

康志勇, 李晓涛, 田 文, 等. 地表水/地层水水型分类及其划分方法[J]. 地球科学与环境学报, 2022, 44(1): 65-77.

KANG Zhi-yong, LI Xiao-tao, TIAN Wen, et al. Type Classification of Surface Water/Formation Water and Its Classified Method[J]. Journal of Earth Sciences and Environment, 2022, 44(1): 65-77.

DOI: 10.19814/j.jese.2021.09035

地表水/地层水水型分类及其划分方法

康志勇¹, 李晓涛¹, 田 文², 吴一平¹

(1. 中国石油辽河油田公司勘探开发研究院, 辽宁 盘锦 124010;

2. 中国石油冀东油田公司勘探开发研究院, 河北 唐山 063004)

摘 要:在石油行业, 地层水分类一直采用苏林分类, 即地层水分为 Na_2SO_4 、 NaHCO_3 、 MgCl_2 、 CaCl_2 等 4 种水型。在生产实践中, 苏林分类未涵盖 NaCl 、 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 等常见水型, 而且忽略了部分优势离子在水型评价中的指向作用等问题, 造成地表水和地层水在水型分类上的混乱。根据水中 8 种常见离子亲合力大小、盐类化合物形成顺序, 以及离子单位电荷毫摩尔浓度比、天然水综合成因系数、天然水综合判断系数将天然水划分 5 类 20 种离子组合类型, 再结合 NaCl 单位电荷毫摩尔分数、优势离子、优势盐类, 以亲合力更弱的等量单位电荷离子形成的盐类占优作为天然水水型命名的基本原则, 用六步九分法将天然水分为 NaCl 、 Na_2SO_4 、 MgCl_2 、 NaHCO_3 、 CaCl_2 、 MgSO_4 、 CaSO_4 、 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 等 9 种水型。运用六步九分法分析验证国内外 146 个水样, 结果表明: 5 种常见地层水水型和 4 种常见地表水水型的区分方法具普遍性; 淡水是以最不稳定的 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 水型为主, 而不是苏林分类划分的 Na_2SO_4 水型; 各种水型与地质环境及其演化历史密切相关。

关键词:地表水/地层水分类; 优势离子; 六步九分法; 水化学特征; 水离子组合; 单位电荷; 苏林分类; 天然水水型

中图分类号: P641

文献标志码: A

文章编号: 1672-6561(2022)01-0065-13

Type Classification of Surface Water/Formation Water and Its Classified Method

KANG Zhi-yong¹, LI Xiao-tao¹, TIAN Wen², WU Yi-ping¹

(1. Research Institute of Exploration and Development, Liaohe Oilfield Company, PetroChina, Panjin 124010,

Liaoning, China; 2. Research Institute of Exploration and Development, Jidong Oilfield Company,

PetroChina, Tangshan 063004, Hebei, China)

Abstract: In the petroleum industry, Sulin classification has been adopted for the classification of formation water, i. e. four types of formation water, including Na_2SO_4 , NaHCO_3 , MgCl_2 and CaCl_2 . In production practice, Sulin classification not only does not cover NaCl , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ and other common water types, but also ignores the directional role of some dominant ions in water type evaluation, resulting in the confusion of water type classification of surface water and formation water. According to the affinity of 8 common ions in water, formation sequence of salt compounds, millimolar concentration ratio of ions unit charge, comprehensive genetic coefficient

收稿日期: 2021-09-14; 修回日期: 2021-10-14 投稿网址: <http://jese.chd.edu.cn/>

基金项目: 中国石油天然气集团有限公司重大专项项目(2017E1601)

作者简介: 康志勇(1964-), 男, 内蒙古赤峰人, 高级工程师, E-mail: 1377211037@qq.com。

of natural water and comprehensive judgment coefficient of natural water, the natural water is divided into five categories and twenty ions combination types. Combined with NaCl unit charge millimolar fraction, dominant ions and dominant salt, and based on the basic principle for naming the natural water type, the salt formed by the equivalent unit charge ion with weaker affinity is dominant. The natural water type is divided into nine water types by classification method with nine types and six steps, including NaCl, Na₂SO₄, MgCl₂, NaHCO₃, CaCl₂, MgSO₄, CaSO₄, Mg(HCO₃)₂ and Ca(HCO₃)₂. According to the analysis and verification of 146 water samples in China and abroad, the results show that the distinction methods of five common formation water types and four common surface water types are universal; fresh water is mainly the most unstable Ca(HCO₃)₂ type divided by classification method with nine types and six steps, rather than Na₂SO₄ type classified by Sulin classification; various water types are closely related to geological environment and its evolution history.

Key words: surface water/formation water classification; dominant ion; classification method with nine types and six steps; hydrochemical characteristic; water ions combination; unit charge; Sulin classification; natural water type

0 引言

地层水是指储存在地下岩层或矿床中的可动水和束缚水,包括地层圈闭中的边水、底水、层间水、水层水和温泉水。地层水主要有 4 种来源:一是沉积水,指沉积物堆积过程中保存于其中的水,其含盐量和化学成分受控于原环境,但在岩层埋深、压实、成岩等过程中的物理化学变化有时会使沉积水中的矿物离子发生改变;二是渗入水,指大气降水等渗入岩层中的地表水,渗入水可淡化地下高矿化度水;三是深层水,指来源于地壳深部的高矿化度高温水;四是转化水,指沉积成岩和烃类形成过程中,黏土矿物转化脱出的层间水及有机质向烃类转化时分解出的水。目前的地层水是上述 4 种来源水的混合水,甚至是与地表水的再混合水。地表水是天然汇集形成的水资源,包括自然降水、雪山和冰川融水、沼泽水、江水、河水、湖水和海水。而地层水分类主要源于美国学者帕勒梅尔和苏联学者阿列金、舒卡列夫、苏林及中国学者张金来等^[1-4]。目前,地层水普遍采用苏联地质矿物学博士苏林教授的分类(简称“苏林分类”)^[5]。苏林分类虽然在实践中还存在一些矛盾,但一直没有更好的替代解决方案。本文在分析国内外著名学者的各种天然水分类中,通过探讨天然水如何分类以及分析天然水中盐类形成顺序与地质环境的内在联系,提出天然水综合成因系数与综合判断系数分类方案(简称“六步九分法”),该方案试图解决目前苏林分类在实际应用中出现的各种主要

矛盾。

1 天然水分类现状

天然水是自然界中非人为因素形成的地表水和地层水的统称。实际上有很大比例的地表水与埋藏较浅的地层水以露头或泉眼等形式相互连通,因此,严格意义上的地表水与部分浅层地层水是很难区分的。

1.1 主要分类参数

(1)地层水矿化度(S):指 1 L 水中所含矿物离子的质量,单位为 mg · L⁻¹。

(2)离子毫摩尔浓度:指 1 L 水中所含矿物离子的毫摩尔数。其数学表达式为

$$C = \sum_{i=1}^8 C_i = \sum_{i=1}^8 \frac{S_i}{M_i} \quad (1)$$

式中:C 为总离子毫摩尔浓度; C_i 为第 i 种离子的毫摩尔浓度($i=1,2,3,4,5,6,7,8$,其中 1 代表 Na⁺,2 代表 K⁺,3 代表 Mg²⁺,4 代表 Ca²⁺,5 代表 Cl⁻,6 代表 SO₄²⁻,7 代表 HCO₃⁻,8 代表 CO₃²⁻); M_i 为第 i 种离子或分子化学结构式的量; S_i 为第 i 种离子的矿化度。

(3)离子单位电荷毫摩尔浓度:指 1 L 水中所含矿物离子的单位电荷毫摩尔数。单位电荷或元电荷是指带 1.602 189 4 × 10⁻¹⁹ 库伦电量的最小电荷。1 库伦相当于 6.241 460 122 × 10¹⁸ 个电子所带的电量总和。1 个电子带 1 个单位负电荷电量,1 个质子带 1 个单位正电荷电量。例如,1 个 Cl⁻ 带 1 个单位

负电荷电量,1 个 Ca^{2+} 带 2 个单位正电荷电量。单位电荷描述的是电量而非粒子。离子单位电荷毫摩尔浓度的计算公式为

$$U = \sum_{i=1}^8 U_i = \sum_{i=1}^8 x_i C_i \quad (2)$$

式中: U 为总离子单位电荷毫摩尔浓度; U_i 为第 i 种离子的单位电荷毫摩尔浓度; x_i 为第 i 种离子或酸根的化合价($x_1=1, x_2=1, x_3=2, x_4=2, x_5=1, x_6=2, x_7=1, x_8=2$)。

在天然水常见的 8 种离子($\text{Na}^+、\text{K}^+、\text{Mg}^{2+}、\text{Ca}^{2+}、\text{Cl}^-、\text{SO}_4^{2-}、\text{HCO}_3^-、\text{CO}_3^{2-}$)中,不同计量单位确定的离子浓度不同:一般正离子质量浓度与负离子质量浓度之差不等于 0;正离子毫摩尔浓度与负离子毫摩尔浓度之差也不等于 0;只有正离子单位电荷毫摩尔浓度与负离子单位电荷毫摩尔浓度之差近似等于 0。

