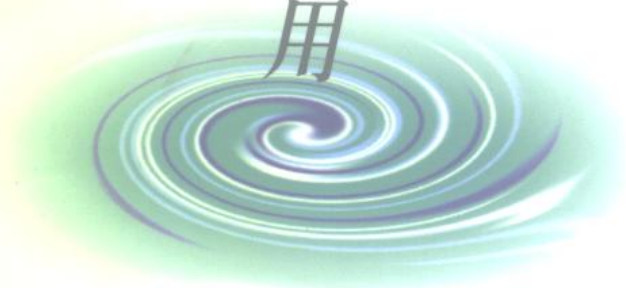


黄福堂 / 蒋宗乐 / 张宏志 / 俞明康 / 王文广 编

石油工业出版社



油田水的分析与应用



内 容 提 要

本书详细阐述了水的物理化学性质,水质分析的基础知识和定量分析方法,水样的采集保管与处理,油田水示踪剂及各种助剂的分析以及油田水分析参数在油气勘探开发中的应用。另外,本书附录还提供了—些化学分析中常用的数据。

本书集水质分析必备基础知识、油田水理化性质、样品采集与处理、地层水、注入水、地表水等指标的分析方法,以及对分析指标的意义评价于一体,内容详尽,深入浅出,简明扼要,查阅方便,既可作为从事分析化验人员必备参考手册,也可供石油化工院校师生及油田地质工作者参考。

图书在版编目(CIP)数据

油田水的分析及应用/黄福堂等编.
北京:石油工业出版社,1998.7
ISBN 7-5021-2279-6

I. 油…
II. 黄…
III. 油层水-水质分析
IV. TE311

中国版本图书馆 CIP 数据核字(98)第 08475 号

石油工业出版社出版
(100011 北京安定门外安华里二区一号楼)
北京市宇辰贸易公司照排部印刷厂排版
北京密云华都印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行

*

787×1092 毫米 16 开本 16.375 印张 1 插页 416 千字 印 1—2000

1998 年 7 月北京第 1 版 1998 年 7 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5021-2279-6/TE·1898

定价: 25.00 元

前 言

随着现代科学技术的飞速发展，水的地球化学已经发展成为一门学科。近年来，随着现代分析检测仪器的不断更新，水化学分析技术正走向系列化、标准化，水化学分析参数应用的可靠性和实用性得到了提高。在分析内容上，从常量分析发展到微量分析，从定性分析发展到定量分析，从无机分析发展到有机分析以及分子化合物的测定等。水的化学分析参数的应用范围正不断扩大，已从单一的水质评价，发展到油气勘探开发群体技术研究中的重要参数。

全书分 12 章，主要内容包括：水的成因类型、分类方法、水质分析的基础知识，水质分析方法概述、水样的采集与处理、油田水中微量金属元素分析、油田水中可溶烃类分析、油田水中示踪剂分析、水化学及其表示方法与评价，以及水化学参数在油气勘探开发研究中的应用等。

本书在阐述的各种方法中详细地介绍该方法的分析原理、仪器、分析步骤、精度、误差分析以及数据处理方法等。本书的主要内容是为从事水化学分析和地球化学研究工作者所写。因此它是一部很有参考价值的工具书。

本书由黄福堂、蒋宗乐、张宏志、俞明康等编，全书由黄福堂统编定稿，倪峭丹校审。

由于编者水平有限，书中错误在所难免，敬请读者批评指正。

作者

1995 年 4 月 19 日

目 录

第1章 水的化学组成与特征

1.1 天然水化学组成与特征	(1)
1.2 地下水的化学组成与特征	(2)
1.3 水的物理性质	(9)

第2章 水分析基础

2.1 定量分析方法的选择	(11)
2.2 化学试剂的分类及规格	(11)
2.3 化学试剂的选用	(12)
2.4 化学试剂的保存与管理	(12)
2.5 纯水制备	(13)
2.6 水的质量检验	(14)
2.7 溶液浓度的表示方法	(14)
2.8 等物质量的规则及其基本单元的选取方法	(17)
2.9 溶液的配制方法	(18)
2.10 分析化学中的误差	(21)
2.11 校准曲线	(24)
2.12 分析方法中的干扰问题	(25)
2.13 玻璃仪器的洗涤、保存及干燥	(26)
2.14 滴定分析基本操作	(28)
2.15 量器的校准	(33)
2.16 化验室工作要求和安全常识	(35)

第3章 水质分析方法概述

3.1 滴定分析	(38)
3.2 比色法和分光光度法	(61)
3.3 火焰光度和原子吸收分光光度法	(66)

第4章 水样的采集保、存与处理

4.1 取样容器的选择与清洗	(82)
----------------------	------

4.2	水样的采集方法	(82)
4.3	水样的保存、运送与分析项目的确定	(84)
4.4	水样的处理	(86)

第5章 油田水物理性质测定

5.1	颜色	(89)
5.2	嗅	(89)
5.3	透明度	(89)
5.4	水中可溶物测定(重量法)	(89)
5.5	电导率	(90)
5.6	密度的测定	(92)
5.7	悬浮物的测定	(94)
5.8	pH值	(95)

第6章 油田水的化学分析方法

6.1	水中阴离子分析	(97)
6.2	水中阳离子分析	(118)

第7章 油田水中溴、碘、硼的分析

7.1	溴(品红硫酸比色法)	(128)
7.2	碘	(129)
7.3	硼	(133)

第8章 油田水中金属元素分析

8.1	油田水中金属元素的比色分析	(137)
8.2	水中金属元素原子吸收分光光度分析	(146)

第9章 油田水中可溶烃类组分的分析

9.1	水中脂肪酸分析	(157)
9.2	水中芳烃值数分析	(160)
9.3	水中挥发性酚分析	(161)
9.4	水中苯及苯系物分析	(165)
9.5	水中溶解气分析	(167)
9.6	铵离子测定	(170)

