

含油区地下水 化学研究工作

苏联 E·A·巴尔斯著

北京石油科学研究院译

石油工业出版社

目 录

一、緒言.....	1
二、地下水的化学分类原則和不同类型的天然水形成条件.....	2
三、油田水的特征.....	14
四、油田水的新化学标誌.....	18
五、取水样的方法.....	23
六、水化学分析資料的整理和地質解釋.....	33
七、古水文地質研究.....	48
八、油田水分析資料整理的程序.....	49
九、編写含油区水化学研究报告的提綱.....	53

一、緒 言

目前很多国家都利用水化学方法来勘探各种金属矿（Cu、Zn、Pb、W、Mo、U等）和岩盐、石膏、硝酸盐。苏联在本世纪的30年代，当B.A. 苏林和他的学生们出版了关于高加索泥火山和恩巴盐丘水之后，特别是在1936年出版了苏林的著作“苏联油田水”之后，石油地质工作者们就开始应用水化学方法来勘探油田。

近三十年来，有关油田水的学说获得了很大的发展。事实证明，油田水的化学成分与油田无关的天然水不同，因为后者不具备油田水所特有的某些化学标志。现在水化学和水文地质研究工作，已成为石油及天然气综合勘探工作中不可缺少的一部分了。

水化学研究工作分成三个步骤进行。为了获得正确的结论，这三个步骤的工作都是同等重要的，包括：（1）取水样，（2）水样的化学分析，（3）水分析资料的整理和地质解释。首先应该特别重视取样的工作，因为取样不正确，不仅使分析资料失去意义，而且根据这些资料来进行解释往往作出不正确的结论。水化学分析工作也很重要。如果分析错误或者准确度不高，就不可能用来对比，要不就是根据这些资

料会作出不正确的結論。在利用水分析資料进行地質解釋时，必須考虑到影响水成分形成的各种条件。應該記住，化学分析对我們來說，仅仅是一种工具，而我們的目的却是要利用它們来解决地質問題（如弄清地下构造情况，对研究地区进行含油远景評價，对比含水区，确定油气藏的次生与原生性等）。本文将詳細講述取样方法、水分析資料的整理和如何进行地質解釋等問題。在叙述这些問題之前，首先必要闡明一下关于水成分形成的某些概念、天然水的分类原則和油田水的基本特征。

二、地下水的化学分类原則和 不同类型的天然水形成条件

水中溶解物質的成分是十分复杂的，主要成分是盐分，其中包括氯化物、硫酸盐、重碳酸盐、硝酸盐的鹼金屬（鈉、鉀）和鹼土金屬（鈣、鎂）。除此以外，还含有各种微量元素（碘、溴、硼、鋁以及鋇、鐳、銻等）。水的成分中还包含游离气体、溶解气体（ CO_2 、 O_2 、 N_2 、 CH_4 、 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ （ $n>1$ ）、 H_2S 、 He 、 Ar ）和溶解在水中的有机物質（酚、环烷酸、脂肪酸、胺酸、腐植酸、中性碳氢化合物和其他比較复杂的有机化合物）。盐类成分是水的主要成分，它在水中的含量可用矿化度表示。矿化度有下列几种表示方法：（1）

固体总量(克/升);(2)比重(波美度);(3)重要离子的总含量(克或毫克/升);(4)主要阴阳离子的毫克当量总数。其中以最后一种表示方法最方便。1克/升大约相当于27—35毫克当量(大陆淡水约为27,咸水为35)。例如,矿化度为900毫克当量大约相当于30克/升。在对比水分析资料时,矿化度是很重要的指标,必须算出,并列于表格中。

应根据水中主要离子: Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 Ca^{++} 、 Mg^{++} 、 Na^+K^+ 的当量比值,来确定水型和它们的主要特性,

一般利用下列系数: $\frac{\text{Na}^+}{\text{Cl}^-}$ 、 $\frac{\text{Na}^+ - \text{Cl}^-}{\text{SO}_4^{2-}}$ 、 $\frac{\text{Cl}^- - \text{Na}^+}{\text{Mg}^{++}}$ 、

