

UKD 556.314:539.215.3:532.613.2.092]:552.08:54 + 549

Jadwiga SZCZEPAŃSKA, Andrzej SZCZEPAŃSKI, VU NGOC KY

## Wpływ ciśnienia na wyniki badań chemizmu wód porowych

Szerokie wykorzystanie wyników badań chemizmu wód porowych dla celów rekonstrukcji paleohydrochemii, ochrony wód i zagadnień geologii inżynierskiej wymaga krytycznego spojrzenia na stosowane dotychczas metody wydzielenia tych wód. W artykule przedstawiono przegląd stosowanych powszechnie metod otrzymywania wód porowych (wyciągi wodne, metody ciśnieniowe) oraz poglądy na zmianę ich składu chemicznego pod wpływem ciśnienia.

### OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA METOD WYDZIELANIA WÓD POROWYCH

W ostatnich latach zainteresowania hydrogeologii i geologii inżynierskiej kierują się coraz wyraźniej na problem wzajemnego oddziaływania cząstek gruntowych i wody występującej w ich bezpośrednim kontakcie. Jednym z podstawowych zagadnień z tym związanych jest rozpoznanie składu chemicznego wód, które ogólnie nazywa się wodami porowymi.

Przez wody porowe rozumie się wody wypełniające pory i szczeliny, niezależnie od stopnia związania ze szkieletem mineralnym (J. Szczepańska, A. Szczepański, 1980). W skład wód porowych, odzyskiwanych ze skał przy użyciu różnych metod i sił, mogą wchodzić zarówno wody wolne, nieodsączone grawitacyjnie, uwiecznione w porach, kapilarne, jak i wody związane właściwie (w skałach przepuszczalnych, grubodispersyjnych) lub tylko wody związane właściwie, kapilarne i uwiecznione w porach (w skałach słaboprzepuszczalnych lub nieprzepuszczalnych, drobnodispersyjnych). Badania składu chemicznego i zmienności czasowo-przestrzennej tych wód mają znaczenie zarówno teoretyczno-poznawcze, jak i praktyczne. Pozwalają one na wyjaśnienie genezy wód i przebiegu procesów paleohydrogeologicznych, dokonania oceny warunków krążenia i szybkości wymiany wód podziemnych, a poprzez ustalenie związków zachodzących między wodami infiltracyjnymi i porowymi oraz szkieletem gruntowym, także na określenie czasowo-przestrzennych zmian własności fizyczno-mechanicznych gruntów. Z ważniejszych zagadnień praktycznych, do których rozwiązania wiele wnosi znajomość składu chemicznego

wód porowych, można przykładowo wymienić:

- zmianę własności fizyczno-mechanicznych gruntów;
- prognozowanie przebiegu procesów geologiczno-inżynierskich;
- prognozowanie warunków krążenia wód w skałach pod wpływem naturalnych różnic temperatury i ciśnienia;
- wyjaśnienie pochodzenia wód podziemnych;
- rekonstrukcję warunków paleohydrochemicznych itd.

W zależności od rodzaju skał, uziarnienia i charakteru mineralnego do wydzielenia wód porowych należy stosować odpowiednią metodę. W praktyce wykorzystywane są dwie grupy metod:

- oparte na stosowaniu ciśnień zewnętrznych;
- wyciągi, polegające na przemywaniu osadów.

Wśród metod opartych na działaniu ciśnienia można wydzielić wyciskanie w prasach oraz odwirowywanie w wirówce. Żadna z nich nie gwarantuje jednak uzyskania wiarygodnych wyników, jeśli chodzi o określenie ilościowe i jakościowe składu chemicznego wód porowych. Wszystkie metody mają wspólne źródło błędów wynikające z różnicy temperatury i ciśnienia między warunkami *in situ* a warunkami laboratoryjnymi, w których następuje wydzielenie wód porowych z próbki. Dodatkowym ujemnym czynnikiem jest czas upływający między pobraniem próbki a uzyskaniem wody porowej i przeprowadzeniem analizy składu chemicznego.

Dane doświadczalne (V. Marchig, 1973; S.B. Devine i in., 1973) potwierdzają w pełni wpływ tych czynników. Problem uniknięcia błędów wynikających z ich działania nie znalazł do tej pory praktycznego rozwiązania.

Innym czynnikiem wpływającym na dokładność uzyskiwanych wyników badań składu chemicznego wód porowych jest rodzaj metody ich wydzielenia. Jak stwierdzono wpływa ona zasadniczo na kształtowanie się ich chemizmu. Metody ciśnieniowe nigdy nie dają pewności czy cała woda zawarta w próbce została wyciśnięta, gdyż zależy to zarówno od rodzaju skały, jak i wielkości przykładanych sił zewnętrznych w prasie czy działających w wirówce. Część wód, zwykle słabiej związanych, wyciśnięta pod wpływem niewielkich ciśnień może mieć odmienny skład niż pozostawiona w skale woda silniej związana. Metody wyciągów wodnych, polegające na przemywaniu próbek różnymi mediami (np. woda, spirytus), doprowadzają do powstania nowych warunków równowagi między cząstkami skały i wody. Wprawdzie próbka zostaje wypłukana ze wszystkich rozpuszczonych w wodzie soli, ale w trakcie tego procesu rozwija się dyfuzja, a w ślad za nią rozpuszczanie, utlenianie i wymiana jonowa, które prowadzą do zmiany pierwotnego składu wód.

Przy stosowaniu metod polegających na wyciskaniu można oczekiwać, z podanych względów, mniejszych wartości mineralizacji ogólnej wód porowych, natomiast przy stosowaniu wyciągów – większych wartości mineralizacji. Potwierdzają to badania porównawcze prowadzone w ostatnich latach przez V. Marchig (1973), S.B. Devine'a i in. (1973) oraz J.K. Torrance'a (1974), według których metody wyciągów wodnych (zwłaszcza dla utworów ilastych) dają wyższe, czasem nawet kilkakrotnie, wartości mineralizacji w porównaniu z metodami ciśnieniowymi. Podobne stwierdzenia prezentują P.A. Kriukow (1971), L.I. Matwiejewa (1973) i N.P. Zatiacka (1974).