9.7 环烷酸（比浊法）	(172)
--------------------	-------

第 10 章 油田注水示踪剂分析

10.1 氟的分析	(174)
10.2 甲醛的分析	(177)
10.3 硫氰酸根的分析	(179)
10.4 水中酚酞的含量分析	(180)
10.5 亚铁氰根离子的分析	(181)
10.6 荧光黄钠的分析	(182)

第 11 章 水化学分析及其表示方法与评价

11.1 水化学分析项目	(183)
11.2 水分析结果的表示方法	(183)
11.3 水分析指标的意义及应用	(184)
11.4 地下水的存在形式及分类	(187)
11.5 地下水的水源划分方法	(191)
11.6 氯离子浓度概率分布在水的分类中应用	(191)
11.7 水化学成分的基本类型	(195)
11.8 水化学参数的统计与图件的编制	(196)

第 12 章 水化学参数在油田勘探开发研究中的应用

12.1 离子浓度法判断油层水淹程度	(199)
12.2 离子浓度淡化倍数法判断油层水淹级别	(200)
12.3 离子浓度比图法判断油层水淹程度	(202)
12.4 地层水中可溶性烃类分布与油气藏的关系	(206)
12.5 油田注入水中溶解氧、微量金属元素对原油物理化学性质的影响	(212)
12.6 注入水中细菌对原油的生物化学作用	(218)

附 录

附表 1 标准溶液操作精度要求	(223)
附表 2 标准溶液的有效期	(223)
附表 3 常用基准物质的摩尔质量值和干燥温度	(224)
附表 4 无机化合物的相对分子质量	(224)
附表 5 阳离子的掩蔽剂	(229)
附表 6 阴离子和中性分子的掩蔽剂	(232)
附表 7 某些解蔽剂	(233)

附表 8	溶剂互溶次序表	(234)
附表 9	某些有机溶剂与水的互溶溶解度	(235)
附表 10	溶剂和洗脱剂	(236)
附表 11	一些溶剂的吸附能力	(236)
附表 12	分配柱层析用的溶剂	(237)
附表 13	常用洗脱液的洗脱序	(237)
附表 14	常用的干燥剂	(237)
附表 15	干燥各种气体的干燥剂	(237)
附表 16	适合干燥液体有机化合物的干燥剂	(238)
附表 17	各类分子筛的化学组成及特性	(238)
附表 18	分子筛按分子大小吸附分类	(238)
附表 19	盐和水混合后的温度	(239)
附表 20	盐或酸与雪或碎冰混合后的温度	(239)
附表 21	盐和冰混合后的温度	(239)
附表 22	一般用以致冷的液态气体	(240)
附表 23	液体浴介质	(240)
附表 24	硬化剂用量与硬化条件	(241)
附表 25	粘结用胶粘剂选择参考表	(241)
附表 26	金属氢氧化物沉淀的 pH 值	(242)
附表 27	重要无机化合物在有机溶剂中的溶解度	(243)
附表 28	某些气体在水中的溶解度	(245)
附表 29	难溶化合物的溶解度和溶度积	(246)
附表 30	0 ~ 100℃ 范围内纯水的相对密度	(251)
附表 31	油田水各种离子分析的偏差范围	(252)
参考文献		(253)
化学元素周期表		

第 1 章 水的化学组成与特征

1.1 天然水化学组成与特征

天然水是由各种无机物、有机物、气体和微生物组成的复杂溶液。自然界中化学元素以各种各样的形式和不同的含量及性状存在于天然水中。

天然水按照水体所处的环境不同，分为大气降水、地表水（江、河、湖、沼及海水等）及地下水，对应的为大气水圈、地表水圈及地下水圈。它们在自然地理、地质构造和人为等因素的作用下，构成复杂而活跃的水文地球化学循环系统。

1.1.1 大气降水成分特征

大气降水由海洋和陆地所蒸发的水蒸气凝结而成，其成分虽然变幅很大，多为矿化度较低的软水，含盐量一般从数 mg/L 到 50mg/L，含有一定量的 O_2 ， CO_2 ， CH_4 等溶解气体及含氮化合物，雨水的 pH 值偏酸性。在多年冻土带地区的雪中含有较多的杂质。

1.1.2 地表水成分特征

地表水直接影响着地下水化学成分，包括以下几部分水体。

1.1.2.1 河水

大部分河流都是淡水（即在一升水中所含干涸残余物小于 1g），但也有咸水的河流。从河水的主要化学成分来看，世界上大多数河流属于重碳酸盐型，属于硫酸盐型的河流是少数，而属氯化物型的更少。河水的化学成分随着地区的地质构造、岩性、地形、气候而变化（表 1-1）。河水由于沿途广泛接触不同的岩石和土壤，与地下水相互补给、排泄，加之流域面积广阔，属于敞开流动水体，一般含盐量较低（小于 1g/L），主要阴离子含量是 $[HCO_3^-] > [SO_4^{2-}] > [Cl^-]$ ，阳离子中以 Ca^{2+} 为主。

表 1-1 世界河流（湖沼水）的平均成分

成 分, %	北美洲	南美洲	欧 洲	亚 洲	非 洲	世界平均
CO_2	33.4	32.5	40.0	36.6	32.8	35.2
SO_4	15.3	8.0	12.0	13.0	8.7	12.1
Cl	7.4	5.8	3.4	5.3	5.7	5.7
SiO_2	8.6	18.9	8.7	9.5	17.9	11.7
NO_3	1.2	0.6	0.9	1.0	0.6	1.9
Ca	19.4	18.9	23.2	21.2	19.0	20.4
Mg	4.9	2.6	2.4	3.4	2.7	3.4
Na	7.5	5.0	4.3	6.0	4.9	5.8
K	1.8	2.0	2.8	2.0	2.4	2.1
$(Fe, Al)_2O_3$	0.7	5.7	2.4	2.0	5.5	2.7
硬度（德国度）	10.0	—	8.2	—	4.1	—
盐分, mg/L	341		205		151	

