

DOI: 10.12401/j.nwg.2023096

产出水识别及受污染地下水水化学和 氢氧稳定同位素特征

张帆¹, 王广才^{1,*}, 张茂省², 孙萍萍², 韩绪³, 郭江波⁴

(1. 中国地质大学(北京)水资源与环境学院, 北京 100083; 2. 西安交通大学人居环境与建筑工程学院, 陕西 西安 712000;
3. 中化矿山地质总局地质研究所, 北京 100028; 4. 陕西工程勘察研究院有限公司, 陕西 西安 710068)

摘要: 识别地下水污染来源、认识受该类污染源污染的地下水化学特征是地下水污染防治工作的重中之重。产出水作为石油、天然气工业的废水, 具有组分复杂、危害性大的特点。针对受产出水污染的地下水研究较少, 受污染地下水的特征以及识别该污染源的方法尚不明确的问题, 笔者以延安某地下水污染场地为研究区, 利用水文地球化学和氢氧稳定同位素的方法探讨受产出水污染的地下水的水化学和同位素特征, 并通过对比地下水和油层水的钠氯系数、氯镁系数、脱硫系数和碳酸盐平衡系数对产出水进行识别。研究表明, 该区域受产出水污染的地下水表现为高 TDS 和贫化的氢氧稳定同位素特征; 其水化学类型以 Cl-Na 型、Cl-Mg·Ca·Na 型为主, 且随着受产出水影响程度降低, 地下水由 Cl-Na 型转化为 Cl-Mg·Ca·Na 型, 再到 HCO₃·SO₄-Na·Ca·Mg 型; 离子比例关系较正常地下水混乱, 无线性规律; 受产出水污染的地下水的钠氯系数、氯镁系数、脱硫系数和碳酸盐平衡系数大小均在长 6 油层水的范围内, 表明判断油气成藏条件的相关参数可以用来识别产出水污染。该研究探讨了受产出水污染的地下水的水化学特征和氢氧稳定同位素特征, 提出对比地下水和油层水的相关参数来识别产出水污染的方法, 对产出水污染场地的识别、认识、调查、监测、和修复具有重要意义。

关键词: 产出水; 污染识别; 水化学特征; 氢氧稳定同位素; 理想混合模型

中图分类号: P641

文献标志码: A

文章编号: 1009-6248(2023)03-0098-11

Identification of Produced Water and Characteristics of Hydrochemistry and Stable Hydrogen-Oxygen Isotopes of Contaminated Groundwater

ZHANG Fan¹, WANG Guangcai^{1,*}, ZHANG Maosheng², SUN Pingping², HAN Xu³, GUO Jiangbo⁴

(1. School of Water Resources and Environment, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China; 2. School of Human Settlements and Civil Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 712000, Shaanxi, China; 3. Geology Institute of China Chemical Geology and Mine Bureau, Beijing 100028, China; 4. Shaanxi Institute of Engineering Prospecting Co. Ltd, Xi'an 710068, Shaanxi, China)

Abstract: Identifying the source of pollution in groundwater and understanding the hydrochemical characteristics of contaminated groundwater by such pollution are very important for pollution prevention of groundwater. As the waste water of petroleum and natural gas industry, the produced water has the characteristics of complex

收稿日期: 2023-03-20; 修回日期: 2023-04-23; 责任编辑: 吕鹏瑞

基金项目: 中国地质调查局项目“延安革命老区综合地质调查”(DD20189270)资助。

作者简介: 张帆(1997-), 男, 硕士, 主要从事水文地质与工程地质研究。E-mail: fanzhang0643@163.com。

* 通讯作者: 王广才(1962-), 男, 教授, 主要从事水文地球化学, 地震地下水研究。E-mail: wanggc@pku.cugb.edu.cn。

components and great harmfulness. In view of the problems that there was less research on the contaminated groundwater by produced water, and the characteristics of the contaminated groundwater and the method to identify the pollution source were still unclear, the paper took a polluted groundwater site in Yan'an as the research area, applied the methods of hydrogeochemistry and stable hydrogen-oxygen isotopes to describe the hydrochemical and isotopic characteristics of the groundwater contaminated by produced water, and compared the sodium-chloride coefficients, magnesium-chloride coefficients, desulfurization coefficients and carbonate balance coefficients of groundwater and reservoir water to identify the produced water. The results showed that the contaminated groundwater by produced water in this area was characterized by high TDS and depleted stable hydrogen-oxygen isotope; The chemical types were mainly Cl-Na type and Cl-Mg·Ca·Na type, and with the decrease of the influence of produced water, the groundwater changes from Cl-Na type to Cl-Mg·Ca·Na type and then to $\text{HCO}_3\cdot\text{SO}_4\text{-Na}\cdot\text{Ca}\cdot\text{Mg}$ type. The relationship of ion proportions was more chaotic than that of normal groundwater and had no linear law. The sodium-chloride coefficients, magnesium-chloride coefficients, desulfurization coefficients and carbonate balance coefficients of polluted groundwater by produced water were all within the range of Chang 6 reservoir water, indicating that the relevant parameters for judging the conditions of oil and gas accumulation could be used to identify produced water. This study described the hydrochemical and stable hydrogen-oxygen isotopic characteristics of contaminated groundwater by produced water, and proposed a method to identify produced water by comparing the relevant parameters of groundwater and reservoir water, which were of great significance to the identification, recognition, investigation, monitoring and repair of polluted sites by produced water.

Keywords: produced water; pollution identification; hydrochemical characteristics; stable hydrogen-oxygen isotopes; ideal mixing

产出水是石油、天然气开采的伴生产物,广义上指与油气开采加工过程相关的水,其主要来源为深部含油气地层中的地下水(Benko et al., 2008)。封闭的地质结构使含油气地层中的地下水与地层中矿物、天然气、有机物进行了数千年到数百万年复杂的水文地球化学反应(Sanchez-Rosario et al., 2022)。因此,产出水的组分较为复杂,通常包括有机物、溶解矿物、重金属、产出固体和可溶性气体等(Fakhru'l-Razi et al., 2009; Shariq, 2019; Miller et al., 2020; Amakiri et al., 2022)。目前对产出水无机化学特征的研究结果表明,产出水通常表现为高矿化度(100~40 000 mg/L)的特征,且主要离子以 Na、Ca、Cl 为主(Ozgun et al., 2013; Dolan et al., 2018; Al-Ghouti et al., 2019)。

延安地区是中国重要的能源基地,拥有丰富的煤炭、石油和天然气资源,相关产业发达(张茂省等, 2007)。但是化石能源产业的发展往往伴随着复杂的环境问题。作为油气工业的废水,成分复杂且矿化度极高的产出水对地表水和地下水安全的威胁也日益引起了广泛的重视(Warner et al., 2012; Atekwana et al., 2015; Shores et al., 2018)。井喷、储油罐和管道泄露、