Interesujące rezultaty badań przedstawiła V. Marchig (1973), porównując wyniki oznaczeń składu chemicznego wód porowych wydzielonych różnymi metodami ze współczesnych osadów morskich. Autorka ta zastosowała metodę wirowania, wyciskania w prasie oraz przemywania wodą destylowaną. W uzyskanych w ten sposób wodach oznaczyła zawartość: Cl, SO<sub>4</sub>, Ca, Mg, Na i K. Wyniki badań chemizmu wód uzyskanych za pomocą wirówki i prasy są porównywalne, a maksymalne odchylenie zawartości poszczególnych jonów nie przekracza 3%, natomiast

wyniki badań wód uzyskanych metodą wyciągów wodnych i metodami ciśnieniowymi są nieporównywalne. Metoda wyciągów wodnych w porównaniu z metodami ciśnieniowymi daje bowiem zawyżone wartości mineralizacji ogólnej, której odchylenie wynosi 16%, przy maksymalnym odchyleniu dla poszczególnych jonów równym 30%. W wyciągach wodnych notuje się przede wszystkim dużą zawartość Na, K i Ca. Mg w wyciągach wodnych zachowuje się wyjątkowo, bowiem podczas przemywania osadu następuje jego silne zubożenie, co tłumaczone jest jego dużą zdolnością do absorpcji. Wyciągi wodne w porównaniu z wodami uzyskanymi metodami ciśnieniowymi są również wyraźnie bogatsze w jon  $\text{SO}_4$ . Zawartość jonu Cl w wodach porowych uzyskanych różnymi metodami jest natomiast zbliżona.

Na podstawie frakcyjnego przemywania próbek o różnej zawartości frakcji iłowej wodą destylowaną w ilości 100 ml w 3 fazach stwierdzono, że w osadach o niewielkiej ilości frakcji iłowej zawartość jonów nie zależy od ilości medium przemywającego, zaś w osadach o większej zawartości frakcji iłowej powtórne przemycie i użycie większej ilości medium powoduje dalszy wzrost ilości jonów.

### ZMIANY SKŁADU CHEMICZNEGO WÓD POROWYCH POD WPLYWEM CIŚNIENIA

Wyciskanie wody z próbek w warunkach laboratoryjnych symuluje naturalne warunki zmian ciśnienia w masywie skalnym, ale nie odzwierciedla ich wiernie, zwłaszcza jeśli weźmie się pod uwagę czynnik czasu geologicznego w warunkach naturalnych i czasu wyciskania w laboratorium oraz zmianę szkieletu gruntowego i porowatość pod wpływem przyłożonych obciążeń. Ta niepełna możliwość odtworzenia w laboratorium warunków naturalnych występowania wód porowych prowadzi niewątpliwie do wielu niekorzystnych rezultatów, z których szczególnie należy podkreślić niejednorodność chemizmu wód porowych wraz ze zmianą ciśnienia (P.A. Kriukow, N.P. Cyba, 1959; W.D. Łomtadze, 1959; P.A. Kriukow i in., 1962; W.V. Engelhardt, K.H. Gaida, 1963; I.S. Kotowa, 1965; I.S. Kotowa, A.N. Pawłow, 1968; G.W. Bogomołow, 1968; G.W. Bogomołow i in., 1973; P.A. Kriukow, 1971).

Wyniki badań składu chemicznego wód porowych w zależności od ciśnienia można podzielić na trzy główne grupy:

1. Mineralizacja wód porowych rośnie ze wzrostem ciśnienia (N.W. Tagiejewa, M.M. Tichomirowa, 1962; W.V. Engelhardt, K.H. Gaida, 1963; G.M. Friedman i in. 1968; K. Magara, 1974).

2. Mineralizacja wód porowych jest stała i nie zależy od ciśnienia (F. Manheim, I.B. Bischoff, 1969; F. Manheim, F.L. Sayles, 1969; F. Manheim i in., 1970; O.W. Szyszkińska, 1972) lub też bardzo nieznacznie zależy od ciśnienia (G.W. Bogomołow, 1968).

3. Mineralizacja wód porowych maleje pod wpływem wzrostu ciśnienia. Ten pogląd dominuje zwłaszcza w literaturze radzieckiej (P.A. Kriukow, N.P. Cyba, 1959; W.D. Łomtadze, 1959; I.S. Kotowa, A.N. Pawłow, 1968; P.A. Kriukow, 1971). Do podobnych wniosków dochodzą J. Motyka i in. (1972).

Spośród reprezentantów pierwszej grupy poglądów W.V. Engelhardt i K.H. Gaida (1963), prowadząc badania iltu montmorillonitowego nasyconego NaCl, stwierdzili, że przy małych ciśnieniach następuje zmniejszenie się koncentracji NaCl w wodach porowych, zaś przy ciśnieniach przekraczających 800 at (7845 N/cm<sup>2</sup>) notuje się wzrost koncentracji (fig. 1). Według N.W. Tagiejewej i M.M.

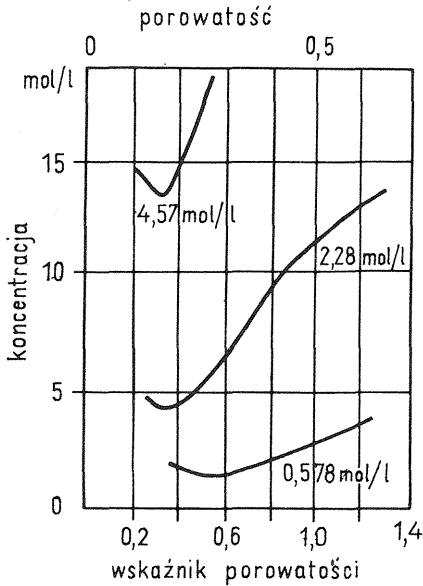


Fig. 1. Zmiany koncentracji NaCl w wodach porowych montmorillonitu według W.V. Engelhardta, K.H. Gaidy (1963)

Changes in concentration of NaCl in pore water extracted from montmorillonite after W.V. Engelhardt, K.H. Gaida (1963)

Tichomirowej (1962) wzrost mineralizacji wód porowych zachodzi podczas procesu diagenety osadów. K. Magara (1974), określając mineralizację wód porowych uzyskanych z łupków, wykazał jej wzrost z głębokością, tj. przy zwiększaniu się ciśnień naturalnych (fig. 2).