1.1.2.2 湖泊水

成分与河水相比差别较大,这是由于湖泊具有缓慢的水交替和蒸发作用所致。在潮湿区的永久性径流湖多为淡水湖(含盐量低于1000mg/L),在干旱区的无径流封闭湖多为咸水湖(含盐量1000~3500mg/L)和盐湖(含盐量大于3500mg/L),在海岸地区常形成潟湖(或称海源湖)。水库属人工湖泊,一般为淡水。

湖泊水中基本离子组成具有内陆淡水特点,多为 $[\text{Ca}^{2+}] > [\text{Na}^+]$, $[\text{HCO}_3^-] > [\text{SO}_4^{2-}] > [\text{Cl}^-]$,而咸水湖多为 $[\text{Na}^+] > [\text{Ca}^{2+}]$, $[\text{Cl}^-] > [\text{HCO}_3^-]$ 。

在自然界遇到的湖水有淡水和咸水。湖水具有不同的化学成分,这与它的补给和形成条件有关,即取决于地区的气候、水文、水文地质、土壤、地质条件等。在湖水的化学元素迁移中,有机物质和微生物的活动起着很大的作用。

湖水中大部分元素呈离子、胶体、气体状态。湖水中主要成分为 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 和 K^+ 。除这些主要成分外,生物养分是很重要的,例如 NO_3^- 、 NO_2^- 、 NH_4^+ , P、Si及Fe的化合物。它们含量虽然极少,但对湖中生物具有很大的意义,它们的动态和含量与生物活动有关。

湖水中的气体有 O_2 、 CO_2 。某些湖中还有 H_2S 、 CH_4 等。它们含量受湖中生物的影响,随深度而急剧变化,例如 O_2 随着深度而降低,甚至变得完全没有,使地球化学环境发生了变化。由氧化环境转化为还原环境,影响了元素的迁移。

大部分湖水pH接近7.0,湖水pH值反映了湖中化学过程和生物化学过程的变化。pH值往往与气体的变化和生物活动有关。

1.1.2.3 海水

海水溶解有大量固体物质和气体物质。海水中主要元素为Cl、Na、Mg、Ca、K、S、Br、C、Sr、B、F等十一种,还有一定的气体(如 O_2 、 H_2 、 CO_2 等)以及微量元素。溶解在海水中的元素绝大部分呈离子状态。

由于海洋和大气圈直接接触,并进行物质交换,海水中溶有大气中的各种气体。其中 N_2 和 O_2 接近平衡。海水中 CO_2 含量也很高。此外,还含有 NH_3 、He、Ne、Ar等气体。在没有溶解氧的海水中可能还有 H_2S 的出现,而在某些停滞不动的海水中还有 CH_4 出现。

海水的成分基本上是稳定的,但与大陆地表水成分有很大差异。现代海洋水含盐量的平均值为3.5%,主要离子含量的固定次序是: $\text{K}^+ + \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$, $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$,平均成分为 $\text{M}_{35}(\text{Cl}_{90}/\text{Na}_{77} \cdot \text{Mg}_{18})$,主要离子的质量比值稳定($\text{C}_{\text{Na}}/\text{C}_{\text{Cl}} = 0.85$)。在海水中含有较多的微量元素(表1-2)和一定量的有机物质,其来源与海生生物有关。

1.2 地下水的化学组成与特征

地下水的化学组成中主要分为无机组成和有机组成。由于沉积环境的差别以及地下水形成和演化过程中物理化学条件与储层岩石化学成分的差异性,因此地下水的矿化度和离子组成具有相当大的差别。

地下水成分比较复杂,凡是在自然界或其他天然水体中发现的元素,在地下水水中都可见到,它们多以离子、原子、分子、络合物和化合物等形式溶解于地下水。地下水成分是由无机物、有机物、气体、微生物和同位素等成分组成的复杂综合体。

地下水的化学组成主要是指溶质的化学组成,它包括水的无机组成和水的有机组成。

表 1-2 海水平均成分

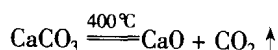
成 分	含 量, mg/L	成 分	含 量, mg/L
Br ⁻	65	Li ⁺	0.1
Sr ²⁺	13	P ⁵⁺	0.001 ~ 0.1
SiO ₂	6	Ba ²⁺	0.05
NO ₃ ⁻	2.5	I ⁻	0.05
B ³⁺	4.6	Cu ²⁺	0.001 ~ 0.09
F ⁻	1.4	Fe ³⁺	0.002 ~ 0.02
Rb ⁺	0.2	Mn ²⁺	0.001 ~ 0.01
Al ³⁺	0.16 ~ 1.9	As ³⁺	0.003 ~ 0.02

1.2.1 地下水的无机组成

1.2.1.1 地下水中的主要离子组成

地下水中常溶有各种不同的离子、化合物、分子以及不同气体。地下水中常见的成分：阳离子有 Na⁺、K⁺、NH₄⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Fe²⁺ 等；阴离子有 Cl⁻、SO₄²⁻、NO₂⁻、NO₃⁻、HCO₃⁻、CO₃²⁻、SiO₃²⁻、PO₄³⁻ 等；以未离解的化合物状态存在的有 Fe₂O₃、Al₂O₃、H₂SiO₃ 等；气体成分有 N₂、O₂、CO₂、CH₄、H₂S 以及镭射气 (Rn) 等；地下水中还含有微量元素如 Br、I、Li、F、B 以及金属元素。

