

УДК 553.983

doi: 10.55959/MSU0579-9406-4-2025-64-1-30-40

ЛАБОРАТОРНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА ПОРОВЫХ ВОД СЛАБОПРОНИЦАЕМЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

Екатерина Сергеевна Казак¹✉, Наталья Евгеньевна Шиндина²

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; kanigu@mail.ru ✉

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; shindina-98@mail.ru

Аннотация. Анализ состава поровых вод представляет собой эффективный диагностический инструмент для интерпретации физико-химических процессов взаимодействия в системе вода-порода. Достоверность результатов изучения состава поровых растворов напрямую зависит от правильности выбора лабораторного метода их извлечения. В статье рассматриваются ведущие современные методы, используемые для получения проб воды из слабопроницаемых отложений, в частности, центрифугирование, пробоотборники Rhizon, отжатие под высоким давлением, а также косвенный метод водных вытяжек и вытеснение вод вязким флюидом. Представлен ряд преимуществ и недостатков данных методов, охарактеризована эффективность их использования для слабопроницаемых пород с различным водосодержанием и свойствами.

Ключевые слова: водонасыщенность, водосодержание, поровые воды, водная вытяжка, ризон, опрессовывание, минерализация, сланцы, ТриЗ, слабопроницаемые отложения

Для цитирования: Казак Е.С., Шиндина Н.Е. Лабораторные методы определения состава поровых вод слабопроницаемых отложений // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2025. № 1. С. 30–40.

LABORATORY METHODS OF PORE WATER EXTRACTION FROM LOW PERMEABILITY ROCKS TO STUDY ITS CHEMICAL COMPOSITION

Ekaterina S. Kazak¹✉, Natalya E. Shindina²

¹ Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; kanigu@mail.ru ✉

² Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; shindina-98@mail.ru

Abstract. Pore water composition study is an effective diagnostic tool to understand and interpretate the physical and chemical processes during water-rock interaction. The correct choice of the laboratory extraction method directly defines the quality of its chemical composition results interpretation. The paper reviews the leading modern pore water extraction methods — the centrifugation, Rhizon samplers, high-pressure squeezing, indirect method of water extraction and the method by viscous fluid displacement. The paper presents a number of advantages and disadvantages of these methods, and also characterizes their effectiveness for low permeability rocks with different water saturation.

Keywords: water saturation, water content, pore water, water extraction, rhizon, compression, mineralisation, shale, hard-to-recover reserves, low-permeable sediments

For citation: Kazak E.S., Shindina N.E. Laboratory methods of pore water extraction from low permeability rocks to study its chemical composition. *Moscow University Geol. Bull.* 2025; 1: 30–40. (In Russ.).

Введение. Поровые воды являются частью гидросферы и изучение их химического состава и физико-химических свойств как жидкой фазы горных пород представляет значительный интерес для целей гидрогеологии, геохимии, литологии, нефтяной геологии и пр. Для гидрогеолога знание состава и свойств порового раствора помогает при исследовании происхождения и формирования подземных минерализованных вод и рассолов. Для промысловой геофизики важно знать свойства поровых вод, так как они определяют основные промыслово-геофизические параметры (электрические, электрохимические, нейтронные) [Орлов и др., 1974]. Несмотря на то, что экспериментальное изучение поровых растворов ведется уже около века, получение надежных данных о содержании и составе поровых вод, особенно плотных пород, остается для науки до сих пор актуальной проблемой.

Для слабопроницаемых отложений, особенно для образцов пород с изначально низким водосодержанием (менее 5 масс. %), выполнить прямой отбор пробы пластовой воды из скважины, шурфа, образца и пр. для дальнейшего анализа крайне затруднительно. Поэтому достоверность результатов изучения состава поровых растворов будет преимущественно зависеть от правильности выбора лабораторного метода извлечения поровых вод. При этом выбранный метод должен быть достаточно надежен и в процессе исследования не оказывать влияние на химический состав и физические свойства отбираемой пробы воды.

На сегодняшний день минерализацию и химический состав поровых вод слабопроницаемых образцов можно определить как путем экспериментальных исследований в лаборатории (косвенный метод водных вытяжек, прямой химический анализ

Таблица 1

**Примеры соотношения извлеченной при центрифугировании воды с начальной влажностью
в зависимости от состава отложений**

Состав отложений	Водосодержание, масс. %	% извлечения воды	Источник
Глинистые почвы (глины 43 %, ил 30 %)	25	50	[Mubarak & Olsen, 1976]
Песчанистый известняк (глины до 17 %)	25	52	
Глинистый ил	30	38–40	[Batley & Giles, 1979]
Песок	48	35–40	
Донные осадки (глины до 85 %, CaCO ₃ до 10 %)	40–75	40–60	[Sacchi, et al., 2001]
Отложения мела	15–20	40–50	[Edmunds & Bath, 1976]

поровой воды, непосредственно выделенной из образца породы путем применения внешней силы, посредством отжатия, отсасывания, центрифугирования), так и с помощью термодинамических расчетов в системе вода — порода — газ — органическое вещество.

Настоящая статья посвящена рассмотрению теоретических и практических основ как прямых, так и косвенного современных лабораторных методов извлечения поровых вод (центрифугирование, отсасывание (ризоны), опрессовывание (отжатие), водные вытяжки.) из слабопроницаемых отложений с различным водосодержанием, а также сравнительной характеристике преимуществ и недостатков данных методов экстракции.

Метод центрифугирования. Физической основой метода центрифугирования является достижение больших разностей давления на границе двух фаз под действием значительного ускорения в центрифуге в образце водонасыщенной породы, превышающего капиллярное давление в самых крупных порах [Гудок, 2007; Гурский, 2003].

Изначально метод центрифугирования использовался для выделения влаги из почвы с целью характеристики ее физических свойств. Впервые он был применен в 1903 г. Бриггсом и Маклейном для определения «эквивалента влажности» почвы, то есть содержания влаги в образце после того, как избыток воды был уменьшен центрифугированием [Briggs, McLane, 1907]. В дальнейшем такой метод стал применяться для грунтов и донных осадков.

На территории СССР метод центрифугирования в достаточно простой модификации был применен С.В. Бруевичем для выделения поровых растворов из морских илов в 1935–1940 гг. на Каспийском море [Бруевич, Виноградова, 1947]. При этом ограниченные технические возможности позволяли создавать сравнительно невысокие давления при отжатии, что позволяло отделять пробу поровой воды только из очень увлажненных илов (содержание воды более 35 масс. %). Аналогичный метод использовался в 1950–1960-х годах зарубежными исследователями, например, при выделении растворов из грунтов при бурении экспериментальной скважины «Мохо́л» [Rittenberg, et al., 1963], определении содержания хлоридов в некоторых породах [Swarzenski, 1959] и др.

В настоящее время в мировой практике лабораторных и экспедиционных работ метод центрифугирования применяется достаточно часто для выделения поровых вод из слабопроницаемых отложений. При этом, чем больше влажность осадка (оптимально более 50–60 масс. %), тем больший объем пробы воды можно получить в короткое время.

В работе [Mower, et al., 1994] представлены данные успешного применения метода центрифугирования для извлечения воды как из раздробленных, так и полноразмерных образцов керна туфов с довольно низким содержанием воды (в среднем 11 масс. %).