W drugiej grupie poglądów wyniki zostały oparte na badaniach utworów ilastych przy ciśnieniach w granicach 0 – ok. 30000 N/cm<sup>2</sup> (O.W. Szyszkina, 1972). Mineralizacja ogólna wód porowych wyciskanych z tych utworów jest stała, a za-

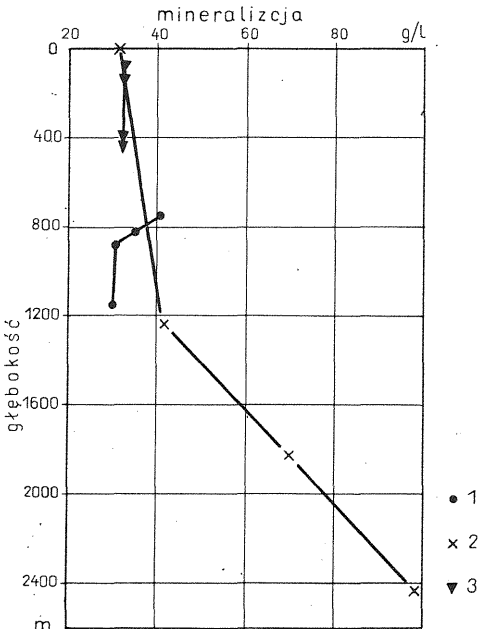


Fig. 2. Zmiany mineralizacji wód porowych utworów spoiistych z głębokością

Changes in mineralization of pore water in cohesive rocks along with depth

1 – wody porowe wyciśnięte z jurajskich i triasowych utworów ilastych basenu dniewrowsko-donieckiego (według I.S. Kotowej, A.N. Pawłowa, 1968); 2 – wody porowe wyciśnięte z łupków obszaru Gulf Coast (według K. Magary, 1974); 3 – wody porowe wyciśnięte z ilów i łupków plejstocenijskich i miocenijskich Morza Karaibskiego (według F. Manheima i in., 1970)

- 1
- × 2
- ▼ 3

1 – pore waters extracted from Jurassic and Triassic clay rocks from the Dnepr-Donetz Basin (after I.S. Kotowa, A.N. Pawłow, 1968); 2 – pore waters extracted from shales of the Gulf Coast area (after K. Magara, 1974); 3 – pore waters extracted from Pleistocene and Miocene clays and shales of the Caribbean Sea (after F. Manheim and others, 1970)

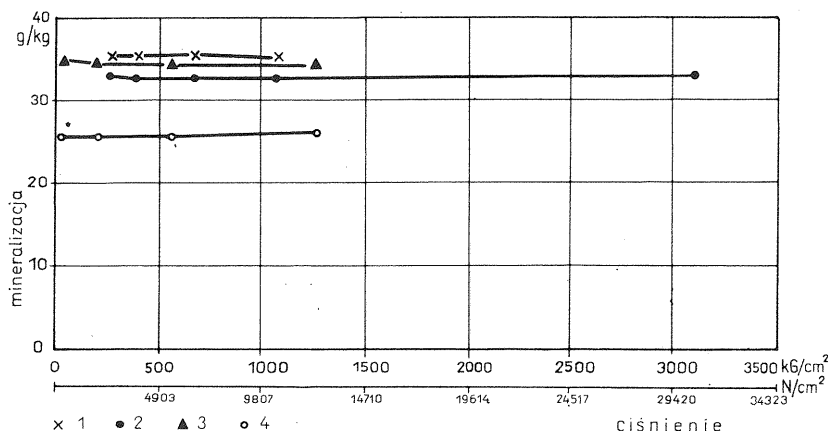


Fig. 3. Zależność mineralizacji wód porowych ilów morskich od ciśnienia według O.W. Szyszkiny (1972)

Dependence of mineralization of pore waters in marine clays on pressure after O.W. Szyszkina (1972)

1 – próbki z Morza Ochockiego; 2 – próbki z Morza Beringa; 3 – próbki z Oceanu Spokojnego; 4 – próbki z Morza Czarnego

Samples from: 1 – Okchock Sea, 2 – Bering Sea, 3 – Pacific Ocean, 4 – Black Sea

wartość poszczególnych jonów zmienia się w niewielkich granicach (fig. 3). Do podobnych konkluzji doszli F. Manheim, I.B. Bischoff (1969), F. Manheim, F.L. Sayles (1969) oraz F. Manheim i in. (1970), którzy stwierdzili, że mineralizacja i skład chemiczny wód porowych wydzielonych z morskich osadów (iły, łupki pobrane z głębokości 3–400 m poniżej dna oceanu) są stałe (fig. 2) i nie odbiegają od chemizmu współczesnych wód oceanicznych. G.W. Bogomołow (1968) wykazał, że mineralizacja wód porowych wyciskanych przy różnych ciśnieniach ze skał Białorusi o podobnej litologii i genezie zmienia się w niewielkich przedziałach. Jednakże porównując wyniki badań składu chemicznego wód porowych (wydzielonych przy ciśnieniach rzędu 5000–80 000 N/cm<sup>2</sup>) i wolnych wód podziemnych G.W. Bogomołow i in. (1973) stwierdzili wyraźne różnice zarówno w mineralizacji ogólnej, jak i w składzie jonowym tych wód. Również G.M. Friedman i in. (1968) wykazali znaczne różnice między mineralizacją wody morskiej i wody porowej wyciśniętej ze starych osadów morskich.

Jako przedstawiciele trzeciej grupy poglądów można wymienić badaczy radzieckich zajmujących się określeniem składu chemicznego wód porowych wyciskanych z osadów ilastych. Zaobserwowali oni pewną frakcyjność mineralizacji zależną od wielkości stosowanych ciśnień. Pierwsze frakcje uzyskiwane przy niewielkich ciśnieniach charakteryzują się dużą mineralizacją, która maleje przy stosowaniu większych ciśnień (fig. 4). J. Motyka i in. (1972) badając wody porowe z permskich utworów piaskowcowych i zlepieńcowatych wyciśnięte przy wzrastających ciśnieniach stwierdzili systematyczne zmniejszanie się koncentracji jonów oraz najniższą mineralizację roztworu pozostałego w próbce po zaprzestaniu wyciskania.