地下水中主要离子在水中存在形式主要决定于离子半径和电价，即离子电位在 0.5 ~ 4.7 之间的元素，多以阳离子形式存在于溶液中，并呈碱性反应；离子电位大于 8.6 的元素，多以络阴离子形式存在于水溶液中，并呈酸性反应；离子电位在 4.7 ~ 8.6 之间的元素，有时呈阳离子，有时呈阴离子形式存在于水溶液中，如 V⁵⁺，VO₄³⁻，Mn⁴⁺，MnO₄⁻ 等；地下水中的气体成分，由于各种条件不同而不同。如地下水中的 O₂ 及 N₂ 主要来自大气，因而近地表的地下水中它们的含量较大，愈往深处含量愈少。H₂S 通常在缺氧条件下（一般在地下深处封闭的地质构造中）由生物化学还原作用所致，故 H₂S 常见于深层地下水中，而在油田水中 H₂S 含量往往较高。地下水中 CO₂ 的来源较为复杂，它可能来自大气，也可能由土壤生物化学作用形成；也可能由火山或岩浆活动而带来的，以及由碳酸盐类岩石遇热分解而放出 CO₂



地下水常含有各种微量元素，如在某些金属的硫化物矿床的氧化带，由于溶滤作用的结果使水中富集各种金属离子 (Cu²⁺、Fe²⁺ 等)；某些花岗岩体的热水中常富有 Li 和重金属；而油田水中常富有 Br、I、B 等微量元素。

地下水化学成分的复杂性主要决定于起源及以后的形成过程。不同起源的地下水，其原始成分就不同。例如在地壳中广泛分布的来自大气降水或地表水的渗入，其含盐量一般较小，并含有大气中的 O₂、N₂ 等气体；而沉积水则由于经历了长期的地质历史过程，受了不同程度的变质，因此含盐量高，常富含 Br、I 等微量元素；对于初生水一般富集了 B、F 等微量元素，并富含 CO₂ 气体。

油田水中的硫酸盐一般是以 CaSO₄、MgSO₄ 和 Na₂SO₄ 形式存在。碳酸盐和碱金属、碱

土金属的盐类广泛地分布在天然水中。它们以碳酸盐和重碳酸盐的形式存在： Na_2CO_3 、 NaHCO_3 、 K_2CO_3 、 KHCO_3 、 CaCO_3 、 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 、 MgCO_3 、 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 。碱金属的碳酸盐和重碳酸盐代表油田水的特征。硫氢酸盐之中多半是 FeS 和 CaS 。对于某些油田水，硼酸盐有代表性，它们以 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 或 $(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7$ 的形式出现。

地下水的化学组成随地层深度的变化服从于下列原则：

(1) 水的矿化度随地层深度而减小。

(2) Cl^- 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子含量随深度减少。

(3) Na^+ 、 K^+ 和 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 随深度逐渐增加。

(4) 油层剖面中，如果 $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ 及重金属离子的浓度最大不超过 $0.05 \times 10^{-2} \text{mol/g}$ (水)，则由硬水向碱水过渡，当浓度高于 $0.05 \times 10^{-2} \text{mol/g}$ (水) 时，通常是硬水，

1.2.1.2 地下水中的微量元素组成

地下水含有 Br 、 I 、 B 、 F 、 Pb 、 Zn 、 Li 、 Rb 、 Sr 、 Ba 、 As 、 Mo 、 Cu 、 Co 、 Ni 、 V 、 W 、 Sb 、 Be 、 Ag 、 Hg 、 Bi 等，它们在水中的分散和集中，对于研究石油与天然气及地下水的形成环境和成因特征，具有重要的水文地球化学意义。

地下水中的元素主要是以可溶盐、液态和气态物质、胶体和有机化合物的形式存在，它们主要来源于石油中，目前国内外大量地研究成果表明，石油中除含有大量的碳氢物质外，尚含有一定量的碘、溴、氯等卤素物质，其含量在 $n \times 10^{-4}\%$ 以上。

石油中有机卤素是从石油原始物质而来，石油的原始物质由生物有机碎屑（蜡、树脂、孢子、花粉）和微生物及藻类的残余组成。这种有机质埋藏后，由于热成油作用而转化为石油。上述某些原生物质不仅含有卤素，而且有的还能富集卤素，如藻类可以富集碘、溴。在苔藓和霉菌科中，氯是以芳香族的含氯化合物形式存在的。另一种来源可能是生油层中有机质与周围粘土富集的卤素或与地下水中的卤素发生化学作用，生成含卤素的有机化合物，如碘、溴可以在泥炭和腐植土中与酚类物质生成化学性质稳定的物质。国外研究结果表明，不同河水中碘的浓度不仅在一个区域和一个地区，而且往往在同一条河的不同地段内其变化也是相当大的。

淡水湖中碘的含量一般与河水和井水中的相近。据前苏联资料，其变化在 $0.15 \times 10^{-7}\% \sim 8 \times 10^{-6}\%$ 之间，而山区湖泊碘含量偏低。

基岩地下水中碘含量为 $2.5 \times 10^{-7}\%$ ，第四系沉积水中碘含量为 $0.27 \times 10^{-7}\% \sim 1.5 \times 10^{-7}\%$ 。苏联不同地区饮用水中含碘量为 $n \times 10^{-6}\% \sim n \times 10^{-7}\%$ 。