По данным [Крюков, 1971] в ходе центрифугирования всегда извлекается только часть поровой воды (табл. 1) и непроизвольно возникает вопрос, достаточно ли репрезентативна извлеченная проба для полноценной характеристики состава раствора в исследуемой системе вода–порода. При этом количество извлеченной воды определяется начальной влажностью, составом отложений, продолжительностью и скоростью центрифугирования, а также другими факторами. Но даже при скоростях более 14000 об/мин неизвлеченными остается 5–15 % порового флюида (порода меловых отложений) [Edmunds&Bath, 1976].

В результате область применения метода центрифугирования ограничивается увлажненными осадками (водосодержание более 30 масс. %), при этом для извлечения представительной пробы воды может потребоваться достаточно большой объем породы [Sacchi, et al., 2001]. Однако, для уплотненных слабопроницаемых пород низкой влажности метод центрифугирования может использоваться как косвенный для определения так называемой неснижаемой водонасыщенности [Андреева, 2016; Зубков, 2015; Кузнецов и др., 2010; Марков-Осоргин и Рубинштейн, 1952; Рубинштейн, 1950; Adams, et al., 2012].

В ходе продолжительного центрифугирования возникает опасность потери части воды за счет испарения. Для предотвращения испарения следует проводить центрифугирование в закрытых пробирках с поддержкой и контролем постоянной температуры [Sacchi, et al., 2001]. Даже при таких условиях не всегда удается предотвратить окисление элементов с переменной валентностью в ходе выделения пробы [Sholkovitz, 1973].

Таблица 2

Сравнительная характеристика основных методов извлечения поровых вод слабопроницаемых пород для дальнейшего анализа их состава

Название метода	Преимущества	Недостатки и сложности
Метод центрифугирования	Удобный, гибкий, относительно быстрый, простой, прямой метод извлечения поровой воды из хорошо увлажненных пород. Возможность контроля факторов изменения состава воды при извлечении. Позволяет определить химический и изотопный состав извлеченных вод.	Не эффективен для слабопроницаемых пород с низкой влажностью (менее 5–15 масс. %). Возможно испарение воды в ходе центрифугирования. Извлекается только часть воды, соответственно сложно оценить репрезентативность пробы для характеристики состава всей поровой воды. Возможно изменение химического состава, Eh, pH в ходе продолжительного центрифугирования и увеличении скорости вращения за счет возникающих физико-химических процессов.
Ризоны	Просты в использовании, мобильны, не требуют пробоподготовки. Сохранение ненарушенного сложения исследуемых кернов. Не требуется фильтрация извлеченной воды для очистки от коллоидных частиц и механических примесей. Не изменяет химический состав пробы при извлечении. Возможно получить пробу с маленьким шагом по глубине колонки.	Извлечение воды из наиболее доступных каналов фильтрации, исключая маломобильные участки. Плохой контроль направлений и расстояния миграции всасываемой жидкости. Мембранный наконечник обладает водопоглощающей способностью, что может увеличить кажущуюся соленость поровой воды, если использовать его без предварительного замачивания. Не подходит для многочисленного использования, так как со временем повреждается мембрана наконечника-фильтра.
Метод отжима	Полный макро- и микрокомпонентный состав поровых вод. Возможно получить отдельно состав свободной и связанной воды. Количественные значения величиие pH и Eh порового раствора. Получение изотопного состава порового раствора.	Используется с осторожностью для пород, содержащих в своем составе карбонатные и сульфатные минералы. При превышении порогового внешнего давления — 150–200 МПа поровые растворы будут иметь отличный от истинного химический и изотопный состав. Не эффективен для выделения поровых вод из уплотненных сланцевых отложений с изначально низкой влажностью (менее 5 масс. %). Маленькое количество пробы воды. Потеря водорастворенных газов.
Косвенный метод водных вытяжек	Не требует сложного оборудования. Позволяет точно и быстро определить минерализацию поровых вод преимущественно хлоридно-натриевого состава. Позволяет точно и быстро определить содержание хлора и брома в поровом растворе. Применим на породах после прогрева или экстракции углеводов.	Не дает представление о реальном pH и Eh, макро-, микрокомпонентом и изотопном составе поровых вод. Протекание процессов растворения и окисления минералов в ходе приготовления водной вытяжки. Дает условное представление о минерализации порового раствора, в составе которого не доминируют хлор и натрий. Невозможно получить отдельно состав свободной и связанной воды.

По мере обезвоживания осадка при центрифугировании может наблюдаться изменение концентрации компонентов выделяемого раствора за счет физико-химических процессов. Так в породах, содержащих глинистые минералы, со временем может наблюдаться снижение минерализации порового раствора за счет его разбавления слабоминерализованной связанной водой, подтянутой в ходе продолжительного центрифугирования [Крюков, 1971]. В работе [Edmunds, 1976] было зафиксировано, что для пород, не содержащих глинистых минералов, при продолжительном центрифугировании также наблюдалось снижение содержания натрия, калия и кальция, в то время как концентрации магния и стронция оставались постоянными. Данное поведение катионов авторы объяснили их различным гидравлическим сопротивлением [Edmunds, 1976]:

согласно уравнению Стокса гидравлическое сопротивление будет намного больше для двухвалентных катионов, чем для одновалентных. Позже, в работе [Steiner, et al., 2018] и др. были экспериментально зафиксированы изменения химического состава, pH и ионной силы порового раствора почв за счет потери CO₂, обогащенного ¹²C, в процессе центрифугирования. Более того, в отложениях, содержащих легкорастворимые минералы (хлориды, гипсы и пр.) возможно их частичное растворение и загрязнение пробы воды продуктами реакции [Крюков, 1971].

Для минимизации вышеуказанных факторов и увеличения эффективности извлечения поровой воды из отложений низкой влажности до (10 масс. %) ряд исследователей [Duncan Moss, Edmunds, 1992] пробовали усовершенствовать метод центрифугирования путем добавления перед процедурой

несмешивающихся жидкостей-вытеснителей с плотностью выше, чем у вытесняемого раствора (например, тетрахлорэтилен, трихлор-трифторэтан, фторуглерод и др.). Очевидно, использование техногенной жидкости требует еще большего контроля параметров эксперимента, проверки результатов и в целом такое усовершенствование переводит метод центрифугирования из прямых в косвенные, приближая его к методу увлажненных паст. Поэтому в данной модернизации метод не получил широкого использования.

В целом метод центрифугирования представляет собой удобный, гибкий, относительно быстрый, простой, а главное, прямой метод извлечения поровой воды, при котором изменением ее состава возможно управлять. Метод может быть эффективен для слабопроницаемых отложений с начальной влажностью не менее 30 масс. %, не содержащих в своем составе легкорастворимых минералов. При использовании данного метода следует учитывать литологический и минеральный состав отложений, их физические свойства (влажность, плотность и др.), а также необходимо фиксировать параметры метода (температуру, скорость вращения, время извлечение, количество выделенной воды относительно начальной важности и пр.) для контроля получаемых данных (табл. 2).

