

С. В. Кушнір

Прояви бароосмосу в підземній гідросфері

(Представлено академіком НАН України Є. Ф. Шнюковим)

Вивчається питання про роль бароосмосу в підземній гідросфері на глибинах до 1000–1500 м. Розглянуто ряд незрозумілих гідрогеологічних фактів, які легко пояснити, згідно з теорією бароосмосу. Показано, що найлегше бароосмос може проявляти себе в порових водах морських осадків; у континентальних підземних водах для цього потрібні певні умови.

У роботах [1, 2] дано фізико-хімічне обґрунтування неминучої появи бароосмотичних потоків молекул H_2O у глинистих товщах при зміні глибинного розташування останніх. Природою бароосмосу є природне намагання підземних вод привести свій осмотичний тиск у відповідність з гідростатичним (точніше — пластовим) тиском на даній глибині. Тому рушійною силою бароосмосу є “осмотичний напір H_2O ”, який в пластових умовах вимірюється різницею між гідростатичним і осмотичним тисками: $P_{o,n} = P_{гiдр} - P_{осм}$. У випадку, коли $P_{o,n} = 0$ (тобто $P_{гiдр} = P_{осм}$), настає бароосмотична рівновага: бароосмотичні потоки припиняються і в системі починають діяти вже звичайні закони концентраційної дифузії. Швидкість бароосмотичних потоків повинна визначатись градієнтами осмотичного напору H_2O ($\Delta P_{o,n}$) у глинистій товщі і величиною її “осмотичної проникності”. При опусканні артезіанських вод на більші глибини осмотичний напір ($P_{o,n}$) у них зростає і, коли він стане позитивним ($P_{гiдр} > P_{осм}$), у верхньому глинистому водотриві виникає спрямований уверх бароосмотичний потік H_2O (з домішкою $NaCl$), наслідком якого є збільшення концентрації пластової води. Розрахунки показали, що у водах морської генези таке концентрування повинно починатись на глибині 250 м, а в прісних поверхневих водах — вже на глибині кількох метрів. Аналогічна ситуація мусить виникати і в порових водах морських або озерних глинистих осадків. Описаний механізм самочинного бароосмотичного концентрування підземних вод легко пояснює всі особливості проявів дуже поширеного загадкового явища вертикальної гідрогеохімічної зональності (ВГХЗ) і його можна вважати основною причиною існування різноманітних зон ВГХЗ.

Для перевірки цього припущення в роботі [3] розроблено методику бароосмотичного аналізу гідрогеохімічних даних для окремих свердловин, яка дозволяє обчислювати $P_{o,n}$ у пластових/порових водах за величинами їх мінералізації на різних глибинах, та відхилення цих вод від стану бароосмотичної рівноваги ($\alpha_{осм}$, %). Застосування цієї методики для чотирьох свердловин з різних регіонів показало, що у виявлених на них зонах ВГХЗ зміна концентрації підземних вод з глибиною підпорядковується величинам градієнта $\Delta P_{o,n}$, що засвідчує бароосмотичне походження цих зон. При цьому виявилось, що бароосмотичні потоки H_2O можуть бути спрямовані не лише вверх, але і вниз по розрізу (залежно від знаків ($\Delta P_{o,n}$ і $\alpha_{осм}$), тобто можуть викликати як концентрування, так і розведення підземних вод.

Розглянемо тепер інші відомі гідрогеологічні факти, які ще не мають задовільного пояснення, але легко вписуються в теорію бароосмотичного концентрування підземних вод.

1. Вивчаючи порові води молодих і древніх морських осадків, В. Колодій [4] виявив характеристичну картину залежностей концентрації від пористості і вмісту вологи (рис. 1).

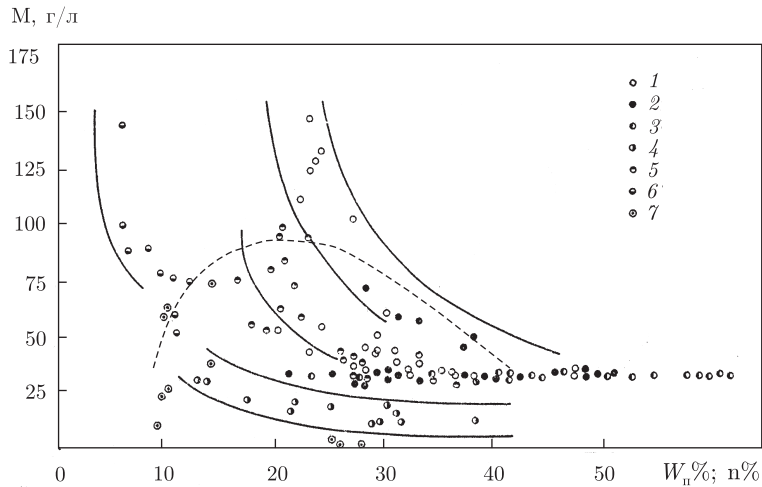


Рис. 1. Залежність мінералізації мулових і порових розчинів від природної вологості (W_n) і пористості (n) зразків, за [4] з доповненнями.

