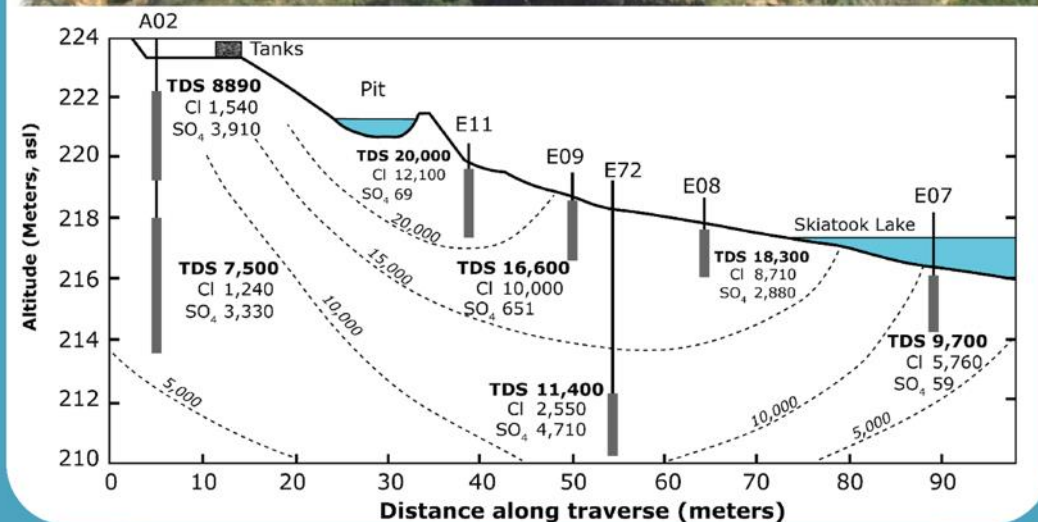




地下水与石油

Yousif Kharaka, Brian Hitchon, Jeffrey Hanor

中文版翻译：庞忠和，黄天明，等



THE
GROUNDWATER
PROJECT

地下水与石油

尤赛夫·K·卡拉卡

荣休地球化学家
美国地质调查局
美国加州门洛帕克市

布莱恩·希奇恩

主席
希奇恩地球化学服务有限公司
加拿大阿尔伯塔省埃德蒙顿市

杰弗里·S·哈诺

荣休教授
路易斯安那州立大学地质与地球物理系
美国路易斯安那州巴吞鲁日市

地下水与石油

地下水项目
加拿大安大略省圭尔夫
第 3 版, 2024 年 8 月

“地下水项目”依靠个人资金赞助出版和项目管理。

请考虑赞助支持“地下水项目”，以便我们的书籍能够继续免费发行。

<https://gw-project.org/donate/> 

非常感谢。

本 GW-Project 原始出版物不受版权保护。未经作者书面许可, 本书任何部分均可以任何形式复制或传播。但严格禁止商业用途的发行与复制。

请注意, 大多数 GW-Project 书籍受版权保护, 禁止在其他网站公开其文档或直接向他人发送副本。GW-Project 作品可免费从 gw-project.org 下载。任何人都可使用并分享该网站链接, 敬请尊重这一惠及您与所有地下水学习者的免费知识资源。

文中涉及的商标、公司或产品名称仅作描述用途, 不代表美国政府认可。

本书由位于加拿大安大略省 (Ontario) 圭尔夫市 (Guelph) 地下水项目 (The Groundwater Project) 于 2023 年出版。

尤赛夫·K·卡拉卡

地下水与石油/ 作者 (尤赛夫·K·卡拉卡, 布莱恩·希奇恩, 杰弗里·S·哈诺) – 加拿大安大略省圭尔夫市, 2023. 372 页

ISBN: 978-1-77470-130-0

DOI: <https://doi.org/10.21083/978-1-77470-041-9>.

欢迎订阅 GW-Project 邮件列表, 获取新书发布、活动资讯及参与项目的机会。您的订阅将助力构建全球地下水社区。 [点击注册](#)。

APA (第 7 版) 引用:

尤赛夫·K·卡拉卡, 布莱恩·希奇恩, 杰弗里·S·哈诺 (2023). 地下水与石油. 地下水项目. <https://doi.org/10.21083/978-1-77470-041-9>.



领域主编: 艾琳·波特 (Eileen Poeter)、约翰·切黎 (John Cherry)

委员会: 约翰·切黎 (John Cherry)、保罗·谢长廷 (Paul Hsieh)、伊内克·卡尔维 (Ineke Kalwij)、埃弗顿·德奥利维拉 (Everton de Oliveira)、艾琳·波特 (Eileen Poeter)

指导委员会: 约翰·切黎 (John Cherry)、艾伦·弗里兹 (Allan Freeze)、保罗·谢长廷 (Paul Hsieh)、伊内克·卡尔维 (Ineke Kalwij)、道格拉斯·麦凯 (Douglas Mackay)、埃弗顿·德奥利维拉 (Everton de Oliveira)、贝丝·帕克 (Beth Parker)、艾琳·波特 (Eileen Poeter)、范颖 (Ying Fan)、沃伦·伍德 (Warren Wood)、郑焰 (Yan Zheng)

封面图片: 剖面图来自卡拉卡等人 (2007)。航拍照片由美国环保署肯·朱厄尔 (Ken Jewell) 友情提供, 2005 年拍摄于俄克拉荷马州阿达市 ()

中文版翻译: 庞忠和, 黄天明, 等

译者的话

由加拿大著名水文地质学家约翰·切黎（John Cherry）牵头的地下水丛书编写计划吸引了全世界学者的关注与参与。美国地质调查局尤赛夫·K·卡拉卡（Yousif K. Kharaka）、加拿大希奇恩地球化学服务有限公司主席布莱恩·希奇恩（Brian Hitchon）和美国路易斯安那州立大学地质与地球物理系荣休教授杰弗里·S·哈诺（Jeffrey S. Hanor）联合主编的这本《地下水与石油》就是其中之一。

2023年8月，第17届国际水岩相互作用大会（WRI-17）在日本仙台召开，作者卡拉卡先生希望我把他写的英文书翻译成中文介绍给更多的中文读者。考虑到卡拉卡先生与我的长期合作关系和私人友谊，以及这本书本身的独特性，我就答应了。我和地下水团队的同事们经过几个月的紧张工作，完成了这本书的中文版翻译工作。

中国科学院地质与地球物理研究所水文地质与地热资源学科组的黄天明研究员和他的研究生咎朝耀、赵雅静、龙吟承担了主要的翻译工作，我和以下几位老师承担了审读和校对工作：蔡春芳、孔彦龙、李义曼、张艳、张毓然、程远志。我作为这个翻译工作的负责人，在此谨向参与翻译和审读、校对的同事们表示由衷的感谢！

由于翻译工作时间仓促，中译本中错漏之处难免，敬请读者指正！

庞忠和（Prof. Dr. Zhonghe Pang）

北京，2025年2月11日

题献

我们把本书献给我们的大家庭和激励我们在地质学和地球化学方面进行深入调查研究的科学家们，包括了罗伯特·M·加勒尔斯（Robert M. Garrels），唐纳德·E·怀特（Donald E. White），哈罗德·C·赫尔格森（Harold C. Helgeson）和弗雷德里克·A·F·贝里（Frederick A. F. Berry）。

目录

地下水与石油	II
译者的话	VI
题献	VII
目录	VIII
地下水项目 前言	XIV
前言	XV
序言	XVI
致谢	XVIII
1 引言	1
1.1 本书讨论的主题	4
1.2 练习题	6
2 石油工业简史	7
2.1 石油工业历史简介	7
2.2 现代石油工业	8
2.3 2021 年联合国气候变化峰会：第二十六届缔约方会议，苏格兰格拉斯哥	12
2.4 练习题	13
3 钻井、完井和油井流体生产	14
3.1 钻井、完井和生产简介	14
3.2 钻井	14
3.3 完井	15
3.4 石油生产	16
3.5 弃井	16
4 常规石油能源的产出水	18
4.1 常规油气藏产出水介绍	18
4.2 关于产出水的体量及其管理的历史回顾	19
4.3 环境质量条例	24
4.4 灌溉水质标准	25
4.4.1 盐度危害	26
4.4.2 钠的危害	26
4.4.3 pH 值和碱度	27
4.4.4 特定离子毒性	27
4.5 保护地下水的政府法规	28
5 非常规能源流体产出	30
5.1 非常规能源产出水简介	30
5.2 压裂液的用量和组成	34
5.3 返排液	36
5.4 二叠系盆地：非常规能源开发面临的水资源挑战	37
5.5 环境影响：用水和废水处理挑战	43
5.6 油砂	46

5.6.1	水资源管理	47
5.7	练习题	48
6	产出水无机化学组成	49
6.1	产出水无机组成简介	49
6.2	现场和实验室方法与流程	53
6.3	气井产出水	59
6.4	测井资料提供的信息	59
6.5	使用四种取样方法获得的同一储层的地球化学数据	60
6.5.1	结果与讨论	63
6.6	产出水的无机化学成分：来自盆地和国家尺度角度	70
6.6.1	标准地层水的剔除标准	71
6.6.2	产出水元素的统计分类	74
6.6.3	矿化度	Error! Bookmark not defined.
6.6.4	主要元素	76
6.6.5	次要元素	84
	钡元素 (Ba)	85
	溴元素 (Br)	86
	硅元素 (Si)	89
	氮元素 (N)	90
6.6.6	微量元素	91
	铷元素 (Rb)	92
	氟元素 (F)	92
	铅元素 (Pb)	93
	锌元素 (Zn)	94
	铁元素 (Fe)	95
	锰元素 (Mn)	96
	砷元素 (As)	98
6.6.7	矿物饱和度指数	100
6.7	产出水的无机化学组成：来自一个场地尺度的数据	102
6.7.1	盐度	102
6.7.2	产出水的阳离子	109
6.7.3	阳离子的控制因素	111
6.7.4	化学地温计和气压测量	112
6.7.5	产出水的阴离子	114
6.7.6	富含金属的卤水	117
6.7.7	成矿流体的地球化学模拟	119
6.8	页岩和其他地质体的影响	120
6.9	海水的周期性变化对沉积盆地水化学组分的影响	121
6.10	练习题	122
7	产出水中的有机化合物	123
7.1	有机成分简介	123
7.2	单羧酸阴离子	123
7.3	二元羧酸阴离子	126
7.4	其他活性有机物	127
7.5	主要活性有机物的来源	127