1.2 现有分类

水文地质学用矿化度或含盐量将天然水划分为淡水^[5]、微咸水、咸水、盐水、卤水 5 种类型^[6];按水硬度可把天然水分为特软水、软水、中等水、硬水、特硬水 5 类。

(1)阿列金分类。首先把水体中含量最多的阴离子作为分类基础,将天然水分为 3 类,分别为重碳酸盐类、硫酸盐类、氯化物类;其次,在每一类中按阳离子分为 3 组,即钙组、镁组、钠组;最后,再按相关离子单位电荷毫摩尔浓度比例关系把每一组分为 4 种类型,分别为 I 型($C_7 + 2C_8 > 2C_3 + 2C_4$)、II 型($C_7 + 2C_8 < 2C_3 + 2C_4 < 2C_6 + C_7 + 2C_8$)、III 型($2C_6 + C_7 + 2C_8 < 2C_3 + 2C_4$ 或 $C_5 > C_1 + C_2$)、IV 型($C_7 + 2C_8 = 0$),最终划分出 27 种水型^[1]。

(2)舒卡列夫分类。该分类是按阴、阳离子物质的量浓度大小进行划分的。在天然水中,4 种阴离子与 4 种阳离子相互结合;按照阴离子或阳离子单位电荷毫摩尔分数大于 25% 才能参与水型命名的分类原则,将天然水组合分为 49 种水型^[2]。舒卡列夫分类与阿列金分类有相同之处,但又有离子单位电荷毫摩尔分数下限要求不同等区别。

(3)苏林分类。1911 年美国帕勒梅尔首次提出地层水分类方案,之后众多学者在此基础上提出很多方案。1946 年苏联地质矿物学博士苏林教授的特性系数分类最简洁,普遍被大家接受。苏林教授认为:地层水的化学成分与地质环境有关;根据 $\text{Na}^+(\text{K}^+)$ 与 Cl^- 的当量浓度比(等于单位电荷毫摩尔浓度比),按阳离子与阴离子亲合力大小的组合顺

序^[7](图 1),结合特性系数可将地层水划分为 $\text{Na}_2\text{SO}_4、\text{NaHCO}_3、\text{MgCl}_2$ 和 CaCl_2 等 4 种水型^[3,8]。这也是石油行业地层水水型分类的现行行业标准^[9]。

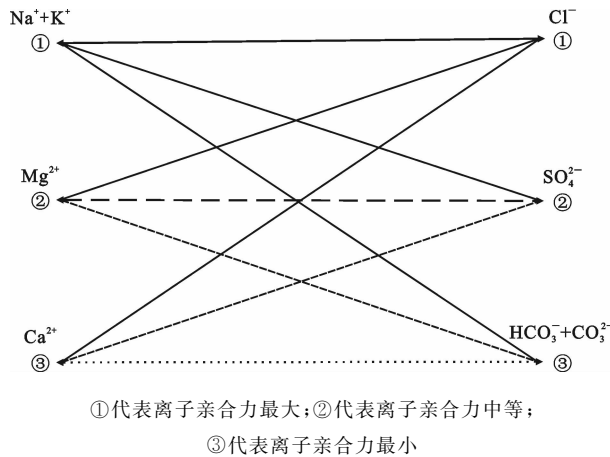


图 1 离子亲合力顺序示意图

Fig. 1 View of Ionic Affinity Sequence

(4)张金来对中国地层水进行了较长时间的研究,考虑到水中离子的特点,于 1982 年提出地层水以 Cl^- 等为指标的分类方案^[4]。 Cl^- 与地层水矿化度的相关性较好,其变化一般能反映地层水的化学特征,因此,按 Cl^- 浓度、离子组合变异系数、闭合系数等指标可将地层水划分为低氯水、中氯水、强氯水和高氯水 4 种水型^[4]。

1.3 存在问题

天然水无论按矿化度、含盐量、硬度或 Cl^- 浓度进行分类,都只是对总离子或指定离子含量高低简单分类,没有与天然水的具体形成环境建立关联,对油气田的勘探开发缺乏指向性。阿列金分类重点考虑了优势离子,虽然分类很细,但水型的划分缺乏与地质环境的客观因果关系;舒卡列夫分类忽略了阴离子或阳离子单位电荷毫摩尔分数小于 25% 的离子,然而这些离子恰好与天然水的成因环境密切相关,另外该分类还未考虑阴离子或阳离子单位电荷毫摩尔分数大于 25% 时离子的主次关系;苏林分类虽然在不同程度上规避了上述分类的主要不足,但其自身依然存在诸多缺陷^[10],主要表现在以下几个方面。

(1)苏林分类中不包含自然界中普遍存在的 NaCl 水型,即忽略了 $\text{Na}^+(\text{K}^+)$ 和 Cl^- 单位电荷毫摩尔浓度近乎对等或 $\text{NaCl}+\text{KCl}$ 在水中的配伍离子单位电荷毫摩尔分数占绝对优势时(如大于或等于 80%)这一特定的、极具代表性的 NaCl 形成环境。

(2) 苏林分类忽略了部分优势离子在地质环境中的指向作用。例如,当地层水中 Na^+ (含 K^+) 单位电荷毫摩尔浓度远大于 Cl^- , HCO_3^- (含 CO_3^{2-}) 以及 Ca^{2+} 单位电荷毫摩尔浓度也都明显高于 SO_4^{2-} 和 Mg^{2+} 时,苏林分类只能划分出 NaHCO_3 水型或 Na_2SO_4 水型,不会划分出实际存在的 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 水型。这就必然造成苏林分类划分的水型与实际情况存在明显差异,甚至出现命名和概念上的混乱。例如, MgCl_2 本是大洋海水水型,有时在内陆河流、淡水湖泊中也会出现苏林分类中的 MgCl_2 水型,而造成地表水、浅层水与深部地层水水型在分类上的混乱。

(3) 苏林分类未把代表天然水水型盐类的稳定性与形成该盐类的地质环境建立符合实际的因果关系。

(4) 苏林分类没有真正把地表水与地层水区分开,且使用的离子当量浓度单位 ($\text{meq} \cdot \text{L}^{-1}$) 目前已废弃,应改用国际通用的物质的量浓度,即离子毫摩尔浓度 ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 或单位电荷毫摩尔浓度 ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)。

2 天然水水型分析

天然水水型分析是油气藏特征研究的重要组成部分,而天然水中各种盐类的形成环境及优势离子单位电荷毫摩尔分数都是天然水水型分析时需要充分考虑的因素。本文在苏林分类和阿列金分类基础上提出了天然水综合成因系数与综合判断系数分类方案(简称“六步九分法”)。该分类方案既考虑了不同成因环境下形成盐类的稳定性及地质历史演变的影响,也考虑了优势离子及优势盐类对分析天然水水型的指向意义。

2.1 盐类化合物形成顺序

在天然水常见的 8 种离子中,当 4 种阳离子与 4 种阴离子单位电荷毫摩尔浓度基本对等时,根据 8 种离子亲合力大小关系(图 1),由亲合力最强的阴、阳离子间首先充分化合;当亲合力最强的离子还有富余时,这些离子与亲合力次强的离子充分化合;之后若还有亲合力最强的离子剩余时,再与亲合力最弱的离子充分化合。只有亲合力最强的阴、阳离子按亲合力大小依次全部化合后,亲合力次强的离子间才开始化合;当次强离子还有剩余时,次强离子再与亲合力最弱的离子进行化合,并消耗殆尽;最后才出现亲合力最弱的阴、阳离子间化合,这就是天然水中盐类化合物的形成过程。水中每种盐类化合物的

形成总与相应的地质环境密切相关,相似的地质环境可形成相同的盐类化合物,而相同的盐类化合物可以是不同地质环境下的产物。

为分析天然水中盐类化合物的形成,首先要将天然水中常见的 8 种离子分为 3 组:第一组为 $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ 和 Cl^- ;第二组为 SO_4^{2-} 和 $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$;第三组为 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 。然后计算这 3 组离子单位电荷毫摩尔浓度比。在此基础上,确定携带单位电荷量相对较多的 3 种离子,即优势离子;依据离子亲合力大小顺序与离子间单位电荷化合的比例,在天然水中可依次形成 9 种盐类化合物(图 2)。图 2 中的 9 种盐类化合物从 NaCl 到 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$,其稳定性由最稳定逐渐过渡到最不稳定,且每种盐类化合物所代表的地质环境也不同。