Осадки: 1 — Середземного моря і Мексиканської затоки; 2 — Атлантичного океану; 3 — Тихого океану; 4, 5 — Каспійського моря; 6 — Дніпровсько-Донецької западини; 7 — Криму.

*Штрихова крива** показує приблизний рівень концентрації порових вод, які знаходяться у стані баросмотичної рівноваги при ущільненні осаду до відповідної пористості

Як видно з рисунку, осадки з пористістю понад 40% містять води з мінералізацією близько 35 г/л, що відповідає концентрації солей в морській воді. При меншій пористості концентрація порових вод явно зростає і в деяких випадках перевищує навіть 100 г/л. Автор статті [4] вважає, що тут проявляється специфічний фільтраційний ефект, який затримує солі в осадах при його ущільненні. На наш погляд, отримана картина прямо вказує на баросмотичне концентрування вод морської генези, яке, за нашими розрахунками, може починатись лише на глибинах понад 250 м, де $P_{\text{гидр}} > 2,5$ МПа і, згідно з Гедбаром, глинисті осади в пластових умовах ущільнюються як раз до пористості близько 40% [5, с. 156].

Рис. 1 підкреслює експоненційну залежність росту концентрації порових вод у всіх регіонах із зменшенням пористості і природного вмісту вологи W_n . Щоб з'ясувати причину такої залежності, розглянемо, з чого складається величина W_n . Відомо, що вже на глибинах 10 м глини не містять вільної (гравітаційної) води; отже, вся вода W_n у них зв'язана [6]. Але сила цього зв'язку змінюється в дуже широких межах. Відповідно до існуючих уявлень [7, 8], зв'язану воду глини можна поділити на три категорії:

А — дуже слабо зв'язана (капілярна, інтерстиціальна, значна частина плівкової), яка легко відпресовується і визначає склад порових вод;

Б — слабо зв'язана, яку можна назвати "осмотично зв'язаною". Це вода дифузної частини подвійного електричного шару на поверхні твердих частинок, яка вирізняється різко зменшеною концентрацією іонів солей і високою дифузійною рухомістю молекул H_2O . Вона

*Крива відноситься до низьких температур (нижче 30 °С), коли головною причиною концентрування порових розчинів є баросмос. Але вже при 60–70 °С осмотично зв'язана вода в осадах практично зникає, осмос припиняється [1] і основним фактором концентрування стає значно повільніша термодифузія молекул H_2O . Тому є всі підстави припускати, що при підвищенні температури в тонкопористих осадах/породах параболічна крива концентрування буде поступово перетворюватись в характерну для звичайної дифузії S-подібну криву, а максимально досяжна концентрація порових вод підніматиметься значно вище 90 г/л.

ще може виділятися при висиханні глин, але не видавлюється навіть при помірно високих тисках (\sim до 20 МПа);

С — сильно зв'язана — молекули H_2O , адсорбовані на поверхні глинистих частинок. Така вода не видавлюється і може виділятися лише при підвищених температурах.

Звичайно у вологих глинах основна маса води представлена типом А, але в осмотичному переносі молекул H_2O може брати участь лише осмотично зв'язана вода типу Б, частка якої приблизно на порядок менша. До появи бароосмотичного потоку з глин при їх ущільненні відтискується порова вода категорії А з постійним хімічним складом, що відповідає складу вихідної морської води. З початком бароосмосу внаслідок постійної еміграції з системи майже чистої води концентрація вод типу А починає зростати, але у водах типу Б залишається практично незмінною. За таких умов у міру ущільнення глин частка вод типу А у величині $W_{\text{п}}$ зменшується, а концентрація їх пропорційно (а не експоненційно) збільшується. І це триватиме доти, поки 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”.