$\frac{\text{SO}_4^{2-}}{\text{Cl}^-} \times 100$ 、 $\frac{\text{Ca}^{++}}{\text{Mg}^{++}}$ 等。在苏联和中国,石油工作者都采用

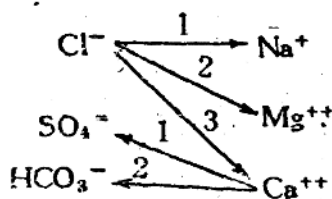
苏林的分法,根据苏林分法,分出四种水型: Na_2SO_4

型、 NaHCO_3 型、 MgCl_2 型和 CaCl_2 型。如果 $\frac{\text{Na}^+}{\text{Cl}^-} > 1$, 即

$\text{Cl}^- > \text{Na}^+$, 就用 $\frac{\text{Cl}^- - \text{Na}^+}{\text{Mg}^{++}}$ 比值来定水型。如果

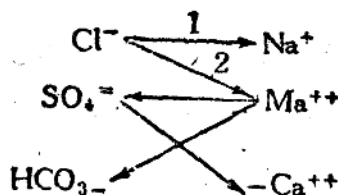
$\frac{\text{Cl}^- - \text{Na}^+}{\text{Mg}^{++}} > 1$, 即 $\text{Cl}^- - \text{Na}^+ > \text{Mg}^{++}$, 同 Na^+ 化合后多余

的 Cl^- 便与 Mg^{++} 化合, 再多余的 Cl^- 将与 Ca^{++} 化合。这时, 在水中出现 CaCl_2 , 这种水为 CaCl_2 型水。



如果 $\frac{\text{Cl}^- - \text{Na}^+}{\text{Mg}^{++}} < 1$, 即 $\text{Mg}^{++} > \text{Cl}^- - \text{Na}^+$, 同 Na^+ 化合

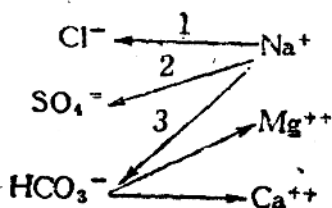
后多余的 Cl^- 将仅与 Mg^{++} 化合而生成 MgCl_2 型水。



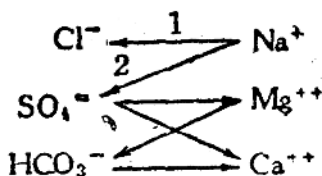
当 $\frac{\text{Na}^+}{\text{Cl}^-} > 1$ 时, 即 $\text{Na}^+ > \text{Cl}^-$, 用 $\frac{\text{Na}^+ - \text{Cl}^-}{\text{SO}_4^{2-}}$ 比值来定

水型。如果 $\frac{\text{Na}^+ - \text{Cl}^-}{\text{SO}_4^{2-}} > 1$, 即 $\text{Na} - \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$, 同 Cl^- 化合

后多余的 Na 将与 SO_4^{2-} 化合, 再多余的 Na 将与 HCO_3^- 化合而生成 NaHCO_3 型水。



如果 $\frac{\text{Na}^+ - \text{Cl}^-}{\text{SO}_4^{=}} < 1$, 即 $\text{Na} - \text{Cl}^- < \text{SO}_4^{=}$, 同 Cl^- 化合后



多余的 Na^+ 将仅与 $\text{SO}_4^{=}$ 化合而生成 Na_2SO_4 型水。

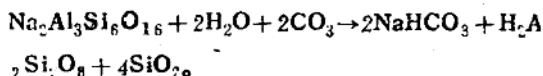
这并不是说，在某一类型的水中，用来命名该水型的盐份在该水中一定占主要成分。例如，不能说 Na_2SO_4 型水中占主要成分的是 Na_2SO_4 ，而仅能说明水成分的形成过程趋向于形成 Na_2SO_4 。并且每一类型水与一定的水文地质、地理条件相适应。因此苏林分类法被称为成因分类法。