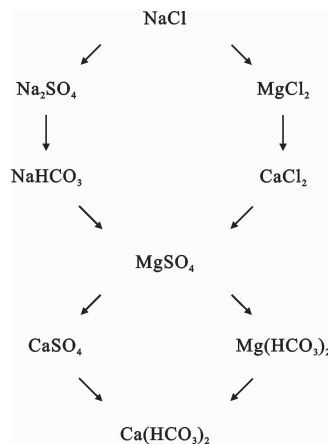


图 2 9 种盐类化合物形成顺序示意图

Fig. 2 View of Nine Salt Compounds Formation Sequence

首先,亲合力最强的离子之间或与亲合力次强的离子之间形成最稳定的化合物 NaCl 、 Na_2SO_4 或 MgCl_2 。该类化合物形成于陆相环境(内陆闭塞湖泊)或海相环境(入海口、海湾、远海),形成这些盐类化合物的天然水都经历了相当长的地质历史演化周期。随后,亲合力最强的离子与亲合力最弱的离子之间形成较稳定的化合物 NaHCO_3 或 CaCl_2 。 NaHCO_3 的原始沉积环境为陆相, CaCl_2 的原始沉积环境为陆相或海相,其演变与成岩和(或)成藏有千丝万缕的联系,并且都经历了漫长的地质历史演化周期。接着,亲合力中等的离子之间形成中等稳定的化合物 MgSO_4 。该类化合物形成于特定的盐湖或海湾等环境,并经历了较长的地质历史演化周期,但在油气藏中极少见到该类地层水。之后,亲合力中等的离子与亲合力最弱的离子之间形成较不稳定的化合物 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 或 CaSO_4 。 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 形成于不稳定的陆相(如河流或淡水湖泊)或与火山

活动有关的地质环境;在地质历史演化的过程中,当含 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 的地层埋深超过 3 000 m 时, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 受热到一定程度会转化为碱式碳酸镁 ($3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 沉淀^[11]。 CaSO_4 形成于陆相(河流、淡水湖泊)或干旱、半干旱的盐化泻湖环境,或存在于与石膏矿脉相接触的地层水和温泉中,陆相环境形成的 CaSO_4 水型经历的地质历史演化周期非常短暂。最后,亲合力最弱的离子之间形成最不稳定的化合物 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 。该化合物只存在于不稳定的内陆河流、淡水湖泊或埋深小于 3 000 m 的地层及温泉中,是未经历过地质历史演化或经历了极短地质历史演化的天然水。

总之,大部分地层水与地表水实际上是同源之水,只是在特定地质环境下经历不同的地质历史演化周期和演化形成机制而已^[12-14]。

2.2 水型评价参数

评价天然水水型之前,首先分别计算常见的 8 种离子总离子单位电荷毫摩尔浓度、每种离子单位电荷毫摩尔分数以及配伍后的 $\text{NaCl}+\text{KCl}$ 在水中单位电荷毫摩尔浓度和单位电荷毫摩尔分数;其次,计算相关离子单位电荷毫摩尔浓度比、天然水综合成因系数和天然水综合判断系数;最后,确定优势离子及优势盐类。

总离子单位电荷毫摩尔浓度和配伍后的 $\text{NaCl}+\text{KCl}$ 在水中单位电荷毫摩尔浓度(U_{NaCl})为

$$U = \sum_{i=1}^8 U_i = \sum_{i=1}^8 \frac{x_i S_i}{M_i} \quad (3)$$

$$U_{\text{NaCl}} = \begin{cases} 2x_5 C_5 = \frac{2x_5 S_5}{M_5} = \frac{S_5}{17.726 \ 35}, C_1 + C_2 > C_5 \\ 2x_1 C_1 + 2x_2 C_2 = \frac{2x_1 S_1}{M_1} + \frac{2x_2 S_2}{M_2} = \frac{S_1}{11.494 \ 885} + \frac{S_2}{19.549 \ 150}, C_1 + C_2 \leq C_5 \end{cases} \quad (4)$$

配伍后的 $\text{NaCl}+\text{KCl}$ 在水中单位电荷毫摩尔浓度是阴、阳离子($\text{Na}^+ + \text{K}^+, \text{Cl}^-$)中的最小浓度正电荷或最小浓度负电荷之离子单位电荷毫摩尔浓度的两倍。

离子和配伍后的 $\text{NaCl}+\text{KCl}$ 在水中单位电荷毫摩尔分数分别为

$$W_i = \frac{U_i}{U} \quad (5)$$

$$W_{\text{NaCl}} = \frac{U_{\text{NaCl}}}{U} \quad (6)$$

式中: W_i 为第 i 种离子单位电荷毫摩尔分数; W_{NaCl} 为 $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ 与 Cl^- 配伍后形成的 $\text{NaCl}+\text{KCl}$ 在天

然水中单位电荷毫摩尔分数(简称“ NaCl 单位电荷毫摩尔分数”。

根据 $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ 与 Cl^- 单位电荷毫摩尔分数及 NaCl 单位电荷毫摩尔分数可判断天然水中 NaCl 是否为优势盐类。

离子单位电荷毫摩尔浓度比(简称“浓度比”)为

$$R_1 = \frac{U_1 + U_2}{U_5 + \Delta} = \frac{W_1 + W_2}{W_5 + \Delta} \quad (7)$$

$$R_2 = \frac{U_7 + U_8}{U_6 + \Delta} = \frac{W_7 + W_8}{W_6 + \Delta} \quad (8)$$

$$R_3 = \frac{U_4}{U_3 + \Delta} = \frac{W_4}{W_3 + \Delta} \quad (9)$$

式中: R_1, R_2, R_3 分别为离子单位电荷毫摩尔浓度比; Δ 为分母调节系数(分母中其他变量为 0 时, $\Delta = 0.000 \ 1$;分母中其他变量不为 0 时, $\Delta = 0$)。

根据浓度比可确定 3 组离子中的优势离子:当 $R_1 > 1$ 时, $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ 为优势离子,否则 Cl^- 为优势离子;当 $R_2 \geq 1$ 时, $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ 为优势离子,否则 SO_4^{2-} 为优势离子;当 $R_3 \geq 1$ 时, Ca^{2+} 为优势离子,否则 Mg^{2+} 为优势离子。

天然水综合成因系数为

$$O = C_1 + C_2 - C_5 \quad (10)$$

$$O_1 = \frac{C_1 + C_2 - C_5}{2C_6 + \Delta} \quad (11)$$

$$O_2 = \frac{C_5 - (C_1 + C_2)}{2C_3 + \Delta} \quad (12)$$

$$O_3 = \frac{C_5 - (C_1 + C_2) - 2C_3}{2C_4 + \Delta} \quad (13)$$

$$O_4 = \frac{C_1 + C_2 - C_5 - 2C_6}{C_7 + 2C_8 + \Delta} \quad (14)$$

式中: O, O_1, O_2, O_3, O_4 分别为天然水综合成因系数。

根据天然水综合成因系数可确定天然水中的优势盐类:当 $O \approx 0$ 时,天然水属 NaCl 形成环境;在各种特定背景下,当满足 $O_1 > 0.5$ 时,天然水属 Na_2SO_4 形成环境;当满足 $O_2 > 0.5$ 时,天然水属 MgCl_2 形成环境;当满足 $O_3 > 0.5$ 时,天然水属 CaCl_2 形成环境;当满足 $O_4 > 0.5$ 时,天然水属 NaHCO_3 形成环境。

天然水综合判断系数为

$$X_1 = \min(W_7 + W_8, W_1 + W_2 + W_3 + W_4 - W_5 - W_6) \quad (15)$$

$$X_2 = W_5 + W_6 - W_1 - W_2 - W_3 \quad (16)$$

$$X_3 = W_3 \quad (17)$$

$$X_4 = W_1 + W_2 - W_5 \quad (18)$$

$$X_5=\frac{W_1+W_2-(W_5+W_6)}{W_3+\Delta}$$

(19)

$$X_{\max}=\max(X_1,X_2,X_3,X_4)$$

(20)

$$Y_1=\min(W_4,W_5+W_6+W_7+W_8-W_1-W_2-W_3)$$

(21)

$$Y_2=W_1+W_2+W_3-W_5-W_6$$

(22)

$$Y_3=W_6$$

(23)

$$Y_4=W_5-W_1-W_2$$

(24)

$$Y_5=\frac{W_5-(W_1+W_2+W_3)}{W_6+\Delta}$$

(25)

$$Y_{\max}=\max(Y_1,Y_2,Y_3,Y_4)$$

(26)

式中: X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_{\max} 分别为当 $R_1>1$ 时天然水综合判断系数及其最大值; Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、 Y_4 、 Y_5 、 Y_{\max} 分别为当 $R_1<1$ 时天然水综合判断系数及其最大值。

2.3 离子组合类型

根据天然水综合成因系数可将天然水离子组合分为 5 类,再依据浓度比将天然水离子组合细分为 20 种类型(表 1)。当然,这 20 种离子组合类型都是在阴、阳离子单位电荷毫摩尔浓度基本对等的前提下划分的,实际情况会更复杂些。总体而言,除个别极端情况外,天然水离子组合基本反映了天然水中最常见的矿物离子组合类型。