Отже, бароосмотичне концентрування порових вод в морських осадах повинно мати екстремальний характер з максимумом на глибині, де при ущільненні глин з них явно починає виділятися і осмотично зв'язана вода категорії Б. Відзначене на рис. 1 експоненційне підвищення концентрації, очевидно, можливе лише тоді, коли на бароосмос накладеться спрямований вгору дифузійний потік $NaCl$ з глибинних соленосних відкладів. На наш погляд, 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 елімінувати впливи такого накладеного процесу, досить виключити з розгляду всі проби з $M \geq 100$ г/л. Нескладно помітити, що в такому випадку дослідні точки рис. 1 утворюють поле, яке обмежене зверху кривою параболічного типу (штрихова крива), як цього і вимагає теорія бароосмотичного концентрування. Точки цієї кривої приблизно відповідають максимально можливим концентраціям порових вод, які досягаються самочинно при відповідній пористості в умовах бароосмотичної рівноваги. Як видно, крива має максимум в ~ 90 г/л при пористості близько 20%. Згідно з [2], це відповідає біроосмотичній рівновазі при $P_{\text{гидр}} \approx 7,5$ МПа, яка досягається на глибинах близько 750 м, де літостатичний тиск у глинах вже перевищує 15 МПа. Це дозволяє стверджувати, що в континентальних умовах активне відтискування осмотично зв'язаної води справді починається на глибинах понад 750 м. В результаті і виявляється, що осмотична проникність різних глинистих товщ на глибинах до 750 м практично однакова [3], але значно зменшується на більших глибинах.

Є всі підстави очікувати, що в морських осадах бароосмотична рівновага може наступати швидше, ніж у більш ущільнених глинистих товщах осадових порід. Проте рис. 1 показує, що більшість порових вод все ще далека від прогнозованої нами параболічної лінії рівноважних станів. Логічно припустити, що в кожному такому випадку існує якась конкретна причина, яка перешкодила формуванню рівноважної системи. В осадах шельфу, наприклад, це міг бути розклад захороненої органічної речовини, який не лише збільшив концентрацію H_2O в порових водах, а й викликав появу великої кількості газових гідратів

*Таке зменшення вже відмічалось рядом дослідників, але більшість гідрогеологів досі вважають отримані результати ненадійними.

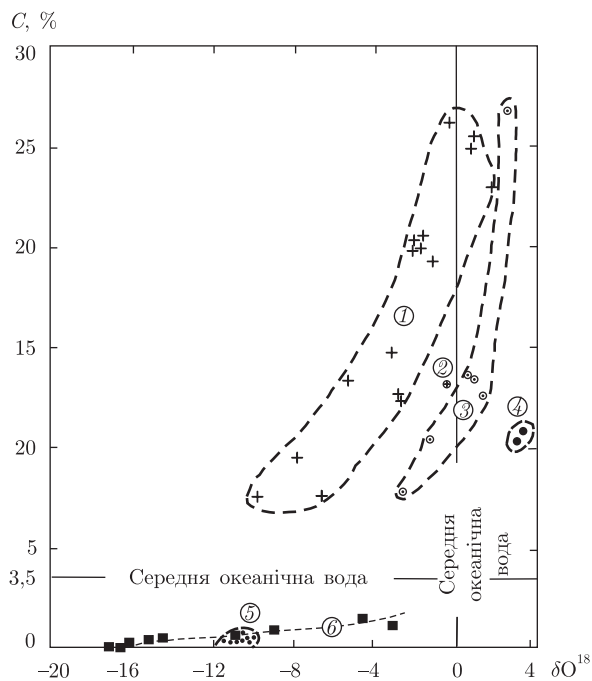


Рис. 2. Порівняння мінералізації і складу ізотопів кисню у водах, пов'язаних з морськими і прісноводними родовищами нафти [10, рис. 44]:

1 — відклади кембрій-ордовик, Оклахома; 2 — девонські, Оклахома; 3 — пенсільванські, Оклахома; 4 — третинні, Техас; 5 — крейдові, Колорадо; 6 — третинні, Юта

зі зниженою рухомістю молекул H_2O . Однак в глибоководних океанічних осадах з іншим типом глинистих мінералів і тисками понад 30 МПа, як справедливо відзначав Р. Хорн [9, с. 15], потрібно рахуватись з сильними змінами структури самої води, які могли привести навіть до втрати осмотичної проникності в глинах. Щоб більш впевнено говорити про причини “занижених” концентрацій порових вод у багатьох морських осадах, необхідно знати хоча б глибину моря і глибину відбору для відповідних проб.