水化学成分的形成是许多复杂反应的结果，其中最主要的是：（1）岩石和土壤中盐份的溶解（简单溶滤）。（2）矿物的分解（长石的高岭土化，黄铁矿和其他硫化物的氧化等）。（3）离子的交换反应，水中溶解的阳离子与岩石中吸

附的阳离子的交换作用。在每一种岩石里或多或少含有泥质成分，这种泥质具有从同他们接触的溶液中吸取阳离子的能力。但是，各种阳离子的被吸附能力是不同的。价数越高、原子量越大的元素具有较大的被吸附性。例如， Ca^{++} 具有对 Na^{+} 更大的被吸附能力，因此溶液中的 Ca^{++} 能够替换泥岩中被吸附的 Na^{+} 。但是，应该注意，阳离子的被吸附能力不仅与阳离子本身的性质有关，而且与溶液中阳离子浓度有关。例如，当溶液中 Na^{+} 浓度比 Ca^{++} 浓度大得多时，溶液中的 Na^{+} 替换泥岩中被吸附的 Ca^{++} 、 Mg^{++} 。（4）不同成分和不同矿化度的水相混合。（5）水的浓缩与淡化。（6）生物化学反应。现在我们将分别研究苏林分类法中各种类型水的形成条件。

1、重碳酸钠型水的形成条件

（1）在饱含 CO_2 的雨水作用下，使长石高岭土化



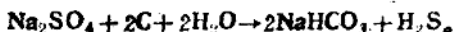
因此，重碳酸钠型的地表淡水形成在花岗岩、长石砂发育地区，这样的水是岩石被强烈冲刷地区的特征。

（2）富含 $\text{Ca}(\text{HCO}_2)_2$ 的地面水同钠盐土壤（碱土）间进行离子交换。碱土是盐沼地土壤中溶解盐类被冲刷掉后的产物。



在大陆性干燥地区（半沙漠地带），在没有逕流的盆地内，这样的 NaHCO_3 型水进一步的浓缩，就形成所谓“苏打湖”。这样的湖在苏联哈萨克斯坦和中国松辽地区有很多。

（3）硫酸根在脱硫细菌作用下起还原作用



这一反应在有机物质和脱硫细菌存在的条件下进行。借助于 SO_4^{2-} 中的氧使有机物质氧化 SO_4^{2-} 还原的结果，生成 H_2S ，造成还原环境，有利于油气藏的保存。这一反应在油田水中普遍进行着。

上面就是 NaHCO_3 型水在不同条件下形成的三个例子。

2. Na_2SO_4 型水形成的条件

（1）这是地面水中分布最广的一种。大陆水的平均组成成分属于 Na_2SO_4 型水， NaHCO_3 型淡水从花岗岩及长石砂岩发育地区流到沉积岩发育地区，由于沉积岩中或多或少含有 CaSO_4 （石膏）， NaHCO_3 与 CaSO_4 之间便产生置换反应



这样就使水型发生变化，水的矿化度稍微有所增加，但仍为淡水（矿化度少于1克/升）。

（2）如果 Na_2SO_4 型水在缺乏逕流的盆地内蒸发，就形成矿化度很高的 Na_2SO_4 湖。在有些地区，甚至可以从湖水

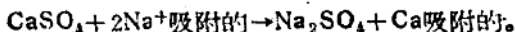
中开采芒硝。 Na_2SO_4 湖与苏打湖都是形成在气候干燥地区。

大陆水中盐份含量多少的顺序如下：(1) $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ；(2) $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 或者 CaSO_4 ；(3) MgSO_4 ；(4) Na_2SO_4 ；(5) NaCl 。在浓缩的第一阶段沉淀出水中最难溶解的 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 。第二阶段沉淀出 CaSO_4 ，第三阶段几乎同时沉淀出 MgSO_4 和 NaCl ，这时在水中占主要成分的将是 Na_2SO_4 。因此，大陆水浓缩的极限将是形成 Na_2SO_4 ，这一点说明苏林分出 Na_2SO_4 型水的成因意义。

