^{2+} та K^+ , які, напевно, зв'язувалися глинами з утворенням нових силікатів; високий вміст водорозчинного SiO_2 мав би сприяти таким реакціям. Високий, але різний ступінь метаморфізації порових вод зразків А, Б і Г підтверджують і коефіцієнти $r(\text{Na}/\text{Cl})$. А величина хлор-бромного коефіцієнта Cl/Br вказує на помітну участь в діа- і катагенетичних процесах у порових водах розсіяної органічної речовини глин (Шишкіна, 1972).

Усе це свідчить про те, що метаморфізація порових вод у різних глинистих товщах відбувається по-різному. Але ця різниця мало впливає на величину мінералізації; остання може реально змінюватися лише за бароосмотичних процесів, які майже не впливають на хімічний склад порових вод.

Висновки. При ущільненні морських глинистих осадових відділень порових вод може проходити у фільтраційному або бароосмотичному режимі, які змінюють один одного в чистих глинах за об'ємної вологості $W_n \sim 40\%$, що відповідає середньому значенню нижньої межі пластичності глин W_p . У піскуватих глинистих осадах ця межа зміщується в бік меншої вологості і може досягати $W_n \sim 27\%$. В умовах бароосмосу витискується не поровий розчин, а лише молекули H_2O ; тому залишковий поровий розчин концентрується.

Бароосмотичне концентрування порових вод морських осадових відділень при зменшенні їхньої вологості від 40 до 20 % може довести мінералізацію до ~ 90 г/л. При подальшому ущільненні починається руйнування шарів осмотично зв'язаної води глин і концентрація порових вод зменшується. Осади, які зберегли режим фільтрації до $W_n \sim 20\%$, при подальшому ущільненні можуть виділяти лише маломінералізовані води.

Фільтрація в області $27 < W_n < 40\%$ уже протікає під впливом проявів бароосмосу і веде до деякого концентрування порових вод з одночасним опрісненням фільтрату. Це характерні ознаки ультрафільтрації.

Видавлювання осмотично зв'язаної води в ущільнених глинах закінчується приблизно за $W_n = 6-10\%$, що відповідає межі їхньої максимальної гігроскопічності $W_{\text{мг}}$. За нижчої вологості в поровому просторі глин зника-

ють останні сліди рідкої фази і рух адсорбованих молекул H_2O може відбуватися лише у формі дуже повільної поверхневої дифузії.

Осадкові глинисті породи знаходяться, зазвичай, на різних стадіях ущільнення, тому містять порові води різної мінералізації з високим ступенем метаморфізації. Вони ще зберігають високу осмотичну проникність і часто відіграють роль геологічних напівпроникних мембран, без яких бароосмос не зміг би сформувати різноманітні зони вертикальної гідрогеохімічної зональності. Ущільнення недоущільнених глин полегшується при їхньому контакті із структурами з високою водопровідністю (пласти пісків, прирозломні зони і т. п.).

Брилинг И. А. Диффузионная проницаемость каолинита // Связанная вода в дисперсных системах. – М. : Изд-во МГУ, 1980. – Вып. 5. – С. 162–176.

Дытнерский Ю. И. Обратный осмос и ультрафильтрация. – М. : Химия, 1978. – 351 с.

Злочевская Р. И., Алексеенко Г. Л. Физико-химические процессы при уплотнении водонасыщенных глин // Связанная вода в дисперсных системах. – М. : Изд-во МГУ, 1977. – Вып. 4. – С. 16–33.

Карпатська нафтогазоносна провінція / В. В. Колодій, Г. Ю. Бойко, Л. Е. Бойчевська та ін. – Львів ; Київ, 2004. – 390 с.

Колодій В. В. К условиям формирования высокоминерализованных подземных вод седиментационного генезиса // Геология и геохимия горючих ископаемых. – 1976. – Вып. 47. – С. 63–68.

Колодій В. В. Подземные воды нефтегазоносных провинций и их роль в миграции и аккумуляции нефти (на примере юга СССР). – Киев : Наук. думка, 1983. – 248 с.

Кушнір С. В. Про причини глибинного концентрування вод артезіанських басейнів у зоні гіпергенезу (фізико-хімічний аналіз) // Доп. НАН України. – 2008. – № 7. – С. 111–117.

Кушнір С. В. Бароосмотичний аналіз як новий метод гідрогеологічних досліджень // Там само. – 2009₁. – № 11. – С. 104–110.

Кушнір С. В. Прояви бароосмосу в підземній гідросфері // Там само. – 2009₂. – № 12. – С. 120–125.