7.6	产出水和原油排放的毒性	128
7.6.1	原油和有机化学品导致的毒性	128
7.6.2	无机化学品导致的毒性	130
7.7	练习题	131
8	产出水的同位素组成	132
8.1	同位素组成简介	132
8.2	水同位素	133
8.2.1	全新世大气降水形成的地层水	134
8.2.2	源自"古老"大气降水的地下水	135
8.2.3	同生海水来源的地层水	137
8.2.4	与蒸发岩有关的同生卤水	139
8.2.5	混合来源的卤水	140
8.3	溶质的同位素组成	141
8.3.1	硼同位素	142
8.3.2	锂同位素	142
8.3.3	碳同位素	143
8.3.4	硫同位素	144
8.3.5	氮同位素	145
8.3.6	溴同位素	146
8.3.7	锶同位素	146
8.3.8	钙同位素	146
8.4	传统和非传统同位素	147
8.5	放射性同位素和年龄测定	148
8.6	练习题	149
9	盐丘盆地产出水水文地球化学特征	150
9.1	盐丘附近水的水文地球化学特征	150
9.2	墨西哥湾盆地的地质背景	151
9.3	盐丘相关水的化学组成	152
9.3.1	盐分、盐度和水文地质	153
9.3.2	盐分溶解: 贝马尔尚盐丘 (Bay Marchand Salt Dome)	154
9.3.3	盐分溶解: 威尔士盐丘 (Welsh Salt Dome)	155
9.3.4	区域盐度变化	156
9.4	墨西哥湾地层水的地球化学成分	157
9.4.1	各盐结构的地层水化学成分	159
9.4.2	盐分溶解对地下水资源的影响	162
9.5	练习题	163
10	产出水和石油污染地下水的案例研究	164
10.1	案例研究 1: 原油泄漏造成的地下水污染	164
10.1.1	贝米吉场地修复	165
10.1.2	结果与讨论	171
10.2	案例研究 2: 俄克拉荷马州奥萨奇的产出水和石油对地下水的污染	174
10.2.1	导言	174
10.2.2	现场调查	177

10.2.3 案例研究 2A: 活跃油田的地下水污染	179
10.2.4 案例研究 2B: 遗留场地的地下水污染	190
10.3 案例研究 3: 阳离子交换对产出水成分和运移的潜在影响	198
10.3.1 场地历史	198
10.3.2 场地技术	199
10.3.3 土壤数据	199
10.3.4 多组分阳离子交换	199
10.3.5 计算孔隙水成分	201
10.3.6 作为阴离子电荷和盐度函数的吸附阳离子组成	201
10.3.7 讨论	203
10.4 案例研究 4: 利用水位推断变密度地下水系统流体流动方向的局限性	204
10.4.1 场址位置和历史	204
10.4.2 场地地质	205
10.4.3 废水池附近的盐水污染程度	205
10.4.4 盐水污染的侧向总范围	206
10.4.5 场地水文: 恒定流体密度模型	207
10.4.6 场地水文: 考虑不同密度	209
10.4.7 场地水文: 场地概念模型	209
10.5 练习题	210
11 二氧化碳地质封存: 对饮用地下水的环境影响	211
11.1 引言	211
11.2 全球变暖导致海平面上升	212
11.3 碳捕获与封存 (CCS)	217
11.3.1 枢纽的概念	220
11.3.2 CO ₂ 地质封存的场地尺度描述项目	222
11.4 用于 EOR 和其他用途的二氧化碳	227
11.5 监测封存场址 CO ₂ 和咸水的泄露	231
11.5.1 得克萨斯州 Frio 场址的监测	231
11.5.2 蒙大拿州波兹曼 ZERT 场址的近地表监测	234
11.5.3 溶解无机化学	235
11.5.4 碳同位素	240
11.6 潜在的环境影响和健康风险	240
11.6.1 环境影响	241
11.6.2 健康与安全问题	242
11.7 练习题	243
12 小结与总结	244
12.1 本书三大部分概述	245
12.2 产出水的重要性	245
12.2.1 产出水的成分	246
12.3 研究展望	248
13 练习题	250
练习题 1	250
练习题 2	250

练习题 3.....	250
练习题 4.....	251
练习题 5.....	251
练习题 6.....	251
练习题 7.....	251
练习题 8.....	252
练习题 9.....	252
练习题 10.....	252
练习题 11.....	253
练习题 12.....	253
练习题 13.....	253
练习题 14.....	253
练习题 15.....	254
练习题 16.....	254
练习题 17.....	254
练习题 18.....	254
练习题 19.....	255
练习题 20.....	255
练习题 21.....	255
练习题 22.....	255
练习题 23.....	256
练习题 24.....	256
练习题 25.....	256
练习题 26.....	257
14 参考文献.....	258
15 表框.....	318
表框 1 术语表.....	318
表框 2 美国国家饮用水一级法规.....	322
表框 3 美国国家饮用水二级法规.....	329
16 练习题参考答案.....	330
练习题 1 的答案.....	330
练习题 2 的答案.....	330
练习题 3 的答案.....	330
练习题 4 的答案.....	331
练习题 5 的答案.....	331
练习题 6 的答案.....	331
练习题 7 的答案.....	332
练习题 8 的答案.....	332
练习题 9 的答案.....	332
练习题 10 的答案.....	333
练习题 11 的答案.....	333
练习题 12 的答案.....	333
练习题 13 的答案.....	334

练习题 14 的答案..... 334

练习题 15 的答案..... 335

练习题 16 的答案..... 335

练习题 17 的答案..... 336

练习题 18 的答案..... 336

练习题 19 的答案..... 336

练习题 20 的答案..... 337

练习题 21 的答案..... 337

练习题 22 的答案..... 338

练习题 23 的答案..... 338

练习题 24 的答案..... 338

练习题 25 的答案..... 339

练习题 26 的答案..... 339

17 作者简介..... 341

18 译者简介..... 343

对原始版本的修订A

地下水项目 前言

在 2022 年 12 月举行的联合国（UN）水峰会上，与会代表一致同意，所有与地下水有关的重大活动的声明将在 2023 年统一发布一份全面的地下水文件。该文件将在联合国 2023 年水大会上发布。这是一次具有里程碑意义的活动，它使国际最高层关注地下水对人类和生态系统未来的重要性。该文件阐明了地下水面临的问题，对于增进国际社会对世界地下水所面临的挑战和解决问题所需采取行动的理解。其中，地下水教育是关键。

2023 年世界水日的主题 "加速变革"，这与地下水项目（GWA-Project）的目标不谋而合。地下水项目是一家注册于加拿大的慈善机构，成立于 2018 年，致力于推动地下水教育，以此加快对我们十分重要的地下水资源的相关行动。为此，我们通过一种独特的方法创造和传播知识：地下水知识民主化。我们通过我们的网站 gw-project.org/，一个基于以下原则的全球平台，来履行这一承诺：

"知识应该是免费的，最好的知识应该是免费的知识"。-- 无名氏

地下水项目的使命是在全球范围内促进地下水知识的学习。为此，该项目以多种语言向所有希望学习地下水知识的人免费提供易于获取、引人入胜的高质量在线教育材料。简而言之，全球地下水项目为人类和生态系统的未来提供可持续开发地下水所需的基本知识和工具。这是一种新型的全球教育活动，由来自不同学科的志愿专业人员组成的国际团队的贡献使之成为可能。学者、顾问和退休人员通过撰写和/或审阅针对不同层次读者（从儿童到高中生、本科生、研究生或地下水领域的专业人员）的书籍做出贡献。来自六大洲 127 个国家的 1000 多名热心志愿者参与其中，而且参与人数还在不断增加。

在未来几年中，将在线出版数百种书籍，首先是英文版，然后是其他语言版本。GW-Project 书籍的一个重要原则是强调可视化；通过清晰的插图来激发空间思维和批判性思维。今后，这些出版物还将包括视频和其他动态学习工具。书籍的修订版将不定期出版。欢迎用户提出修订建议。

感谢您成为 GW 项目社区的一员。我们希望听到您对项目材料的使用心得，并欢迎提出想法和提供志愿服务！

地下水项目理事会，2023 年 1 月

前言

在过去的一百年里，石油和天然气支撑着全球工业经济的大规模扩张和人类社会富裕程度的提高。这是因为石油取代煤炭成为世界主要能源。在美国，已经钻探了 500 万口油气井，有的深达 5 公里，目前，有近 100 万口油气井正在作业。全球的油气井数量要比这个多许多倍。

在每个钻井地点，地表都会受到扰动；一些与深层石油共同产出水可能会意外地释放到地表。通常情况下，这些水都是盐水，大部分释放的水都会渗入地下，污染浅层地下淡水区。除了水中的盐分，还有许多其它化学元素，包括有毒的有机化合物。因此，污染的化学性质非常复杂，涉及许多地球化学过程。

人类对环境和水资源的影响有多种形式，但石油和天然气井口的污染却极少受到公众的关注；大多数人仍未意识到这一点。本书着重介绍了这种井口污染，重点是常规石油和天然气井。本书还涉及石油工业的其他影响，包括水力压裂等非常规开采以及主要与石油工业温室气体排放有关的气候变化。地下水项目正在准备出版一本书，更详细地介绍石油和天然气生产的非常规方面。

尽管本书使用了北美的实例，但其对该主题的全面覆盖却是前所未有的。书中描述了世界上许多石油地区中层和深层地下出现的各种流体化学成分和同位素成分及其地球化学来源，以及它们进入浅层地下水区形成污染物羽流之后的归趋。

本书的三位作者长期致力于石油的钻探和开采对土壤和地下水影响的研究。他们是相关领域重要科学文献的主要作者。尤赛夫·卡拉卡（Yousif Kharaka）博士是位于美国加利福尼亚州门洛帕克市美国地质调查局（USGS）的荣休科学家；布莱恩·希奇恩（Brian Hitchon）博士是加拿大阿尔伯塔省研究委员会的荣休科学家，也是阿尔伯塔省埃德蒙顿市希奇恩地球化学服务有限公司的董事长；杰弗里·哈诺（Jeffrey Hanor）博士是位于美国路易斯安那州巴吞鲁日市的路易斯安那州立大学的荣休教授。他们共同讲述了石油生产对地下水资源影响的权威故事。

约翰·切黎（John Cherry），地下水项目负责人
加拿大安大略省圭尔夫，2023 年 6 月

序言

本书介绍了石油和天然气勘探和生产过程中对地下水造成的环境影响。这些作业对美国和世界各地的空气、土壤、地表水、地下水和生态系统造成了有害影响。例如,今天在美国每生产一桶石油,我们就会回收大约十桶高盐度(总溶解固体量为 5,000 至 300,000 毫克/升)的产出水中的石油碳氢化合物和许多有毒的无机和有机化学物质,这些物质远远超过了饮用水和灌溉用水的质量标准。造成这些影响的主要原因是大量的油田废水的不合理排放。这些废水包括从石油井井喷、碳氢化合物和产出水的意外排放以及未经正确封堵的"无主井"中流出的水。

本书的内容分为三大部分。第一部分是本卷的导言,随后是石油工业简介,介绍了如何通过钻探常规和非常规能源的油井将石油和产出水引至地表。我们还简要介绍了石油工业的历史,从 1859 年在宾夕法尼亚州泰特斯维尔附近钻出第一口商业油井(德雷克井)开始。

我们还从历史角度介绍了产出水的数量及其管理情况。近一个世纪以来,生产商只是让废水通过自然渠道流入溪流、河流和湖泊,部分废水则渗入地下,从而污染了可饮用的地下水。然而,直到 20 世纪 70 年代美国成立环境保护署(EPA)之后,才开始认真管理油田产出水,以满足环境质量法规的要求。

本书第二部分,也是篇幅最大的部分,详细描述了产出水和地下水的化学成分和同位素组成的起源和演变。我们讨论了对人类健康和环境有毒的有机和无机化学物质及同位素,以及为区分石油污染源提供独特标准的化学物质和同位素。