(3)淡水浓缩形成 Na_2SO_4 型水的过程，不仅在大陆表面进行着，而且在深处氧化环境下也进行着。水在深处的浓缩过程是在很长地质时期实现的。引起浓缩的主要原因是：

(1) 温度的升高；(2) 地下水长时期与岩石接触而进行着溶滤作用；(3) 矿物的水合作用和其他各种现在还研究不够的现象。

(4) Na_2SO_4 型水象苏打湖一样，形成在碱土发育地区。两者的区别仅在于：对于前者与土壤中吸附 Na^+ 起作用的不是 CaHCO_3 ，而是 CaSO_4 ，



这样在草原地带或黄土平原潮湿地带，形成某些矿化度不太高的 Na_2SO_4 湖。

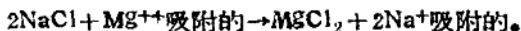
3. MgCl_2 型水形成的条件

(1) 海相沉积岩被大陆水溶滤后产生 MgCl_2 型水。在

海相沉积中，保存着古代沉积盆地海水中所溶解的盐份。因此由于简单的渗滤作用可以形成 $MgCl_2$ 型水。正常海洋水属于 $MgCl_2$ 水。海水的主要盐份（按毫克当量计第一是 $NaCl$ 17.8%，第二是 $MgCl_2$ 11%，然后才是 $MgSO_4$ 6%， $CaSO_4$ 3%，最后海水含有少量的 $Ca(HCO_3)_2$ 0.2%。

(2) 与海水隔离的内陆泻湖水浓缩形成 $MgCl_2$ 湖水。由于蒸发作用，海水中溶解盐份依次沉淀——首先沉淀出 $Ca(HCO_3)_2$ ，然后 $CaSO_4$ ，继之 $MgSO_4$ 和 $NaCl$ ，在湖水中逐渐聚集 $MgCl_2$ ，这样就形成 $MgCl_2$ 湖。 $MgCl_2$ 型水的形成是海水最大限度浓缩的产物。这一点证明苏林分类法中划分出 $MgCl_2$ 型水的成因意义。

(3) $MgCl_2$ 型水不仅出现在地表，而且也出现在地层深处。由于下面的离子交换反应，形成 $MgCl_2$ 型水



这是高度矿化的 $NaCl$ 水中 Na^+ 与岩石中吸附阳离子交换过程的第一阶段。

(4) 二种不同类型水混合后生成 $MgCl_2$ 型水。当地下深层水为 $CaCl_2$ 型时，上部为 $NaHCO_3$ 或 Na_2SO_4 型水。如果它们连通的话，在它们之间将产生 $MgCl_2$ 的混合水。