运输泄露、回注以及非传统的水力压裂开采方式都可能使产出水入侵含水层造成地下水污染(Patterson et al., 2017; Zheng et al., 2017; Chen et al., 2022)。地下水污染不仅具有隐蔽性、长期性和难恢复性的特征,且产出水中大量存在的有机物和重金属甚至有致癌、致病的可能性(周训等, 2014),对人类用水安全和健康都有着巨大威胁。而前人的研究多集中在分析产出水组分及化学特征、产出水的用途和处理技术以及利用深部油气层地下水的化学特征判断地层的储油气条件等方面(Shih et al., 2015; 周新平等, 2021; McDevitt et al., 2021; Jiang et al., 2022),而目前对于受产出水污染的地下水关注较少,以致地下水污染中对产出水作为污染源的识别方法和受产出水污染的地下水的相关特征尚不明确。

笔者以延安某地下水污染场地为研究区,利用水文地球化学和氢氧稳定同位素方法探讨受产出水污染的地下水的水化学特征和同位素特征,并尝试利用离子比例和水化学参数的方法对地下水的污染源进行识别。该研究对类似产出水污染场地的识别、认知、调查、监测、和修复具有参考价值。

1 研究区概况

研究区地处延安市, 面积约为 12 km², 位于鄂尔多斯盆地陕北西坡东南角, 晋西挠褶带西部。地势西北高东南低, 东西高中间低, 延河自西北流入东南流出。研究区内平均气温为 7.7~10.6 °C, 年平均降水量为 490.5~663.3 mm, 7~9 月降水占全年降水量的 52%~58%, 年蒸发量为 1 400~1 700 mm。

区内出露中生代沉积岩系, 岩层自东向西由老至新, 多为南北走向, 岩层一致向西倾斜, 倾角近于水平, 局部地区出现轻微波折的现象。区内地层岩性主要

有第四系黄土和侏罗系砂岩、泥岩和泥砂岩, 局部发育新近系亚黏土。最上层覆风积黄土为黄灰色, 含粉细砂粒, 厚度约为 5~10 m, 下覆含水层为砂岩, 呈灰白色, 成分以长石、石英为主, 偶含铁质结核, 交错层发育, 厚度约为 20~30 m。泥岩呈灰黑色, 含粉细砂粒, 成分以长石、石英为主, 泥质胶结, 裂隙不发育。泥砂岩呈浅灰绿色, 主要为长石交错层发育, 厚度为 10~20 m。其中砂岩与泥砂岩互层, 厚度为 10~20 m, 交错层发育。由于该区域泥砂岩为弱透水路, 可作为承压含水层的隔水顶板或隔水底板。区内地下水主要有第四系冲积层孔隙潜水和侏罗系孔隙裂隙潜水和承压水(图 1)。

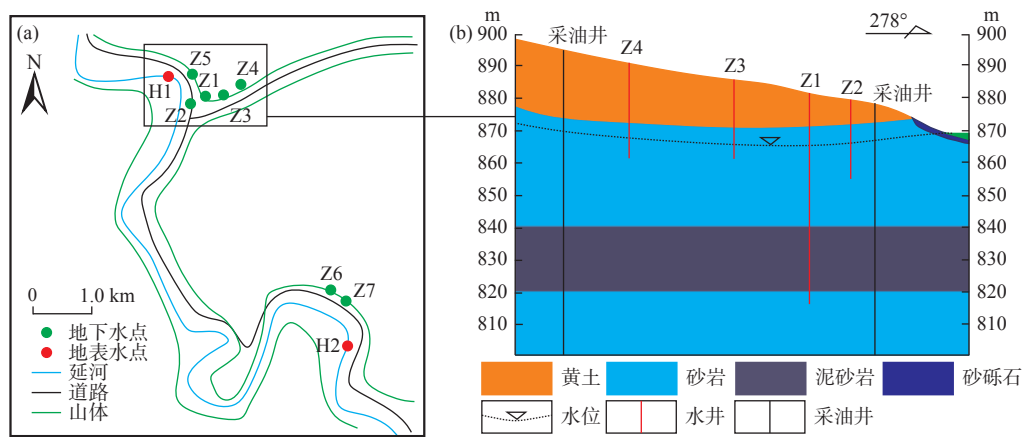


图 1 采样点分布图(a)和水文地质剖面图(b)

Fig. 1 (a) The distribution of water samples in the study area, and (b) the hydrogeological profile

2018 年对该区域进行水质调查时发现该区域北部水井均有石油类有机物(苯系物等)检出, 南部地下水无检出, 地表水整体无检出。研究区为某油田采油区, 区内主要开发油层集中在延长组长 6 油层组, 含油层位集中于长 6¹、长 6²、长 6³ 和长 4+5, 局部长 6⁴ 含油。

2 样品采集与测试分析

2.1 样品采集

研究区地下水井孔较少, 共发现并布设地下水采样点 7 个, 研究区北部 5 个(Z1~Z5), 南部 2 个(Z6~Z7), 其中潜水点 6 个, 承压水点 1 个(Z1), 地表水点 2 个, 取自延河, 研究区采样点分布如图 1 所示。2018~2020 年间共重复采样 3 次, 分别为 2018 年 8 月、2019 年 4 月和 2020 年 6 月。由于研究区内施工建设

导致部分井被填埋, 使得 Z1、Z4、Z5 仅取样 2 次。地下水样品按 2018 年各采样点地下水 TDS 浓度大小顺序命名。

地下水样在采集之前均需用泵在井中抽水 3~5 min, 以确保井孔中水样为含水层中地下水, 避免井中滞水影响分析测试结果。水样采集过程中, 通过 0.45 μm 的滤膜过滤, 装于高密度的聚乙烯瓶中, 每个水点共取 3 瓶水样, 分别用于测定阴离子、阳离子和同位素。水样用封口膜密封瓶口, 并及时送实验室检测。

2.2 测试分析

Ca²⁺、Mg²⁺、Na⁺、K⁺采用 ICP-OES(Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer)测试, Cl⁻、SO₄²⁻使用 DX-120 IC(Ion Chromatography)测试, HCO₃⁻和 CO₃²⁻的浓度采用 HCl 标准溶液(0.025 mol/L)滴定法测定。

氢氧稳定同位素样品由中国地质大学(北京)地

下水循环与环境演化教育部重点实验室测试, 采用液态水同位素分析仪 LGR LWIA-24d(Liquid-Water Isotope Analyzer)测试同位素比值, 计算出相对于维也纳标准平均海水 VSMOW(Vienna Standard Mean Ocean Water)的千分偏差值。

3 结果与分析

3.1 水化学特征

3.1.1 水化学组成特征

各水样的主要离子浓度和 TDS 浓度如表 1。研究区 2018 年北部地下水初始 TDS 值为 1 180~1 0871 mg/L, 整体偏高; 南部 TDS 值为 912~1 003 mg/L。

2018~2020 年, 除 Z1 和 Z2 外其他井中地下水的各离子含量和 TDS 值都相对稳定。区内地下水阳离子以 Na^+ 、 Ca^{2+} 为主, 阴离子以 Cl^- 为主(图 2)。阴阳离