Мухин Ю. В. Процессы уплотнения глинистых осадков. – М. : Недра, 1965. – 200 с.

Новосилецкий Р. М. Гидродинамические и геохимические условия формирования залежей нефти и газа Украины. – М. : Недра, 1975. – 228 с.

Поверхностные пленки воды в дисперсных структурах / под ред. Е. Д. Щукина. – М. : Изд-во МГУ, 1988. – 279 с.

Смирнов С. И. Введение в изучение геохимической истории подземных вод седиментационных бассейнов. – М. : Недра, 1974. – 264 с.

Соколов В. А., Осипов В. И. Влияние различных категорий связанной воды на прочность глин // Связанная вода в дисперсных системах. – М. : Изд-во МГУ, 1977. – Вып. 4. – С. 4–15.

Чураев Н. В. Физико-химия процессов массопереноса в пористых телах. – М. : Химия, 1990. – 272 с.

Шишкина О. В. Геохимия морских и океанических осадков. – М. : Наука, 1972. – 228 с.

Шонф Т. Палеоокеанология. – М. : Мир, 1982. – 311 с.

Hanshaw B. B., Coplen T. B. Ultrafiltration by a compacted clay membrane. II. Sodium ion exclusion at various ionic strengths // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 1973. – Vol. 37. – N 10. – P. 2311–2327.

Olsen H. W. Liquid Movement Through Kaolinite under Hydraulic, Electric and Osmotic Gradients // *Bull. Amer. Assoc. Petr. Geologists.* – 1972. – Vol. 56. – N 10. – P. 2022–2028.

Стаття надійшла
19.10.09

Svyatoslav KUSHNIR

FORMS OF BOUND WATER MOTION IN MARINE CLAY SEDIMENTS AND CLAY ROCKS

For a long time it is known that some porous waters of marine clay sediments with consolidation porosity below 40 % (then volumetric humidity $W_n = 40\%$) have mineralization 2–3 times as much as sea water itself. The reason of this mysterious dependence was ascertained only thirty three years later. This is a result of the spontaneous change in the concentration of porous waters at depths over 250 m, where hydrostatical pressure (P_{hyd}) exceeds osmotic pressure ($P_{osm} = 2.5$ MPa) of the sea water and the osmotic head pressure arises ($P_{o,H} = P_{hyd} - P_{osm} > 0$) which causes a specific baroosmotic flow of H_2O -molecules upwards. So, at great depths one should take into consideration the possibility of the transition from the filtration regime of water forcing out to the baroosmotic regime when mineralization of forced waters decreases, and of residual porous waters – increases, if incidentally porous waters reach the state of baroosmotic equilibrium ($P_{o,H} = 0$) then their figurative points in the diagram $M = f(W_p)$ must form a parabolic curve with maximum $M = 90\%$ with $W_n \sim 20\%$. Nevertheless, it was not quite clear why the majority of porous waters with $W_n < 40\%$ save invariable mineralization to $W_n \sim 27\%$ or increase GT, but much weaker.

An analysis of causes of these divergences has led to a conclusion that they are associated with the availability of admixtures of fine-grained sand or carbonates in clays which contain less osmotically bound water and brake the process of clay consolidation. Therefore, one can expect that clay sediments must pass through the following stages while consolidating:

1. In pure clays up to $W_n \sim 40\%$ – usual filtration regime of forcing out of porous waters without change in their concentration, and in the scope of $20\% < W_n < 40\%$ – baroosmotic regime of forcing out of almost pure water with increase in mineralization of porous waters.

2. In clays polluted with admixtures the field of filtration regime can be extended up to $W_n \sim 27\%$; so baroosmotic concentrating of porous waters is much weaker here.

3. At $W_n \sim 20\%$, forcing out of osmotically bound water begins; this leads to the decrease in mineralization both of forced-out water and residual water.

4. In clays with $W_n \sim 5\%$ practically only strongly bound adsorbed water remains. It practically does not become forced out, but it can be taken away from consolidated clays at increased temperatures by the mechanism of surface diffusion of H_2O -molecules.

Examination of coincidence of these conclusions with the results of experimental works on clay consolidation by H. W. Olsen, V. A. Sokolov and V. I. Osipov, I. A. Bryling and V. V. Kolodiy has confirmed their correctness and has allowed to precise the position of thresholds of the beginning of forcing-out of osmotically bound water for different kinds of Na-clays: kaolinite – $W_n \sim 30\%$, hydromica and montmorillonite – $W_n \sim 20\%$.