第三部分也是最重要的一部分,详细介绍了地下水可能受到产出水和石油污染的各种方式。在这里,我们提供了对活跃油田和遗留地点受污染地下水的详细实地案例研究。在总结和结论之前的部分,我们讨论了全球变暖以及通过碳捕获、利用和地质封存(CCUS)来缓解全球变暖的问题。

我们为阅读本书的水文地质学、石油、地球化学和环境科学专业的研究生和专业人士设定的主要目标是:

- 了解地下水和产出水化学性质的异同,因为这些差异可能会影响到地下水的潜在污染,以及
- 培养对石油工业活动和事故可能对当地地下水和环境造成影响的敏感性,以便在深入了解每种情况的地质、石油资源和水文地球化学的基础上提出相关问题。

最后，如果这些知识能够帮助读者更好地保护地下水和环境，那么我们就实现了我们的首要目标，即在尽量减少对环境的不利影响的同时，促进碳氢化合物资源的多种有益利用。

致谢

我们非常感谢地下水项目的负责人约翰·切黎 (John Cherry) 邀请我们撰写本书, 尤其感谢他的远见卓识和发起并维持这一重要项目的的能力。地下水项目的既定使命是在全球范围内促进地下水知识的学习, 我们很高兴能参与到这样一个意义深远的目标中来。

我们还要感谢以下个人对我们的书进行了详尽的审阅, 并为我们的书做出了许多有益的贡献。

❖ 普拉迪普·阿加瓦尔 (Pradeep Aggarwal), 奥地利维也纳国际原子能机构退休人员。

❖ 威廉·(比尔)·冈特 (William (Bill) Gunter), 加拿大艾伯塔省埃德蒙顿市艾伯塔研究理事会退休人员。

❖ 威廉·(比尔)·赫克尔拉特 (William (Bill) Herkelrath), 美国加利福尼亚州门洛帕克美国地质调查局水任务区荣休水文学家。

❖ 让-菲利普·尼科 (Jean-Philippe Nicot), 美国得克萨斯州奥斯汀市得克萨斯大学杰克逊地球科学学院经济地质局高级研究科学家。

我们特别感谢地下水项目的阿曼达·西尔斯 (Amanda Sills)、杰米·贝恩 (Jamie Bain)、康妮·布赖森 (Connie Bryson)、弗吉尼亚·麦高恩 (Virginia McGowan) 和丹尼尔·诺布尔 (Daniel Noble) 对本书的监督和校对。我们感谢科罗拉多矿业学院 (美国科罗拉多州戈尔登市) 的艾琳·波特 (Eileen Poeter) 对本书的审阅、编辑和制作。

我们还要感谢阿托萨·阿贝迪尼 (Atosa Abedini)、吉尔·安巴茨 (Gil Ambats)、埃万盖洛斯·卡库罗斯 (Evangelos Kakouros)、詹姆斯·索德森 (James Thordsen)、马克·休伯纳 (Mark Huebner) 和马蒂亚斯·科勒 (Matthias Kohler) 在本书的原始图、表和文本格式以及卡拉卡 (Kharaka) 的原始报告方面提供的帮助。哈诺 (Hanor) 关于沉积盆地流体的大部分研究都得到了美国国家科学基金会的支持。弗里奥项目和克兰菲尔德项目由德克萨斯大学奥斯汀分校经济地质局的苏·霍沃卡 (Sue Hovorka) 负责管理, 并得到了美国能源部 (DOE) 国家能源技术实验室 (NETL) 的资金支持。零排放研究与技术 (ZERT) 研究是在 ZERT 项目范围内进行的, 该项目由李·斯潘格勒 (Lee Spangler) 指导, 由蒙大拿州博兹曼市蒙大拿州立大学 (MSU) 的劳拉·多贝克 (Laura Dobeck) 管理。零排放研究与技术 (ZERT) 项目的研究经费主要来自美国电力研究所 (EPRI), 但环保

局 (EPA)、能源部 (DOE)、劳伦斯伯克利国家实验室 (Lawrence Berkeley National Laboratory) 和美国地质调查局 (USGS) 也提供了资金。

任何商号、公司或产品名称的使用仅供描述之用，并不意味着美国政府的认可。

1 引言

水是世界不可或缺的资源，保持水质对保障公众健康和环境安全至关重要。联合国水数据显示，目前世界上有 20 多亿人没有足够的安全饮用水，而且，由于人口增长、水管理不善和气候变化，这一数字在未来可能还会增加（UN，2021）。

地下水是存在于地表以下饱和带的水，占地球淡水总量的 95% 以上。地下水可以在缓解当前和未来全球水资源紧张状况方面发挥重要作用，但这需要以科学为基础对地下水进行评估、管理和保护，使其免受各种污染源的影响。全球约 50% 的人口依赖地下水作为生活用水。美国地质调查局（USGS）提供的最新水数据（图 1）显示，2015 年美国地下水供应了 31×10^{10} 升/天（或 8.3×10^{10} 加仑/天）的淡水。这比 1950 年 13×10^{10} 升/天的供应量增加了一倍多。2015 年，美国的地下水供应量如下：

- 约占全部淡水的 30%；
- 几乎所有的自供生活用水；
- 占公共供水量的 40%；
- 灌溉用水的 40% 以上；
- 牲畜用水的一半以上（Dieter et al., 2018）。

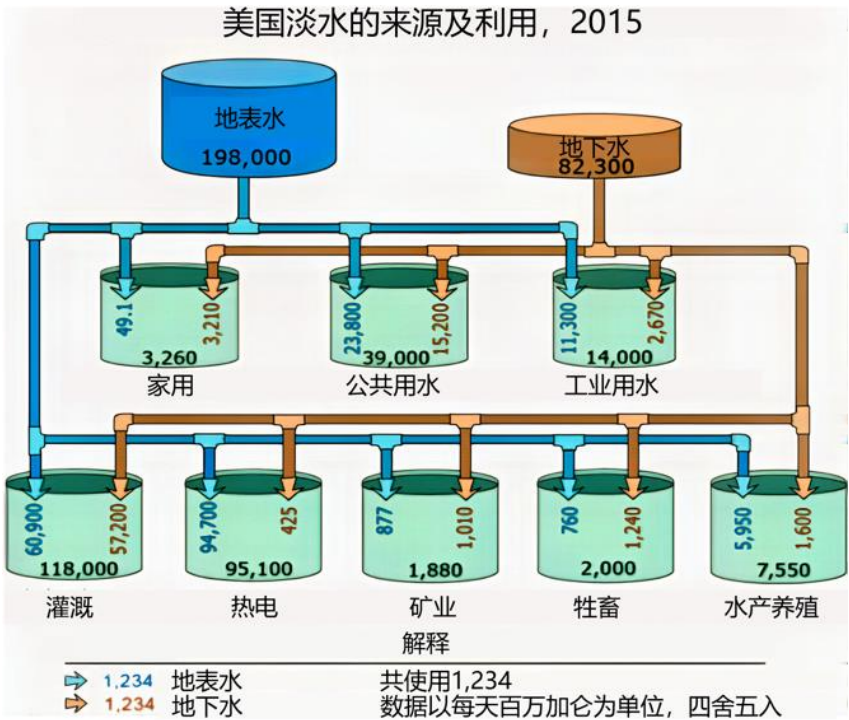


图 1 - 2015 年美国淡水的来源（地下水或地表水）及其用途。数据报告单位为百万加仑/天（M gal/d）；1 加仑 = 3.79 升（摘自 Dieter et al., 2018）。

地下水从降水开始, 通过土壤和非饱和带渗入地下, 直至到达地下水位, 增加现有的供水量。地下水来自含水层, 含水层是沉积岩或高度断裂的火成岩或变质岩, 具有高孔隙率和高渗透性, 位于地球表面附近 (Freeze & Cherry, 1979)。地下水流动缓慢, 通常在含水层中的流速为 7 到 60 cm/d (厘米/天)。因此, 水可能会在含水层中停留数百或数千年。

当水通过重力或流体压力聚集在两个不透水的地层之间时, 含水层可能是承压的; 潜水含水层顶部没有不透水的地层。含水层一般较浅, 地下水位不到 30 米, 但沙漠和干旱地区的一些含水层的地下水位可能低于地表 1 500 米 (Freeze & Cherry, 1979; Reilly et al., 2008)。Jasechko 等人 (2024 年) 对 40 个国家的 17 万口监测井和近 1700 个含水层的地下水位进行了详细分析, 结果表明, 在 21 世纪, 地下水位迅速下降, 每年下降 0.5 米以上, 特别是在拥有大片农田的干旱地区, 如加利福尼亚州的中央山谷。他们还表明, 在过去的四十年里, 世界上 30% 的区域含水层的地下水位下降速度加快。然而, 他们的研究结果也表明, 在谨慎管理含水层的特定情况下, 下降趋势发生了逆转。

能源也是推动全球经济发展的重要商品。从 20 世纪 50 年代开始, 石油和天然气成为快速增长的世界人口的主要一次能源来源, 其主导地位延续至今 (Kharaka & Otton, 2007; 美国能源信息署 (EIA), 2021)。2019 年, 石油占全球能源的 33%, 天然气占 24%; 煤炭占 27%; 水电占 6%; 可再生能源占 5%; 核能占 4% (EIA, 2021)。EIA (2021) 的预测表明, 到 2050 年, 核能将不会在 2019 年的基础上大幅增加, 天然气将超过煤炭, 而可再生能源将超过液体燃料 (包括生物燃料), 成为全球能源的主要来源。然而, 石油和天然气仍将是全球能源的主要来源。

与含水层相比, 石油和天然气储层通常位于更深的地方--最深可达地下 12,000 米, 因此需要在一个或多个含水层中打深井来开采资源。长期以来, 在石油天然气钻探和生产过程中, 地下水保护技术对于保护环境和人类健康起到了至关重要的作用。为防止石油或天然气井泄漏污染地下水, 使用了多层钢套管和水泥 (图 2)。钻井液主要由膨润土和含有溶解氯化钾 (KCl) 以及少量其他化学品和矿物质的水组成, 用于润滑钻头、带出岩屑以及在钻井过程中保持井内压力。