I.S. Kotowa, A.N. Pawłow (1968) zauważyli zmniejszanie się mineralizacji wód porowych wydzielanych z ilów pobranych z głębokości 735–1150 m (fig. 2), a zatem spadek mineralizacji ze wzrostem naturalnych ciśnień w górotworze.

Tabela 1

Zestaw stopniowo wydzielanych frakcji wód porowych ze skał rejonu kaukaskich wód mineralnych  
(P.A. Kriukow, 1971)

Skala, głębokość opróbowania (m), wilgotność (%)	Metoda wy- dzielenia wód porowych	Liczba frakcji	Ciśnienie (kG/cm <sup>2</sup> )	Ilość otrzymanej wody (ml)	Suma anionów (mval/l)	Średnia suma anionów (mval/l) z łącznej ilości otrzymanej wody porowej (ml)
Margiel; 111; 8,75	wyciskanie	5	2000 2500 3200 3500 7000	1,39 1,20 1,27 1,31 0,74	450,2 383,7 302,7 266,8 276,2	342,1/5,91
Mułowiec; 194; 7,35	wyciąg	4	1050 (420)	0,54 0,84 0,67 0,70	857,0 826,0 714,7 611,1	751,2/2,75
Piaskowiec ilasty, kredowy; 99,8; 10,16	wyciąg	11	1400 (280)	1,47 1,98 do 1,24 1,09 1,24 2,25 2,43 2,93 2,28 2,51 1,07	125,3 115,2 126,1 131,0 118,0 126,1 113,3 110,2 105,4 75,1 43,3	108,1/20,49

Piaskowiec kredowy; 106; 7,82	wyciąg	9	1400 (420)	1,46	135,0	132,3/13,95
				1,08	142,7	
				1,35	138,0	
				1,54	136,9	
				1,73	136,4	
				1,75	135,7	
				1,73	134,7	
				1,49	130,2	
				1,82	106,7	
Piaskowiec ilasty, kredowy; 151; 6,56	wyciąg	5	1050 (140)	2,20	104,1	95,6/7,35
				1,67	102,8	
				0,82	99,3	
				1,51	87,4	
				1,15	77,0	
Piaskowiec kredowy; 121,8; 5,67	wyciąg	8	1050 (420)	0,79	111,1	86,7/5,91
				0,69	87,9	
				0,51	87,4	
				0,84	85,5	
				0,68	80,8	
				0,64	82,1	
				0,83	82,2	
				0,93	78,1	

Uwaga: Wyciągi sporządzono w aparatach umożliwiającym poddanie skały wstępnym ciśnieniom rzędu 1000 – 1500 kG/cm<sup>2</sup> i wtłaczanie spirytusu pod ciśnieniem od 140 do 420 kG/cm<sup>2</sup>.

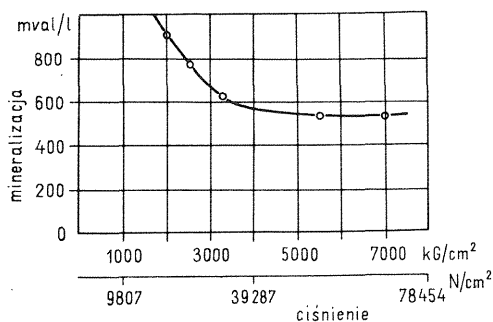


Fig. 4. Zależność mineralizacji wód porowych utworów marglistych od ciśnienia według P.A. Kriukowa (1971)

Dependence of mineralization of pore waters in marly deposits on pressure after P.A. Kriukow (1971)

Na podstawie omówionych wyżej wyników badań trudno jest jednoznacznie określić, które z czynników wpływają decydująco na rezultaty, gdyż badania prowadzone były dla różnych litologicznie skał, na próbkach pobranych z różnej głębokości (odmienna wilgotność, porowatość), przy zastosowaniu różnych ciśnień, odmiennej aparatury itp. Z przedstawionych jednak przez tych badaczy wyników można wnioskować, że decydującymi czynnikami są: wielkość stosowanych ciśnień, charakter mineralny skał oraz mineralizacja wód porowych.

#### WPLYW CHARAKTERU MINERALNEGO UTWORÓW NA ZALEŻNOŚĆ MINERALIZACJI WÓD POROWYCH OD CIŚNIENIA

Interesujące wyniki przedstawia w swej monografii P.A. Kriukow (1971) na podstawie analiz chemicznych wód porowych uzyskanych przy wyciskaniu fazowym (przy różnych ciśnieniach) lub fazowym sporządzaniu wyciągów wodnych pod ciśnieniem. Z zestawienia przytoczonego w tab. 1 widać wyraźnie, że pierwsza frakcja uzyskanych wód porowych ma z reguły najwyższe zawartości jonów, a różnice między frakcją pierwszą a następnymi są tym większe im skała jest bardziej drobnoziarnista. Zdaniem P.A. Kriukowa jest to związane z odmienną hydrofilnością badanych skał oraz pojemnością wymiany jonowej i wilgotnością wyjściową. Większą niejednorodność wód porowych obserwuje się im wyższa jest hydrofilność, większa pojemność wymiany jonowej skał (np. w utworach ilastych), a także niższa naturalna wilgotność początkowa. Im skała jest bardziej drobnoziarnista (np. margle, piaskowce ilaste), tym różnice w składzie jonowym i mineralizacji ogólnej między pierwszą a ostatnią frakcją są większe. W skałach grubodispersyjnych (piaskowce) różnice składu i mineralizacji między pierwszymi i końcowymi frakcjami wydzielanych wód są natomiast mniejsze. Na ogół zresztą dopiero ostatnie frakcje charakteryzują się znacznym zmniejszeniem mineralizacji, podczas gdy w skałach drobnodispersyjnych koncentracja jonów spada systematycznie.