Ризоны. Пробоотборники «Rhizon» (ризоны) являются относительно новым способом извлечения поровых вод, впервые разработанным компанией Rhizosphere Research Products в начале 1990-х годов для сельскохозяйственных целей. Ризоны подходят для отбора проб поровой воды как в емкостях или колоннах, заполненных керном, так и в ненарушенном образце. В последние годы пробоотборники «Rhizon» становятся все более популярными для отбора проб поровой воды из почв, а также морских и озерных отложений [Dickens, et al., 2007; Steiner, et al., 2018; Miller, et al., 2017].

Пробоотборники состоят из стандартного шприца с капиллярной ПВХ трубкой и специального наконечника диаметром 2,5 мм и длиной 5–15 см, представляющего собой гидрофильный мембранный полимерный фильтр с минимальным размером пор от 0,1 мкм (рис. 1). Вытягивание поршня шприца создает отрицательный градиент давления ($-48,1 \pm 0,5$ кПа, при использовании шприца на 10 мл по данным [Di Bonito, et al., 2008]), за счет которого через фильтр подтягиваются поровые воды. Вода всасывается внутрь через поры пробоотборника до тех пор, пока капиллярное давление в осадке и давление в пробоотборнике не сравняются. Микробные, коллоидные и другие загрязнения не проходят в пробу благодаря достаточно малому размеру пор наконечника [Dickens, et al., 2007], что исключает необходимость дальнейшей фильтрации образцов вод перед последующими анализами.

Скорость извлечения воды зависит от водопроницаемости пород, которая определяется в том

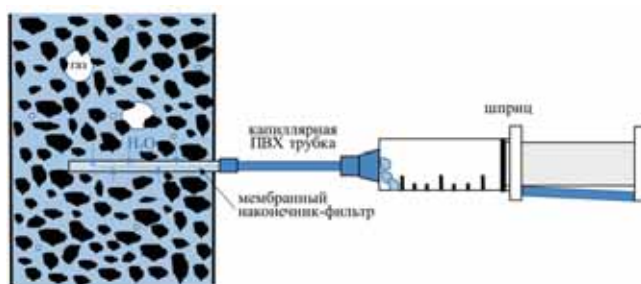


Рис. 1. Схема извлечения поровых вод при помощи пробоотборников Rhizon

числе формой и размерами твердых частиц, а также степенью их уплотнения [Di Bonito, et al., 2008; Falcon-Suarez, et al., 2014]. Время, необходимое для отбора проб, напрямую зависит от коэффициента фильтрации (k) пород. Поровая вода будет извлекаться при $k > 10^{-3}$ м/сут (т. е. и из слабопроницаемых и весьма слабопроницаемых пород) при наличии хорошего гидравлического контакта между грунтом и пробоотборником [Di Bonito, et al., 2008].

Данные пробоотборники просты в использовании, не требуют приложения значительной силы, а также довольно мобильны и не нуждаются в балансировке и прочей сложной настройке. Важным преимуществом пробоотборников Rhizon перед другими методами извлечения подземных вод также является возможность сохранения ненарушенного сложения и текстурно-структурных особенностей исследуемых кернов.

Кроме того, многие исследователи [Dickens, et al., 2007; Miller, et al., 2017] отмечают «плавные» профили распределения концентраций по глубине исследуемых колонок керна (в отличие от метода опрессовывания). То есть концентрации последовательных проб по глубине не имеют высокой степени разброса.

По данным Ди Бонито [Di Bonito, et al., 2008] радиус воздействия больше для более мелкодисперсных (глинистых) почв и меньше для более грубозернистых почв. Также Стайнер с соавторами [Steiner, et al., 2018] отмечают плохой контроль направлений и расстояния миграции всасываемой жидкости. В частности, при помещении наконечника в горизонтальном положении через боковую стенку колонки осадка ненарушенного сложения отмечается большой подток жидкости сверху (выше глубины расположения Rhizon), если в керне есть какая-либо вышележащая вода, что может привести к некорректной оценке химического состава поровых вод на конкретной глубине. Таким образом, для более корректных результатов, стоит вести отбор образцов последовательно сверху вниз, слив вышележащую над керном поверхностную воду, если такая есть.

Кроме того, ризоны извлекают воду только из наиболее доступных каналов фильтрации, в меньшей степени задействуя воды маломобильных участков [Steiner, et al., 2018; Di Bonito, et al., 2008].

Следовательно, пробоотборники могут неадекватно учитывать пространственную изменчивость состава и представлять «точечные выборки» с качественными, а не количественными атрибутами.

Производители, а также некоторые исследователи [Di Bonito, et al., 2008] отмечают, что Rhizon следует использовать предпочтительно в качестве одноразового устройства, чтобы избежать уменьшения пористости со временем в связи с износом материала и накоплением органических веществ, что значительно увеличивает затраты на пробоотбор. Хотя другие ученые доказывают на основании своих исследований, что пока мембрана остается неповрежденной, тщательно промытые Rhizon сразу после использования, дают удовлетворительные, а во многих случаях и лучшие результаты, чем новые Rhizon, при исследовании основных компонентов состава поровых вод [Steiner, et al., 2018].

Миллер и др. [Miller, et al., 2014] обращают внимание на еще одну особенность пробоотборников: мембранный наконечник обладает водопоглощающей способностью, что может увеличить кажущуюся соленость поровой воды. Однако [Steiner, et al., 2018] приходят к выводу, что эта ошибка исчезает, если перед использованием пробоотборников замочить наконечники в дистиллированной воде (в таком случае важно промыть пробоотборник пробой не менее двух раз — слить первые 600 мкл выделившейся пробы).

Таким образом, использование пробоотборников Rhizon является наиболее мобильным, а также простым и удобным прямым методом извлечения поровой воды, не требующим дополнительной фильтрации пробы. Метод может быть эффективен для слабопроницаемых отложений при $k > 10^{-3}$ м/сут и наличии хорошего гидравлического контакта между грунтом и пробоотборником. Однако, для получения более корректных результатов, следует заранее замачивать и промывать наконечник-фильтр с неповрежденной мембраной, а также вести отбор образцов сверху вниз последовательно (табл. 2).

Сравнение результатов химического анализа поровых вод, полученных с помощью Rhizon и центрифугирования, дает схожие результаты для многих компонентов химического состава [Di Bonito, et al., 2008; Steiner, et al., 2018; Dickens, et al., 2007], хотя авторы и описывают некоторые незначительные различия, связанные с тем, что методы извлекают разные составляющие поровой жидкости.

Метод опрессовывания (отжатия поровых вод). Метод опрессовывания основан на извлечении поровых флюидов путем сжатия образца и является наиболее широко используемым методом отбора проб поровой воды из донных отложений, особенно тех, которые хорошо уплотнены и отобраны с глубины водоемов более 1000 м. Данный метод также используется для извлечения поровых флюидов из глин и аргиллитов с низкой проницаемостью. Отжатие поровых вод прессами по сути аналогично

естественному процессу уплотнения пород с течением геологического времени, но только вызвано искусственно и протекает с большей скоростью.