2.4 水型分析步骤

根据 5 类 20 种天然水矿物离子组合类型,结合 NaCl 单位电荷毫摩尔分数,可用 6 个步骤将天然水划分为 9 种水型,即六步九分法(表 2)。

第一步,根据浓度比 R_1 ,将天然水分为 3 组,当 $0.99\leq R_1\leq 1.01$ 或 $-0.01\leq O\leq 0.01$ 时,将天然水划分为 NaCl 水型。

第二步,根据 NaCl 单位电荷毫摩尔分数,将第一步余下的两组天然水细分为 4 组;当 $W_{\text{NaCl}}\geq 0.80$ 时,其中的两组天然水可划分为 NaCl 水型。

第三步,根据浓度比 R_2 或 R_3 ,将第二步余下的两组天然水细分为 4 组。

第四步,根据天然水综合成因系数 O_1 、 O_2 、 O_3 、 O_4 ,结合第三步分组结果,将天然水进一步细分为 8 组,其中的 4 组天然水可分别划分为 Na_2SO_4 水型($O_1>0.5$)、 MgCl_2 水型($O_2>0.5$)、 CaCl_2 水型($O_3>0.5$)和 NaHCO_3 水型($O_4>0.5$)。

第五步,根据浓度比 R_2 和 R_3 ,将第四步余下的 4 组天然水进一步细分为 8 组,并将其中的 4 组天然水分别划分为 MgSO_4 水型和 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 水型。

第六步,根据天然水综合判断系数 X_1 、 X_2 、 X_3 、

表 1 天然水离子组合类型

Table 1 Ions Combination Types of Natural Water

大类	小类	天然水综合成因系数范围	R_1 范围	R_2 范围	R_3 范围
I 类	1-1	$-0.01\leq O\leq 0.01$	$0.99\leq R_1\leq 1.01$	$R_2\geq 1$	$R_3\geq 1$
	1-2			$R_2\geq 1$	$R_3<1$
	1-3			$R_2<1$	$R_3\geq 1$
	1-4			$R_2<1$	$R_3<1$
II 类	2-1	$O_1>1.01$	$R_1>1.01$	$R_2\geq 1$	$R_3\geq 1$
	2-2			$R_2\geq 1$	$R_3<1$
	2-3			$R_2<1$	$R_3\geq 1$
	2-4			$R_2<1$	$R_3<1$
III 类	3-1	$O_1<0.99$	$R_1>1.01$	$R_2\geq 1$	$R_3\geq 1$
	3-2			$R_2\geq 1$	$R_3<1$
	3-3			$R_2<1$	$R_3\geq 1$
	3-4			$R_2<1$	$R_3<1$
IV 类	4-1	$O_2>1.01$	$R_1<0.99$	$R_2\geq 1$	$R_3\geq 1$
	4-2			$R_2\geq 1$	$R_3<1$
	4-3			$R_2<1$	$R_3\geq 1$
	4-4			$R_2<1$	$R_3<1$
V 类	5-1	$O_2<0.99$	$R_1<0.99$	$R_2\geq 1$	$R_3\geq 1$
	5-2			$R_2\geq 1$	$R_3<1$
	5-3			$R_2<1$	$R_3\geq 1$
	5-4			$R_2<1$	$R_3<1$

X_4 、 X_5 、 X_{\max} 、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、 Y_4 、 Y_5 、 Y_{\max} 将第五步余下的 4 组天然水进一步细分为 12 组,并按天然水综合判断系数依次划分出 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2\rightarrow\text{CaSO}_4\rightarrow\text{MgSO}_4\rightarrow\text{Na}_2\text{SO}_4$ 和 $\text{MgSO}_4\rightarrow\text{NaHCO}_3$ 以及 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2\rightarrow\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2\rightarrow\text{MgSO}_4\rightarrow\text{MgCl}_2$ 和 $\text{CaCl}_2\rightarrow\text{CaSO}_4$ 等 8 种天然水水型(表 2)。

综上所述,用六步九分法将天然水划分为 9 种,即 NaCl 水型、 Na_2SO_4 水型、 MgCl_2 水型、 NaHCO_3 水型、 CaCl_2 水型、 MgSO_4 水型、 CaSO_4 水型、 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 水型、 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 水型,且每种水型具有各自的特点及成因环境。

2.5 水型特点

NaCl(俗称石盐、食盐或盐)水型代表有源供给的内陆闭塞湖泊或入海口、海湾环境。其主要特点是 $0.99\leq R_1\leq 1.01$,或 $-0.01\leq O\leq 0.01$,或 $W_{\text{NaCl}}\geq 0.80$,并形成以 NaCl 为优势盐类的 NaCl 水型。

Na_2SO_4 (俗称芒硝,有涩味)水型代表内陆闭塞或半闭塞湖泊环境。其特点是 $W_{\text{NaCl}}<0.80$ 、 $R_1>1$ 、 $R_2<1$ 、 $O_1>0.5$ 或 $W_{\text{NaCl}}<0.80$ 、 $O_1\leq 0.5$ 、 $R_3\geq 1$ 、 $X_{\max}=X_4$,说明水中的 Na^++K^+ 与 Cl^- 化合后,还有多余的 Na^++K^+ 能与优势离子 SO_4^{2-} 化合,由双

表 2 六步九分法分析天然水水型

Table 2 Natural Water Types Analyzed by Classification Method with Nine Types and Six Steps

第一步	第二步	第三步	第四步	第五步	第六步	划分结果	
浓度比	单位电荷 毫摩尔分数	浓度比	综合成因系数	浓度比	综合判断系数	地质环境	水型
$R_1>1.01$	$W_{\text{NaCl}}<0.80$	$R_2<1$	$O_1>0.5$			GE2-1	Na_2SO_4
			$O_1\leqslant 0.5$	$R_3<1$		GE6-1	MgSO_4
				$R_3\geqslant 1$	$X_{\max}=X_4$	GE2-2	Na_2SO_4
					$X_{\max}=X_3$	GE6-2	MgSO_4
					$X_{\max}=X_2$	GE7-1	CaSO_4
					$X_{\max}=X_1$	GE9-2	$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$
		$R_2\geqslant 1$	$O_4\leqslant 0.5$	$R_3\geqslant 1$		GE9-1	$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$
				$R_3<1$	$X_5\leqslant 1$	GE8-1	$\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$
					$X_5>1$	GE4-2	NaHCO_3
			$O_4>0.5$			GE4-1	NaHCO_3
$W_{\text{NaCl}}\geqslant 0.80$					GE1-1	NaCl	
$0.99\leqslant R_1\leqslant 1.01$ 或 $-0.01\leqslant O\leqslant 0.01$						GE1-2	NaCl
$R_1<0.99$	$W_{\text{NaCl}}\geqslant 0.80$					GE1-3	NaCl
	$W_{\text{NaCl}}<0.80$	$R_3\geqslant 1$	$O_3>0.5$			GE5-1	CaCl_2
			$O_3\leqslant 0.5$	$R_2<1$	$Y_5>1$	GE5-2	CaCl_2
					$Y_5\leqslant 1$	GE7-2	CaSO_4
				$R_2\geqslant 1$			GE9-3
		$R_3<1$	$O_2\leqslant 0.5$	$R_2\geqslant 1$	$Y_{\max}=Y_1$	GE9-4	$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$
					$Y_{\max}=Y_2$	GE8-2	$\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$
					$Y_{\max}=Y_3$	GE6-4	MgSO_4
					$Y_{\max}=Y_4$	GE3-2	MgCl_2
				$R_2<1$		GE6-3	MgSO_4
			$O_2>0.5$			GE3-1	MgCl_2

注:GE1-1、GE1-2、GE1-3 为内陆闭塞或半闭塞湖泊环境、入海口或海湾环境,经历了漫长的地质历史演化周期;GE2-1、GE2-2 为内陆闭塞或半闭塞湖泊环境,经历了漫长的地质历史演化周期;GE3-1、GE3-2 为开阔大洋或陆相环境,经历了漫长的地质历史演化周期,油气藏条件下的地层水矿化度总是小于海水;GE4-1、GE4-2 为陆相环境,地层水经历了漫长的地质历史演化周期,地表无此水型;GE5-1、GE5-2 为陆相或海相环境,地层水经历了漫长的地质历史演化周期,地表无此水型;GE6-1、GE6-2、GE6-3、GE6-4 为内陆闭塞或海湾环境,在油气藏中未见过该水型;GE7-1、GE7-2 为陆相(河流或淡水湖泊)或海相环境(盐化泻湖),或与石膏矿脉有接触的地层水或温泉水;GE8-1、GE8-2 为河流或淡水湖泊环境,或与火山活动有关的地质环境,油气藏中少见;GE9-1、GE9-2、GE9-3、GE9-4 为大陆冲刷环境(河流或淡水湖泊等)或泉水。