2. Існують артезіанські басейни з сповільненим водообміном, які не мають видимої зони розвантаження вод [10, с. 25]. Щоб якось пояснити повільний рух пластових вод у глибину, гідрогеологи ще нещодавно притримувались тут сумнівної концепції “розсіяного розвантаження” через водотривкі глинисті товщі. Штучність такого пояснення зникає, якщо визнати, що це розвантаження здійснюється природним способом за механізмом бароосмосу, який виводить з глибинних вод значну частину майже чистої води. Це зменшує об'єми пластових вод, забезпечує їх концентрування і одночасно викликає рух верхніх вод по пласту. Отже, від ідеї про “розсіяне розвантаження” відмовлятися неварто.

3. Непрямим доказом існування осмотичних потоків H_2O вверх по розрізах навіть у нафтоносних басейнах можуть бути й дані про характер розподілу ізотопу O^{18} у нафтових водах різної мінералізації на нафтових родовищах США, які пов'язані з морськими відкладами [10] (рис. 2). Як видно з рисунка, фігуративні точки пластових вод для прісноводних родовищ Колорадо і Юти розташовуються на прямій лінії, що є ознакою простого змішування глибинних вод з високим вмістом O^{18} з метеорними водами. Але точки для солоних вод морських відкладів родовищ Оклахоми явно групуються у плавні криві, опуклості яких звернута в бік вод меншої мінералізації. Таку картину можна пояснити лише дифузійним

потоком молекул H_2O^{18} вгору по розрізу (а з ними і звичайних молекул H_2O^{16}), а цей потік у глинистих товщах при температурах $< 60^\circ\text{C}$ мусить мати осмотичну природу.

4. Бароосмотичні потоки H_2O можуть мати певний вплив і на хід метаморфізації підземних вод, яка зазвичай здійснюється за рахунок різних діагенетичних процесів хімічної природи [11]. Якщо осмотичний потік спрямований вгору по розрізу, то разом з ним піднімається вгору і частина найбільш рухливих іонів розчину (практично це Cl^- і Na^+). Тому частка NaCl у загальній мінералізації глибинних вод повинна зменшуватись і розсоли нижніх водоносних горизонтів будуть поступово змінювати свій склад з $\text{Na}-\text{Ca}(\text{Mg})-\text{Cl}$ на $\text{Ca}(\text{Mg})-\text{Na}-\text{Cl}$, а це спостерігається дуже часто [5, 11, 12]. Якщо ж осмотичний потік спрямований вниз, то частка NaCl у розчинених солях нижніх горизонтів повинна зростати. Не виключено, що ці відмінності можна буде використати як геохімічні показники руху осмотичних потоків у конкретних розрізах.

Незвичайні ефекти може викликати бароосмос в ізольованих водоносних системах, які не мають гідравлічного зв'язку з водами артезіанських басейнів. Якщо осмотичний потік спрямований в таку систему, в ній неминуче буде зростати внутрішній тиск, поки не досягне рівня $P_{\text{осм}}$ у даних водах. А це можуть бути дуже високі тиски: для 20%-го розчину морських солей, наприклад, при 40°C $P_{\text{осм}} = 24$ МПа [9, с. 395], що на глибині 1000 м більше, ніж у два рази перевищує $P_{\text{гидр}}$. Отже, до числа відомих причин появи надгідростатичних тисків у підземних водах можна додати ще одну — осмотичне розсолонення міцних розсолів. Коли ж бароосмотичний потік спрямований за межі ізольованої системи, пластовий тиск у ній мусить зменшуватись; утворюється локальна депресія, в яку можуть втягуватись рідкі і газоподібні продукти катагенетичного перетворення керогену з навколишніх глинистих товщ. Отже, ізольована система може стати колектором для нафти або газу. Реальні прояви цих теоретичних прогнозів необхідно шукати в матеріалах комплексного дослідження свердловин при бурінні.

Підсумовуючи сказане вище, можна стверджувати, що бароосмос справді є планетарним явищем, але реальні його прояви можливі лише за наявності комплексу сприятливих обставин:

- а) довготривала спокійна тектонічна обстановка;
- б) відсутність активного руху підземних вод, що затушовує дифузійні процеси;
- в) наявність тонкопористих осадів або тонкопористих порід, що розділяють водоносні горизонти;
- г) температура порових розчинів не перевищує 60°C .