Метод отжатия вод впервые стал применяться при исследованиях почв и лечебных грязей, для чего использовались винтовые и гидравлические ручные прессы с небольшим давлением. В 1940-х годах П.А. Крюков разработал устройство, позволяющее путем сжатия образца под высокой нагрузкой легко извлекать поровые жидкости из отложений горных пород. В дальнейшем П.А. Крюков [Крюков, 1971] предложил несколько специальных приборов для опрессовывания (прессформы) горных пород, подробно и достоверно обосновал методику выделения поровых вод, проанализировав возникающие погрешности и недостатки данного метода. Разработанные им приборы и методики нашли широкое применение для отжатия почвенных, иловых, горных растворов как в России, так и за рубежом [Шишкина, 1972; Гурский, 2003; Mudroch, MacKnight, 1994 и др.].

Данный метод был успешно использован для горных пород, например, для слабо консолидированных глинистых отложений с содержанием воды 15–25 масс. % (давление отжима 10–70 МПа) [Fernández & Villar, 2010], или плотных глин и сланцев при содержании воды 6–8 масс. % (давление отжима 70–200 МПа) [Fernández, 2014; Mazurek, 2015].

Некоторые исследователи экспериментально фиксировали увеличение концентрации некоторых компонентов в отжимаемой поровой воде [Kharaka & Berry, 1973], а другие (например, [Крюков, 1971; Шишкина, 1972; Mazurek, 2015 и др.]) наоборот наблюдали обратный эффект — заметное уменьшение концентрации растворенных веществ с увеличением экстракции поровой жидкости.

Шишкина О.В. [1972] экспериментально установила, что при давлениях 0–200 и 0–400 кг/см² как общая концентрация, так и концентрация отдельных ионов не меняется. Изменение концентрации ионов растворов начинается при давлениях примерно 600–700 кг/см² и становится значительным при более высоких давлениях (более 1500–2000 кг/см²). Изменение концентраций отдельных ионов зависит главным образом от характера пород, исходной влажности и их соотношений в растворе. При этом при давлении до 202 кг/см² выделяется до 80–87 % всей содержащейся в осадке воды, а остаточная влажность составляет 16–23 масс. %. Махнейм [Manheim, 1974] не обнаружил изменения концентрации хлора донных осадков Атлантического океана до 600 кг/см² (59 МПа). П.А. Крюков привел более широкий диапазон давлений (от 1 до 1260 кг/см² или 0,98–1236·10⁵ Па) для горных пород, при котором не наблюдалось практически изменений состава отжимаемого порового раствора [Крюков, 1971]. Кроме того, опытным путем было показано [Богашова и др., 1981], что при отжимании вод под высоким давлением имеет значение время нагрузки: в случае

быстрого опрессовывания ($1569 \cdot 10^5$ Па, менее 2 сут) не происходит изменение минерализации и макро-состава раствора, при медленном опрессовывании (до 2-х недель) незначительные изменения в составе появляются уже при $941 \cdot 10^5$ Па, а при $1569 \cdot 10^5$ Па наблюдается снижение минерализации на 10 % от первоначального значения. В работе [Гурский, 2003] для морских осадков показано, что в интервале давления 50–150 бар (10^5 Па) экспериментально наблюдается постоянство состава биогенных элементов и макрокомпонентов в выделяемых поровых водах. При этом равномерный и не слишком длительный во времени режим опрессовывания позволяет получить более однородный состав отжимаемой воды. Таким образом, для хорошо увлажненных донных осадков (в идеале влажностью более 50 масс. %) получение кондиционной пробы методом опрессовывания может быть достигнуто при равномерных, не слишком продолжительных по времени (менее 2 сут) давлениях до 150–200 10^5 Па.

В случае использования метода отжима для получения представительной пробы поровой воды из низкопроницаемых глинистых отложений с изначально низкой влажностью необходимо применять более длительные и высокие нагрузки, что неизбежно приведет к изменению химического состава выделяемого раствора. При этом данные изменения могут быть связаны не только с процессами разбавления отжатыми слабоминерализованными связанными вода и процессами мембранной фильтрации (избирательная задержка солей уплотняющейся породой), но и с процессами окисления и восстановления в ходе проникновения кислорода при длительном извлечении, или растворением минералов под воздействием роста давления и температуры в эксперименте. Для снижения данных негативных факторов используются отжимные устройства с контролем температуры в анаэробных условиях [Sacchi, et al., 2001].

Практическая оценка предельных возможностей применения метода опрессовывания для выделения растворов из слабопроницаемых пород с изначально низкой влажностью приведена в работах [Fernández, et al., 2014; Mazurek, et al., 2015]. Фернандез и соавторы [Fernández, et al., 2014] проводили эксперименты по извлечению поровых вод из слабопроницаемых плотных аргиллитов формации Opalinus Clay (Монт-Терри, Швейцария) (начальная влажность 6,2–7,8 масс. %). В результате была установлена хорошая воспроизводимость метода, а минерализация и изотопный состав ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$) поровых вод, извлекаемых в диапазоне давлений от 70 до 175 МПа были постоянны и соответствовали составу подземных вод, приток которых был получен в скважины. Однако [Fernández, et al., 2014] не исключили, что величина порогового давления для получения кондиционного состава поровых вод может измениться для других отложений и рекомендовали перед началом проведения потоковых

экспериментов определять это значение. Мазурик и соавторы [Mazurek, et al., 2015] извлекали поровую воду из плотных глинистых образцов (содержание глинистых минералов 28–71 масс. %) с начальным водосодержанием 3,5–5,6 масс. % при давлениях отжима 200, 300, 400 и 500 МПа и установили изменение химического и изотопного состава отжатых вод по мере увеличения давления. Снижение содержания Cl^- , Br^- , Na^+ и K^+ связано по мнению [Mazurek, et al., 2015] с процессами ионной фильтрации в процессе схлопывания порового пространства во время сжатия. Причина повышения концентрации Ca^{2+} и Mg^{2+} — растворение карбонатных минералов при увеличении давления. Результаты сравнения химического и изотопного состава отжатых поровых воды с данными водных вытяжек и прямого анализа подземных вод показали, что только состав воды, полученный при 200 МПа, наиболее близко соответствует реальному.

Таким образом, использовать метод отжима для получения пробы поровой воды необходимо с осторожностью для пород, содержащих в своем состав карбонатные и сульфатные минералы, обязательно не превышая установленное пороговое значение внешнего давления — 150–200 МПа. В противном случае отжатые растворы будут иметь отличный от истинного химический и изотопный состав. Следует отметить, что данный метод может быть не эффективен для выделения поровых вод из уплотненных сланцевых отложений с изначально низкой влажностью (менее 5 масс. %), так как порогового давления в 150–200 МПа может быть недостаточно для извлечения представительной пробы раствора (табл. 2).

Рядом исследователей метод отжима был усложнен путем добавления функции вытеснения вязким флюидом. При этом боковая поверхность образца керна герметизируется и производится фильтрация сверху вытесняющей жидкости (вязкое масло, керосин и пр.) под давлением 5–50 МПа [Орлов и др., 1974; 1981]. Остаточная вода пород из продуктивной части обычно находится в порах с радиусом менее 0,2–0,3 мкм и удерживается там капиллярным давлением, величина которого лежит в пределах 5–50 МПа. Фильтрация производится на специально разработанной установке, позволяющей создавать и поддерживать высокие давления нагнетания вязкого вытесняющего флюида (до 90 МПа). При изменении нагрузки возможно получить представительную пробу как свободной, так и связанной воды и напрямую измерить их химический и изотопный состав (табл. 2). Однако проведение испытания требует достаточно сложного оборудования, а время эксперимента может достигать до 1 месяца и более. Метод не нашел широкого применения и используется для решения нишевых задач.