子浓度关系为 $\text{Na}^+ + \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^- > \text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-}$ 。 Na^+ 、 Ca^{2+} 同 TDS 均有较高的相关性, Na^+ 、 Ca^{2+} 质量浓度的变化与 TDS 的变化趋势一致, Mg^{2+} 随着 TDS 的变化几乎没有变化, 表明阳离子中 Na^+ 、 Ca^{2+} 对 TDS 的变化起主导作用。 Cl^- 同 TDS 具有较高的正相关性, Cl^- 质量浓度的变化与 TDS 的变化趋势一致; SO_4^{2-} 随着 TDS 的变化几乎没有变化; HCO_3^- 同 TDS 具有负相关性。Z1 的 TDS 值由 2018 年的 10 871 mg/L 降低至 2020 年的 4 875 mg/L, Z2 的 TDS 值则由 5 734 mg/L 降低至 731 mg/L, 推测其可能存在一定的补给来源。

地表水各离子浓度和 TDS 值较低, 且雨季与旱季差别较大。

3.1.2 水化学类型特征

Piper 三线图中水化学类型的分布有助于更清晰地认识水化学特征的变化(Huang et al., 2018)。研究

表 1 主要离子和 TDS 浓度统计表(mg/L)

Tab. 1 The concentrations of major ions and TDS (mg/L)

样品	时间	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	Cl^-	HCO_3^-	SO_4^{2-}	TDS
Z1	2018	2 445	1 467	103	7.78	6 795	84.6	10.9	10 871
	2019	1 150	627	37	6.63	2 853	85.4	158.2	4 875
Z2	2018	1 308	702	69	6.11	3 540	201	7.99	5 734
	2019	669	312	26	8.04	1 530	293	40.8	2 733
	2020	164	106	15.4	3.86	177	511	8.8	731
Z3	2018	1 368	567	73	5.47	3 391	153	7.7	5 488
	2019	1 484	668	49	15.91	3 721	159	83.1	6 100
	2020	1 460	616	55.8	4.26	3 250	149	1.3	5 462
Z4	2019	262	171	146	5.47	639	500	104.8	1 579
	2020	286	207	166	3.31	778	665	94	1 867
Z5	2018	304	99	27	1.53	512	238	96.6	1 180
	2019	329	112	30	1.98	542	287	89.1	1 247
Z6	2018	258	18	67	21.48	155	513	196.7	1 003
	2019	303	104	90	25.53	195	824	228.6	1 358
	2020	307	111	89	21.8	272	814	237	1 445
Z7	2018	241	69	32	2.42	236	370	131.3	912
	2019	150	45	29	1.62	78	427	75.6	592
	2020	167	51.9	28.4	1.80	110	437	83.2	661
H1	2018	59.5	33.2	18.8	4.66	35	196	59.6	309
	2019	135.1	52.4	39.1	10.89	107.2	305.1	133.3	631
	2020	144	45.1	34.1	9.99	131	271	138	638
H2	2018	69.3	29.4	18.6	3.54	45.6	196	64.2	329
	2019	157.7	41	39.8	10.61	119.2	311.2	145.7	670
	2020	149	43.4	33.7	8.63	121	295	143	646

注: Z代表地下水, H代表地表水。

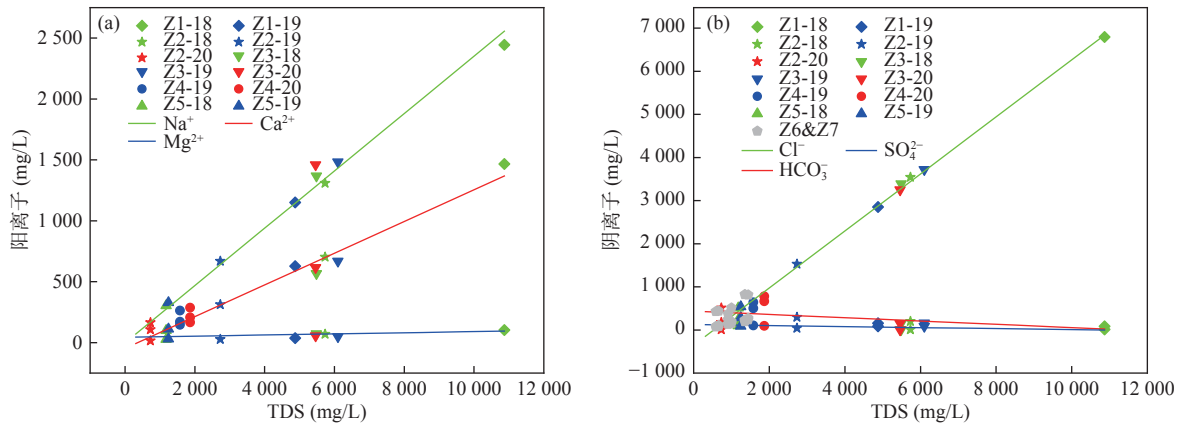


图2 阴阳离子和 TDS 关系图

Fig. 2 Relationship between anions & cations and TDS

区地下水水化学类型主要分为3个类型: Cl-Na型、Cl-Mg·Ca·Na型和 HCO₃·SO₄-Na·Ca·Mg型(图3)。结合表1测试结果认为, TDS(Cl-Na型) > TDS(Cl-Mg·Ca·Na型) > TDS(HCO₃·SO₄-Na·Ca·Mg型)。在较小尺度内, 相似的水文地质条件下相近的地下水表现出多元水化学特征。

2018~2020年, 除Z2由Cl-Na型水转化为HCO₃·SO₄-Na·Ca·Mg型水外, 其余样品的水化学类型均相对稳定, 且Z2的TDS值由5734 mg/L降低至731 mg/L, 因此断定Z2存在一定的补给来源。