优势离子形成优势盐类 Na_2SO_4 ,使天然水形成 Na_2SO_4 水型。地表水与地层水形成的 Na_2SO_4 水型在离子成分上有明显差异。地表水中 Mg^{2+} 单位电荷毫摩尔浓度大于 Ca^{2+} ;地层水中 Mg^{2+} 单位电荷毫摩尔浓度小于 Ca^{2+} 。

MgCl_2 水型代表开阔的海洋环境。在远离海岸的开阔海水中阴、阳离子单位电荷毫摩尔浓度大小依次为 $C_1 + C_2 > 2C_3 > 2C_4$ 、 $C_5 > 2C_6 > C_7 + 2C_8$ 。该水型的基本特点是 $W_{\text{NaCl}} < 0.80$ 、 $R_1 < 1$ 、 $R_3 < 1$ 、 $O_2 > 0.5$ 或 $W_{\text{NaCl}} < 0.80$ 、 $O_2 \leq 0.5$ 、 $R_2 \geq 1$ 、 $Y_{\text{max}} = Y_4$,水中的双优势离子形成了优势盐类 MgCl_2 ,并形成 MgCl_2 水型。在大洋中,由于海水经历了漫长

的演变周期和连续不断地各种不同形式的混合运动,以及海水的巨大体量,造就了 MgCl_2 水型遵循海水常量成分恒定性原理^[15]。但在地层中出现的 MgCl_2 水型,其离子单位电荷毫摩尔浓度不遵循海水常量成分恒定性原理,且总矿化度小于海水。

NaHCO_3 (俗称小苏打)水型代表陆相环境,是油气藏中最常见的地层水水型,地表无此水型。该水型的特点是 $W_{\text{NaCl}} < 0.80$ 、 $R_1 > 1$ 、 $R_2 \geq 1$ 、 $O_4 > 0.5$ 或 $W_{\text{NaCl}} < 0.80$ 、 $O_4 \leq 0.5$ 、 $R_3 < 1$ 、 $X_5 > 1$,水中的双优势离子形成优势盐类 NaHCO_3 ,使地层水形成 NaHCO_3 水型。

CaCl_2 水型代表陆相或海相环境,是深层封闭

环境的产物,是气藏最典型的地层水水型,地表无此水型。该水型的特点是 $W_{\text{NaCl}} < 0.80$ 、 $R_1 < 1$ 、 $O_3 > 0.5$ 或 $W_{\text{NaCl}} < 0.80$ 、 $O_3 \leq 0.5$ 、 $R_2 < 1$ 、 $Y_5 > 1$, 水中的双优势离子形成了优势盐类 CaCl_2 , 使地层水形成 CaCl_2 水型。

MgSO_4 (别称泻盐、苦盐) 水型形成于特定的盐湖或海湾环境, 油气田中极少出现。在 $W_{\text{NaCl}} < 0.80$ 的情况下, 该水型的特点是 $R_1 > 1$ 、 $R_2 < 1$ 、 $R_3 < 1$ 、 $O_1 \leq 0.5$, 或 $R_1 > 1$ 、 $R_2 < 1$ 、 $R_3 \geq 1$ 、 $R_4 > 0.5$ 、 $O_1 \leq 0.5$ 、 $X_{\text{max}} = X_3$, 或 $R_1 > 1$ 、 $R_2 < 1$ 、 $R_3 < 1$ 、 $O_2 \leq 0.5$, 或 $R_1 < 1$ 、 $R_2 \geq 1$ 、 $R_3 < 1$ 、 $O_2 \leq 0.5$ 、 $Y_{\text{max}} = Y_3$, 水中的双优势离子 SO_4^{2-} 和 Mg^{2+} 或单优势离子形成了优势盐类 MgSO_4 , 使天然水形成 MgSO_4 水型。

CaSO_4 (俗称硬石膏) 水型代表陆相盐化泻湖等环境, 多与石膏矿的形成环境类似, 可出现在河流、湖泊、温泉水或油气藏中。该水型的特点是 $W_{\text{NaCl}} < 0.80$ 、 $R_1 > 1$ 、 $R_2 < 1$ 、 $R_3 \geq 1$ 、 $O_1 \leq 0.5$ 、 $X_{\text{max}} = X_2$ 或 $W_{\text{NaCl}} < 0.80$ 、 $R_1 > 1$ 、 $R_2 < 1$ 、 $R_3 \geq 1$ 、 $O_3 \leq 0.5$ 、 $Y_5 \leq 1$, 水中的双优势离子形成了优势盐类 CaSO_4 , 使天然水形成 CaSO_4 水型。

$\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 水型代表低矿化度的地表淡水或浅层地层水。该水型的特点是 $W_{\text{NaCl}} < 0.80$ 、 $R_1 > 1$ 、 $R_2 \geq 1$ 、 $R_3 < 1$ 、 $O_4 \leq 0.5$ 、 $X_5 \leq 1$ 或 $W_{\text{NaCl}} < 0.80$ 、 $R_1 > 1$ 、 $R_2 \geq 1$ 、 $R_3 < 1$ 、 $O_2 \leq 0.5$ 、 $Y_{\text{max}} = Y_2$, 水中的双优势离子形成了优势盐类 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, 使天然水形成 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 水型。

$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 水型代表大陆冲刷环境, 是典型的地表淡水水型, 与河流中离子单位电荷毫摩尔浓度大小顺序 ($2C_4 > C_1 > 2C_3$ 或 $2C_4 > 2C_3 > C_1$ 或 $2C_3 > 2C_4 > C_1$, $C_7 > 2C_6 > C_5$) 基本匹配, 油气藏中少见此水型。该水型的基本特点是 $W_{\text{NaCl}} < 0.80$ 、 $R_1 > 1$ 、 $R_2 < 1$ 、 $R_3 \geq 1$ 、 $O_1 \leq 0.5$ 、 $X_{\text{max}} = X_1$, 或 $W_{\text{NaCl}} < 0.80$ 、 $R_1 > 1$ 、 $R_2 \geq 1$ 、 $R_3 \geq 1$ 、 $O_4 \leq 0.5$, 或 $W_{\text{NaCl}} < 0.80$ 、 $R_1 < 1$ 、 $R_2 < 1$ 、 $R_3 \geq 1$ 、 $O_3 \leq 0.5$, 或 $W_{\text{NaCl}} < 0.80$ 、 $R_1 < 1$ 、 $R_2 \geq 1$ 、 $R_3 < 1$ 、 $O_2 \leq 0.5$ 、 $Y_{\text{max}} = Y_1$, 说明水中的双优势离子相互结合形成了优势盐类 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, 使天然水 (主要为地表水) 形成最不稳定的 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 水型, 这是因为 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 加热即转换为 CaCO_3 和 CO_2 。同时, 该水型还有别于封闭湖泊, 在自然界中演化时间极短, 如河流及正常湖泊一般很快汇入大海或被生物消耗或渗入地下等; 其与大洋海水形成鲜明对比, 大洋海水的主要离子成分相对稳定, 而河流和淡水湖泊的主要离子成分很不稳定 (上、中、下游或不同季节取样分析结果

都会有较大差异)。因此, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 是衡量地表水是否经历了较长地质历史演化周期的重要标志性盐类。

在上述 9 种水型中, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 水型为典型的大陆冲刷环境下的淡水水型, 基本不出现在油气田中; MgCl_2 水型为典型的开阔大洋海水水型, 出现在油气藏中的 MgCl_2 水型不遵从海水常量成分恒定性原理; MgSO_4 水型出现在盐湖或海湾环境; $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 水型为很少出现的地表淡水或浅层地层水水型, 可出现在与火山岩有关的地层中; CaSO_4 水型为特定地质环境下形成的地层水水型; NaHCO_3 和 CaCl_2 为典型的地层水水型, 地表不存在这两类水型; Na_2SO_4 水型为内陆有源封闭性湖泊或地层水水型; NaCl 水型为内陆有源封闭性湖泊、海湾、入海口或地层水水型, 无论出现在地表还是地层中都是经历了较长地质历史演化周期的重要标志性水型。

2.6 案例分析

表 3、4 以洞庭湖水样为例阐述了天然水六步九分法的具体应用步骤及水型分析结果。表 5 根据国内外不同地区 146 个水样分析结果^[16-40], 用六步九分法与苏林分类对比分析天然水水型。已有淡水水样分析表明, 地表淡水以 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 水型为主, 而非苏林分类划分的 Na_2SO_4 水型 (表 5)。

Na_2SO_4 水型在六步九分法中是内陆闭塞湖泊或地层条件下形成的; $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 和 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 水型都不会出现在大于 3 000 m 以下的地层中, 因为含 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 的地层水温度升高到 100 ℃ 后即分解为 CaCO_3 沉淀和 CO_2 气体; 含 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 的地层水温度升高到 100 ℃ 后即转化为碱式碳酸镁沉淀。综上所述, 钙质胶结的砂岩地层可能是 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 水型的陆相沉积物在经历深埋 (大于 3 000 m)、压实、成岩等过程中发生了系列物理化学变化后的产物, 使地层水由原来的 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 水型转变为 NaHCO_3 或 CaCl_2 水型, 这也许就是在地表见不到 NaHCO_3 和 CaCl_2 水型的根本原因; 反过来说, 在地层中出现的 NaHCO_3 水型, 也许其母水应为陆相成因的淡水, 并成为陆相油气成藏的佐证之一。