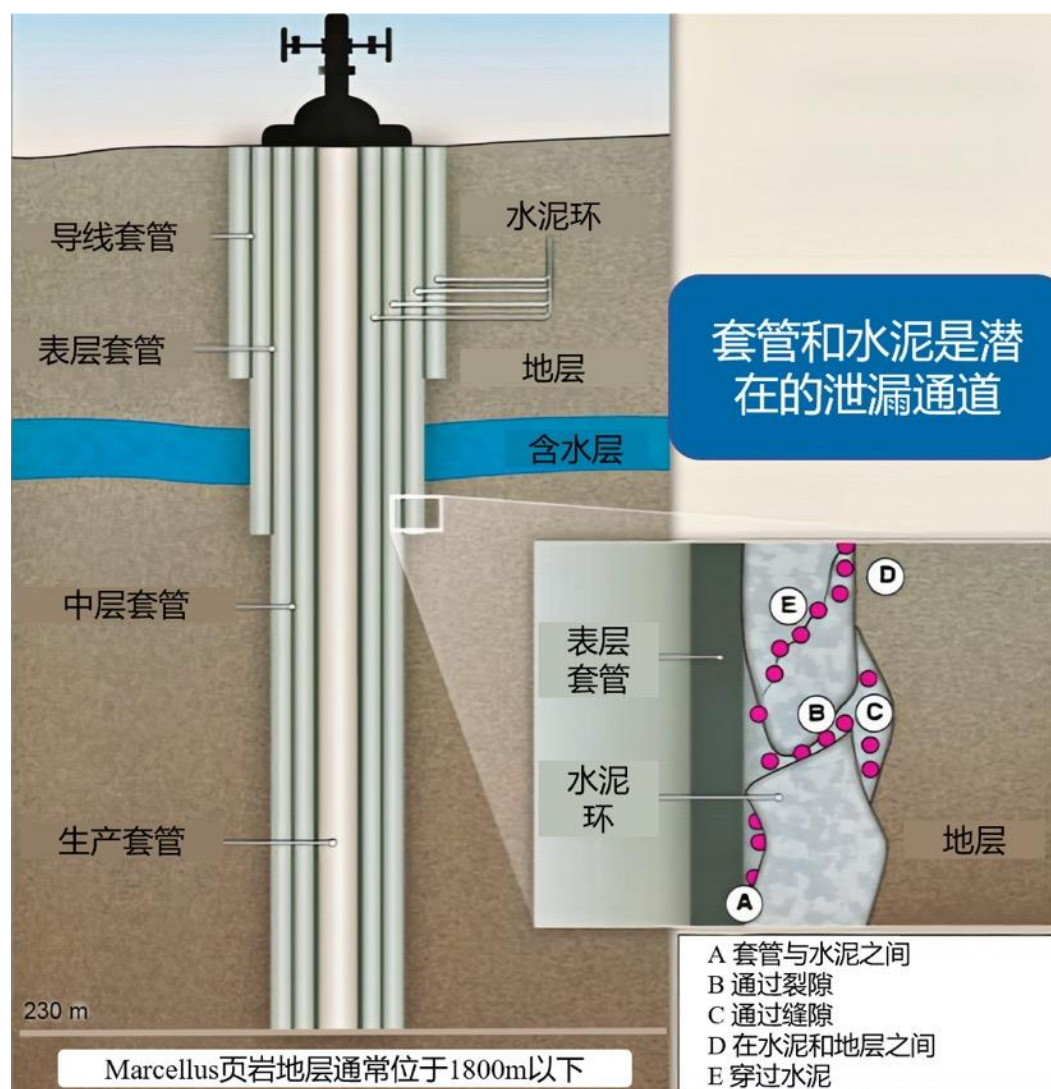


图 2 - 多层钢套管和水泥用于防止淡水含水层受到产出水和石油泄漏的污染。在典型的马塞勒斯 (Marcellus) 油井施工中, (1) 12 米长的导体套管串构成了最靠近地表的最外层屏障; (2) 表层套管及其周围的水泥护套一直延伸到最低淡水区以下至少 15 米处, 以保护含水层; (3) 中间套管与表层套管之间的环形空间由水泥填充; (4) 生产串一直延伸到生产区 (900 米至 2,800 米) (修改自 Vidic et al., 2013)。

钻井液中的大多数物质既无毒也不会对环境造成危害, 因为监管机构已对钻井穿越淡水含水层时可使用的添加剂做出了限制。然而, 在钻探淡水含水层时, 未经授权使用钻井液添加剂污染地下水的情况时有发生 (Phillips, 2015)。钻井液泄漏, 尤其是与从高压区进入井内的含盐地层水混合时, 会对淡水含水层造成危害。

然而, 使用碳氢化合物 (煤炭、石油和天然气) 的好处显而易见, 但也会对健康和环境造成重大不利影响, 这些影响可能是地方性的、区域性的, 也可能是全球性的 (Everett et al., 2020; Kharaka & Otton, 2007; Meckel et al., 2021; Shaheen et al., 2022; EPA, 2019; Groundwater Protection Council,

2019)。本书详细讨论了地方和区域影响, 包括与石油作业相关的地下水污染。全球影响包括空气污染和相关联的全球变暖, 后者是由于大气中持续增加大量且不断增加的二氧化碳(CO₂)而导致的(2019年增加了401亿吨CO₂), 而2011年为310亿吨, 1991年为200亿吨), 这些二氧化碳主要来自化石燃料的燃烧(Friedlingstein et al., 2020)。

本书简要讨论了这些影响, 但未作详细论述。我们也没有详细介绍地下储油罐(UST)泄漏或大量石油泄漏造成的地下水污染。住宅和加油站的地下储油罐是当今美国地下水水质面临的重大威胁。全美约有120万个UST, 其中许多是在1988年新法规出台之前安装的。这些储油罐之所以令人担忧, 是因为老式储油罐在没有保护措施的情况下埋在土壤中, 据美国环保署资料(EPA, 2021)腐蚀速度相对较快。

在以下几种不同的情况下, 大型漏油事件会对环境造成重大破坏:

- 国际冲突, 如1990年伊拉克入侵科威特, 当时伊拉克士兵放火焚烧了600口科威特油井, 释放了1,100万桶(bbl)石油。
- (149万立方米)原油流入波斯湾(米歇尔, 2011)
- 在海洋运输过程中, 如1989年埃克森-瓦尔迪兹公司260,000桶石油泄漏事件
- (42,000 m³)的石油流入阿拉斯加威廉王子湾; 以及
- 在1910-1911年间, 加利福尼亚州克恩县Midway-Sunset油田的一口加压油井发生了大井喷, 如Lakeview Gusher #1井喷。这造成了历史上最大的石油泄漏事故, 持续时间长达数百年。
- 18个月, 释放了940万桶(150万立方米)原油和产出水; 释放的原油只有不到一半被回收。其余的蒸发或渗入地下, 污染了空气、土壤和地下水
- (弗兰克斯和兰伯特, 1985年)。同样, 2010年墨西哥湾"深水地平线"井喷事故, 在87天内释放了490万桶(78万立方米)原油和产出水, 是历史上最大的海洋石油井喷事故(McNutt et al., 2012; Michel et al., 2013; 美国国家海洋和大气局(NOAA), 2020)。

1.1 本书讨论的主题

《地下水与石油》主要研究石油和天然气(包括煤层天然气(CBNG))勘探和生产过程中对地下水造成的环境影响。这些作业对美国三十六个产油气的州和全世界的空气、土壤、地表水、地下水和生态系统造成了有害影响(Kharaka & Dorsey, 2005; Kharaka & Hanor, 2014; Richter & Kreitler, 1993; Soeder & Kent, 2018)。这些有害影响主要源于一些产出水(与石油和天然气共同采出的含盐废水)的意外排放和不当处置。

目前在美国, 每生产一桶石油, 就会回收大约十桶高盐度的产出水, 最高估计约为 200 亿桶/年 (32 亿立方米/年) (Kharaka et al., 1995; Kharaka & Otton, 2007; Solomon, 2021; Veil, 2020)。在过去二十年中, 美国页岩和致密储层的石油和天然气产量急剧增加, 这些储层需要在足够高的流体压力下注入大量含有支撑剂 (沙子或陶瓷颗粒) 和化学品的水, 以压裂岩石。例如, 2019 年, 美国 63% 的原油产量 (770 万桶/天或 120 万米³/天) 和 87% 的天然气产量来自页岩和致密油藏 (EIA, 2021)。在本书后面的章节中, 我们将讨论这些非常规能源所产生的产出水的化学性质, 以及与这一重要能源相关的污染地下水和诱发地震的可能性。

勘探井和生产井的施工以及生产设施建造所需进行的相关活动, 如: 清理场地、修建道路、修建储油罐、开挖盐水坑和管道, 以及其它必要进行的土地改造工程, 对环境造成的影响和地表的扰动约为每口油井几公顷土地。从 1859 年在宾夕法尼亚州泰特斯维尔附近钻出第一口油井--德雷克井开始, 美国已钻出约 500 万口油气井, 因此这些作业的累积影响很大。目前, 约有 90 万口油气井正在生产 (Information Handling Services (IHS), 2018; Kharaka & Otton, 2007; Rostrom & Arkadaskiy, 2014; Veil, 2020)。

本书的读者只要具备地质学、水文学和化学的基本知识, 不需要对石油工业的实践很熟悉。与本书主题相关的术语表见表框 1。本书内容分为三大部分。

1. 第一部分: 包括开场白, 随后介绍石油和天然气行业, 说明如何通过钻井将石油连同产出水 (也称为地层水或油田盐水) 一起带出地表的常规和非常规能源。我们总结了美国石油生产和产出水管理的历史。虽然石油和天然气在某些地方会污染地下水, 但我们会更详细地讨论产出水对地下水的污染。

2. 第二部分: 篇幅最大, 通过对文献的研究详细描述了产出水的化学和同位素组成, 这些文献包括过去五十多年来在水-岩石-石油相互作用领域由我们一人或多人撰写或共同撰写的许多出版物。我们强调两套全面的地球化学数据集, 其中一套提供了阿尔伯塔沉积盆地的数据 (Hitchon, 2023), 另一套提供了美国多个油田和盆地的数据 (Blondes et al., 2019; Kharaka & Hanor, 2014)。这些信息与说明沉积盆地降水、地下水和深层盐水平均成分的化学和同位素数据进行了比较和对比。这让读者了解到浅层地下水化学成分与产出水化学成分的差异有多大, 这意味着产出水有可能成为一种主要污染物。我们讨论了对人类健康和环境有毒的有机和无机化学物质及同位素, 以及那些可以为识别石油污染源提供独特标准的化学物质和同位素。

3. 第三部分：可以说是最重要的部分，因为它描述了地下水可能受到产出水和石油污染的各种方式。我们提供了现有油田以及多年前结束石油生产的遗留地点地下水受产出水和石油污染的案例研究（Hanor, 2007; Kharaka & Otton, 2007）。我们还讨论了贝米吉原油泄漏事件，该事件三十多年来一直是多学科研究的主题。1979年8月20日，明尼苏达州贝米吉附近的一条34英寸破损输油管泄漏了约10,000桶（1,590 m³）原油（Delin et al., 1998）。石油从土壤中渗出，漂浮在冰川冲积物含水层的地下水位上。修复工作未能成功从地下水中完全回收石油和有毒化学品（Delin & Herkelrath, 2014; Delin et al., 2020）。在第三部分的最后一节，我们将讨论与碳捕集、利用和地质封存（CCUS）相关的问题，以及其对地方、区域和全球环境的影响。

本书的读者对象可能是研究生、石油地球化学家、环境学家以及其他对水文地质学、地球化学和环境科学感兴趣的科学家和工程师。我们的主要目标是：首先，了解地下水和产出水化学之间的异同，因为这些差异可能会被应用到产出水对地下水的潜在污染中。

其次，培养对石油工业活动和事故可能对当地地下水造成影响的敏感性，以便在深入了解每种情况的地质、石油资源和水文地球化学的基础上提出相关问题。

最后，让读者提高保护地下水和环境的能力。如果读者通过这些方式提高了知识水平，那么我们就实现了我们的首要目标，即在促进碳氢化合物资源的有益利用的同时，尽量减少对环境的不利影响。