油(气)田水中碘含量变化很大，在 $0 \sim 5.5 \times 10^{-2}\%$ 之间。许多国家都有这类情况，如：中国 ($0 \sim 67 \text{mg/L}$)、南斯拉夫 ($2 \sim 5 \text{mg/L}$)、罗马尼亚 ($6 \sim 50 \text{mg/L}$)、印尼 ($100 \sim 150 \text{mg/L}$)、意大利 ($24 \sim 550 \text{mg/L}$)、前苏联 ($0.05 \sim 462.3 \text{mg/L}$)、美国 ($10 \sim 519 \text{mg/L}$)、日本 ($20 \sim 120 \text{mg/L}$)。

国内有关人员研究成果进一步说明，发光沥青在 $n \times 10^{-4} \text{mg/L}$ 以上的水，大多数都含有有机卤素，而这种水大都是油田水和油田边缘水，即说明有机卤素与水中有机质的丰度有关，所以将有机卤素作为一个找油指标是有一定的实际意义的。

1.2.2 地下水的有机物组成

在地下水中的有机物种类繁多，主要有碳水化合物、酸脂类、石蜡类、芳香族化合物。这些有机物质的组成中 C 、 H 、 O 占全部有机物的 98.5% 以上。此外，还存在有少量

的 N、P、S 等元素，多以胶体，部分以悬浮液或真溶液形式存在。

1.2.2.1 地下水中芳烃化合物

芳烃在地球化学中属较稳定的化合物。由于石油的形成、运移、聚集与地层水紧密伴存（生），石油中的单环芳烃不同程度地被溶解，并扩散或以胶体状态存在于地层水中。

水对烃类物质的溶解有选择性。就溶解度来讲，是芳香烃大于环烷烃，环烷烃大于直链的烷烃（表 1-3）。

研究结果表明，从泉、井取的地表水样不含苯，只在个别情况下有痕量。一般在“干”构造的地层水中没有发现苯，或者浓度不超过千分之几（mg/L）。在油气藏边界以外较远的井中，以及在无油气藏的地层水中，一般都没有苯。而且，在许多情况下，油气藏对四周的水的影响在垂向上不超过 50~60mg/L。和纯气藏接触的水的含苯量不超过百分之几（mg/L）。当有凝析油藏或带油圈的气藏时，苯含量增高，有时达十分之几（mg/L）。在油藏和油气藏的水中，苯含量达十分之几（mg/L）以上。从水、油同产井取得的水样苯含量最大。在生产层的地层水中发现，苯含量随着接近含油气边界而规律地增高。位于油气藏不同部位（与区域性地下水流有关）的井，其苯含量增加情况也是不一样的。位于气油藏中部的苯含量分别为 0.07 和 0.10mg/L。在气油藏边界以外的井的苯含量只有 0.02mg/L。在个别情况下发现，未经勘探层位和构造的地层水的苯浓度较高。据此可能发现油藏或油气藏。

表 1-3 石油成分 25℃时在水中的溶解度

名 称	溶解度 mg/L	名 称	溶解度 mg/L	名 称	溶解度 mg/L
苯	1740	甲 烷	24.4	辛 烷	0.66
甲 苯	554	乙 烷	60.4	壬 烷	0.22
间二甲苯	134	丙 烷	62.4	三甲基丁烷	19.1
1, 2, 4—甲苯	52	丁 烷	61.4	2, 4—二甲基戊烷	4.41
茚 满	88.9	异丁烷	48.9	2, 2, 4—三甲基戊烷	1.14
环 戊 烷	160	戊 烷	38.5	4—甲基辛烷	0.115
环 己 烷	66	己 烷	9.5		
正丙基环戊烷	2.04	庚 烷	2.93		

文献资料表明，油田水和非油田水苯系物组分特征的差异性和规律性，反映了油层水与油气之间的密切关系。在石油的形成、运移、聚集过程中，油气中的单环芳烃不断被地层水溶解，并通过地层水扩散、运移，或存于某一含水层中。

在地层水与油气藏相互影响地带和油气藏边界水中，苯含量较高，这表明苯是从油气藏进入地层水中的。地层水苯含量比背景值高，证明地下有富含苯的水的补充来源，这种富含苯的水可能与油气藏有联系。

国内石油地质工作者研究结果进一步证实，甲苯与苯的比值大于 1 的水均为油田水，小于 1 的为非油田水。例如，松花江、平山泉水样，甲苯与苯的含量分别为 783.2 μ g/L 和 1928.4 μ g/L，含量虽高，但比值远小于 1，属非油田水。泌阳王 4、王 5 井水样，苯系物含量虽低，其比值大于 1，应属油田水。

1.2.2.2 地下水中脂肪酸含量

油田水中脂肪酸主要是 C_4 以下的低级脂肪酸, C_4 以上的脂肪酸在水中的溶解度随着碳原子数的增加而下降。

非油田水和油田水分析结果表明, 非油田水中脂肪酸含量与油田水中脂肪酸含量相差很大。如大庆油田注入水中脂肪酸含量一般在 $12.00 \sim 64.80\text{mg/L}$, 而油井采出水中脂肪酸的含量却高达 338.46mg/L 。大庆油田外围探井地层水中脂肪酸的含量也有明显的差异, 如, 齐家古龙地区生产层中脂肪酸的含量比非生产层中脂肪酸含量高几十倍, 获工业油流的古 505、古 507、古 509 等井的葡萄花油层脂肪酸含量分别为 2388.00mg/L , 1536.00mg/L , 2016.00mg/L , 见到油花的杜 408 井脂肪酸含量为 144.00mg/L , 未见到油气显示的杜 209 井、杜 408 井脂肪酸含量分别为 84.00mg/L 和 60.00mg/L 。由此可见, 和油藏接触的水脂肪酸含量高, 在油气藏边界以外较远的井中, 地层水的脂肪酸含量低。