P.A. Kriukow (1971) przytaczając wyniki badań O.W. Szyszkińcy i F.T. Manheima stwierdził, że koncentracja jonów w wodach porowych, wyciśniętych z morskich i oceanicznych ilów za pomocą niewielkich ciśnień rzędu 750–1260 i 3000 kg/cm<sup>2</sup> (7355–12350 i 29400 N/cm<sup>2</sup>), wykazuje dużą jednorodność, ponieważ ily te charakteryzują się znaczną wilgotnością. Jednakże w wodach porowych wyciśniętych z ilów Morza Ociocłkiego P.A. Kriukow zaobserwował w miarę zwiększania ciśnienia w kolejnych frakcjach spadek zawartości jonów Na przy stałym wzroście ilości Ca i Mg, mimo utrzymania się stałej sumy anionów i kationów.

N.P. Ziatienacka (1974) badała wody porowe wyciśnięte z różnych pod wzglę-



dem litologii, genezy i wieku skał, przy stosunkowo niskich ciśnieniach od 50 do 950 kG/cm<sup>2</sup> (ok. 500–9300 N/cm<sup>2</sup>) w czasie od 2 do 94 dób. Wilgotność skały po wyciśnięciu wód porowych stanowiła 40–70% wilgotności próbki pobranej do badań. Odciskanie wód porowych prowadziła przy niewysokich ciśnieniach, gdyż przekroczenie pewnych granicznych wartości powodowało rozwój procesów chemicznych i energochemicznych, których efektem była wyraźna zmiana składu chemicznego wód, co uniemożliwiało wyprowadzenie niektórych wniosków. N.P. Zatienacka (1974) potwierdza, że odzyskiwanie wód porowych przy zmiennych ciśnieniach powoduje rozfrakcjonowanie ich i w efekcie wpływa na zmianę składu chemicznego i mineralizacji ogólnej. Z tych względów N.P. Zatienacka zaleca stosowanie ciśnień umiarkowanych, do ok. 15 000 N/cm<sup>2</sup>, jeśli wyniki badań składu chemicznego mają służyć do porównań, wyjaśnienia genezy skał, wpływu składu chemicznego na własności fizyczno-mechaniczne itp. Przeprowadzone równoległe badania mineralizacji wód podziemnych (grawitacyjnych) pozwoliły na porównanie wyników składu chemicznego wód wolnych i porowych, z czego wynika, że jeśli wody podziemne charakteryzują się niską mineralizacją, to i wody porowe cechują się niewielkim zasoleniem (do ok. 1,0 g/l), a skład chemiczny obu typów wód jest podobny. I odwrotnie, jeśli wody podziemne są silniej zasolone, to wody porowe, odcisnięte ze skał wodonośnych lub nieprzepuszczalnych ograniczających warstwę wodonośną, charakteryzującą się większym zróżnicowaniem składu chemicznego i mineralizacji ogólnej. Podobną relację zauważyła N.P. Zatienacka analizując zmienność składu chemicznego wód porowych w zależności od stopnia dyspersyjności skał (wielkości ziaren) i związanej z nim hydrofilności.

Zagadnieniem oceny wpływu stosowanych ciśnień na zmiany składu chemicznego wód porowych zajmowali się także W.V. Engelhardt i K.H. Gaida (1963). W wodach porowych wyciśniętych z iltów kaolinitowych przy różnych ciśnieniach nie stwierdzili zmian koncentracji jonów, natomiast w wodach porowych z iltów montmorillonitowych stwierdzili zmiany koncentracji NaCl i CaCl<sub>2</sub>. W przedziale ciśnień od 30 do 800 at (294–7845 N/cm<sup>2</sup>) przy porowatości 33% wzrost ciśnienia powodował spadek koncentracji NaCl i CaCl<sub>2</sub> aż do 15% koncentracji pierwotnej. W przedziale ciśnień od 800 do 3200 at (7845–31381 N/cm<sup>2</sup>) przy porowatości 20% kierunek zmian składu chemicznego wód porowych był odwrotny – koncentracja tych związków zaczęła wzrastać. Wzrost ten zaobserwowano po przekroczeniu ciśnienia 800 at, tj. 7845 N/cm<sup>2</sup>. Badacze wiążą to zjawisko z różną pojemnością wymiany jonowej obu typów iltu.

W pracy S.B. Devine'a i in. (1973) podano, że koncentracja jonów Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Na, Ca i Mg wyraźnie obniża się przy wzroście ciśnień i dlatego zaleca się stosowanie do wyciskania wód porowych ciśnienia w granicach 70–600 N/cm<sup>2</sup>.

Na ciśnienia graniczne, których przekroczenie powoduje zmiany zawartości poszczególnych jonów i mineralizacji ogólnej wód porowych, zwraca uwagę P.A. Kriukow (1971). Według tego badacza zasadniczą rolę odgrywa charakter mineralny i wilgotność osadów. Obrazują to wyniki badań wód porowych wyciśniętych z bentonitu i kaolinitu. Zmniejszenie koncentracji jonów w pierwszym przypadku obserwuje się przy ciśnieniach powyżej 1420 kG/cm<sup>2</sup> (13926 N/cm<sup>2</sup>), natomiast w drugim przypadku dopiero powyżej 3850 kG/cm<sup>2</sup> (ok. 37700 N/cm<sup>2</sup> – fig. 5).

Ustaleniem optymalnej metodyki wydzielania wód porowych z utworów iltowych oraz określeniem charakteru chemicznego wód porowych morskich utworów trzeciorzędowych z terenów Polski i NRD zajmowali się także J. Szczepańska i R. Hähne (1980). Są to iltu o złożonym składzie mineralnym, w których dominuje montmorillonit oraz jest znaczna ilość kwarcu (ok. 30%). Badania zmierzały między

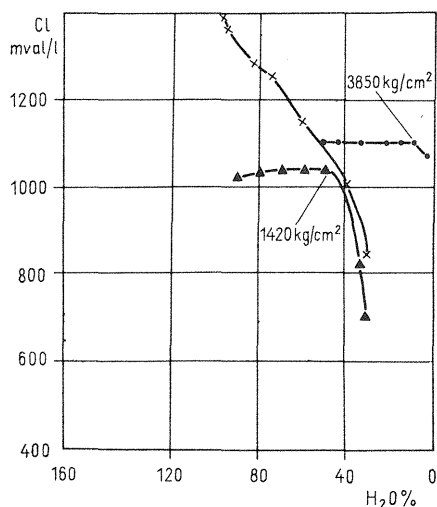


Fig. 5. Zmienność zawartości jonu Cl w kolejno wyciskanych frakcjach wód porowych według P.A. Kriukowa (1971)

• 1 Variability in content of Cl ion in successively extracted fractions of pore waters after P.A. Kriukow (1971)

▲ 2 1 – kaolinit nasycony 1n NaCl; 2 – bentonit nasycony 0,86n NaCl; 3 – bentonit nasycony 0,009n NaCl

× 3 1 – kaolinite saturated with 1n NaCl; 2 – bentonite saturated with 0.86n NaCl; 3 – bentonite saturated with 0.009n NaCl

innymi do określenia maksymalnego ciśnienia, przy którym wody porowe będą charakteryzowały się jednorodnością, czyli nie nastąpią jeszcze zmiany mineralizacji.