1.2 练习题

链接到练习题 1

2 石油工业简史

2.1 石油工业历史简介

石油历史悠久：在古代，人们在油井和焦油坑中发现石油，并将其用于照明、医药甚至战争。根据希罗多德的记载，四千多年前，石油的半固体形式--沥青（沥青）就在伊拉克幼发拉底河附近被大量发现，并被用于铺设街道、建造巴比伦城墙和塔楼（Beloe, 1830）。在中国，最早的文字记载之一就提到了公元一世纪时石油的开采和使用。此外，据 Forbes（1958）报道，早在公元前四世纪，中国人就率先使用石油作为燃料。

已知最早的油井是在公元 347 年左右在中国钻探的。这些油井最深达 800 英尺（240 米），是用连接在竹竿上的钻头钻成的。石油被用来燃烧并蒸发盐水以生产盐。到了十世纪，大量竹制管道将油井与盐泉连接起来。据说，中国和日本的古籍中有许多关于使用天然气照明和取暖的故事（Gorman, 1993）。

伊拉克巴格达在公元 762 年建城时，街道是用从该地区天然油田开采的石油中提取的焦油铺成的。公元九世纪，现代阿塞拜疆巴库开始对周围地区的油田进行开采。马可·波罗在 13 世纪对这些油田进行了描述，估计其产量达数百船。九世纪，波斯和阿拉伯化学家详细描述了蒸馏石油以生产煤油灯燃料的过程（Forbes, 1958）。阿拉伯和波斯化学家还蒸馏原油，生产用于军事目的的易燃产品。通过西班牙伊斯兰教，蒸馏技术在十二世纪时已经在西欧出现（Boverton, 1911）。

石油在美洲的最早记载出现在沃尔特·雷利爵士（Sir Walter Raleigh）于 1595 年在特立尼达和多巴哥共和国当代加勒比岛国特立尼达岛的拉布雷亚沥青湖上发表的一篇报道中。37 年后，加布里埃尔·萨加德（Gabriel Sagard）的《加拿大历史》（*Histoire du Canada*）中发表了方济会士约瑟夫·德拉罗什-德-阿利翁（Joseph de la Roche d'Allion）访问纽约油泉的报道。彼得·卡尔姆在 1753 年首次出版的著作《北美游记》（Boverton, 1911）中，在地图上标出了宾夕法尼亚州的油苗。

1745 年，法国阿尔萨斯地区的梅克维勒-佩谢尔布隆开始开采油砂。佩谢尔布隆油田一直运转到 1970 年，是斯伦贝谢家族的发源地；他们的油田企业现在是世界上最大的海上钻井承包商。1857 年，第一座现代炼油厂在佩谢尔布隆建成（《纽约时报》，1880）。

2.2 现代石油工业

如今, 石油和天然气业务已成为价值数十亿美元的产业, 而这一产业始于 1850 年前后, 当时一些国家挖掘或钻探商业油井以获取原油, 主要用于煤油和油灯。然而, 第一口商业油井是在何时何地开凿的, 这个问题很难回答。

比比-海巴特是一个石油和天然气凝析油田, 位于里海西岸, 即今天的阿塞拜疆, 阿塞拜疆当时是俄罗斯联邦的一部分, 因其古时候燃烧的油气渗漏而被称为"火之国"。1846 年, 在加拿大安大略省油泉村发现石油的 12 年前, 首都巴库的比比-海巴特大油田的一口油井为阿塞拜疆的"黑金"的工业生产奠定了基础。到 1899 年, 阿塞拜疆在石油生产和加工方面居世界领先地位, 当年生产的石油占世界总产量的一半。从 1899 年到 1901 年, 巴库的俄罗斯石油工业总产量居世界首位, 年产石油 8430 万桶 (1340 万立方米)。当时, 美国的年产量约为 6670 万桶 (1060 万立方米) (Mir-Babayev, 2021)。

然而, 埃德温-L.-德雷克 (Edwin L. Drake) 于 1859 年在美国宾夕法尼亚州泰特斯维尔附近的油溪河谷 21 米 (69 英尺) 深处开采出 25 桶/天 (4 立方米/天) 石油的油井, 被普遍认为是第一口现代油井 (Brice, 2009)。德雷克的这口井之所以能获此殊荣, 有几个原因。

1. 它是钻出来的, 而不是人工挖出来的。
2. 钻井使用的是蒸汽机。
3. 这口井背后还有一家公司 (德雷克担任总裁的塞内卡石油公司)。
4. 它掀起了一场重大的石油热潮, 不仅是宾夕法尼亚州, 也是整个美国的第一次石油热潮。

随着整个地区油井和炼油厂数量的急剧增加, 泰特斯维尔和油溪沿岸的其他城镇也迅速扩张。1875 年, 大卫-比蒂在宾夕法尼亚州沃伦附近的家中发现了原油。这促使了布拉德福德油田的开张, 到 19 世纪 80 年代, 该油田生产的石油占全球石油供应量的 77%。石油很快成为美国最有价值的商品之一, 铁路也扩展到宾夕法尼亚州西部, 将石油运往美国其他地区和出口。

美国的原油年产量从 1859 年的 2000 桶 (318 立方米) 迅速增加到 1869 年的 420 万桶 (72 万立方米) 和 1879 年的 2000 万桶 (317 万立方米)。在此期间, 美国是迄今为止世界上最主要的石油生产国, 其迅速扩张是受到欧洲持续工业发展的刺激。19 世纪 60 年代, 欧洲尤其是英国的工厂开始大量进口廉价的美国石油。到 19 世纪 70 年代中期, 石油工业已经发展成熟, 钻井和控制产量的热潮已经过去。宾夕法尼亚州的石油产量在 1891 年达到顶峰, 后来被加利福

尼亚州、德克萨斯州和俄克拉荷马州等西部各州超越，但宾夕法尼亚州仍保留了一些石油工业。到十九世纪末，俄罗斯帝国，尤其是阿塞拜疆巴库的布拉诺贝尔公司在石油生产方面占据了领先地位（Mir-Babayev, 2021）。

1908 年，加利西亚油田使奥匈帝国成为仅次于美国和俄罗斯帝国的第三大产油国。到 1910 年左右，许多国家都发现了大型油田并进行了商业化生产，其中包括荷属东印度群岛（1885 年，苏门答腊）、波斯（1908 年，马斯基德-苏莱曼）、委内瑞拉（1914 年，马拉开波盆地）和墨西哥（1901 年，埃巴诺油田）。20 世纪 20 年代至 40 年代，伊拉克、伊朗、沙特阿拉伯和波斯湾沿岸国家发现了大量石油储藏，并生产了大量石油。从 1947 年开始，加拿大阿尔伯塔省也发现了大量油田。1949 年，在阿塞拜疆里海的石油岩（Neft Daşları）进行的近海石油钻探最终在铁塔上建成了一座城市。

第一次世界大战前后，石油的可用性和获取石油的途径对军事力量具有重要意义，特别是对一些国家的海军（如美国、英国、意大利）而言，因为他们从使用煤炭改为使用效率更高的燃油锅炉，而且随着汽车运输、坦克和飞机的引进，石油也成为许多工业化学品的基础（Fromkin, 1989）。在二十世纪后期的冲突中，包括第二次世界大战，石油的重要性仍在继续，在此期间，石油设施是主要的战略资产，经常成为攻击目标，遭到破坏或摧毁（Baldwin, 1959）。

20 世纪 50 年代和 60 年代，现代地震技术的发展使石油和天然气勘探扩展到大陆架。自 20 世纪 70 年代以来，在改进的地震勘探方法、先进的测井技术和强大的数据处理计算机的帮助下，越来越多的国际勘探活动在近海进行。石油价格的上涨和新技术的出现，使得以前被认为不具备勘探前景的地区，包括深水区，在经济上变得更具吸引力。高油价也为提高储层的采收率提供了资金支持，包括使用二氧化碳驱油提高采收率（Bjørlykke, 2010）。

20 世纪 50 年代中期以前，煤炭一直是世界上的主要能源；从那往后，石油和天然气共同取代了煤炭的主导地位并持续至今。根据英国石油公司《2020 年世界能源统计回顾》，2019 年全球原油产量超过 9500 万桶/天（约 1500 万立方米/天），略高于 2018 年的水平，但与 2009 年相比增长了 17%。尽管国际势头日益强劲，尤其是在 2016 年《巴黎协定》签署后，以及为应对全球变暖和气候变化问题而采取的不再使用石油和其他碳氢化合物作为能源的政策背后，石油和天然气目前仍是世界燃料供应的主要成分。

美国在 2017 年成为全球第一大原油生产国，2019 年的产量为 1220 万桶/天（194 万立方米/天），相当于全球产量的 18%。美国之所以超过沙特阿拉伯，是因为来自非常规能源（页岩和致密储层）的石油和天然气产量大幅增加（第

4 节将对此进行更详细的讨论)。非常规能源的生产源于深层水平钻井、井下遥测技术以及使用减阻水(添加了化学物质以增加流量的水)对低渗透储层进行大规模多级水力压裂的最新发展所引发的压裂革命。

从 1991 年开始,但主要是在 2007 年之后,美国页岩、粉砂岩和其他极低渗透率(小于 0.1 mD;毫达西)储层的天然气和石油产量急剧增加(Arthur & Cole, 2014; Kharaka et al., 2020; EIA, 2018)。美国的原油产量从 2008 年的 500 万桶/天(80 万立方米/天)急剧增加到 2019 年的 1220 万桶/天(194 万立方米/天),其中 63% 来自非常规资源。美国的天然气产量也迅速增长--从 2000 年的 0.4 Tcf(万亿立方英尺)增至 2019 年的 34 Tcf;其中 87% 来自页岩和致密储层(EIA, 2021)。

然而,利用非常规资源生产石油和天然气也会对环境造成一系列影响,包括地下水和地表水污染以及地震,后面第 5 节将对此进行讨论(Patterson et al., 2017; Maloney et al., 2017; Bonetti et al., 2021; Groundwater Protection Council, 2023)。压裂需要大量淡水,这在水资源稀缺且需要用于其他用途的美国西部各州是一个问题。Gallegos et al. (2015) 计算得出,单个水平油井和气井的水力压裂用水量中位数分别为 15,000 m³/井和 19,000 m³/井。

沙特阿拉伯的原油产量位居第二,2019 年产量为 1180 万桶/天(187 万米³/天),占全球产量的 12.4%。沙特阿拉伯是世界上最大的石油出口国,也是石油输出国组织(OPEC)的领导者,该组织试图控制全球石油产量和油价。俄罗斯 2019 年的石油产量占世界石油供应量的 12%,为 1150 万桶/天(182 万 m³/天)。加拿大位居第四,产量为 560 万桶/天(89 万米³/天),约占全球产量的 6%。继委内瑞拉和沙特阿拉伯之后,加拿大拥有世界第三大已知石油储量,其中大部分位于阿尔伯塔省的油砂中。最后,伊拉克作为欧佩克的创始成员国,2019 年的石油产量位居第五,产量为 460 万桶/天(73 万米³/天),接近全球总产量的 5%。