这种混合过程最好用马林洛娃—阿格里娃图表来说明，见图1。

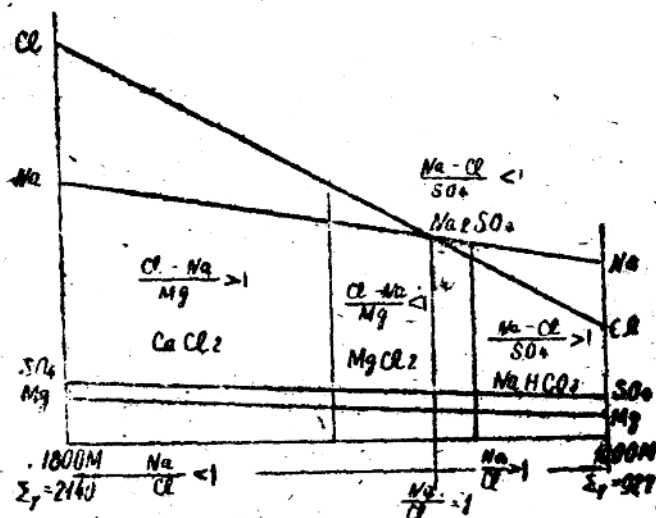


图 1

在二直坐标上填上离子 (SO_4^{2-} , Mg^{++} , Na^+ , Cl^-) 的毫克当量 (每一离子在坐标上的值都从零点算起)。用直线将相同离子的纵坐标上的点联结起来。横坐标代表水的矿化度或者含水层深度的变化。二端是上层与下层含水层埋藏的深度或它们的矿化度。与已知矿化度或深度相适应, 在横坐标上可以找到一点, 通过这点作垂直线, 我们就可以确定已知矿化度 (或埋藏深度) 的混合水的组成成分。因此, 我们可以预示某一深度的地下水的组成成分。为了证明从井下取得的水样是否是混合生成, 可以利用下部与上部含水层水的

分析資料作这种图表。在横坐标上与混合水矿化度或者埋藏深度相适应的点决定混合水的理論組成成分。如果混合水的实际分析資料与理論組成成分相符合，說明水是混合生成。当研究图表上 $\text{Cl}^- - \text{Na}^+$ 和 Mg^{++} ，或者 $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$ 和 SO_4^{--} 比例关系变化时，不难看出在上部 NaHCO_3 型水和下部 CaCl_2 型水之間分布着 MgCl_2 型，甚至 Na_2SO_4 型水。

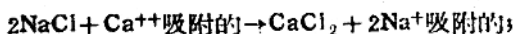
4. CaCl_2 型水的形成条件

不管是借助岩石內可溶鹽份的溶濾或者海水和大陆水的浓缩，都不可能形成 CaCl_2 型水。 CaCl_2 型水的形成要求某些特殊的条件：（1）水和岩石間的长期相互作用；（2）地下水的高度浓缩， NaCl 或 MgCl_2 在水中的含量占主要成分。 CaCl_2 型水的形成过程被称为水的变質过程。可能这一术语不够恰当，因为所有因各种条件影响而引起水成分改变的过程都可以称为水的变質。但是，石油地質工作者已經习惯用这一术语來說明 CaCl_2 型水的形成过程。在水中 CaCl_2

含量愈多， $\frac{\text{Cl}-\text{Na}}{\text{Mg}}$ （变質系数）愈大，水的变質程度就愈

深。 CaCl_2 型水由下列反应形成：

（1）岩石中吸附阳离子与地下水中的阳离子进行交换反应



（2）白云岩化、高度矿化的 MgCl_2 型泻湖水与石灰岩

或者灰質淤泥作用



我們不能夠說已經把 CaCl_2 型水的形成过程完全弄清楚了，上面所列举的反应式不过是一些可能形成 CaCl_2 型水的途径罢了。

从上所述表明，苏林分类法中的每一类型水与一定的地质和自然条件相适应，因此把苏林分类法称为成因分类法是完全正确的。

按苏林分类法可在水型下面划分組和亚組。組是按水成分中含量最多的阴离子确定的（例如 Cl 組， SCl 組， HCO_3 組），亚組是按含量最高的阳离子来确定的（ Ca 亚組， Mg 亚組， Na 亚組）。这并不是形式上的分类。水組表明岩石的冲刷程度（即溶濾的阶段）。水組取决于岩石中能溶解于水的盐类的成分。如果为氯組水，說明岩石冲刷很弱，因为氯化盐最易溶解，首先被溶濾。如果为重碳酸盐組，那就意味着岩石中的氯化盐类和硫酸盐类已經被冲刷掉，說明岩石冲刷厉害。地下水的亚組常說明出露在地面的岩石的岩性。 Ca 和 Mg 亚組水在石灰岩和白云岩发育地区，或者在土壤中富含 CaMg 的地方（黑土）都可見到。鈉亚組水可以在长石、长石砂岩和花岗岩发育地区遇到，在土壤中富含鈉盐的地方也可遇到这种水。