3.2 氢氧稳定同位素特征

氢氧稳定同位素方法被已广泛应用于地下水来

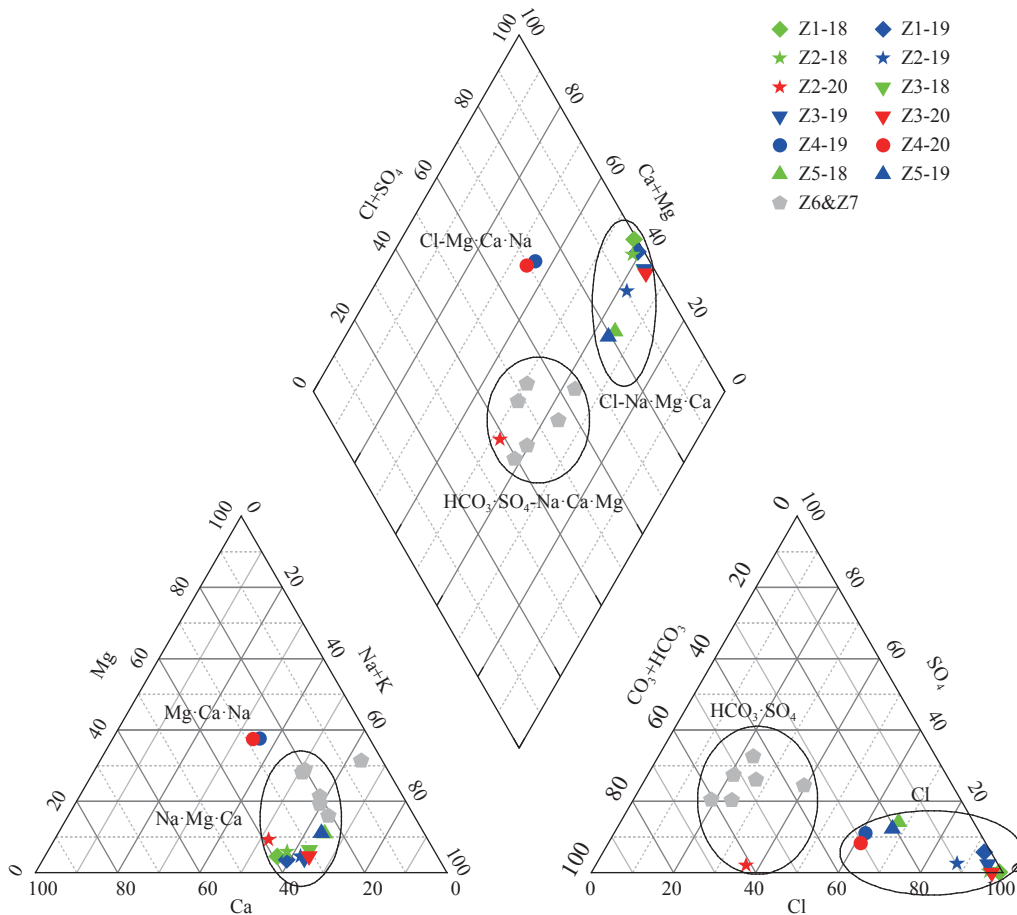


图3 Piper 三线图

Fig. 3 Piper diagram

源和演化的研究中(Xu et al., 2016; 张俊等, 2021)。由于缺少当地降水数据, 文中氢氧稳定同位素关系图利用全球大气降水线(GMWL), 即 $\delta D = 8 \delta^{18}O + 10$ (Craig, 1961)。

研究区内地表水的 δD 值为 $-55.36\text{‰} \sim -51.52\text{‰}$, $\delta^{18}O$ 值为 $-7.39\text{‰} \sim -7.13\text{‰}$ 。地下水中的 δD 值为 $-89.64\text{‰} \sim -60.81\text{‰}$, $\delta^{18}O$ 值为 $-12.03\text{‰} \sim -7.69\text{‰}$ (表 2)。地下水 δD 值和 $\delta^{18}O$ 值的特征关系显示 (图 4): 水样基本在全球大气降水线下方, 且沿大气降

水线附近分布。表明该区域地下水受一定的蒸发作用影响。地表水分布于所有样品右上角, 氢氧同位素相对于地下水偏正, 且南部地下水与地表水的分布较近, 表明两者水力联系较为密切。

北部地下水的氢氧同位素贫化特征明显, 对应水化学类型和 TDS 值大小的变化。TDS 越大, 氢氧同位素贫化特征越明显(图 5), 即贫化程度(CI-Na 型) > 贫化程度(CI-Mg·Ca·Na 型) > 贫化程度($HCO_3 \cdot SO_4$ -Na·Ca·Mg 型)。

表 2 2018~2020 年样品 $\delta D(\text{‰})$ 和 $\delta^{18}O(\text{‰})$ 值
Tab. 2 The values of $\delta D(\text{‰})$ and $\delta^{18}O(\text{‰})$ from 2018 to 2020

采样时间	2018年		2019年		2020年	
	$\delta D(\text{‰})$	$\delta^{18}O(\text{‰})$	$\delta D(\text{‰})$	$\delta^{18}O(\text{‰})$	$\delta D(\text{‰})$	$\delta^{18}O(\text{‰})$
Z1	-84.08	-11.32	-74.78	-9.65	-	-
Z2	-89.64	-11.74	-80.18	-10.67	-70.65	-9.19
Z3	-84.28	-11.53	-88.33	-12.03	-	-
Z4	-	-	-65.86	-8.55	-65.39	-8.60
Z5	-72.78	-9.47	-71.28	-9.84	-	-
Z6	-64	-8.72	-61.34	-8.43	-63.40	-8.66
Z7	-62.32	-8	-60.81	-8.21	-61.60	-7.69
H1	-53.71	-7.38	-56.08	-7.26	-55.36	-7.30
H2	-51.52	-7.39	-55.99	-6.98	-52.36	-7.13

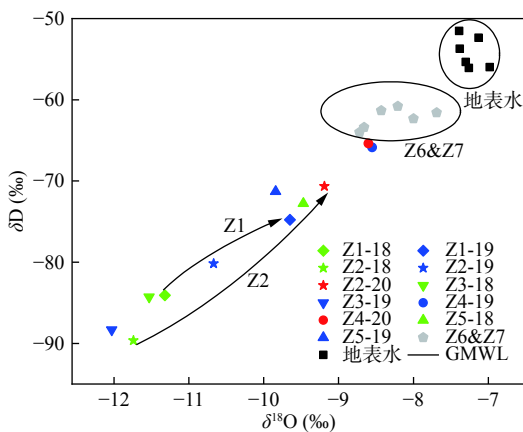


图 4 氢氧稳定同位素关系图

Fig. 4 The δD and $\delta^{18}O$ distributions of samples

在动态特征方面, 2018~2020 年, 除 Z1 和 Z2 外, 其余样品的氢氧稳定同位素值均相对稳定。Z1 和 Z2 有明显向富集转变的趋势, 其中 Z1 在 2018~2019 年的 δD 值由 -84.08‰ 富集为 -74.78‰ , $\delta^{18}O$ 值由 -11.32‰ 富集为 -9.65‰ , Z2 在 2018~2020 年的 δD 值由 -89.64‰ 富集为 -70.65‰ , $\delta^{18}O$ 值由 -11.74‰ 富

集为 -9.19‰ , 也证明了 Z2 存在一定的补给来源。

3.3 离子关系识别

地下水循环过程中, 各离子组分含量之间的比例关系具有一定明显的规律性, 可以清晰地反应地下水各组分的化学成因和形成过程(焦艳军等, 2014; 张景涛等, 2021)。地下水各主要离子的相关关系显示(图 6), 研究区北部地下水样品未沿 Na/Cl 比值的 1:1 线分布(盐岩溶解线), 且地下水样品的 Cl^- 含量远大于 Na^+ 含量, 表明地下水中 Cl^- 除了盐岩溶解还有其他来源。南部地下水样品点大致沿盐岩溶解线分布。研究区地下水样品大致都分布在 $Ca+Mg/HCO_3$ 比值的 1:1 线上方(图 6b), 表明 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的来源不仅是碳酸盐岩(白云石、方解石等)的溶解, 还存在其它来源。空间分布上, 南部地下水样品分布距 $Ca+Mg/HCO_3$ 比值的 1:1 线较北部更近。研究区地下水样品大致都分布 $Ca+Mg/SO_4$ 比值的 1:1 线上方(图 6c), 表明 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 不仅来源于硫酸盐岩(石膏等)的溶解, 还存在其它来源。在空间分布方面, 相对于北部, 其南部的地下水样品分布距 $Ca+Mg/HCO_3$ 比值的 1:1 线更近。