2019 年,美国也是最大的天然气生产国,产量为 34 Tcf,其次是俄罗斯,产量为 24 Tcf;伊朗位居第三,产量为 11.5 Tcf,其次是卡塔尔(6.3 Tcf)和加拿大(5.8 Tcf)。2019 年全球天然气总产量达到 144 Tcf,创下新高,比 2018 年增长 3.3%。

历史上的几次石油危机都是由国家和国际冲突引起的。最严重的一次石油危机发生在 1973-74 年,当时欧佩克的阿拉伯成员国宣布石油禁运。禁运针对的是美国,但也包括英国和其他国家,因为它们支持以色列。到 1974 年 3 月禁运结束时,每桶石油的价格上涨了近 300%:全球

价格从 3 美元上涨到近 12 美元（布莱克，2012）。禁运引发了石油危机或 "冲击"，对全球经济和政治产生了许多短期和长期影响（Maugeri，2006）。

在 1973-74 年阿拉伯石油禁运和 1979 年伊朗伊斯兰革命引发能源危机之后，人们对石油这一有限资源终将枯竭，至少终将无法经济性开采这一话题进行了大量的讨论和关注。尽管当时对未来供应的预测相当悲观，但随后几年的增产和需求减少造成了石油供应过剩，导致石油价格在 20 世纪 80 年代大幅下跌。然而，石油供应过剩并没有持续太久，到 2010 年代，有关石油峰值的担忧再次成为新闻焦点。2016 年，随着新技术的使用，可以从非常规来源（页岩和致密储层）生产石油和天然气，石油供应过剩周期和价格下跌再次出现。此外，2020-21 年的 COVID-19 病毒大流行将全球化石燃料的使用量降低了约 7%，并导致原油和汽油价格暴跌。

如今（2023），人们对使用煤炭、石油和其他化石燃料的主要担忧与全球变暖和气候问题有关，这些问题是由于大气中持续增加的大量且越来越多的 CO₂，而这些 CO₂主要来自化石燃料的燃烧（Friedlingstein et al., 2020）。与工业化前（1885 年至 1900 年）相比，全球气温已经升高了 1.2 °C，预计到 2100 年将升高到 2.7 °C。与气候变暖相关的潜在不利影响包括以下方面：

1. 山地冰川和极地冰盖融化以及海洋变暖导致海平面上升；
2. 野火、洪水、干旱和热带风暴的频率和强度增加；
3. 雨、雪和径流在数量、时间和分布上的变化。

不断上升的 CO₂ 也增加了溶解在海水中的 CO₂，增加了海水的酸度（pH 值从 8.1 降至 8.0），可能对珊瑚礁、海洋浮游生物和一些海洋生态系统造成破坏性影响（国际气候变化专门委员会 (IPCC)，2022；Kharaka & Hanor，2014；NRC，2020；Sundquist et al., 2009）。

为应对气候变化及其对全球的诸多负面影响，来自 195 个国家的世界领导人在巴黎举行的联合国气候变化大会（COP21），达成了历史性的共识并于 2015 年 12 月 12 日签署了《巴黎协定》。缔约方承诺大幅减少本国的温室气体排放，以使 2100 年全球气温升幅限制在远低于 2 °C 的水平，并努力将相对于工业化前的气温升幅限制在 1.5 °C。各国还承诺每五年审查并加强其减排承诺，从而为持续数十年的全球努力提供一个持久的指导框架（联合国，2015）。

2021 年，联合国政府间气候变化专门委员会（IPCC）发布了自 2013 年以来第一份关于人为全球变暖的重要评估报告。报告显示，世界在八年间发生了翻天覆地的变化--比工业化前水平升温超过 0.3 °C 至 1.2 °C。天气变得更加恶劣，海平面明显升高，高山冰川和极地冰川急剧缩小。未来的气候变化将对地球的

水循环产生重大影响, 预计将加剧降水和干旱的强度。这些变化反过来又会影响其他相关风险, 如洪水和野火的发生率, 这些都会对地下水产生重大影响。在来自公众和企业的担忧的推动下, 许多国家都表示愿意抑制碳排放 (IPCC, 2021, 2022)。

2.3 2021 年联合国气候变化峰会: 第二十六届缔约方会议, 苏格兰格拉斯哥

2021 年 11 月 13 日, 来自约 200 个国家的外交官达成了一项重要协议, 旨在通过呼吁各国政府在 2022 年制定更强有力的遏制地球变暖排放的计划, 加大对应对气候变化的力度。峰会敦促富裕国家 (包括美国、加拿大、日本和西欧) 在 2025 年前将相关资金 "至少翻一番", 以保护最容易受地球升温影响的国家免受危害。目前, 富裕国家的人口仅占全球人口的 12%, 但在过去 170 年中, 导致地球变暖的来自化石燃料和工业排放的温室气体中, 50% 都是由富裕国家排放的 (IPCC, 2021)。

此次峰会的首要任务是将全球气温的升幅限制在仅比工业化前水平高 1.5 °C。这是科学家们警告的临界值, 超过这个临界值, 致命热浪、水资源短缺和生态系统崩溃等灾难的风险将大大增加 (IPCC, 2021)。该协议达成了明确的共识, 即所有国家都需要立即采取更多措施, 以防止全球气温出现灾难性上升。该协议概述了全球应采取的具体步骤, 包括到 2030 年将全球二氧化碳排放量减少近一半, 以及遏制另一种强效温室气体甲烷的排放。协议还制定了新的规则, 要求各国对其取得或未取得的进展负责。

就如何规范快速增长的全球碳抵消市场达成了一项重要协议, 在这个市场上, 一家公司或一个国家通过向其他公司或国家支付用于减排的费用来补偿自己的排放。其中一个最棘手的技术问题是如何正确核算这些全球交易, 从而避免高估或重复计算减排量。

峰会上达成的其他国际协议包括:

- 美国和中国宣布了一项联合协议, 将在本十年内加大减排力度, 中国 (首次) 承诺制定一项减少甲烷排放的计划。虽然中国同意从 2026 年开始 "逐步减少" 煤炭的使用, 但该协议并没有具体说明减少多少或在多长时间内减少。
- 100 多个国家 (包括巴西、中国、俄罗斯和美国) 的领导人誓言到 2030 年终止砍伐森林。该协议覆盖了全球约 85% 的森林, 而森林对于吸收二氧化碳和减缓全球变暖速度至关重要。

- 100 多个国家同意在 2030 年底前将甲烷排放量减少 30%。美国拜登政府也宣布, US EPA 将限制全美约 100 万个石油和天然气钻井平台的甲烷排放量。
- 印度与其他国家一起承诺实现 "净零" 排放, 将在 2070 年前停止往大气层增排温室气体。其他国家则承诺在 2050 年或之前实现净零排放。印度作为世界上最大的煤炭消费国之一 (占其能源总量的 55%), 还表示到 2030 年, 其一半的能源将来自化石燃料以外的来源。

2.4 练习题

[链接到练习题 2](#)

[链接到练习题 3](#)

3 钻井、完井和油井流体生产

3.1 钻井、完井和生产简介

在石油工业的早期，油井是相对简单的浅垂直井眼，类似于 1859 年宾夕法尼亚州西部的德雷克井，该井从 21 米深处开采石油。现在的油井要复杂得多，包括从高孔隙度和渗透性砂岩和碳酸盐岩储层等常规能源中生产石油和天然气的油井。这些石油来源可能位于陆上或近海，并且钻得更深，因此可从最深达 12,000 米的储层中生产石油和天然气。

在石油工业的早期，勘探并不需要了解当地或区域地质情况，因为油井一般都位于已有的渗油和焦油坑附近。人们很快发现，石油和天然气往往出现在沉积岩层形成的背斜构造中，而且必须有低渗或密封层的存在，以防止石油和天然气上升和泄漏。背斜和盐穹构造的地质测绘成为早期重要的勘探目标。

二十一世纪初，在选择勘探和钻井目标储层之前，人们开始进行更为复杂的地质、地球物理和地球化学调查，并进行更详细的测绘和盆地建模。虽然这些方法超出了本书的范围，但在最近的几份报告和石油地质学书籍中都有详细介绍，包括 Hunt (1996)、Bjørlykke (2010)、Selley 和 Sonnenberg (2014)、Steelman et al. (2017) 以及 Stephens et al. (2018)。

3.2 钻井

选定目标储油层后，首先要平整油井场地并清除植被，然后准备钻井“泥浆池（通常是一个盛放用作钻井液的泥浆的大罐子）。钻井的方法是用钻机钻出一个直径为 12 厘米到 100 厘米的孔，钻机会转动连接着钻头的钻杆。如果是常规钻井，则在目标储层上方的井开钻（即开始钻井）之前，会安装几个水箱和化学品箱。

钻到 10 到 20 米深之后，直径略小于钻孔的钢管将被放入钻孔中，形成导管。然后在套管外侧和井眼之间放置水泥--这个空间被称为环空，为新钻的井眼提供结构完整性；这个过程还可以隔离浅层淡水含水层，使其免受钻井作业的污染。接下来，更小的钻头将被用来将井钻至更深，并下更小尺寸的套管。第二个套管称为表层套管，从地表延伸到 150 米至 500 米深处；其目的是隔离较深的淡水含水层，使其不受钻井作业的污染，因为它达到了地下可用水源（USUW）以下 10 米至 60 米处。现代井通常有两到五组尺寸依次减小、一个套一个的钻孔，每组钻孔内都用水泥固定了套管（图 2）。

钻井液（也被称为钻井泥浆）被泵注入到钻杆内部，然后从钻头排出。钻井液的主要成分通常是水和膨润土，但也可能含有复杂的液体和固体混合物，包括重晶石、氯化钾和其他经过精心挑选的化学物质，以获得安全高效钻井所需的合适的物理和化学特性。钻井泥浆的主要功能是冷却钻头、将岩屑携带到地表、防止井筒中的岩壁受损，以及克服岩层内部流体的压力，使这些流体不会侵入井孔。

带有岩屑的钻井液在钻杆外循环回到地面。然后，钻井液经过振动器（振动筛），将岩屑从钻井液中分离出来，再返回泥浆池重新使用。油井操作员检查返回的切屑和钻井泥浆，看是否有碳氢化合物的迹象，以及是否有循环损失，循环损失表现为返回的钻井泥浆量减少，因为油井中的一些钻井液会流入岩层。操作员还需注意井喷（高压信号），这表明地层水因接触高流体压力的岩层而进入油井。如果不对这种流入进行控制--最初是关闭防喷阀，最终是增加钻井液的密度--就可能发生轻微或严重的井喷，从而污染当地土壤和含水层。

3.3 完井

在钻井和下套管之后，要对油井进行完井以开始生产。在已下套管的钻孔中进行完井作业时，需要选择生产层位，并在套管上打每米 13 到 20 个孔。这些穿孔可使周围储层的石油或天然气流向生产油管。在一些油井中，会在两个或多个生产区穿孔，这些生产区之间可能隔着许多米长的页岩或其他不含碳氢化合物的地层。在裸眼完井中，在最后钻进的未套管储层段安装砂筛或砾石包（豌豆大小的砾石）。在没有套管的情况下，这些装置可保持井筒结构的完整性，同时仍允许油气从储层流入井筒。