Тому й не дивно, що найчастіше бароосмос проявляє себе в морських осадах, а також підземних водах зони сповільненого або квазізастійного водообміну на глибинах до 1000–1500 м, де ще неможлива катагенетична дегідратація глинистих мінералів. При цьому залежно від геологічної історії регіону в розрізі може сформуватись одна або кілька зон ВГХЗ, параметри яких визначаються градієнтами $\Delta P_{\text{о.н}}$ та осмотичною проникністю глинистих порід. Проте навіть і в цьому випадку нормальна структура зон ВГХЗ може бути деформована або навіть і знищена різними локальними гідрогеологічними процесами (просочування поверхневих вод по розломах, дифузія солей з соленосних відкладів, підток глибинних вод тощо). Як показано в статті [3], такі локальні процеси можна виявляти методом бароосмотичного аналізу. Зрозуміло, що фізичні процеси бароосмосу завжди супроводжуються фізико-хімічними процесами взаємодії порових вод з породами, які мало впливають на концентрацію розчинів, але можуть помітно змінювати їх хімічний склад.

На закінчення підкреслимо, що не можна ототожнювати бароосмос з давно відомим зворотним осмосом. Дійсно, в обох процесах рушійною силою є різниця $P_{\text{гiдр}} - P_{\text{осм}}$. Але теорія зворотного осмосу враховує лише один варіант такої різниці, де $P_{\text{гiдр}} - P_{\text{осм}} > 0$, що є необхідною умовою появи зворотноосмотичного потоку молекул H_2O , який, за визначенням, завжди мусить бути спрямований проти нормального капілярного осмосу (КО) у будь-якій природній або штучній мембранній системі [13]. Отже, зворотний осмос є лише одним з видів бароосмосу; останній охоплює весь спектр можливих значень $P_{\text{o.н}}$ у підземній гідросфері, а його потоки можуть спрямовуватись як проти КО, так і збігатися з КО-протоками.

Варто відзначити, що евакуація молекул H_2O з підземних вод при бароосмосі дуже нагадує випаровування. Тому теорію бароосмотичного концентрування пластових і порових вод можна розглядати як своєрідну наукову реалізацію давньої ідеї В. Вернадського про “підземне випаровування”.

1. *Кушнір С. В.* Про причини глибинного концентрування вод артезіанських басейнів у зоні гіпергенезу (фізико-хімічний аналіз) // Доп. НАН України. – 2008. – № 7. – С. 111–117.
2. *Кушнір С.* Механізми самочинного концентрування підземних вод і їхня роль у формуванні вертикальної гідрогеохімічної зональності в зоні гіпергенезу (фізико-хімічний аналіз) // Геологія і геохімія горюч. копалин. – 2008. – № 3(144). – С. 78–87.
3. *Кушнір С. В.* Бароосмотичний аналіз як новий метод гідрогеологічних досліджень // Доп. НАН України. – 2009. – № 11. – С. 104–110.
4. *Колодій В. В.* Условия формирования высокоминерализованных подземных вод седиментационного генезиса // Геология и геохимия горюч. ископаемых. – 1976. – Вып. 47. – С. 63–68.
5. *Филатов К. В.* Основные закономерности формирования химического состава подземных вод и поисковые признаки нефтегазоносности. – Москва: Недра, 1976. – 304 с.
6. *Мухин Ю. В.* Процессы уплотнения глинистых осадков. – Москва: Недра, 1965. – 200 с.
7. *Джейкок М., Парфит Дж.* Химия поверхностей раздела фаз. – Москва: Мир, 1984. – 269 с.
8. *Поверхностные пленки воды в дисперсных структурах* / Под ред. Е. Д. Щукина. – Москва: Изд-во Моск. гос. ун-та, 1988. – 279 с.
9. *Хорн Р.* Морская химия (структура воды и химия гидросферы). – Москва: Мир, 1972. – 398 с.
10. *Климентов П. П., Богданов Г. Я.* Общая гидрогеология. – Москва: Недра, 1977. – 357 с.
11. *Крайнов С. Р., Швец В. М.* Гидрогеохимия. – Москва: Недра, 1992. – 463 с.
12. *Кирюхин В. А., Никитина Н. Б., Судариков С. М.* Гидрогеохимия складчатых областей. – Ленинград: Недра, 1989. – 253 с.
13. *Дытнерский Ю. И.* Обратный осмос и ультрафильтрация. – Москва: Химия, 1978. – 351 с.

*Інститут геології і геохімії
горючих копалин НАН України, Львів*

Надійшло до редакції 06.04.2009

S. V. Kushnir

A manifestation of baroosmose in the subsurface hydrosphere

We have studied the role of baroosmose in the subsurface hydrosphere at depths of about 1000–1500 m. A number of unintelligible hydrogeological facts are considered which can be explained by the theory of baroosmose. It is demonstrated that baroosmose may easily manifest itself in the porous water of marine deposits. In the continental subsurface waters, certain conditions should be satisfied for this.