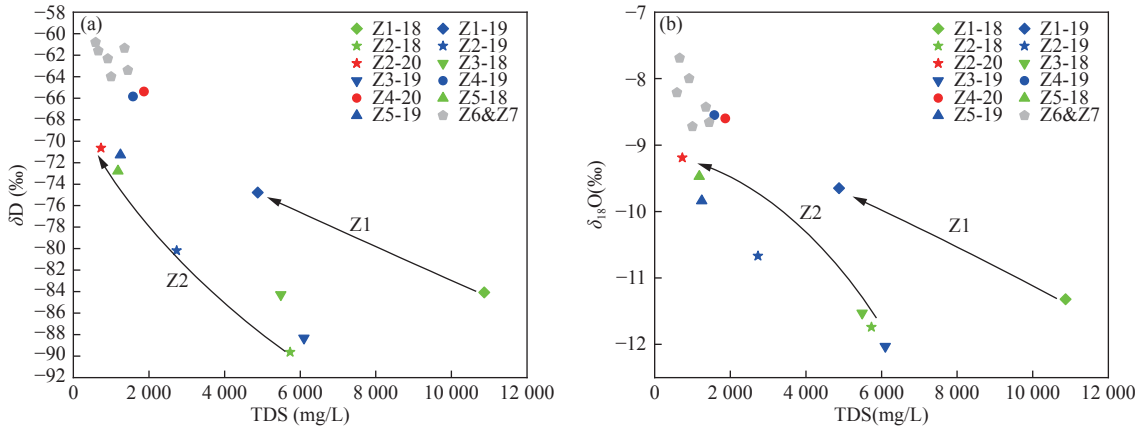


图5 TDS与氢氧稳定同位素关系图

Fig. 5 The relationship between TDS and stable isotopes (δD & $\delta^{18}O$)

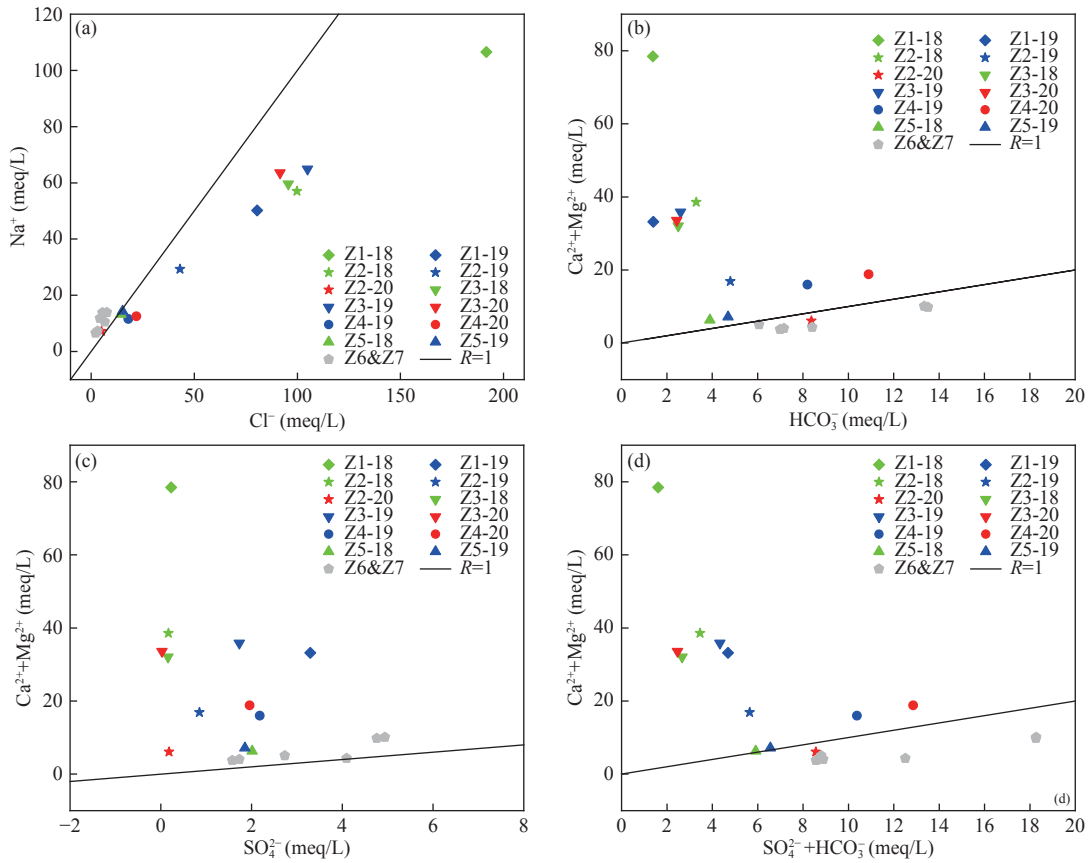


图6 离子比例图

Fig. 6 Ions ratios

$Ca^{2+}+Mg^{2+}$ 和 $SO_4^{2-}+HCO_3^{2-}$ 的关系显示(图6d),南部地下水基本沿1:1线分布,表明地下水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 来源于碳酸盐岩和硫酸盐岩的溶解。北部地下水样品都分布在1:1线上方,表明地下水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 除了碳酸盐岩和硫酸盐岩的溶解,还有其他来源。

北部区域地下水具有有机物的检出,较高的TDS

浓度,Cl-Na型、Cl-Mg-Ca-Na型的水化学类型,贫化明显的氢氧稳定同位素特征以及不符合地下水自然演化的离子关系特征。结合其处在油气开采加工区,推测北部地下水可能受到油气产出水的污染。

3.4 化学参数识别

产出水的主要来源为深部含油气地层中的地下

水。地层水的钠氯系数(Na/Cl)、氯镁系数(Cl/Mg)、脱硫系数($100 \times \text{SO}_4/\text{Cl}$)、碳酸盐平衡系数($(\text{HCO}_3 + \text{CO}_3)/\text{Ca}$)常被用来判断深部地层石油和天然气的成藏条件, 钠氯系数越低、脱硫系数越低、碳酸盐平衡系数越低、氯镁系数越大, 则地层水封闭性越好、封闭时间越长、浓缩变质作用越深、还原作用越强烈, 越有利于油气的富集和保存(曾溅辉等, 2008; 战常武, 2020; 楼章华等, 2021)。

通过查阅前人研究结果发现, 长 6 油层地下水的钠氯系数范围为 0.16~0.6, 氯镁系数范围为 2.8~409.2、脱硫系数范围为 0~10.1、碳酸盐平衡系数 0.001~0.21(梁晓伟等, 2012; 张治波等, 2017; 周新平等, 2021)。