穿孔后，通常会将酸和压裂液泵入井中，以压裂、清洁和刺激储层岩石，从而更好地使碳氢化合物流入井筒。最后，油井储层部分上方的区域被套管封住，并通过直径较小的管道（称为油管）与地面相连。

这种布置为碳氢化合物泄漏到上覆地层和含水层提供了第二道屏障。

在新油井中，储层中的天然流体压力通常很高，足以让石油或天然气流到地面。然而，情况并非总是如此，尤其是在已因其他生产井降低了储层压力的枯竭油田，以及低渗油藏。安装直径较小的油管可能足以使气体流向地面，但也可能需要采用人工举升方法。常见的解决方案包括井下泵、气举或地面采油机。

3.4 石油生产

用于钻井和完井的钻机和较小的修井机被移出现场, 井顶通常装有一组阀门, 称为采油树或生产树。采油树阀门可以调节压力、控制流量, 并在需要进一步完井作业时允许进入井筒。从井口开始, 石油和天然气流被连接到分离罐, 分离罐可以将开采出的水分离出来, 积聚在罐底, 石油则积聚在罐顶。一般情况下, 从几个分离罐中流出的水会被导入一个注水井, 然后返回地下, 因为大多数产出水都不能污染地表水。最终, 石油和天然气被输送到由管道和储罐组成的配送网络, 将产品供应给炼油厂、天然气压缩站或石油出口终端。

在枯竭油藏和老油井中, 除了人工举升外, 通常还需要使用服务钻机进行修井, 通过增加直径较小的油管、清除油井中的积垢或石蜡、使用酸液提高地层渗透性, 甚至穿孔并完成一个或多个新的生产区, 来提高产量。

利用自然流动和人工举升(称为一次采收)从储油层中采出的石油量通常不到原位石油的 30%。改进后的采油方法采用注水法和压力维持法(称为二次采收), 可采回不超过 50% 的原位石油。最后, 新的三次采收方法--使用蒸汽注入和其他加热方法、CO₂ 或其他气体注入, 有时也使用微生物注入--可用于增加储层压力, 达到 "扫荡" 效果, 从而将碳氢化合物驱替出储层。这些方法可使原位采油率达到 80% (Bjørlykke, 2010)。然而, 必须注意确保这些提高采收率的方法所产生的更高储层压力不会导致碳氢化合物和地层水直接或通过附近的老井泄漏到 USUW。

3.5 弃井

废弃油井的原因有很多, 包括但不限于石油和天然气的价格。在这个阶段, 一些废弃的油井会被封堵, 场地也会被重新利用, 但成本很高。堵井意味着拆除油管, 用混凝土填充井筒的各个部分, 以隔离碳氢化合物和 USUW 区域之间的流动路径以及与地表的流动路径。接下来井口周围的地表会被挖掘, 井口和套管会被切断, 井盖被焊死然后掩埋 (US EPA, 2019)。

对一次和二次采收的生产井而言, 当它们达到经济极限时, 大部分石油仍留在储油层中。如果希望油价上涨或新的采油方法能够增加这些井采收的经济性, 可能会将此类油井的实际废弃时间推迟较长一段时间。在这种情况下, 会在井下放置可能会被腐蚀的临时塞子, 并在井口加锁, 以防止破坏。全美国有成千上万口这样的废弃油井。然而, 租约规定、责任问题和政府法规往往使尽快弃井成为必须 (Hunt, 1996)。

在美国和其他产油国，这些废弃油井可能是淡水含水层的主要污染源。从1930年左右开始，美国各产油州以及联邦监管机构（1970年之前）—要求油田运营商在含水地层上方和下方用水泥封堵废弃油井，以防止流体在地层之间流动并污染地下水。不过，并非所有运营商都遵守了这些规定，在老油田中，许多油井在监管机构制定适当的堵漏程序之前就已废弃。

其中一些废弃井为地层间的流体提供了流动路径。如果一口注水井位于一口堵塞不严的废弃井附近，就会迫使地层水从废弃井孔中流出，使其从一个地层流向另一个地层，有时还会在此过程中污染地下水（图3）。此外，套管锈蚀了的注水井还可能为其他地层（包括淡水含水层）提供水流路径。此外，如果注水井附近存在断层，流体可能会沿着断层向上流动，从而污染 USUW（Kharaka 和 Otton, 2007）。

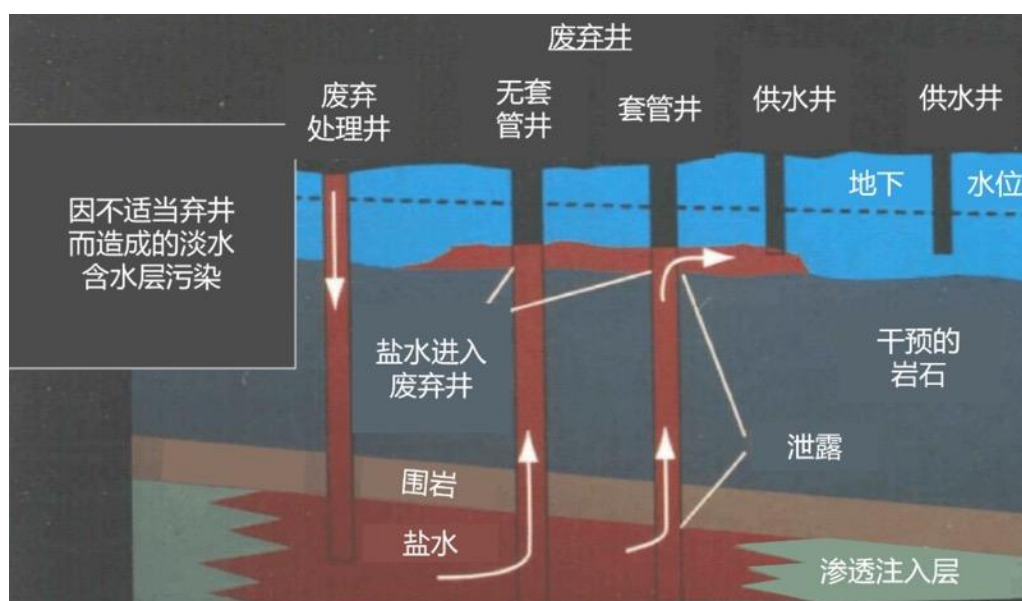


图3 - 将产出水注入废弃老油井或气井附近的处置井对地下水造成的污染（Kharaka 在 Kharaka et al., (2005)之后的报告中使用的未发表图件）。

4 常规石油能源的产出水

4.1 常规油气藏产出水介绍

产出水（通常称为油田盐水、地层水或石油废水）是主要与石油和天然气一起产出的盐水。在本书中，“产出水”一词是指在地表从石油天然气勘探和生产井中获得的所有的。大部分产出水通常是储层岩石孔隙中或石油和天然气下方或附近沉积岩中与石油和天然气伴生的水。不过，随着油田的成熟，可能会将改良淡水、蒸汽、海水或含化学物质的产出水注入下层水区，以保持压力和提高产量。这些注入流体的一部分会与孔隙水混合，与石油和天然气共同产出。

我们将在第 5 节中详细讨论，从美国和其他国家的油田中获取的产出水的化学成分往往差异巨大，其盐度可能从约 3,000 mg/L 到超过 400,000 mg/L 的总溶解固体 (TDS) 不等。它可能含有各种有毒金属、有机和无机成分，以及 $^{226/228}\text{Ra}$ 和其他天然放射性物质 (NORM)。

常规油田单位体积的石油或天然气所产生的水量（水/油比）也有很大差异，水/油比或水/气比从接近零到超过 50 不等，后者意味着该油井的产水量超过 98%，油田基本枯竭（Kharaka & Otton, 2007）。一些老油田即使在没有为保持压力和提高采油率而注水的情况下，出水量也比出油量大得多。美国阿拉斯加北坡普拉德霍湾油田随着时间推移而产生的水量和油量就说明了这一点（图 4）。1977 年，该油田开始生产约 70 万桶/天（11 万立方米/天）的原油，产水量基本为零。石油产量来自深度约为 2750 米的 Sadlerochit 组，并持续增加到约 160 万桶/天（25 万立方米/天），产出水保持在极低水平。直到 1983 年首次向油田注入改良海水以维持压力和提高石油采收率时，产出水才开始大幅增加（Kharaka et al., 1995）。大约在 1992 年，水/油（W/O）比达到 1.0，随后随着石油产量的下降而增加；2019 年，水/油比达到 4.3，当时每天生产 120 万桶水和 27.9 万桶原油（4.4 万立方米/天）。当普拉德霍湾或其他油田的油井石油产量枯竭时，水/油比可达 50，石油占总流体产量的 2% 或更少。

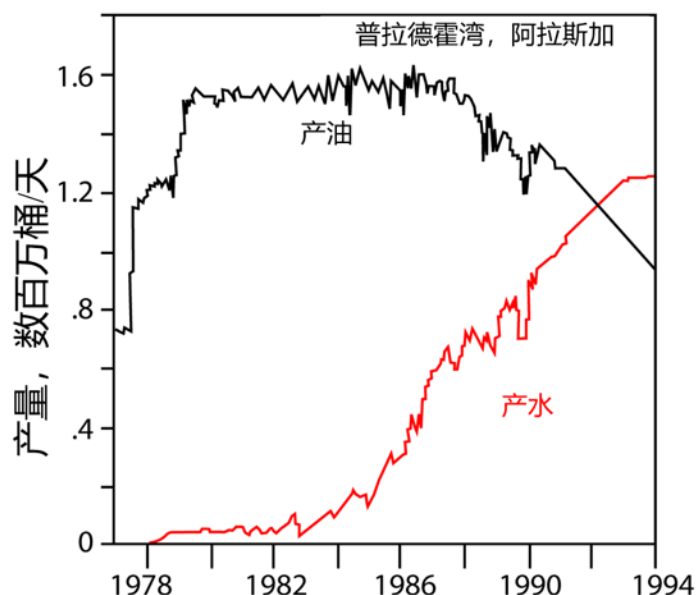


图 4 - 美国阿拉斯加普拉德霍湾油田的油和水的产量。生产初期的产出水量较低, 并随着石油产量的减少而增加 (Kharaka et al., 1995)。

4.2 关于产出水的体量及其管理的历史回顾

自 1859 年德雷克打井以来, 美国的石油生产商一直在分离和处理产出水。然而, 在将近一个世纪的时间里, 无论是石油行业还是任何州或联邦政府机构都没有对这种处理活动给予太多关注。早期的生产商只是让含盐废水通过天然通道自由流入溪流、河流和湖泊, 其中一些废水渗入了地下水并造成污染 (Gorman, 1999)。