Zależność między wielkością ciśnienia a mineralizacją badała także I.S. Kotowa (1965), przeprowadzając eksperymenty na sztucznie tworzonych pastach ilowych nasyconych roztworem  $\text{CaCl}_2$ . Stosując ciśnienia od 0,5 do 3000  $\text{kG/cm}^2$  (4,90 – 29420  $\text{N/cm}^2$ ) określiła mineralizację oddzielnych frakcji (tab. 2). Po przeliczeniu wyników tych eksperymentów w procentach w stosunku do danych wyjściowych uzyskała ciekawe zależności (fig. 6). Zwiększenie ciśnienia powoduje intensywne i sukcesywne zmniejszanie mineralizacji ogólnej. Jest to efekt wydłazania ilów, związanego z dehydratacją osadów. Wyciskana woda wynosi rozpuszczone w roztworze sole. Zauważyć przy tym można pewne wyprzedzenie wynoszenia soli w stosunku do wyciskanej wody porowej. Obserwacje te pozwoliły I.S. Kotowej i A.N. Pawłowowi (1968) na określenie relacji między ilością pozostawionej w ilach

Tabela 2

Podstawowe wyniki badań prowadzonych przez I.S. Kotową (1965)

Wilgotność pasty (%)	Ciśnienie ( $\text{kG/cm}^2$ )	Ilość roztworu 0,01n (ml)		Zawartość jonu Ca w roztworze (mval/l)	
		wyjściowa	wyciśnięta	początkowa	wyciśnięta
20,5	10	27,7	2,8	20	23,5
	30		3,0		22,8
	60		3,0		22,1
	150		3,0		21,3
	400		2,7		20,1
	1000		2,5		19,0
	3000		2,0		18,0

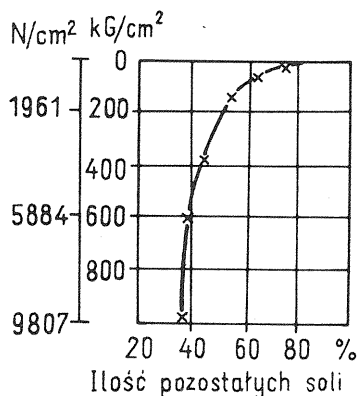


Fig. 6. Krzywa ługowania według I.S. Kotowej, A.N. Pawłowa (1968)

Curve of leaching after I.S. Kotowa, A.N. Pawłow (1968)

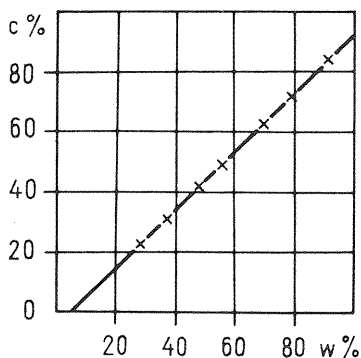


Fig. 7. Związek geostaticznego ługowania z procesem dehydratacji według danych doświadczalnych I.S. Kotowej, A.N. Pawłowa (1968)

Interrelationship of geostatic leaching and process of dehydration after empirical data gathered by I.S. Kotowa, A.N. Pawłow (1968)

soli (w stosunku do początkowej ilości w procentach) a ilością pozostałej po wyciśnięciu wilgotności, liczonej także w odniesieniu do wilgotności początkowej, w procentach (fig. 7), która wyraża się wzorem:

$$C = W - 4$$

gdzie:  $C$  – ilość pozostałej w skale soli w procentach (w stosunku do wielkości wyjściowej);  $W$  – wilgotność końcowa skały, po wyciśnięciu, w procentach (w stosunku do wilgotności początkowej).

## PODSUMOWANIE

Badania wód porowych niezależnie od metody ich uzyskiwania (wyciągi wodne, metody ciśnieniowe) winny być prowadzone z uwzględnieniem stopnia niejednorodności mineralizacji i składu chemicznego. Oceny tej niejednorodności dokonuje się poprzez stopniowe, frakcyjne przemywanie próbek wodą destylowaną lub też stosowanie metod opartych na działaniu ciśnienia, które prowadzą do wydzielenia kolejnych porcji wody ze skały.

Stopień niejednorodności wód porowych zależy od koloidalno-chemicznych własności skały. Doświadczenia wykazały, że wody porowe wydzielane ze skał grubodispersyjnych (piaszczysto-pyłastych) charakteryzują się stałą mineralizacją

i składem chemicznym niezależnie od stosowanych ciśnień czy też ilości medium przemywającego. Zjawisko to należy wiązać z faktem, że większość wód porowych stanowią tu wody nieodsączone grawitacyjnie, uwięzione w porach i kapilarne.

W utworach drobnodispersyjnych (a w szczególności w utworach ilastych) metody uzyskiwania wód porowych wpływają zasadniczo na mineralizację i skład chemiczny tych wód. Mineralizacja wyciągów wodnych może przewyższać 2–5-krotnie mineralizację wód porowych wyciśniętych lub odwirowywanych z tych samych osadów. Jest to efektem rozpuszczania soli zawartych w próbce skalnej, utleniania, naruszenia równowagi absorpcyjnej itd. Z tego względu do wydzielania wód porowych ze skał drobnodispersyjnych szeroko stosowane są metody ciśnieniowe, które powodują jednakże również pewne zmiany chemizmu. Z przedstawionych badań wynika, że obok wielkości stosowanych ciśnień zasadniczą rolę w kształtowaniu chemizmu wód porowych odgrywa charakter mineralny utworów, stopień diagenety (wilgotność naturalna, porowatość) oraz mineralizacja.