不同水組和亚組的分布，与地形及气候条件（降雨量，蒸发量）有关，与出露在地面的地层的岩性有关，与土壤的

性質有关。所以对地面水分析資料(井水、泉水、淺井水等)作地質解釋时，一定要考虑到上面所列举的那些因素，即地形、气候条件、土壤性質、岩性等。在地壳剖面上，地下水的化学成分有規律地垂直分布。上层水与地面水連通，其成分与地面水相同，只是矿化度稍高一点，这种水称为自由交替帶水。这一帶水多屬硫酸鈉型水，下部为交替迟緩帶，其矿化度較高，氯化鈉含量較多。在这一帶出現重碳酸鈉型水，这一类型水是硫酸盐还原过程中形成的。再下面一个帶就是交替停滯帶，这里发有着 CaCl_2 型水，它們是变質最厉害、矿化度最高的水。 CaCl_2 型水是在与地面淡水隔絕的条件下形成的。这样的水化学垂直分帶是大多数自流井盆地的特点。

有时发现水化学剖面倒轉的現象。例如，在苏联的阿塞爾拜疆和土尔克明尼亞(在里海两旁)地区，地层剖面的上部是高矿化度 CaCl_2 型水。随着深度的增加，矿化度变小，水型轉变为重碳酸鈉型。引起这种水化学剖面倒轉的原因，与供水区的水文地質条件和含水层的岩性有关，因为地层剖面上部为海相泥質沉积，它們与地面隔絕較好；而下部为砂岩，水在砂岩中流动比較容易，含水层与地面联系較好。

三、油田水的特征

但是，仅仅根据水型还不能肯定该地区内部是否含油，它只能说明该地区内部构造的破坏程度和水文地质封闭条件。高矿化度的 CaCl_2 型水分布地区，有利于油气藏的保存，但 CaCl_2 型水本身并不是有无油气藏的标志。油田水与所有交替滞带水一样，通常属于 CaCl_2 型或者 NaHCO_3 型水。比起地面水来，其矿化度较大。除此外，油田水具有某些区别于其他天然水的特性，它们的 SO_4^{2-} 含量少（有石油时，硫酸根很快被还原）。如果水中硫酸盐含量很多，或者含水层富含石膏， SO_4^{2-} 还原时便形成 H_2S 。 H_2S 的存在是 SO_4^{2-} 还原过程的标志。当水温很高（ 70°C ）或者pH值偏低（ <5 ）时，硫酸盐不能被还原，因为在这种情况下脱硫细菌不能生存。油田水的其他标志是富含 NH_4^+ 、 I^- 、 Br^- 、 B 、环烷酸、酚。这些成分与形成石油的有机物有关。

不同地区的油田水中，微量元素含量不同，但一般比背景值（一般含量）要高。

兹将某些天然水中微量元素的含量列举如下。

(1) Br^- Br^- 与 Cl^- 同时聚集，大量 Br^- 聚集在高矿化度的 CaCl_2 型水中。在正常海水中， Br^- 含量为65毫克/升。当海水中 NaCl 开始沉淀时， Br^- 含量增加到400毫克/升。下表列举某

些油田水中的Br含量:

表 1

油 区	层 位	Br含量 (毫克/升)	备 註
第二巴庫	P	2000—3000	一般为500—800 毫克/升
	D	500—1500	
北高加索	Tr	30—150	
中亚西亚	Tr	100—300	
土尔明尼亚	Tr	40—45	
阿塞拜疆	Tr	300—700	在CaCl ₂ 型水中
		20—40	在NaHCO ₃ 型水中
美 国	Tr	150—850—1100	在CaCl ₂ 型水中
罗马尼亚	Tr	127—139—526	

(2) I在海水中仅含0.05毫克/升。塞笔也拉曾统计过全世界百分之九十的大油田的油田水的I含量,得出平均含量为46毫克/升。下表所列为苏联第二巴庫等地油田水中I的含量。

但是也有些个别油田的水中(如古依布舍夫、布谷罗斯兰、恩巴),I含量仅为5—10毫克/升,I在水中的含量与水的矿化度、水中氯离子含量、水型无关。与有机物的存在有关。