与前人的研究结果对比发现, 研究区北部地下水样品的钠氯系数、氯镁系数、脱硫系数和碳酸盐平衡系数基本符合长 6 油层地下水的参数特征, 南部地下水样品相关参数不在长 6 油层地下水的参数范围内(图 7)。因此, 可以推断研究区北部地下水的污染源为深部油层水, 即油气产出水。

3.5 浅层地下水异常动态分析

3.5.1 补给来源识别

2018~2020 年, 研究区浅层地下水化学特征和同位素特征基本较为稳定, 仅 Z2 变化明显, 其 TDS 值由 5 734 mg/L 降低至 731 mg/L, 水化学类型由 Cl-Na 型转化为 $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Na}\cdot\text{Ca}\cdot\text{Mg}$ 型, δD 值由 -89.64‰ 富集为 -70.65‰, $\delta^{18}\text{O}$ 值由 -11.74‰ 富集为 -9.19‰。因此, 判定其存在一定的补给来源。

地下水的补给来源大致为侧向补给, 降水入渗补给和地表水补给。由于尺度较小, 水文地质条件差异较小, 大气降水影响效果几乎一致, 因此考虑为侧向补给或地表水补给。结合 Z2 水文地质条件(图 1)、地下水与地表水 TDS 大小(表 1)和氢氧稳定同位素特征(图 4)分析, 能使得 Z2 的 TDS 值降低至 731 mg/L, 同时使其氢氧稳定同位素富集的仅有地表水。通过剖面上各井和地表水 2020 年的离子组分对比发现(图 8), 地表水与 Z2 特征类似, 因而推断 Z2 水化学特征和同位素特征的变化是受到了地表水的补给。

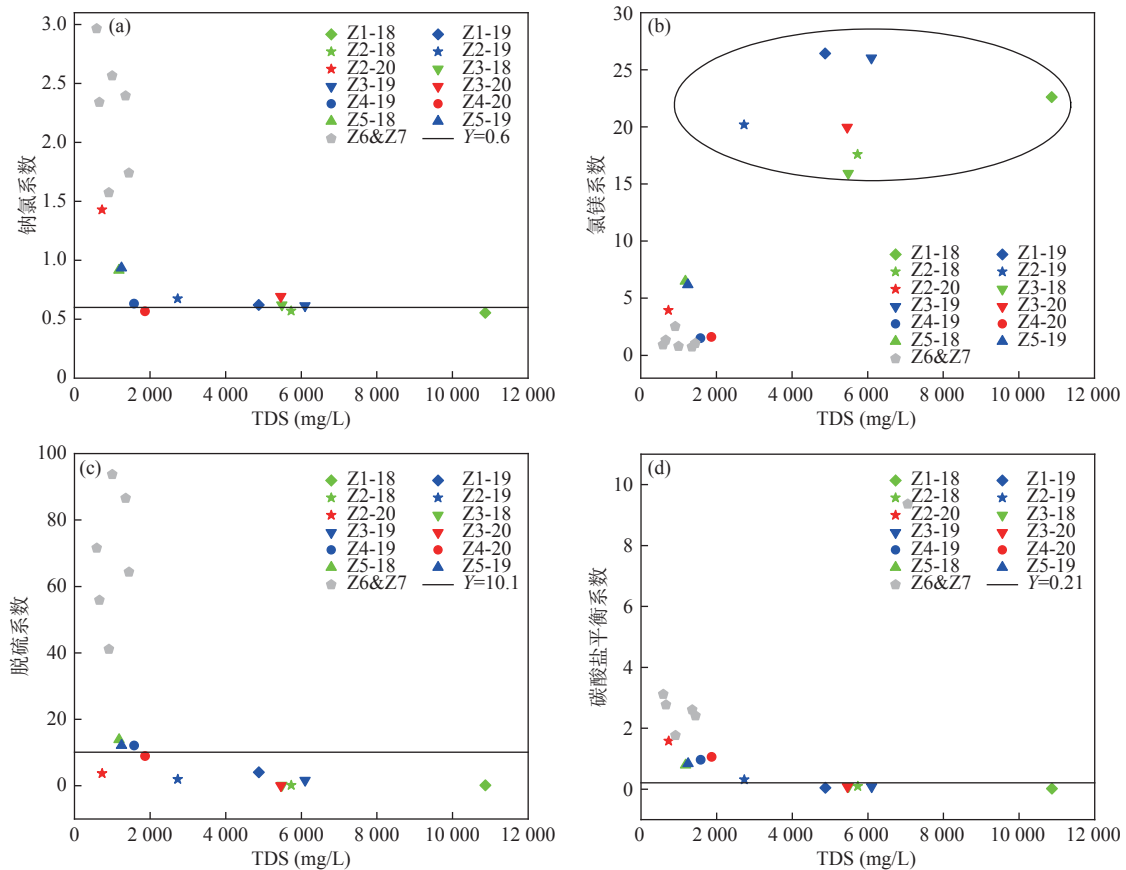


图 7 油层水和地下水化学参数对比图

Fig. 7 Comparison of chemical parameters of reservoir water and groundwater

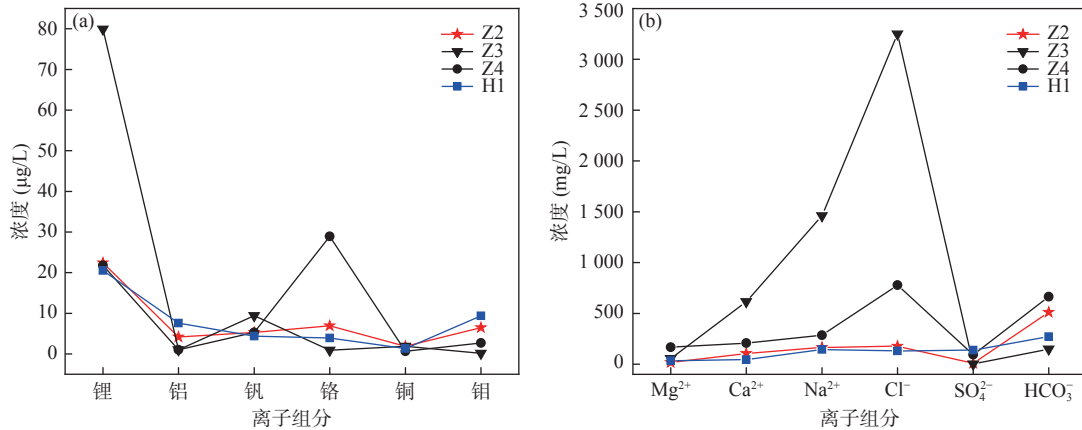


图8 2020年地表水与地下水离子浓度对比图

Fig. 8 Comparison of ion concentrations of surface water and groundwater in 2020

3.5.2 受地表水补给影响的定量评价

为了进一步分析补给过程和地表水对地下水的影 响,此次研究采用一种理想混合模型来定量刻画地 表水补给地下水的过程。该理想混合模型假设:①在 补给过程中不发生化学反应。②忽略密度变化对地 下水体积的影响。即该混合模型可表示为:

$$xA + (1 - x)B = C \quad (1)$$

式中: A 、 B 分别表示初始地表水和地下水的离子 浓度, C 为混合后地下水的离子浓度, x 为地表水混合 分数。

选择相对稳定的离子组分计算混合分数,再用该 混合分数求得混合地下水各离子组分浓度的计算值。 通过对比混合地下水的计算值和实测值分析补给过 程中可能存在的水文地球化学过程。若某离子组分 计算值大于实测值,则表明该组分在补给过程中被水 化学反应消耗;若计算值小于实测值,则表明补给过 程中的水化学反应生成该离子组分。