3 结 语

(1) $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ 和 Cl^- 相对含量是天然水水型划分的方向性指标。NaCl 绝对含量反映天然水的演化历史, 含量越高代表天然水的地质历史演化周期

表 3 洞庭湖离子含量分析结果

Table 3 Analysis Results of Ion Content in Dongting Lake

参数	离子类型								合计
	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	
$M_i/(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	22.989 77	39.098 30	24.305 00	40.078 00	35.452 70	96.062 72	61.016 93	60.008 99	
$S_i/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	3.450	0.000	7.290	32.060	4.960	18.250	115.320	0.000	181.330
$C_i/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	0.150	0.000	0.300	0.800	0.140	0.190	1.890	0.000	3.470
$U_i/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	0.150	0.000	0.600	1.600	0.140	0.380	1.890	0.000	4.760
$U_{\text{NaCl}}/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	0.140	0.000			0.140				0.280
W_i	0.031 5	0.000 0	0.126 0	0.336 1	0.029 4	0.079 8	0.397 1	0.000 0	1.000 0

注:表格中的地层水矿化度数据引自文献[16]。

表 4 洞庭湖水型分析结果

Table 4 Analysis Results of Water Type in Dongting Lake

参数		计算值	水型判断步骤及条件	六步九分法划分结果	苏林分类划分结果
W_{NaCl}		0.059	② $W_{\text{NaCl}} < 0.80$	Ca(HCO ₃) ₂ 水型	Na ₂ SO ₄ 水型
离子单位电荷 毫摩尔浓度比	R_1	1.073	① $R_1 > 1.01$		
	R_2	4.970	③ $R_2 > 1$		
	R_3	2.670	⑤ $R_3 \geq 1$		
综合成因系数	O	0.002	$O \leq 0.01$		
	O_1	0.030	④ $O_1 \leq 0.5$		
	O_2	-0.020	$O_2 \leq 0.5$		
	O_3	-0.380	$O_3 \leq 0.5$		
	O_4	-0.200	$O_4 \leq 0.5$		
综合判断系数	X_1	0.380	$X_1 = X_{\text{max}}$		
	X_2	-0.050	$X_2 \neq X_{\text{max}}$		
	X_3	0.130	$X_3 \neq X_{\text{max}}$		
	X_4	0.000	$X_4 \neq X_{\text{max}}$		
	X_5	-0.620	$X_5 \neq X_{\text{max}}$		
	X_{max}	0.380	⑥ $X_{\text{max}} = X_1$		
	Y_1	0.340	$Y_1 = Y_{\text{max}}$		
	Y_2	0.050	$Y_2 \neq Y_{\text{max}}$		
	Y_3	0.080	$Y_3 \neq Y_{\text{max}}$		
	Y_4	-0.002	$Y_4 \neq Y_{\text{max}}$		
	Y_5	-1.610	$Y_5 \neq Y_{\text{max}}$		
	Y_{max}	0.340	$Y_{\text{max}} = Y_1$		

注:①~⑥表示水型判断的步骤顺序。

相对较长;NaCl 相对含量也反映天然水的形成演化环境,当 NaCl 单位电荷毫摩尔分数大于或等于 0.80 时,NaCl 才称为优势盐类,否则 NaCl 属非优势盐类。

(2)在阴、阳离子单位电荷毫摩尔浓度基本对等的前提下,根据天然水综合成因系数和浓度比,可将天然水中的离子划分为 5 类 20 种离子组合类型。这些离子组合基本涵盖了自然界中最常见的 8 种离子的组合类型。

(3)优势离子在 Na⁺ + K⁺ 和 Cl⁻、HCO₃⁻ + CO₃²⁻ 和 SO₄²⁻、Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 等 3 组离子中产生,优

势离子间可形成优势盐类,优势离子与非优势离子间也可形成优势盐类。除了水中 NaCl(含 KCl)的配伍离子单位电荷毫摩尔分数单独设置了 0.80 的门槛值来判断 NaCl 水型,其他水型都是由水中的双优势离子或单优势离子形成的优势盐类确定天然水水型。

(4)分析天然水水型的六步九分法是以离子单位电荷毫摩尔浓度比、天然水综合成因系数和天然水综合判断系数为标尺,将优势盐类的单位电荷毫摩尔分数与成因环境紧密结合,在离子单位电荷毫摩尔浓度相等的条件下,以亲合力更弱的离子形成

表 5 天然水离子浓度及水型对比

Table 5 Comparison Between Natural Water Ion Concentration and Water Type

样品来源	文献来源	不同离子浓度/(mg·L ⁻¹)								水型对比	
		Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	六步九分法	苏林分类
亚马逊河(鄂毕多斯)	[1]	3.30	0.00	0.50	5.40	2.60	0.80	18.10	0.00	Ca(HCO ₃) ₂	NaHCO ₃
泰晤士河(班兹)	[1]	12.30	0.00	4.80	75.90	12.20	39.10	214.00	0.00	Ca(HCO ₃) ₂	Na ₂ SO ₄
洞庭湖	[16]	3.45	0.00	7.29	32.06	4.96	18.25	115.32	0.00	Ca(HCO ₃) ₂	Na ₂ SO ₄
鄱阳湖	[17]	11.12	4.35	2.94	11.34	6.71	15.92	44.42	0.00	Ca(HCO ₃) ₂	NaHCO ₃
丹江口水库	[18]	2.98	1.09	7.69	41.87	4.96	30.90	137.45	0.00	Ca(HCO ₃) ₂	Na ₂ SO ₄
太湖流域	[19]	44.88	7.42	14.92	57.73	56.84	83.89	149.52	0.00	Ca(HCO ₃) ₂	Na ₂ SO ₄
山西沁河	[20]	36.71	5.44	26.80	118.02	86.83	184.36	276.27	0.00	Ca(HCO ₃) ₂	MgCl ₂
桂中坳陷 G11 (鱼堰温泉)	[21]	2.85	0.49	7.02	40.54	0.47	37.94	10.70	0.00	CaSO ₄	Na ₂ SO ₄
金沙江(巧家段)	[22]	20.37	1.86	34.22	76.30	8.26	36.42	359.50	0.00	Ca(HCO ₃) ₂	Na ₂ SO ₄
哈密盆地 I 区地表水	[23]	49.93	3.21	13.27	54.29	43.24	116.63	150.46	0.00	Ca(HCO ₃) ₂	Na ₂ SO ₄
云南白水河	[24]	0.10	0.06	8.01	7.84	0.06	1.93	62.02	0.00	Mg(HCO ₃) ₂	Na ₂ SO ₄
HS1 井(二叠系 栖霞组)	[25]	5 280.00	976.00	371.00	680.00	10 400.00	1 710.00	0.00	0.00	CaSO ₄	CaCl ₂
兖州煤田(奥陶系 灰岩)	[26]	82.40	10.90	99.00	455.70	68.10	1 243.60	189.10	0.00	CaSO ₄	Na ₂ SO ₄
辽河坳陷杜古 6 井 2 426 m	内部 资料	273.70	0.00	411.01	84.17	531.80	1 556.17	152.55	0.00	MgSO ₄	MgCl ₂
苏里格气田 S12 井	[27]	12 790.50	0.00	459.50	19 190.30	54 858.90	0.00	244.70	0.00	CaCl ₂	CaCl ₂
美国科探井热卤	[28]	46 726.68	15 384.62	34.86	29 541.73	139 770.87	0.00	177.58	0.00	CaCl ₂	CaCl ₂
红河油田(延长组)	[29]	12 943.00	134.00	599.00	4 886.00	30 241.00	187.00	305.00	0.00	CaCl ₂	CaCl ₂
美国海相 (寒武系一二叠系)	[30]	41 399.98	0.00	1 921.80	11 102.41	87 789.04	602.79	339.86	0.00	CaCl ₂	CaCl ₂
J19 井(山西组)	[31]	14 788.00	0.00	1 095.00	13 581.00	49 811.00	227.00	0.00	54.00	CaCl ₂	CaCl ₂
柴达木盆地	[32]	8 884.00	96.00	674.00	2 564.00	19 819.00	253.00	394.00	0.00	CaCl ₂	CaCl ₂
苏里格气田 (石河子组)	[33]	7 091.00	0.00	459.00	8 402.00	25 605.00	1 824.00	303.00	0.00	CaCl ₂	CaCl ₂
大宛齐油田(康村组)	[34]	39 394.80	0.00	2 771.20	6 203.00	79 260.80	219.20	256.70	0.00	CaCl ₂	CaCl ₂
松辽盆地 (杨大城子油层)	[35]	1 016.51	0.00	4.01	19.89	1 131.10	96.68	539.22	83.14	NaHCO ₃	NaHCO ₃
内蒙古白碱湖	[36]	68 850.00	1 030.00	5 370.00	510.00	62 180.00	83 060.00	70.00	30.00	Na ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄
青海湖	[37]	3 736.74	157.43	793.81	15.42	5 860.70	2 373.49	679.68	519.45	NaCl	Na ₂ SO ₄
小凉山 06 号 样(古近系)	[38]	56 490.00	2 160.00	1 570.00	270.00	90 760.00	4 000.00	150.00	0.00	NaCl	MgCl ₂
成都凹陷(蓬莱镇组)	[39]	10 310.00	278.00	258.00	1 063.00	17 451.00	2 359.00	351.00	0.00	NaCl	CaCl ₂
世界海水平均值	[40]	10 707.00	387.00	1 317.00	420.00	19 090.00	2 688.00	150.00	0.00	MgCl ₂	MgCl ₂