Метод водных вытяжек. В лабораторной практике определение состава и минерализации поровой воды горных пород стараются выполнять путем

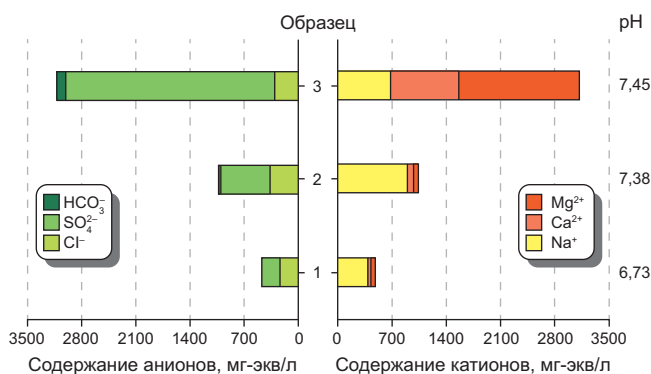


Рис. 2. Сопоставление pH и состава порового раствора, полученного из майкопской аргиллитоподобной глины (Гаша, скв. №1, глубина 1771 м): 1 — опрессовыванием при естественной влажности 6,4 масс. %; 2 — опрессовыванием с предварительным увлажнением до 14,2 масс. %; 3 — методом водной вытяжки при соотношении вода:порода как 2,5:1 (по [Крюков, 1971])

прямого анализа непосредственно выделенного порового раствора. Однако при работе с низкопроницаемыми отложениями с изначально низким водосодержанием (менее 5 масс. %) не всегда возможно выделить неизмененную поровую воды для ее дальнейшего анализа, поэтому прибегают к более простому альтернативному косвенному методу водных вытяжек [Di Bonito, et al, 2008; Sacchi, et al., 2001].

Метод заключается в том, что в одной пробе определяют количество поровой воды, а в параллельной или в той же пробе — количество водорастворимых солей поровой воды путем анализа состава водной вытяжки. Из концентрации компонента в водной вытяжке вычисляется его концентрация в поровом растворе с учетом коэффициента разбавления порового раствора объемом водной вытяжки.

Впервые метод водных вытяжек был применен для изучения состава почвенных поровых растворов в России в конце XIX века И.М. Комовым и А.Н. Радищевым [Гедройц, 1906], а зарубежом в начале XX века Камероном [Cameron, 1920]. Позже появились первые экспериментальные наблюдения, связанные с неоднозначностями использования метода водных вытяжек для получения состава порового раствора. В работе [Parker, 1921] впервые отмечено, что содержание кальция увеличивается более чем в 2 раза в растворах водных вытяжек из почв, чем в спиртовых. В работе [Mattson, et al., 1949] впервые показано, что иммобилизация фосфатов и снижение их содержания в процессе разбавления поровых растворов почв подчиняется законам мембранного равновесия Доннана.

Условность результатов состава водных вытяжек для характеристики поровых вод была также отмечена А.Д. Архангельским и Э.С. Залманзоном [Архангельский и др., 1931] в связи с растворением углекислого кальция и окислением сульфидов в процессе водной экстракции.

В работе П.А. Крюкова [1971] установлено, что состав водных вытяжек при пересчете на естественную влажность не соответствует составу исходного по-

рового раствора: в разы увеличивается содержания кальция, магния, натрия, гидрокарбонат и сульфат ионов (рис. 2). При этом максимальное искажение минерализации поровой воды, рассчитанной по водной вытяжке, происходит в карбонатных и сульфатных породах за счет повышенной растворимости породообразующих минералов. Для песчаных пород, по экспериментальным данным П.А. Крюкова [1971], концентрация хлора, оцененная по данным водных вытяжек, оказывается очень близка к его реальному содержанию в поровой воде.

Следует отметить, что параллельно с этими исследованиями появился ряд работ, который безусловно использовал результаты состава водных вытяжек для получения состава поровых вод горных пород. Поводом к этому послужила работа [Mangelsdorf, et al., 1969], в которой экспериментально показано, что содержания K^+ в экстрактах водных вытяжек при различном соотношении воды и глинистого осадка изменяется линейно и сделано смелое утверждение, что такое же поведение должно быть и для других катионов в растворе. Девайн и соавторы [Devine, et al., 1973] также поддержали данную концепцию в своей статье.

Шмидт [Schmidt, 1975] одним из первых использовал метод водных вытяжек для определения состава поровых вод однородных «чистых» сланцев из месторождения Manchester (штат Луизиана), бассейн Gulf Coast (США). В результате было обнаружено, что состав поровых вод сланцевых отложений $SO_4^{2-} > HCO_3^- > Cl^-$ сильно отличается от состава пластовых вод перекрывающих песчаников ($Cl^- > HCO_3^- > SO_4^{2-}$). Г.В. Шмидт, опираясь на выводы [Mangelsdorf, et al., 1969] и [Devine, et al., 1973], полностью перенес состав водных вытяжек на состав поровых вод сланцевых отложений, не учитывая минеральный состав пород и, по нашему мнению, ошибочно связал полученное различие с процессами селективной мембранной фильтрации. Хотя, как уже отмечалось выше, к началу исследований Шмидта было опубликовано достаточно работ (например, [Архангельский и Залманзон, 1931; Бунеев, 1956; Крюков, 1971; Шишкина, 1972; Parker, 1921; Mattson, et al, 1949; Manheim, 1974]), отражающих трудности правильной оценки состава порового раствора методами водных вытяжек как для почв так и для горных пород без учета минерального состава.

Принципиальная важность использования минерального состава отложений для анализа результатов водных вытяжек была показана в работе [Von Damm & Johnson, 1987] для 12 образцов сланцевых пород. Ученые обнаружили, что состав водных вытяжек кардинально отличается от составов подземных вод данных отложений преимущественно за счет возрастания концентраций SO_4^{2-} , Na^+ или Ca^{2+} . Был сделан вывод, что сульфаты являются экспериментальным артефактом, возникающим в результате окисления пирита, для сланцев без пирита было установлено низкое содержание SO_4^{2-} в растворах во-

дных вытяжек. Изменение содержания Ca^{2+} связали с растворением кальцита. Последующее проведение термодинамического моделирования подтвердило, что наличие пирита в составе отложений является наиболее важным параметром при формировании кислых pH растворов водных вытяжек, в то время как наличие карбонатов имеет решающее значение для буферизации растворов.

Позже Фонтейн [Fontanive, et al., 1993] для образцов итальянской плио-плейстоценовой формации сравнил состав поровых вод полученных методами водной вытяжки и прямого отжатия. В результате, он не нашел подтверждения предположениям [Mangelsdorf, et al., 1969] и [Devine, et al., 1973] и не получил линейных зависимостей для Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ и HCO_3^- , также придя к выводу о необходимости использования данных минерального состава отложений для интерпретации результатов водной вытяжки.