1.2.2.3 油田水与非油田水中环烷酸含量

环烷酸是一种典型的羧基酸, 酸性弱, 有脂化能力, 能很好地溶于水。地层水的运移必然造成地层水中环烷酸含量的变化。因此, 它是寻找油气藏的一个有利指纹指标。

水中环烷酸的含量直接决定于不同地区的石油成分、水的化学成分和水离开油藏的距离。因为环烷酸是从石油进入水中的, 环烷酸在地下水出现, 是地层含油的标志。在不同类型的石油中环烷酸的含量也不相同。含环烷烃类较高的石油中, 环烷酸的含量也大, 相反, 在芳香族和石蜡族的石油中, 环烷酸的含量不大。富含环烷族石油的油田, 传递给水的环烷酸也多。相反, 富含石蜡族和芳香族石油的油田, 传递给四周围水中环烷酸的数量不大。水的化学成分给水中环烷酸的含量以巨大的影响。已经证明, 高矿化度的氯化钙和氯化镁型水中, 环烷酸的含量通常不多或者没有, 显然是环烷的钙盐在水中难溶解的缘故。环烷酸最容易富集在碱性重碳酸钠型水中, 在接近油藏的附近环烷酸最易聚集。

环烷酸与脂肪酸有相同特点, 与油气藏接触的地层水中环烷酸含量为 $4.50 \sim 20.87\text{mg/L}$, 原油中环烷酸含量在 $600 \sim 2200\text{mg/L}$ 之间, 而非油田水中环烷酸含量一般检测不出来。

1.2.2.4 地下水中酚含量

通过对产层和非产层水的矿化度和酚含量的分析发现, 非油田水的酚含量小于 0.0022mg/L 。

大庆外围探井地层水中酚含量分析结果表明, 见到油气显示的地层水中酚含量有明显的变化 (表 1-4)。从表 1-4 可以看出, 与油藏同层的地层水中酚含量一般大于 0.9mg/L , 未见到油气显示地层的水中酚含量小于 0.5mg/L 。

1.2.2.5 地下水中的溶解气

天然水总是或多或少含有溶解形式的或是气水乳状液形式的气体。在地层水中, 主要溶解三种气体: 氮 (N_2)、二氧化碳 (CO_2) 和甲烷 (CH_4)。几乎总是这些气体中的一种或两种气体的不同组合占优势。此外, 还溶解有少量的氧 (O_2)、硫化氢 (H_2S)、氩 (Ar)、乙烷 (C_2H_6)、丙烷 (C_3H_8)、丁烷 (C_4H_{10}) 和为数不多的氦 (He)。

地下水中的气体成分是预测含油性的有利指标。在围绕油藏的水中, 除甲烷和重烃类气体以外, 还有其它的气体。在有水流动的砂层中, 地下水的气体成分具有与众不同的特征。接近油藏的地下水中, 除甲烷外, 重烃类气体的含量增高了。远离油藏的程度不同,

在水的成分中（依次）出现甲烷气体、氮—甲烷气体，最后出现氮的气体。地下水中伴有氮气的地方，在含油性方面是没有希望的，这属于被冲刷的地段。

表 1-4 地下水中酚含量分析综合数据表

编 号	井 号	层 位	井 段	酚 mg/L	矿化度 mg/L	备 注
84-123	塔 13	高台子	1596.0 ~ 1592.4	0.10	7213.48	水 层
84-127	英 16	嫩二段	1564.0 ~ 1534.0	0.20	7296.14	油水
84-130	金 39	高台子	1787.0 ~ 1776.0	0.25	5901.26	油花
84-169	金 39		1613.8 ~ 1602.8	0.05	608.32	水 层
84-131	长 44	扶 余	1565.6 ~ 1557.0	0.10		水 层
84-136	富 703	高台子	455.2 ~ 480.2	0.00	3458.51	水含气
84-168	杜 20	萨尔图	1253.8 ~ 1249.8	0.05	5134.43	
84-170	杜 20	高台子	1406.0 ~ 1404.0	0.05	6555.07	油 花
84-171	杜 20	高台子	1318.2 ~ 1303.4	0.05	5581.74	
84-161	海参 4		1643 ~ 1645, 1660.8 ~ 1666.4	3.00	2331.96	油 层
84-142	富 40	萨、高	598.4 ~ 575.6	0.10	3075.59	水 气
84-143	富 717		470.2 ~ 452.8	0.00	3575.14	油 花
84-145	富 702	萨 2+3	474 ~ 459.6	0.20	3580.5	
84-192	富 708		474.4 ~ 452.4	0.05	3199.42	油 花
84-203	金 63	高台子	2101.4 ~ 1883.0	0.30	8349.33	水 层
84-204	朝 41	扶 余	1274.4 ~ 1256.0	0.30	6556.61	
84-210	杜 605	侏罗系	1123.6 ~ 1073.0	0.10	6851	无显示
85-4	杜 605	萨 2+3	761.6 ~ 760.8	0.90	5989.96	工业油流
85-3	金 8	萨	1642.2 ~ 1604.6	0.05	8922.55	
85-5	古 25	葡	1961.6 ~ 1958	0.40	6282.23	
85-6	朝 36	扶、杨	1794.6 ~ 1779.2	1.00	5814.60	产 层
85-9	长 48	岩 心	1060.0	0.48	1513.74	
85-11	古 29	葡	1928.5 ~ 1931.7	2.50	6133.43	产 层
85-21	方参—井		油管内取样	4.00	1406.94	油水同层

油田水溶解烃类气体总量是海水的数万倍，潜水的近万倍，湖水的数千倍，与我国陆相最有利生油岩系中吸附烃的绝对含量相差无几。我国地表水中甲烷的含量一般在 0.1% ~ 20.8%。大庆地区非油田水中甲烷含量一般在 0.5 ~ 7.8 $\mu\text{g/L}$ ，而油田水所含的气中甲烷含量高达 50% ~ 80%。从大庆油田 10 口油井采出水的分析资料看，水中溶解气的甲烷平均含量为 59.60%，乙烷为 8.37%。不同含油气盆地油田水中可溶气态烃具有共同的特点，即从 C_1 到 C_4 连续分布，各峰点连线多呈“单曲线”型，重烃含量突出增高，缺失不饱和烃，与其它类型水相比有明显的差异。