的优势盐类占优作为天然水水型命名的基本原则，从而使不同环境下形成的优势盐类决定了相应的天然水水型。

(5)最常见的 5 种地层水水型为 NaHCO₃、CaCl₂、Na₂SO₄、MgCl₂、NaCl。其中,NaHCO₃ 水型和 CaCl₂ 水型不会出现在地表水中;不常见的 3 种地层水水型为 Mg(HCO₃)₂、CaSO₄、MgSO₄。最常见的 4 种地表水水型为 Ca(HCO₃)₂、MgCl₂、Na₂SO₄、NaCl;不常见的两种地表水水型为 Mg(HCO₃)₂和 CaSO₄。

(6)地表水 MgCl₂ 水型遵循海水常量成分恒定性原理,地层水 MgCl₂ 水型则不遵循此原理。在地表水 Na₂SO₄ 水型中,Mg²⁺ 单位电荷毫摩尔浓度大于 Ca²⁺;在地层水 Na₂SO₄ 水型中,Mg²⁺ 单位电荷毫摩尔浓度小于 Ca²⁺。地表水和地层水 NaCl 水型目前还无法区分。地表淡水以 Ca(HCO₃)₂ 水型为

主,而非苏林分类划分的 Na_2SO_4 水型。

(7)9 种天然水水型反映了相对特定的地质环境,即内陆河流、内陆淡水湖泊、内陆封闭半封闭非淡水湖泊、近岸封闭泻湖、海湾、入海口、近海、远海以及成岩和成烃环境。不同环境形成的各类天然水都要经历一定的地质历史演化周期。稳定性好的相应盐类水型演化周期最长;稳定性最差的相应盐类水型演化周期最短,甚至可以忽略;同一水型的演化周期差别也非常悬殊。

(8)六步九分法适用于分析天然形成的地表水和与油气藏成烃作用及油气藏形成有关的地层水水型,且要求常见的 4 种阳离子和 4 种阴离子单位电荷毫摩尔浓度基本对等,因此,对分析其他矿床地层水水型可能存在风险。

参考文献:

References:

- [1] 阿列金 O A. 水文化学原理[M]. 张卓元,译. 北京:地质出版社,1960.
ALIEJIN O A. Hydrographic Chemical Principles [M]. Translated by ZHANG Zhuo-yuan. Beijing: Geological Publishing House, 1960.
- [2] 邓惠森. 地下水按化学成分新分类法[J]. 勘察科学技术,1993(1):31-35.
DENG Hui-sen. New Classification of Groundwater According to Its Chemical Constituents[J]. Site Investigation Science and Technology, 1993(1):31-35.
- [3] 苏林 B A. 天然水系中的油田水[M]. 王成义,译. 北京:石油工业出版社,1956.
SULIN B A. Oilfield Water in Natural Water Systems [M]. Translated by WANG Cheng-yi. Beijing: Petroleum Industry Press, 1956.
- [4] 张金来. 我国油田水的基本特征及其分类讨论[J]. 地质论评,1979,25(2):64-69.
ZHANG Jin-lai. On Essential Characteristics and Classification of Oilfield Water in China[J]. Geological Review, 1979, 25(2):64-69.
- [5] 刘宝和. 中国石油勘探开发百科全书:勘探卷[M]. 北京:石油工业出版社,2008.
LIU Bao-he. Encyclopedia of China Petroleum Exploration and Development Exploration; Volume Exploration[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2008.
- [6] BETHKE C M, REED J D, OLTZ D F. Long-range Petroleum Migration in the Illinois Basin[J]. AAPG Bulletin, 1991, 75(5):925-945.
- [7] 何更生. 地层物理[M]. 北京:石油工业出版社,2004.
HE Geng-sheng. Petrophysics[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2004.
- [8] 桑琴,未勇,程超,等. 蜀南地区茅口组古岩溶缝洞系统与地层水化学性质的关系[J]. 中国地质, 2012, 39(1):228-235.
SANG Qin, WEI Yong, CHENG Chao, et al. The Relationship Between the Paleokarst Fracture-cavity System and the Chemical Behavior of the Formation Water of Maokou Formation in Shunan Area[J]. Geology in China, 2012, 39(1):228-235.
- [9] SY/T 5523—2016, 油田水分析方法[S].
SY/T 5523—2016, Method for Analysis of Oilfield Water[S].
- [10] 史先谦,江乃雄,李庆芝. 江陵凹陷油田水分类的几个化学问题[J]. 石油与天然气地质,1982,3(1):89-98.
SHI Xian-qian, JIANG Nai-xiong, LI Qing-zhi. Some Chemical Problems in Classification of Oil Field Water of Jiangling Depression[J]. Oil and Gas Geology, 1982, 3(1):89-98.
- [11] 韩维和,宋红卫,谭晓纬. 碳酸氢镁溶液受热后的产物研究[J]. 化学通报,2003,70(8):564-566.
HAN Wei-he, SONG Hong-wei, TAN Xiao-wei. Study on the Product from Heated Magnesium Hydrogen Carbonate Solution[J]. Chemistry, 2003, 70(8):564-566.
- [12] DAVISSON M L, PRESSER T S, CRISS R E. Geochemistry of Tectonically Expelled Fluids from the Northern Coast Ranges, Rumsey Hills, California, USA[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1994, 58(8):1687-1699.
- [13] DAVISSON M L, CRISS R E. Na-Ca-Cl Relations in Basinal Fluids[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1996, 60(15):2743-2752.
- [14] 向才富,夏斌,解习农. 松辽盆地十屋断陷流体-岩石相互作用[J]. 石油勘探与开发,2004,31(6):51-55.
XIANG Cai-fu, XIA bin, XIE Xi-nong. Water-rock Interaction in the Shiwu Depression, Songliao Basin[J]. Petroleum Exploration and Development, 2004, 31(6):51-55.
- [15] 陈国珍. 海水分析化学[M]. 北京:科学出版社,1965.
CHEN Guo-zhen. Analytical Chemistry of Sea Water [M]. Beijing: Science Press, 1965.
- [16] 包义华. 介绍一种简便的天然水质分类方法:菱形图解法[J]. 化工给排水设计,1984,15(3):23-25.
BAO Yi-hua. Introduces a Simple Natural Water Quality Classification Method: Diamond Graphic Method [J]. Chemical Water Supply and Drainage Design, 1984, 15(3):23-25.