根据采样时间,将混合过程分为2个阶段来计算, 即2018年8月至2019年4月和2019年4月至2020 年6月。因为 Cl^- 和 Na^+ 在地下水中相对稳定,所以选 择 Cl^- 和 Na^+ 来计算混合分数。由于研究区地表水各 离子浓度受季节性降水波动较大,因此计算采用的是 地表水各离子浓度的3年平均(表3)。

利用 Na^+ 和 Cl^- 计算2018~2019年的9个月的地 表水和地下水的混合比例分别为0.5403 : 0.4597 和 0.5835 : 0.4165。利用 Na^+ 和 Cl^- 计算2019~2020年 的14个月的地表水和地下水的混合比例分别为 0.9289 : 0.0711 和 0.9430 : 0.0570。研究结果表明 地表水在补给过程中占主导作用。

HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 的计算值和实测值有明显差 异(图9), HCO_3^- 的计算值远小于实测值, SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的计算值远大于实测值,表明在地表水补给地 下水的过程中存在生成 HCO_3^- , 消耗 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的 水化学反应。

表3 理想混合模型计算结果

Tab. 3 The results of ideal mixing

2018~2019年计算结果 (mg/L)								
混合分数	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	Cl^-	HCO_3^-	SO_4^{2-}	NO_3^-
以 Na^+ 计, $x=0.5403$	669.01	343.21	48.31	6.91	1 678.80	236.87	67.22	8.77
以 Cl^- 计, $x=0.5835$	617.92	314.52	46.66	6.98	1 529.99	239.74	71.96	9.23
实测值	669	312	26	8.04	1 530	293	40.8	1.86
2019~2020年计算结果 (mg/L)								
混合分数	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	Cl^-	HCO_3^-	SO_4^{2-}	NO_3^-
以 Na^+ 计, $x=0.9289$	164.0	57.43	30.38	7.63	197.26	269.22	112.16	12.77
以 Cl^- 计, $x=0.9430$	156.33	53.56	30.44	7.62	177.03	268.86	113.24	12.93
实测值	164	106	15.4	3.86	177	511	8.8	0.14

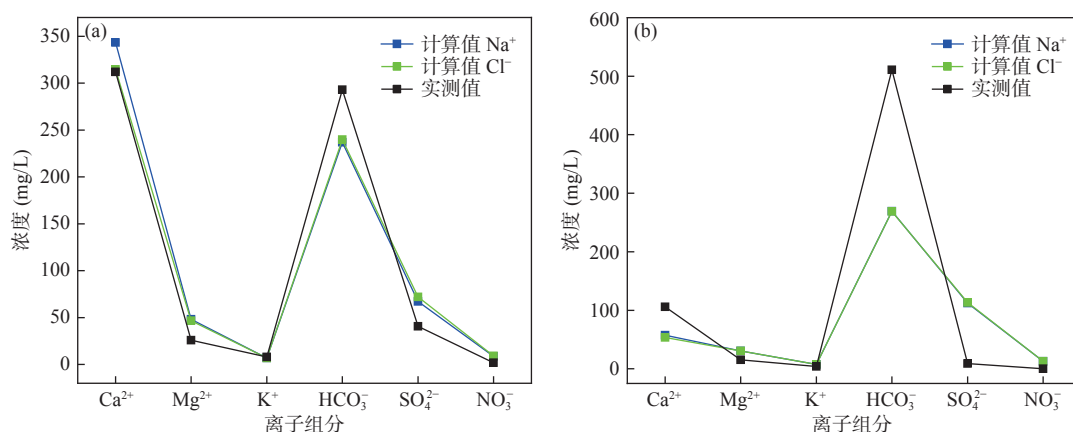


图9 计算值与实测值对比图

Fig. 9 The comparison between calculated value and measured value

4 结论

(1) 该研究区受产出水污染的地下水表现为高TDS和贫化的氢氧稳定同位素特征。其水化学类型以Cl-Na型、Cl-Mg·Ca·Na型为主,且随着受产出水影响程度降低,地下水由Cl-Na型转化为Cl-Mg·Ca·Na型再到HCO₃·SO₄-Na·Ca·Mg型。离子比例关系较正常地下水混乱,无线性规律。

(2) 该区域部分地下水受地表水补给的强烈影响,使其水化学特征和同位素特征逐渐向地表水靠近。

(3) 作为一种简单的数学模型,理想混合模型可以简便计算2种水的混合比例,并通过对比混合溶液的计算值和实测值来分析可能存在的水化学反应。

(4) 比较地下水和该区域油层水的钠氯系数、氯镁系数、脱硫系数和碳酸盐平衡系数的方法可以有效识别地下水的污染源是否为产出水。该研究区受产出水污染的地下水的钠氯系数、氯镁系数、脱硫系数和碳酸盐平衡系数大小均在长6油层水的范围内。

参考文献(References):

- 焦艳军,王广才,崔霖峰,等. 济源盆地地表水和地下水的水化学及氢、氧同位素特征[J]. *环境化学*, 2014, 33(06): 962-968.
- JIAO Yanjun, WANG Guangcai, CUI Linfeng, et al. Characteristics of hydrochemistry and stable hydrogen, oxygen isotopes in surface water and groundwater in Jiyuan Basin[J]. *Environmental Chemistry*, 2014, 33(06): 962-968.
- 梁晓伟,牛小兵,李卫成,等. 鄂尔多斯盆地油田水化学特征及地质意义[J]. *成都理工大学学报(自然科学版)*, 2012,

39(05): 502-508.