В работе [Aquilina, et al., 1994] для обогащенных глиной горных пород Южного бассейна Франции была проведена серия постановочных экспериментов по изучению влияния на состав водной вытяжки таких параметров, как соотношение вода:порода, время взаимодействия, метод встряхивания (вращение или ультразвук) и степень влажности образца. Им удалось установить, что метод встряхивания не влияет на результат эксперимента, а оптимальное соотношение воды к породе составляет 2:1 при времени взаимодействия 4 ч (увеличении времени или соотношения приводит к возрастанию концентрации всех макрокомпонентов; также при данном соотношении вода:порода сушка образца не играет роли). Важно отметить, что [Aquilina, et al., 1994] также не обнаружили линейного изменения концентраций Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} при различном соотношении вода:порода.

В работах [Arrhenius, 1953; Edmunds, et al., 1976; Fernández, et al., 2014; Kullenberg, 1952; Manheim, 1974; Reinik, et al., 2015; Swarzenski, 1959; Казак и др., 2018] показано, что источником хлора в растворах водных вытяжек являются преимущественно водорастворимые хлорсодержащие соли порового раствора, что позволяет достаточно точно получить его содержание в поровой воде. В работе [Mazurek, et al., 2015] метод водных вытяжек уверенно используется для оценки оставшейся после опрессовывания (200–500 мПа) концентрации хлора в образцах слабопроницаемых сланцевых пород.

В работе [Fernández, et al., 2014] представлены результаты экспериментального изучения состава поровых растворов плотных глинистых пород из Монт-Терри (Швейцария) с водосодержанием от 6,2 до 7,8 %, полученные методом опрессовывания и водных вытяжек. Показано, что помимо концентрации хлора, содержание брома в водных вытяжках при пересчете с учетом естественной влажности хорошо согласуется с их содержанием в отжатом поровом растворе. Для других макрокомпонентов совпадения результатов не получено.

Аналогично в работе [Казак и др., 2018] для слабоуплотненных донных осадков Баренцева моря установлено, что концентрацию Cl^- , Na^+ и Br^- в поровом растворе донных осадков Баренцева моря можно довольно достоверно вычислять по результатам анализов растворов водных вытяжек с учетом естественной влажности (рис. 3, а, в), в то время как превышения pH, концентраций SO_4^{2-} , HCO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , V^+ и Ba^{2+} связаны не только с ошибкой разбавления порового раствора дистиллированной водой в ходе приготовления водной вытяжки, но и с дополнительным растворением измельченных минералов, а также с процессами ионного обмена, и не могут быть достоверно вычислены (рис. 3).

Следует отметить, что некоторые исследователи полагают, что в ряде случаев источником хлора также могут являться не только соли порового раствора, но и обменный комплекс, который поставляет хлор в ходе анионного обмена. В работе [Walters, 1967] показано, что полностью удалить Cl^- из образца глины удастся только после 5–8 горячих водных вытяжек и ультразвуковой обработки, и сделано предположение, что некоторый анионный обмен может удерживать ионы Cl^- в глинах. Сложность полного извлечения хлора водной вытяжкой также поднимается в работах [Bischoff, et al., 1970; Porewater, 2000]. Однако, как отмечено в работах [Kriukov, et al., 1982; Крюков, 1971] такого эффекта не установлено для осадков с высоким содержанием хлоридов в поровой воде при нейтральном pH, при котором проводится водная вытяжка, выше точки нулевого заряда (ТНЗ), что исключает анионный обмен.

В работах [Казак и др., 2017; Казак и др., 2018] показано, что для плотных образцов георгиевской, баженовской и ачимовской свит как до так и после экстракции составы поровых вод по методу водных вытяжек кардинально отличаются от измеренного напрямую химического состава подземной воды: появляется SO_4^{2-} , резко возрастает доля HCO_3^- и Ca^{2+} .

Получается, что как для почв, так и для горных пород различного состава и степени литификации наблюдается принципиальное отличие химического состава реального порового раствора и условного, полученного по данным водных вытяжек (табл. 2). Приготовление водных вытяжек вызывает не только разбавление порового раствора, которое легко можно было бы учесть, а ряд сложных изменений состояния равновесия между раствором и твердой фазой: дополнительное растворение солей, сдвиг равновесий гидролиза, изменение условий адсорбционных равновесий между поглощающим комплексом и раствором, особенно сильно проявляющихся для глинистых минералов. В результате возможности достоверной оценки состава порового раствора с помощью косвенного метода водных вытяжек сокращаются до определения только хлора, брома, натрия и, возможно, йода, как представителя галогенидов. Следует отметить, что исследования относительно поведения йода при приготовлении