可溶气态烃是寻找油气藏的有效地球化学指标，在潜水中出现上述特点，表明受油气藏的影响。与其它水文地球化学指标综合运用，可提供较为可靠的深部信息。

国内有关研究成果表明，埋藏在油气田上方的地下水中，受深部气源的影响，常出现重烃组分，并与近代生物地球化学作用形成的甲烷叠加在一起，形成甲烷—重烃系列。在

纵向上不同层位的地下水（如辽河油区埋深3~1000m的各层水）中烃类气体的性质类似，均保持 $C_1 > C_2 > C_3 > C_4$ 的排列顺序， $(C_3 + C_4) / C_2$ 的值比较稳定。当地下水中出现 $C_1 \sim C_4$ 比较齐全的组分，而且 $C_1 > C_2 > C_3$ （或 C_4 ） $> C_4$ （或 C_3 ），温度系数较高时，油气就在附近或者说是远景的地区。在层间水中，与油气无关的地下水总烃含量普遍低于油田水中总烃含量，前者只有后者的几十分之一到几百分之一，后者高达数千 $\mu\text{L/L}$ 。油田水中可溶气态烃的含量，随接近含油边界而增高，例如松辽盆地南部嫩江组油田水甲烷增加梯度为 $0.4 \sim 0.6 \text{ ml} / (\text{L} \cdot \text{km})$ 。对一个油田而言，一般随接近含油边界甲烷含量增高，重烃组分增多。

地下水中的气体，一般呈溶解和游离两种状态，按其成因可分为：火山活动成因气，如 HCl 、 HF 、 H_2S 、 SO_3 等；大气成因气，如 N_2 、 O_2 、 CO_2 以及惰性气体；生物化学成因气，如 CO_2 、 H_2S 、 H_2 、 CH_4 及其同系物， CO 、 N_2 、 HCl 、 HF 、 NH_3 、 SO_2 等；放射性成因气，如 Rn 、 He 、 Ne 、 Ar 等。其中溶解的烃类气体和放射性气体在水化学找油中具有重要意义。油田水中普遍含有浓度较高的烃类气体，而其他类型水中烃类气体的组成与含量变化较大。

1.2.3 微生物成分

有适于在氧化环境中生存繁殖的喜氧细菌（硝化菌、硫细菌及铁细菌等），也有适于在还原环境中生成繁殖的厌氧细菌（脱氮菌、脱硫菌、甲烷生成菌、氨生成菌等）。各种不同的细菌在垂直剖面上的分布是有规律的，即由浅至深分为喜氧细菌带—喜氧与厌氧细菌带—厌氧细菌带。

1.2.4 同位素成分

包括水的同位素和水中元素同位素两部分。

(1) 氢同位素：氢有两个天然稳定同位素，即氕（ ^1H ）和氘（ D ）及一个放射性同位素，即氚（ T ）。

氢中两个天然的稳定同位素： ^1H ——氕和 ^2H （ D ）——氘。它们的丰度差别很大： ^1H 平均占99.984%， ^2H 仅仅只占0.0156%。氕和氘在质量上的差异给在自然界氢的循环过程中的分离大体上建立了有利的先决条件。因为地球上大部分氢与水中的氧有化学上的联系，所以在水的循环过程中，同位素比值被破坏。由于在水的成分中有氧的重同位素 ^{17}O 、 ^{18}O ，它们与氘结成不同的重水分子，因而氢同位素在地球表层水的自然循环中，其分离过程是很复杂的。在地球表面的水（海洋、湖泊、河流）中， $^1\text{H}/\text{D}$ 的比值变化一般在5960~6970的范围内。

(2) 氧同位素：氧有三个稳定同位素，即 ^{16}O 、 ^{17}O 、 ^{18}O 和三个放射同位素，即 ^{14}O 、 ^{15}O 、 ^{19}O 。

氧是非常活泼的化学元素，在地球化学过程中，它起着突出的作用。根据 A. 尼尔（Nier, 1950）测定，蒸馏水中氧的同位素组成为下列值： ^{16}O ——99.759%， ^{17}O ——0.0374%， ^{18}O ——0.2039%。同位素 ^{16}O ，由于其质量为幼数值的二倍，故其分布明显占优势。氧同位素组成的明显变化是由氧的地球化学活泼性所引起的。大部分氧的同位素成分的测定主要与确定 ^{16}O ： ^{18}O 比值有关。这个比值在大气氧中为： ^{16}O ： ^{18}O = 489.3。在石陨石中 ^{16}O ： ^{18}O = 495.6，这个值在实验误差范围内与深层岩浆岩所测定的值一致。与取湖水中 ^{18}O 的相对丰度为1相比，在大气氧中， ^{16}O 的相对丰度等于1.03。大气氧比海水中的氧重，

对于海水来说, ^{16}O 的相对丰度为1.005。

各种天然水中氧的同位素组成一般与氢的同位素组成有关。氘和 ^{16}O 、 ^{18}O 不同结合就形成了不同的重水分子。湖水和海水中 ^{16}O 含量的测定,发现它们有明显的差别,即在北美大湖的水中 ^{16}O : ^{18}O 等于504.0,而对海水来说,其值为502.0。