- LIANG Xiaowei, NIU Xiaobing, LI Weicheng, et al. Chemical character of oil-field water in Ordos Basin and geological significance[J]. *Journal of Chengdu University of Technology (Science & Technology Edition)*, 2012, 39(05): 502-508.
- 楼章华,苏一哲,朱蓉,等. 四川盆地新场构造带上三叠统须家河组二段地层水化学动态特征及其成因[J]. *石油与天然气地质*, 2021, 42(04): 841-851.
- LOU Zhanghua, SU Yizhe, ZHU Rong, et al. Dynamic chemical characteristics and origin of formation water in the second member of Xujiahe Formation, Xinchang structural belt, Sichuan Basin[J]. *Oil & Gas Geology*, 2021, 42(04): 841-851.
- 张茂省,孙传尧,校培喜,等. 延安市宝塔区地质灾害详细调查示范[J]. *西北地质*, 2007, 40(02): 29-55.
- ZHANG Maosheng, SUN Chuanyao, XIAO Peixi, et al. A Demonstration Project for Detailed Geo-hazard Survey in Baota District, Yan'an[J]. *Northwestern Geology*, 2007, 40(02): 29-55.
- 曾渊辉,吴琼,杨海军,等. 塔里木盆地塔中地区地层水化学特征及其石油地质意义[J]. *石油与天然气地质*, 2008, 29(02): 223-229.
- ZENG Jianhui, WU Qiong, YANG Haijun, et al. Chemical characteristics of formation water in Tazhong area of the Tarim Basin and their petroleum geological significance[J]. *Oil & Gas Geology*, 2008, 29(02): 223-229.
- 战常武. 曲塘次凹油田地层水特征及其石油地质意义[J]. *承德石油高等专科学校学报*, 2020, 22(04): 21-23+34.
- ZHAN Changwu. Characteristics of Formation Water and Its Petroleum Geological Significance in Qutang Sub Sag[J]. *Journal of Chengde Petroleum College*, 2020, 22(04): 21-23+34.
- 张景涛,史浙明,王广才,等. 柴达木盆地大柴旦地区地下水水化学特征及演化规律[J]. *地学前缘*, 2021, 28(04): 194-205.
- ZHANG Jingtao, SHI Zheming, WANG Guangcai, et al. Hydrochemical characteristics and evolution of groundwater in the Dachaidan area, Qaidam Basin[J]. *Earth Science Frontiers*, 2021, 28(04): 194-205.

- 张俊, 尹立河, 顾小凡, 等. 同位素水化学指示的新疆孔雀河流域地下水与地表水关系[J]. *西北地质*, 2021, 54(01): 185–195.
- ZHANG Jun, YIN Lihe, GU Xiaofan, et al. Study on the Relationship Between Groundwater and Surface Water in Xinjiang Kongque River Basin Using Isotopes and Hydrochemistry method[J]. *Northwestern Geology*, 2021, 54(01): 185–195.
- 张治波, 刘腾, 李丽荣, 等. 鄂尔多斯盆地 CD 区块长 6 地层水化学性质及其地质意义[J]. *矿物岩石*, 2017, 37(03): 61–68.
- ZHANG Zhibo, LIU Teng, LI Lirong, et al. Chemical Characteristics and Geological Significance of Chang 6 Formation Water in CD Area of Ordos Basin[J]. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 2017, 37(03): 61–68.
- 周新平, 邓秀芹, 李士祥, 等. 鄂尔多斯盆地延长组下组合地层水特征及其油气地质意义[J]. *岩性油气藏*, 2021, 33(01): 109–120.
- ZHOU Xinpeng, DENG Xiuqin, LI Shixiang, et al. Characteristics of formation water and its geological significance of lower combination of Yanchang Formation in Ordos Basin[J]. *Lithologic Reservoirs*, 2021, 33(01): 109–120.
- 周训, 胡伏生, 何江涛, 等. 地下水科学概论[M]. 北京: 地质出版社, 2014.
- ZHOU Xun, HU Fusheng, HE Jiangtao, et al. Introduction to Groundwater Science[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2014.
- Al-Ghouti M A, Al-Kaabi M A, Ashfaq M Y, et al. Produced water characteristics, treatment and reuse: A review[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2019, 28: 222–239.
- Amakiri K T, Canon A R, Molinari M, et al. Review of oilfield produced water treatment technologies[J]. *Chemosphere*, 2022, 298: 134064.
- Atekwana E A, Seeger E J. Carbonate and carbon isotopic evolution of groundwater contaminated by produced water brine with hydrocarbons[J]. *Applied Geochemistry*, 2015, 63: 105–115.
- Benko K L, Drewes J E. Produced Water in the Western United States: Geographical Distribution, Occurrence, and Composition[J]. *Environmental Engineering Science*, 2008, 25(2): 239–246.
- Chen X L, Sheng Y Z, Wang G C, et al. Microbial compositional and functional traits of BTEX and salinity co-contaminated shallow groundwater by produced water[J]. *Water Research*, 2022, 215.
- Craig H. Isotopic Variations in Meteoric Waters[J]. *Science*, 1961, 133(3465): 1702–1703.
- Dolan F C, Cath T Y, Hogue T S. Assessing the feasibility of using produced water for irrigation in Colorado[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 640–641: 619–628.
- Fakhru'l-Razi A, Pendashteh A, Abdullah L C, et al. Review of technologies for oil and gas produced water treatment[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 170(2): 530–551.
- Huang X J, Wang G C, Liang X Y, et al. Hydrochemical and Stable Isotope (δD and $\delta^{18}O$) Characteristics of Groundwater and Hydrogeochemical Processes in the Ningtiaota Coalfield, Northwest China[J]. *Mine Water and the Environment*, 2018, 37(1): 119–136.
- Jiang W B, Xu X S, Hall R, et al. Characterization of produced water and surrounding surface water in the Permian Basin, the United States[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 430.
- McDevitt B, McLaughlin M C, Blotvogel J, et al. Oil & gas produced water retention ponds as potential passive treatment for radium removal and beneficial reuse[J]. *Environmental Science Processes & Impacts*, 2021, 23(3): 501–518.
- Miller H, Dias K, Hare H, et al. Reusing oil and gas produced water for agricultural irrigation: Effects on soil health and the soil microbiome[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 722.
- Ozgun H, Ersahin M E, Erdem S, et al. Effects of the pre-treatment alternatives on the treatment of oil-gas field produced water by nanofiltration and reverse osmosis membranes[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2013, 88(8): 1576–1583.
- Patterson L A, Konschnik K E, Wiseman H, et al. Unconventional oil and gas spills: risks, mitigation priorities, and state reporting requirements[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(5): 2563–2573.
- Sanchez-Rosario R, Hildenbrand Z L. Produced Water Treatment and Valorization: A Techno-Economical Review[J]. *Energies*, 2022, 15(13): 4319.
- Shariq L. Health Risks Associated With Arsenic and Cadmium Uptake in Wheat Grain Irrigated With Simulated Hydraulic Fracturing Flowback Water[J]. *Journal of Environmental Health*, 2019, 81(6): E1–E9.
- Shih J S, Saiers J, Anisfeld S, et al. Characterization and analysis of liquid waste from Marcellus Shale gas development[J]. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 2015, 49(16): 9557–9565.
- Shores A, Laituri M. The state of produced water generation and risk for groundwater contamination in Weld County, Colorado[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2018, 25(30): 30390–30400.
- Warner N R, Jackson R B, Darrah T H, et al. Geochemical evidence for possible natural migration of Marcellus Formation brine to shallow aquifers in Pennsylvania[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2012, 109(30): 11961–11966.
- Xu B Y, Wang G C. Surface water and groundwater contaminations and the resultant hydrochemical evolution in the Yongxiu area, west of Poyang Lake, China[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2016, 75(3): 1–16.
- Zheng Z X, Zhang H D, Chen Z Y, et al. Hydrogeochemical and Isotopic Indicators of Hydraulic Fracturing Flowback Fluids in Shallow Groundwater and Stream Water, derived from Dameigou Shale Gas Extraction in the Northern Qaidam Basin[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(11): 5889–5898.