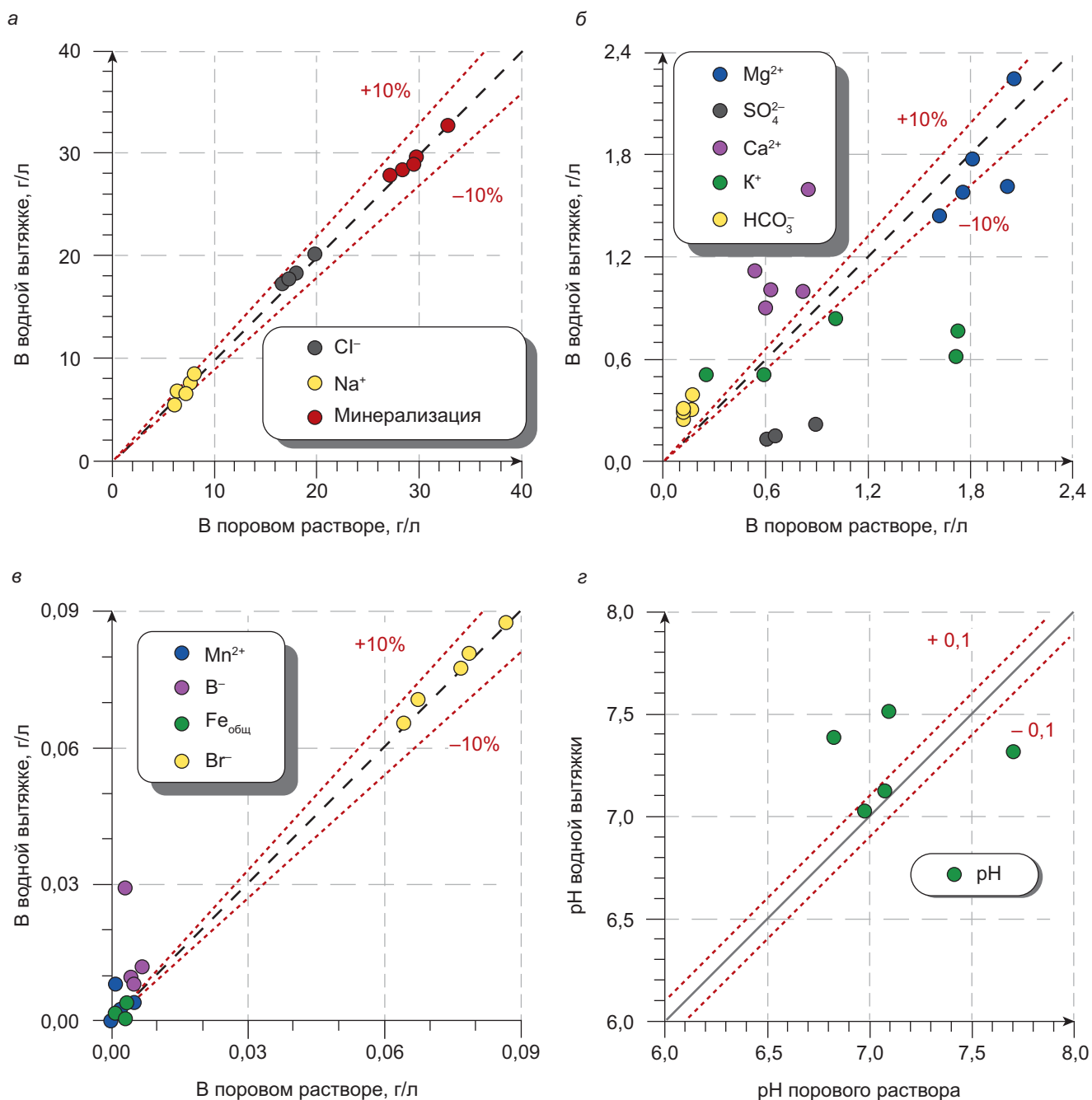


Рис. 3. Сопоставление минерализации (а), содержания основных компонентов состава (а, б, в) и pH (г) поровых вод образцов донных отложений Баренцева моря, непосредственно измеренных в выделенном поровом растворе и рассчитанных по данным анализа водных вытяжек с учетом естественной влажности отложений [Казак и др., 2018].

водной вытяжки до сих пор не проводились. Возможность оценки содержания микроэлементов и редкоземельных элементов в составе поровых вод слабопроницаемых пород с помощью метода водных вытяжек также полностью не оценивались.

Заключение. Изучение химического и изотопного состава поровых вод слабопроницаемых пород до сих пор представляет собой сложную и неоднозначно решенную задачу. Основная трудность связана с процессом извлечения представительной для анализа пробы воды из образца слабопроницаемой породы, а особенно из образца с изначально низким водосодержанием (менее 5 масс. %). Согласно проведенным исследованиям наиболее эффективно

использовать следующие методы извлечения поровой воды: центрифугирование, опрессовывание (отжатия под высоким давлением), извлечение с помощью пробоотборников низкого давления — Rhizon, вытеснение вязким флюидом, а также косвенный метод водных вытяжек. Каждый из этих методов имеет свои положительные и отрицательные стороны, а также существенные ограничения при исследовании поровых вод слабопроницаемых пород с низким водосодержанием (табл. 2). Однако, главным критерием при выборе способа выделения пробы поровой воды должно являться минимальное изменение ее химического и изотопного состава в ходе извлечения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Андреева Р.Ю. Сопоставление значений капиллярного давления, полученных методами центрифугирования и капилляриметрии // Научный журнал. Геология. 2016. Т. 10–15.
- Архангельский А.Д., Залманзон Э.С. Сравнительное литологическое исследование по вопросу о происхождении подземных вод Грозненских нефтяных месторождений // Бюлл. МОИП. Отд. геол. 1931. Т. IX. С. 3–4.
- Богашова Л.Г., Валяшко М.Г., Родионова И.П. и др. Экспериментальное изучение закономерностей формирования поровых растворов // Закономерности формирования химического состава природных вод. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1981. С. 99–107.
- Бруевич С.В., Виноградова Е.Г. Химический состав грунтовых растворов Каспийского моря // Гидро-хим. мат-лы. 1947. Т. 13. С. 129–186.
- Бунеев А.Н. Основы гидрогеохимии минеральных вод осадочных отложений. М.: Медгиз, 1956. 288 с.
- Гедройц К.К. К вопросу об изменчивости концентрации почвенного раствора и содержания в оче легко растворимых соединений в зависимости от внешних условий // Журнал опытного агронома. 1906. Т. VII. С. 521–545.
- Гудок Н.С., Богданович Н.Н., Мартынов В.Г. Определение физических свойств нефтеводосодержащих пород. М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2007. 592 с.
- Гурский Ю.Н. Геохимия литогидросферы внутренних морей. Т. 1. М.: ГЕОС, 2003. С. 247–265.
- Зубков М.Ю. Понятие «остаточная водонасыщенность» и возможность ее определения в лабораторных условиях // Каротажник. 2015. Т. 7. С. 63–78.
- Казак Е.С., Богданович Н.Н., Казак А.В. и др. Оценка содержания остаточной поровой воды и анализ состава водных вытяжек пород баженовской свиты Западной Сибири // Нефтяное хозяйство. 2017. Т. 4. С. 48–52.
- Казак Е.С., Сорокоумова Я.В., Ахманов Г.Г. и др. Изучение состава поровых растворов косвенным методом водных вытяжек // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2018. № 4. С. 54–71.
- Казак Е.С., Харитонов Н.А., Казак А.В. Минерализация и макрокомпонентный состав поровых вод пород баженовской, ачимовской и георгиевской свит (по данным водных вытяжек) // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2018. № 5. С. 100–110.
- Крюков П.А. Горные, почвенные и иловые растворы. Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1971. С. 219.
- Кузнецов А.М., Баишев А.Б., Кузнецов В.В. Определение начальной водонасыщенности и капиллярной кривой методом центрифугирования // Разработка и эксплуатация нефтяных месторождений. 2010. С. 49–51.
- Марков-Осоргин А., Рубинштейн Л.И. Определение содержания погребенной воды методом центрифугирования. Новости нефтяной техники // Нефтепромысловое дело. 1952. С. 31–33.
- Орлов Л.И., Лавров А.П., Манжале Н.Т. Комплексное изучение поровых растворов и пластовых вод // Вопросы гидрогеологии и инженерной геологии. 1974. С. 147–171.
- Орлов Л.И., Топорков В.Г. Способ извлечения поровых вод вытеснением маслом // Авторское свидетельство СССР, БИ. 1981. Т. N894485. С. 2.
- Рубинштейн Л.И. Об определении содержания погребенной воды // Башкирская нефть. 1950. Т. 2. С. 27–32.
- Шишкина О.В. Геохимия морских и океанических иловых вод. М.: Наука, 1972. 228 с.
- Adams J.W., Stocker C.D., La N.R. Emerging centrifugal technology in shale hydraulic fracturing waste management. 2012. С. 561–562.
- Aquilina L., Boulegue J., Sureau J.F., Bariac T. EVution of Interstitial Waters along the Passive Margin of the South-east Basin of France: WELCOM (Well Chemical On-line Monitoring) Applied to Balazuc-1 well (Ardèche) // Applied Geochemistry. 1994. Vol. 9. P. 657–675.
- Arrhenius G.O.S. Sediment Cores from the East Pacific. Reports of the Swedish Deep-Sea Expedition, 1947–48 // Geologiska Föreningen i Stockholm Förhandlingar. 1953. Vol. 75. P. 115–118.
- Batley G.E., Giles M.S. Solvent displacement of sediment interstitial waters before trace metal analysis // Water Research. 1979. Vol. 13. № 9. P. 879–886.
- Bischoff J.L., Greer R.E., Luistro A.O. Composition of Interstitial Waters of Marine Sediments: Temperature of Squeezing Effect // Science. 1970. Vol. 167. P. 1245–1246.
- Briggs L.J., McLane J.W. The moisture equivalent of soils // U.S. Dept. Agriculture, Bureau of Soils Bull. 1907. Vol. 45. P. 1–23.
- Cameron F.K. The soil solution, the nutrient medium for plant growth, Easton, Pa, The Chemical publishing co.; [etc., etc.]. 1920. 150 p.
- Devine S.B., Ferrel R.E., Billings G.K. The significance of ion exchange to interstitial solutions in clayey sediments, Chemical Geology. 1973. Vol. 12. P. 219–228.
- Di Bonito M., Breward N., Crout N., et al. Overview of Selected Soil Pore Water Extraction Methods for the Determination of Potentially Toxic Elements in Contaminated Soils // Operational and Technical Aspects. 2008. P. 213–249.
- Dickens G.R., Koelling M., Smith D.C., Schnieders L. Rhizon Sampling of Pore Waters on Scientific Drilling Expeditions: An Example from the IODP Expedition 302, Arctic Coring Expedition (ACEX) // Scientific Drilling. 2007. № 4. P. 22–25.
- Duncan Moss P., Edmunds W.M. Processes controlling acid attenuation in the unsaturated zone of a Triassic sandstone aquifer (U.K.), in the absence of carbonate minerals // Applied Geochemistry. 1992. Т. 7. № 6. С. 573–583.
- Edmunds W.M., Bath A.H. Centrifuge extraction and chemical analysis of interstitial waters // Environmental Science & Technology. 1976. Vol. 10. P. 467–472.
- Falcon-Suarez I., Rammlmair D., Juncosa-Rivera R., Delgado-Martin J. Application of Rhizon SMS for the assessment of the hydrodynamic properties of unconsolidated fine-grained materials // Engineering Geology. 2014. Vol. 172. P. 69–76.
- Fernández A.M., Sánchez-Ledesma D.M., Tournassat C., et al. Applying the squeezing technique to highly consolidated clayrocks for pore water characterisation: Lessons learned from experiments at the Mont Terri Rock Laboratory // Applied Geochemistry. 2014. Vol. 49. P. 2–21.
- Fernández A.M., Villar M.V. Geochemical behaviour of a bentonite barrier in the laboratory after up to 8 years of heating and hydration // Applied Geochemistry. 2010. Vol. 25. № 6. P. 809–824.
- Fontanive A., Gagnani R., Mignuzzi C., et al. Chemical Composition of Porewaters in Italian Plio-Pleistocene Clayey Formations // Geochemistry of Clay-Pore fluid interactions, Springer. 1993. Vol. 84. P. 389–411.
- Kharaka Y.K., Berry F.A.P. Simultaneous flow of water and solutes through geological membranes—I. Experimental