Wody porowe wydzielone z osadów o wysokiej wilgotności (niezdiagnozowanych) przy zastosowaniu niewielkich ciśnień charakteryzują się dużą jednorodnością mineralizacji i koncentracji poszczególnych jonów, jednakże przekroczenie pewnych ciśnień powoduje zmiany ich składu chemicznego.

W skałach drobnodispersyjnych (silnie hydrofilnych) mineralizacja wód porowych zmniejsza się w kolejno wyciskanych frakcjach, co jest związane z wydzieleniem w ostatnich porcjach (przy stosowaniu największych ciśnień) wody najsilniej związanej, charakteryzującej się małymi możliwościami rozpuszczania. Im wyższa jest hydrofilność utworów ilastych, tym wcześniej, przy wyższej wilgotności i mniejszym ciśnieniu, zaczyna przejawiać się niejednorodność składu chemicznego.

Przytoczone wyniki badań wskazują, że nie tylko wyciągi wodne, ale i metody ciśnieniowe, stosowane szeroko do wydzielania wód porowych z utworów ilastych, mogą powodować zmiany chemizmu tych wód. Dla zachowania jednorodności mineralizacji i składu chemicznego wód porowych utworów ilastych do ich wydzielania należy stosować zatem ciśnienia nie przekraczające wartości granicznych. Wielkość tych ciśnień dla badanych utworów winna być ustalona doświadczalnie.

Instytut Hydrogeologii  
i Geologii Inżynierskiej AGH  
Kraków, al. Mickiewicza 30  
Nadesłano dnia 13 października 1979 r.

## PIŚMIENNICTWO

- DEVINE S.B., FERRELL R.E., BILLINGS G.K. (1973) — The significance of ion exchange to interstitial solutions in clayey sediments. *Chem. Geol.*, **12**, p. 219–228, nr 3. Amsterdam.
- ENGELHARDT W.V., GAIDA K.H. (1963) — Concentrations changes of pore solutions during the compaction of clay sediments. *J. Sediment. Petrol.*, **33**, p. 919–930, nr 4. Tulsa, Oklahoma.
- FRIEDMAN G.M., FUBRICAND B.P., IMBIMBO E.S., BREY M.E., SANDERS J.E. (1968) — Chemical changes in interstitial waters from continental shelf sediments. *J. Sediment. Petrol.*, **38**, p. 1313–1319, nr 4. Tulsa, Oklahoma.
- MAGARA K. (1974) — Compaction, ion filtration, and osmosis in shale and their significance in primary migration. *Petrol. Geol. Bull.*, **58**, p. 283–290, nr 2. Tulsa, Oklahoma.
- MANHEIM F., BISCHOFF I.B. (1969) — Geochemistry of pore waters from Shell Oil Company drill holes on the continental slope of the northern Gulf of Mexico. *Chem. Geol.*, **4**, p. 63–82,

nr 1/2. Amsterdam.

- MANHEIM F., SAYLES F.L. (1969) — Interstitial water studies on small core samples, Deep Sea Drilling Project, leg. 3. In: Initial reports of the deep sea drilling project, 4, p. 403–410, nr 1/2. Washington.
- MANHEIM F., CHAN K., SAYLES F.L. (1970) — Interstitial water studies on small core samples, Deep Sea Drilling Project, leg. 5. In: Initial reports of the deep sea drilling project, 5, p. 501–511. Washington.
- MARCHIG V. (1973) — Vergleichende Untersuchungen verschiedener Methoden der Porenwassergewinnung. Geol. Jb. D., 3, p. 3–12. Hannover.
- MOTYKA J., NIEWDANA J., WITCZAK S. (1972) — Hydrochemiczna metoda przewidywania zawadzionych stref uskokowych w warunkach jednej z kopalń rud cynku i ołowiu. Zesz. Nauk. AGH, 375, Zesz. spec. z. 37, p. 141–156. Kraków.
- SZCZEPAŃSKA J., HÄHNE R. (1980) — Chemizm wód porowych morskich ilów trzeciorzędowych na terenie Polski i NRD. Kwart. Geol., 24, p. 679–688, nr 3. Warszawa.
- SZCZEPAŃSKA J., SZCZEPAŃSKI A. (1980) — Wody porowe w klasyfikacji i systematyce wód podziemnych. Tech. Poszuk. Geol., 19, p. 23–29, nr 1. Warszawa.
- TORRANCE J.K. (1974) — A laboratory investigation of the effect of leaching on the compressibility and shear strength of Norwegian marine clays. Geotechnique, 24, p. 155–173, nr 2. London.
- БОГОМОЛОВ Г.В. (1968) — Состав подземных вод и водных вытяжек пород западной части Русской платформы. В: Поровые растворы и метод их изучения, стр. 40–44. Изд. Наука и техника. Минск.
- БОГОМОЛОВ Г.В., КУДЕЛЬСКИЙ А.В., КОЗЛОВ М.С., МАТВЕЕВА Л.И. (1973) — Поровые растворы и их роль в геологических процессах. Литология и полезные ископаемые, № 5, стр. 46–56. Москва.
- КОТОВА И.С. (1965) — Об изменении состава и минерализации поровых вод при выжимании их из глин. В: Записки горного института, 48, стр. 41–52, вып. 2. Изд. Недра. Ленинград.
- КОТОВА И.С., ПАВЛОВ А.Н. (1968) — О выщелачивании водоупоров при увеличении геостатического давления. В: Поровые растворы и методы их изучения, стр. 55–62. Изд. Наука и техника. Минск.
- КРЮКОВ П.А., ЦЫБА Н.П. (1959) — Сопоставление состава горных растворов в выводе из скважин района строительства Волгоградской ГЭС. Гидрохимические материалы, № 28, стр. 136–150. Москва.
- КРЮКОВ П.А., ЖУЧКОВА А.А., РЕНГАРТЕН Е.В. (1962) — Изменение состава растворов, отжимаемых из глин и ионнообменных смол. Докл. АН СССР, № 6, стр. 1363–1365. Москва.
- КРЮКОВ П.А. (1971) — Горные, почвенные и иловые растворы. Стр. 42–72. Изд. Наука. Новосибирск.
- ЛОМТАДЗЕ В.Д. (1959) — Результаты исследования воды, отжатой из глинистых отложений различной степени литификации. Геол. и разв., № 9, стр. 96–107. Москва.
- МАТВЕЕВА Л.И. (1973) — Поровые воды осадочной толщи Припятской впадины. Стр. 8–30. Минск.
- ШИШКИНА О.В. (1972) — Геохимия морских и океанических иловых вод. Стр. 13–25, 49–86. Изд. Наука. Москва.
- ТАГЕЕВА Н.В., ТИХОМИРОВА М.М. (1962) — Геохимия поровых вод при диагенезе морских осадков. Изд. АН СССР, стр. 226–233. Москва.
- ЗАТЕНАЦКАЯ Н.П. (1974) — Поровые воды осадочных пород. Стр. 8–15. Изд. Наука. Москва.