我国陆相油田水的氢、氧同位素值大都落在大气降水曲线的右侧,但偏离度不大,均未达到混合海水淡化关系曲线。如冀中拗陷油田水 δD 值为 $-5.795\% \sim -6.988\%$, $\delta^{16}\text{O}$ 为 $-0.649\% \sim -0.937\%$ 。油田水的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 为 $-5.8\% \sim -2.8\%$ 。

水的同位素为研究和判断地下水的起源与成因、补给来源、补给强度、不同补给源的比例、补给区的高度、各类水体间的水力联系、地下水年龄及水化学成分的形成环境等提供依据。

1.3 水的物理性质

地下水物理性质的测定通常包括以下几项,即温度、透明度、颜色、气味、味道,有时还包括导电率和放射性。

地下水的温度决定于当地的气候和埋藏深度等地质条件,而地下水的透明度、颜色、气味、味道等则决定于水中溶解物质的种类及数量。

纯水在 4°C 时的密度为 $1.000\text{g}/\text{cm}^3$,粘度为 $0.001\text{Pa}\cdot\text{s}$,透明,无色,不导电。值得注意的是油田水,特别是其中的油层水,由于常比纯水有较高的含盐量,因此密度常大于 $1\text{g}/\text{cm}^3$,粘度大于 $0.001\text{Pa}\cdot\text{s}$,透明度不好,稍带些颜色,可以导电。

油田水一般溶解有相当多的氯化物盐类,属于矿化度相当高的水。油田水矿化度的变化常常影响其主要物理性质,这些性质表现如下:

(1) 密度:由于油田水矿化度高,所以,密度比纯水大,相对密度普遍大于1,部分卤水可达1.3以上。

(2) 颜色:受溶解物、胶质有机物、矿物质及微生物沾染的影响而带色。含硫化氢的水,当其氧化时,分解出游离硫而呈淡青绿色,含铁的胶状体时,呈淡红色、褐色或淡黄色;含微量古生物或绛红色硫菌时,呈玫瑰色。

(3) 透明度:因含有油脂乳化物和胶体乳化物而透明度较差,常呈混浊状。

(4) 味道:因含有硫酸镁和碳酸钠的盐类,故常具苦涩味;若以含氯化钠为主,则具咸味。

(5) 嗅味:若含 H_2S 气体,则有腐烂鸡蛋臭;若混有少量石油,则具有汽油和煤油味。

(6) 导电性:因其矿化度较高而导电性能良好。

除了上述物理性质之外,油田水与地层油一样处于高温高压下,并溶有一定量的天然气,因而它具有特殊的高压物性,表现如下:

(1) 天然气在水中的溶解度:指每立方米水中所溶解的天然气体积数。天然气在水中的溶解度随压力的增加而增加,但随压力的增加,溶解度的增加速度将变慢;随温度增加而溶解度降低,但影响较小;随含盐量增加而溶解度下降。

由于油田水矿化度高,所以油田水中的溶解气量普遍很低,在 10MPa ,溶解气量不超过 $1 \sim 3\text{m}^3/\text{m}^3$ 。

(2) 体积系数:指水在油层条件下的比容与地面条件下比容的比值。如下式

$$B_w = \frac{V_{wi}}{V_w}$$

式中 B_w ——油田水体积系数，无量纲；

V_{wi} ——油层条件下油田水的比容，L/kg；

V_w ——地面条件下油田水的比容，L/kg。

油田水体积系数随温度及溶解气量的增加而增大；随压力的增大而减小。但这些因素影响均不很大。

油田水的体积系数变化比较小，一般为 1.01 ~ 1.02，个别还可能小于 1 而为 0.99，常忽略不计。

(3) 压缩系数：指当压力每变化 0.1MPa 时，其体积的变化率。如下式

$$C_w = - \frac{1}{\Delta p} \frac{\Delta V}{V_{ow}}$$

式中 C_w ——油田水的压缩系数，1/MPa；

ΔV ——当压力变化为 Δp 时，油田水体积的变化值，cm³；

V_{ow} ——地面条件下的油田水体积，cm³。

压缩系数亦与油层的压力，温度和溶解气量有关，而以后二者关系较大，它随温度与溶解气量的增加而增大（但温度开始升高时，压缩系数可能会有所下降而后上升，这是温度对溶解度发生影响而溶解度又对压缩系数的变化起作用的结果）；随压力的增加而减小。油田水的压缩系数大致为 $(3.5 \sim 5.0) \times 10^{-6} \text{MPa}^{-1}$ 。

(4) 粘度：指油田水流动时的内摩擦力。其大小主要取决于地层温度，粘度随温度的上升而迅速下降；粘度受溶解气量及压力的影响小；矿化度增大而粘度稍微增加。在研究油水在地层中的流动时，决定两者相对流动的主要参数是粘度比（油的粘度与水的粘度比值），它是分析油田开发指标的主要依据，粘度比大，将使油井过早见水和含水上升过快。

(5) 热膨胀系数：指当温度改变 1℃ 时，油田水的体积变化率，以下式表达

$$E = \frac{1}{\Delta T} \frac{\Delta V}{V_{ow}}$$

式中 E ——水的膨胀系数，1/℃；

ΔV ——当温度变化 ΔT 时，水的体积变化，cm³；

V_{ow} ——在地面条件下，水的体积，cm³。

热膨胀系数随温度的增加而增大，随压力加大而减少。平均热膨胀系数的变化范围是：4 ~ 10℃ 为 $6.5 \times 10^{-5} 1/^\circ\text{C}$ ；10 ~ 20℃ 为 $15 \times 10^{-5} 1/^\circ\text{C}$ ；20 ~ 30℃ 为 $25.8 \times 10^{-5} 1/^\circ\text{C}$ ；65 ~ 70℃ 为 $58 \times 10^{-5} 1/^\circ\text{C}$ ；最高可达 $90 \times 10^{-5} 1/^\circ\text{C}$ 。