investigation // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1973. Vol. 37. № 12. P. 2577–2603.

Kullenberg B. On the Salinity of the Water Contained in Marine Sediments, Oceanografiska institutet. Göteborg, Sweden, Elanders boktr, 1952. P. 38.

Mangelsdorf P.C., Wilson T.R.S., Daniell E. Potassium Enrichments in Interstitial Waters of Recent Marine Sediments // *Science*. 1969. Vol. 165. P. 171–174.

Manheim F.T. Comparative Studies on Extraction of Sediment Interstitial Waters: Discussion and Comment on the Current State of Interstitial Water Studies // *Clays and Clay Minerals*. 1974. Vol. 2. P. 337–343.

Mattson S., Eriksson Y., Vahtras K., Willia E.G. Phosphate Relationships of Soil and Plant: I. Membrane Equilibria and Phosphate Uptake // *Ann. Royal Agric. College, Sweden*. 1949. Vol. 16. P. 457–484.

Mazurek M., Oyama T., Wersin P., Alt-Epping P. Pore-water squeezing from indurated shales // *Chemical Geology*. 2015. Vol. 400. P. 106–121.

Miller C.M., Dickens G.R., Jakobsson M., et al. Pore water geochemistry along continental slopes north of the East Siberian Sea: inference of low methane concentrations // *Biogeosciences*. 2017. № 14. P. 2929–2953.

Miller M.D., Adkins J.F., Hodell D.A. Rhizon sampler alteration of deep ocean sediment interstitial water samples, as indicated by chloride concentration and oxygen and hydrogen isotopes // *Geochem. Geophys. Geosy.* 2014. № 15. P. 2401–2413.

Mower T.E., Higgins J.D., Yang I.C., et al. Pore-water extraction from unsaturated tuff by triaxial and one-dimensional compression methods. Nevada: Nevada Test Site, 1994. 86 p.

Mubarak A., Olsen R.A. Immiscible displacement of the soil solution by centrifugation // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1976. Vol. 40. P. 329–331.

Mudroch A., MacKnight S.D. Handbook of Techniques for Aquatic Sediments Sampling. Boca Raton: CRC Press, 1994. 256 p.

Parker F.W. Methods of Studying the Concentration and Composition of the Soil Solution // *Soil Science*. 1921. Vol. 12. P. 209–232.

Porewater Extraction from Argillaceous Rocks for Geochemical Characterisation. Paris, France, Nuc. En. Ag. Org. for Econ. Co-Operation and Develop, 2000. 187 p.

Reinik J., Irha N., Steinnes E., Piirisalu E., et al. Characterization of water extracts of oil shale retorting residues form gaseous and solid heat carrier processes. 2015. P. 443–451.

Rittenberg S.C., et al. Biogeochemistry of sediments in experimental Mochole // *Journal of Sedimentary Petrology*. 1963. Vol. 33, № 1. P. 140–172.

Sacchi E., Michelot J.-L., Pitsch H., et al. Extraction of water and solutes from argillaceous rocks for geochemical characterisation: Methods, processes and current understanding // *Hydrogeology Journal*. 2001. Vol. 9. P. 17–33.

Schmidt G.W. Interstitial Water Composition and Geochemistry of Deep Gulf Coast Shales and Sandstones: REPLY TO MILES F. OSMASTON1 // *AAPG Bulletin*. 1975. Vol. 59. P. 721–721.

Sholkovitz E. Interstitial water chemistry of the Santa Barbara Basin sediments // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1973. Vol. 37. № 9. P. 2043–2073.

Steiner Z., Lazar B., Erez J., Turchyn A.V. Comparing Rhizon samplers and centrifugation for pore-water separation in studies of the marine carbonate system in sediments // *Limnology and Oceanography: Methods*. 2018. Vol. 16. P. 828–839.

Swarczewski W.V. Determination of Chloride in Water from Core Samples: GEOLOGICAL NOTES1 // *AAPG Bulletin*. 1959. Vol. 43. P. 1995–1998.

Von Damm K.L., Johnson K.O. Geochemistry of Shale Groundwaters: Results of Preliminary Laboratory Leaching Experiments United States. 1987. P. 34.

Walters L.J.J. Bound halogens in sediments. Doctoral Thesis. Massachusetts Institute of Technology, 1967.

Статья поступила в редакцию 29.10.2024,
одобрена после рецензирования 30.10.2024,
принята к публикации 28.02.2025