Ядвига ЩЕПАНЬСКА, Анджей ЩЕПАНЬСКИ, VU NGOC KY

## ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗУЧЕНИЯ ХИМИЗМА ПОРОВЫХ ВОД

### Резюме

Для получения вод из пор обычно применяются два метода:

- вытязка (промывка образцов пород различными субстанциями, такими, например, как вода или спирт);
- напорные методы (выдавливание в прессах; центрифугирование).

Изучение поровых вод, независимо от метода их получения из пород, должно вестись с учётом степени неоднородности минерализации и химического состава. С этой целью производится фракционная промывка пород или анализируются поочерёдно выделяемые фракции поровых вод под возрастающим давлением.

Анализ множества работ говорит о том, что степень неоднородности поровых вод зависит от коллоидально-химических свойств пород. Опыты показали, что поровые воды, выделенные из крупнодисперстных (песчано-пылистых) пород, отличаются постоянством минерализации и химического состава, независимо от количества промывочной субстанции и применявшегося давления. В мелкодисперстных породах (особенно в глинистых) методы получения поровых вод оказывают решающее влияние на их минерализацию и химический состав.

Согласно многим авторам, концентрация ионов в водных вытязках может 3—5-кратно превышать минерализацию поровых вод, полученных из тех же отложений одним из напорных методов. Однако и напорные методы не лишены погрешностей. Установлено, что химизм поровых вод изменяется в зависимости от применяемых давлений. Существует три точки зрения на эту проблему:

- минерализация поровых вод растёт с увеличением давления (фиг. 1);
- минерализация поровых вод постоянна (фиг. 3);
- минерализация поровых вод уменьшается с увеличением давления (фиг. 4).

Следует подчеркнуть, что авторы этих взглядов занимались изучением различных пород (разного минерального состава, взятых с разных глубин, разной пористости и влажности) с применением различных давлений. Приводимые данные свидетельствуют о том, что принципиальное значение для формирования химизма поровых вод имеет высота применяемого давления, а также минеральный состав пород, степень диагенезации (естественная влажность, пористость) и минерализация поровых вод.

Применение невысоких давлений позволяет получать поровые воды постоянного минерального и химического состава. Только превышение определённой величины давления приводит к смене химизма поровых вод. В литературе приводятся различные граничные величины давлений, которые приводят к изменению химического состава поровых вод, а зависят они в первую очередь от минерального состава пород. Например, для бентонита изменение концентрации ионов происходит при превышении примерно  $14000 \text{ Н/см}^2$ , а для каолинита только после превышения  $38000 \text{ Н/см}^2$  (фиг. 5). Чем выше гидрофильность пород, тем раньше, т.е. при высшей влажности и меньшем давлении начинает проявляться неоднородность химического состава. Таким образом высота применяемых давлений для данных пород должна быть установлена опытным путём.

Jadwiga SZCZEPAŃSKA, Andrzej SZCZEPAŃSKI, VU NGOC KY

## ON THE INFLUENCE OF PRESSURES ON RESULTS OF STUDIES ON PORE WATER CHEMISTRY

### Summary

For obtaining pore water, two groups of methods are most widely used:

- extraction (washing rock samples with various media such as water and spirit),
- pressure methods (squeezing out pore water with the use of press or centrifugal machine).

Regardless of the used method, the degree of inhomogeneity of mineralization and chemical composition should be taken into account in studies on pore water. That is why either fractional washing of rock or analysis of pore water fractions successively separated under increasing pressure are carried out.

The analysis of several papers showed that the degree of pore water inhomogeneity depends on colloidal-chemical properties of a rock. According to empirical data, pore water obtained from coarse-dispersional (sandy-silty) rocks are characterized by stable mineralization and chemical composition, regardless of the amount of washing medium and applied pressures. In the case of finely-dispersional (especially clay) rocks, the methods of pore water extraction were found to bear a decisive influence on its mineralization and chemical composition.

According to several authors, concentration of ions in water extracts may be 3 to 5 times greater than mineralization of pore water obtained from the same rocks with the use of pressure methods. However, the latter methods are also somewhat misleading as pore water chemistry was found to change depending on the applied pressure. In relation to that question, three groups of viewpoints may be recognized:

- mineralization of pore water increases along with increase in the applied pressure (Fig. 1);
- mineralization of pore water remains constant (Fig. 3); and
- mineralization of pore water decreases along with increase in the applied pressure (Fig. 4).

It should be noted that the authors holding the above mentioned view points were studying rocks differing in mineral character, depth of occurrence, porosity and moisture content as well as at different pressure ranges. The available data suggest that pore water chemistry is primarily shaped by magnitude of the applied pressure as well as mineral character and degree of diagenesis (natural moisture content and porosity) of rocks and mineralization of pore water.

At low pressure range, the extracted pore water is characterized by stable chemistry and mineral composition and the changes are not recorded until certain pressure value is overpassed. In the literature, various estimates of that value may be found. For example, changes in concentration of ions are recorded when pressure exceeds the value of about 14,000 N/cm<sup>2</sup> in the case of bentonite, and not lower than about 38,000 N/cm<sup>2</sup> in the case of kaolinite (Fig. 5). Generally, the more hydrophilous is the rock (i.e. the higher is the moisture content and the lower is the pressure), the earlier the inhomogeneity in chemical composition may be noted. It follows that the magnitude of the usable pressures should be empirically established for studied rocks.