- [17] 胡春华,周文斌. 鄱阳湖流域水化学环境参数的变化特征[J]. 长江流域资源与环境, 2014, 23(3): 427-433.
HU Chun-hua, ZHOU Wen-bin. Spatiotemporal Variations of Hydrochemistry Parameters in the Poyang Lake Catchment[J]. Resources and Environment in the Yangtze Basin, 2014, 23(3): 427-433.
- [18] 李思悦,程晓莉,顾胜,等. 南水北调中线水源丹江口水库水化学特征研究[J]. 环境科学, 2008, 29(8): 2111-2116.
LI Si-yue, CHENG Xiao-li, GU Sheng, et al. Hydrochemical Characteristics in the Danjiangkou Reservoir (Water Source Area of the Middle Route of the South to North Water Transfer Project), China[J]. Environmental Science, 2008, 29(8): 2111-2116.
- [19] 叶宏萌,袁旭音,葛敏霞,等. 太湖北部流域水化学特征及其控制因素[J]. 生态环境学报, 2010, 19(1): 23-27.
YE Hong-meng, YUAN Xu-yin, GE Min-xia, et al. Water Chemistry Characteristics and Controlling Factors in the Northern Rivers in the Taihu Basin[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2010, 19(1): 23-27.
- [20] 申国喜,宋孝玉,张东. 冬季沁河(河南段)水化学特征[J]. 水资源与水工程学报, 2012, 23(4): 43-46.
SHEN Guo-xi, SONG Xiao-yu, ZHANG Dong. Hydrochemistry Characteristics of Qin River (Henan Section) in Winter[J]. Journal of Water Resources and Water Engineering, 2012, 23(4): 43-46.
- [21] 金爱民,尚长健,李梅,等. 桂中坳陷现今水文地质地球化学与油气保存[J]. 浙江大学学报(工学版), 2011, 45(4): 775-781.
JIN Ai-min, SHANG Chang-jian, LI Mei, et al. Present Hydrogeological-hydrogeochemical Characters and Hydrocarbon Preservation Conditions of Guizhong Depression[J]. Journal of Zhejiang University (Engineering Science), 2011, 45(4): 775-781.
- [22] 张贵,胡文君,李倩,等. 金沙江河谷巧家段地下水化学特征[J]. 中国岩溶, 2017, 36(3): 339-345.
ZHANG Gui, HU Wen-jun, LI Qian, et al. Groundwater Chemical Characteristics of the Qiaojia District in Jinshajiang River Valley, Yunnan, China[J]. Carso-logica Sinica, 2017, 36(3): 339-345.
- [23] 孙厚云,毛启贵,卫晓锋,等. 哈密盆地地下水系统水化学特征及形成演化[J]. 中国地质, 2018, 45(6): 1128-1141.
SUN Hou-yun, MAO Qi-gui, WEI Xiao-feng, et al. Hydrogeochemical Characteristics and Formation Evolutionary Mechanism of the Groundwater System in the Hami Basin[J]. Geology in China, 2018, 45(6): 1128-1141.
- [24] 蒲焘,何元庆,朱国锋,等. 丽江盆地地表-地下水的水化学特征及其控制因素[J]. 环境科学, 2012, 33(1): 48-54.
PU Tao, HE Yuan-qing, ZHU Guo-feng, et al. Geochemistry of Surface and Ground Water in the Lijiang Basin, Northwest Yunnan[J]. Environmental Science, 2012, 33(1): 48-54.
- [25] 黄东,汪华,陈利敏,等. 中国南方地区碳酸盐岩储层高电阻率水层地质成因:以川西地区下二叠统栖霞组为例[J]. 天然气工业, 2012, 32(11): 22-26.
HUANG Dong, WANG Hua, CHEN Li-min, et al. Geologic Origin of Aquifer with High Resistivity in the Carbonate Reservoirs in South China: A Case Study from the Lower Permian Qixia Formation in West Sichuan Basin[J]. Natural Gas Industry, 2012, 32(11): 22-26.
- [26] 卞跃跃,赵丹,韩永. 兖州煤田奥陶系灰岩地下水化学特征及其形成机理[J]. 地球学报, 2017, 38(2): 236-242.
BIAN Yue-yue, ZHAO Dan, HAN Yong. Hydrochemical Characteristics and Formation Mechanism of Ordovician Limestone Groundwater in the Yanzhou Coalfield[J]. Acta Geoscientica Sinica, 2017, 38(2): 236-242.
- [27] 郑小鹏,汪淑洁,郝龙,等. 苏里格气田南区马五₅亚段气水特征研究与判识[J]. 新疆石油地质, 2018, 39(2): 158-162.
ZHENG Xiao-peng, WANG Shu-jie, HAO Long, et al. Research and Identification of Gas and Water Characteristics in Ma-5₅ Submember in the Southern District of Sulige Gas Field[J]. Xinjiang Petroleum Geology, 2018, 39(2): 158-162.
- [28] 刘成林. 大陆裂谷盆地钾盐矿床特征与成矿作用[J]. 地球学报, 2013, 34(5): 515-527.
LIU Cheng-lin. Characteristics and Formation of Potash Deposits in Continental Rift Basins: A Review[J]. Acta Geoscientica Sinica, 2013, 34(5): 515-527.
- [29] 吴丹石. 红河油田地层水类型及分布规律探讨[J]. 石油地质与工程, 2014, 28(4): 49-50.
WU Dan-shi. Discussion on Type and Distribution Laws of Formation Water in the Red River Oil Field[J]. Petroleum Geology and Engineering, 2014, 28(4): 49-50.
- [30] 刘崇禧. 我国东部油田水化学成分的基本特征[J]. 石油学报, 1983, 4(4): 31-36.

- LIU Chong-xi. Basic Features of the Chemical Composition of Oil Field Water in Eastern China[J]. *Acta Petroli Sinica*, 1983, 4(4): 31-36.
- [31] 过敏, 李仲东, 杜少林, 等. 杭锦旗地区上古生界地层水成因及其与油气关系[J]. *岩石矿物学杂志*, 2009, 29(1): 99-105.
- GUO Min, LI Zhong-dong, DU Shao-lin, et al. The Genesis of Formation Water and Its Relation to Oil-gas Accumulation in Upper Paleozoic of Hangjinqi Area[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 2009, 29(1): 99-105.
- [32] 李雯霞, 张西营, 苗卫良, 等. 柴达木盆地北缘冷湖三号构造油田水水化学特征[J]. *盐湖研究*, 2016, 24(2): 12-18.
- LI Wen-xia, ZHANG Xi-ying, MIAO Wei-liang, et al. Hydrochemical Characteristics of Oilfield Waters in Lenghu No. 3 Structure Area of North Edge of Qaidam Basin[J]. *Journal of Salt Lake Research*, 2016, 24(2): 12-18.
- [33] 梁积伟, 李荣西, 陈玉良. 鄂尔多斯盆地苏里格气田西部盒8段地层水地球化学特征及成因[J]. *石油与天然气地质*, 2013, 34(5): 625-630.
- LIANG Ji-wei, LI Rong-xi, CHEN Yu-liang. Geochemical Behaviors and Genesis of Formation Water in 8th Member of Xiashihezi Formation in Western Sulige Gas Field, Ordos Basin[J]. *Oil and Gas Geology*, 2013, 34(5): 625-630.
- [34] 杨冬, 虞兵, 唐浩, 等. 大宛齐油田地层水化学特征分析[J]. *国外测井技术*, 2013, 34(3): 21-24.
- YANG Dong, YU Bing, TANG Hao, et al. Analysis of the Chemical Characteristics of the Formation Water in Dawanqi Oilfield[J]. *World Well Logging Technology*, 2013, 34(3): 21-24.
- [35] 黄福堂, 谭伟, 冯子辉. 松辽盆地北部地层水的物理化学性质和特征[J]. *大庆石油地质与开发*, 1997, 16(3): 22-25, 75-76.
- HUANG Fu-tang, TAN Wei, FENG Zi-hui. Physico-chemical Properties and Characteristics of the Formation Water in the Northern Part of Songliao Basin[J]. *Petroleum Geology and Oilfield Development in Daqing*, 1997, 16(3): 22-25, 75-76.
- [36] 张燕霞, 韩凤清, 马茹莹, 等. 内蒙古西部地区盐湖化学特征[J]. *盐湖研究*, 2013, 21(3): 17-24.
- ZHANG Yan-xia, HAN Feng-qing, MA Ru-ying, et al. Hydrochemical Characteristics of Salt Lake in Western Region of Inner Mongolia, China[J]. *Journal of Salt Lake Research*, 2013, 21(3): 17-24.
- [37] 于昇松. 青海湖水中某些化学元素的停留时间[J]. *湖泊科学*, 1992, 4(4): 56-60.
- YU Sheng-song. The Residence Time of Some Chemical Elements in Qinghai Lake[J]. *Journal of Lake Sciences*, 1992, 4(4): 56-60.
- [38] 李建森, 李廷伟, 马海州, 等. 柴达木盆地西部新近系和古近系油田卤水水化学特征及其地质意义[J]. *水文地质工程地质*, 2013, 40(6): 28-36.
- LI Jian-sen, LI Ting-wei, MA Hai-zhou, et al. Investigation of the Chemical Characteristics and Its Geological Significance of the Tertiary Oilfield Brine in the Western Qaidam Basin[J]. *Hydrogeology and Engineering Geology*, 2013, 40(6): 28-36.
- [39] 叶素娟, 李嶸, 张世华. 川西坳陷中段侏罗系次生气藏地层水化学特征及与油气运聚关系[J]. *石油实验地质*, 2014, 36(4): 487-494, 510.
- YE Su-juan, LI Rong, ZHANG Shi-hua. Chemical Characteristics of Jurassic Formation Water and Its Relationship with Hydrocarbon Migration and Accumulation in Middle Part of Western Sichuan Depression[J]. *Petroleum Geology and Experiment*, 2014, 36(4): 487-494, 510.
- [40] 邓孝, 陈墨香. 莺歌海盆地地层水的化学特征及其石油地质意义[J]. *地质科学*, 1994, 29(4): 404-407.
- DENG Xiao, CHEN Mo-xiang. A Research on the Formation Water Chemical Characteristics in Yinggehai Basin of South China Sea and Its Significance in Petroleum Geology[J]. *Scientia Geologica Sinica*, 1994, 29(4): 404-407.