一般来说, 在宾夕法尼亚州西部的早期油田中, 由于生产商开采的油水量相对较小, 废水的总含盐量也相对较低, 因此盐水的处理并不是一个主要问题。此外, 那里的暴雨和湍急的溪流很快就会将释放的盐水稀释到无害浓度。随着石油产量的增加, 美国的产出水总量也随之增加, 到 1965 年, 总产水量为 2300 万桶/天 ($365 \text{ 万 m}^3/\text{d}$), 石油产量则为 767 万桶/天 ($122 \text{ 万 m}^3/\text{d}$), 水/油比率为 3.0 (Gorman, 1999)。由于许多油田的产出水量既没有经过仔细测量, 也没有报告, 因此目前美国的水/油比并不十分清楚, 但可能在 8 到 12 之间。Veil (2020) 在一篇关于美国产出水量和管理的精彩评论中指出, 2012 年和 2017 年的水/油比分别为 9.4 和 7.4; 2017 年水/油比下降的主要原因是来自非常规能源的石油产量增加。

沙特阿拉伯和其他国家油田的水/油比和含水率（水量 $\times 100$ / 水油总量）通常比美国的数值低得多，这是因为这些国家的油田大多没有那么多年的生产来耗尽储层；石油储层通常具有较高的孔隙度、渗透率和油柱，大多数油井会在产水量变高时关闭。Fakhru'l-Razi et al. (2009) 报告了 1990 年至 2015 年全球陆上和近海的产出水量（图 5）。2015 年，全球陆上和近海作业产生的产水量为 3.1 亿桶/天（4940 万立方米/天），同时原油产量（包括美国）为 8200 万桶/天（1300 万立方米/天）（美国能源信息署，2021）。这是一个较低的 W/O 比率 3.8。

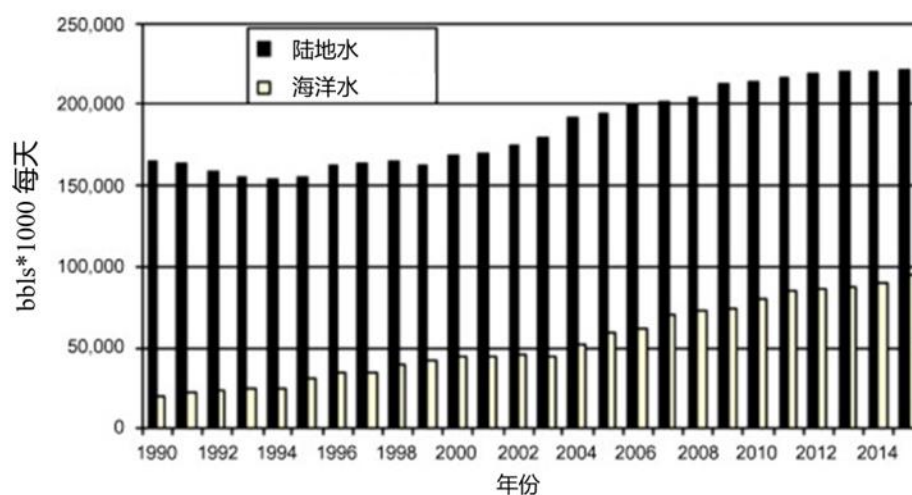


图 5 - 1990 年至 2015 年全球陆上和近海油田产出水量（摘自 Fakhru'l-Razi et al., 2009）。

2009 年，沙特阿拉伯的水/油比为 3。然而，沙特阿拉伯的石油产量保持在约 500 万桶/天（ $37.7 \text{ m}^3/\text{d}$ ）的世界上产量最高的陆上油田——加瓦尔油田的水/油比要低得多；1993 年，该油田的含水率仅为 25%。十年后，含水率为 33%（图 6）。也就是说，这两年的水/油比分别低至 0.25 和 0.33（Sorkhabi, 2010）。

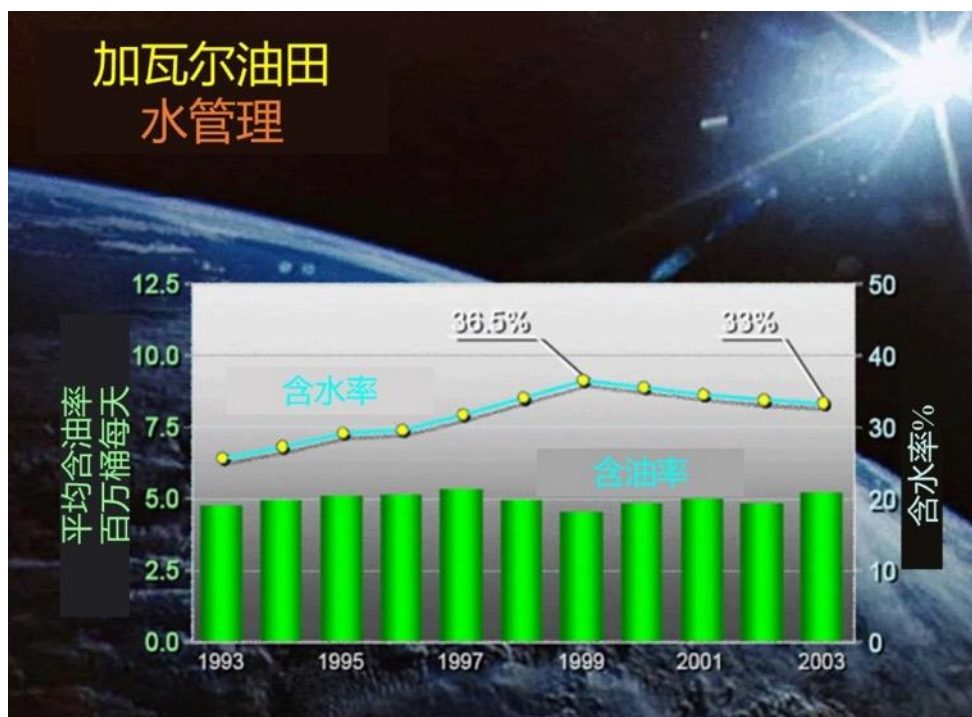


图 6 - 1993 年至 2003 年沙特阿拉伯 Ghawar 油田的油水产量。该油田连续生产约 500 万桶/天 (约 80 万立方米/天) 的石油, 水/油比非常低, 仅为 0.25 至 0.33 (Reguly, 2019)。

美国各州甚至同一州不同油田的油水比差异很大。W/O 比率最高的州的油田一般已生产石油很长时间且非常规石油产量有限; 例如, 堪萨斯州于 1892 年开始生产石油, 该州主要生产常规石油, 其 2012 年和 2017 年的 W/O 比率分别高达 24.3 和 33.6。加利福尼亚州从 1865 年开始大量生产石油, 其 2012 年和 2017 年的 W/O 比率分别为 16 和 18 (Gans et al., 2015; 地下水保护委员会 (GWPC), 2019; Kharaka et al., 2019; Veil, 2020)。2017 年, 科罗拉多州的石油总产量为 1.2 亿桶 (约 1910 万立方米), 水总产量为 3.08 亿桶 (约 4900 万立方米), 煤层天然气 (CBNG) 总产量为 2900 亿立方英尺 (约 82 亿立方米), 天然气 (包括 CBNG) 总产量为 1.71 万亿立方英尺 (约 4840 万立方米)。科罗拉多州的 W/O 比率较低, 2017 年仅为 2.34, 但在 2012 年要高得多 (W/O = 7.26)。

从非常规油井获得的石油和天然气的水/油比要低得多, 因为非常规油井通常生产更多的原油和更少的水。因此, 美国科罗拉多州韦尔德县的水油比仅为 0.47, 该县主要生产非常规油气, 但同样位于科罗拉多州的加菲尔德县 (皮森斯盆地) 的水油比则要高得多 (18.2), 该县没有非常规石油生产 (Kharaka et al., 2019)。

第一次世界大战后, 人们对除产出水以外的其他石油废物的关注度变高。例如, 汽车燃料需求的快速增长有可能导致全国原油供应不足。为此, 石油公

司在两年内新钻了 64,000 口油井 (Williamson et al., 1963)。这种急于求成的做法虽然解决了汽车燃料短缺的问题, 但却造成了大量的石油损失和浪费。美国矿业局成立于 1910 年, 其任务是寻找并消除石油工业中的浪费现象。该局没有监管权, 但他们的科学家和工程师开展了研究、撰写了报告并进行了介绍和演示, 他们认为教育是消除事故和其他原因造成的低效和浪费的最好方式。

这些努力在一定的石油生产水平下减少了污染, 但到 20 世纪 50 年代末, 这种方法的效力已经达到了极限, 因为进一步努力减少污染已不再具有经济性。此外, 石油产量和使用量的大幅增加以及产出水毒性的增加也导致全国的空气和水质随着时间的推移而下降。然而, 从保护到环境的转变, 即从基于有效利用资源的经济学的自我调节到基于特定环境质量的政府强制法规的转变, 又花了十年的时间。

20 世纪 20 年代以后, 随着美国干旱地区石油产量的增加, 石油公司开始产出大量的盐水, 人们开始注意到盐水处理的严峻问题。随着时间的推移, 盐水处理问题通常会越来越严重, 因为随着石油产量的增加, 废水量随之增加, 水/油比率也随之升高。被这些废水污染的溪流、湖泊和土壤逐渐变咸, 导致农民、牧场主和公众怨声载道。农民和牧场主很快便对他们的经济损失寻求金钱补偿 (Gorman, 1999)。

加利福尼亚的石油公司在处理产出水方面有最直接的解决方案: 他们用管道将盐水输送到太平洋。到 1930 年, 加利福尼亚的输油管道已经能够以每天 20 万桶 ($31,800 \text{ m}^3/\text{d}$) 的速度将盐水输送到海洋。然而, 在堪萨斯州, 海洋处理并不是一个可行的解决方案, 生产商们使用蒸发池--四周被泥土覆盖的浅坑--来处理他们的产出水。在得克萨斯州的部分地区, 当溪流干涸时, 生产商将产出水储存在储水罐和水库中。只有当下雨将干涸的河道变成湍急的溪流时, 他们才会将这些水释放出来。得克萨斯州的一些石油公司没有废水处理问题: 他们的产出水含盐量低, 农民将其储存在水池中, 以供牛饮用 (Schmidt, 1928)。

堪萨斯州使用的蒸发池以及得克萨斯州有控制地从储水库和储水罐中释放产出水, 都没有解决盐水处理问题。在堪萨斯州, 蒸发池不足以处理所有产出的盐水。而且, 蒸发使得盐水浓度进一步增加, 大量盐水通过下层土壤渗漏到浅层地下水中, 污染了地下水。蒸发池后来被称为渗滤池。到 20 世纪 30 年代, 渗滤池已经污染了堪萨斯州整个产油区的浅层含水层, 迫使许多农民搬迁他们的淡水井, 并引发了许多针对石油公司的诉讼案件。

堪萨斯州率先开始向油藏注入产出水, 到 1936 年, 已有 300 多口井被用来处置盐水。这不仅解决了盐水处理问题, 还有助于保持储油层流体压力, 增加储油层中可开采石油的比例。

东得克萨斯油田是美国第二大油田 (仅次于阿拉斯加普拉德霍湾油田), 占地 140,000 英亩 (57,000 公顷), 长约 70 千米, 宽 8 至 20 千米, 其产出水的处理也是一个主要问题。自 1930 年发现该油田以来, 迄今已从 30,000 多口历史和现役油井中生产了约 60 亿桶 (9.5 亿立方米) 石油。

20 世纪 30 年代, 即使在每口油井的产油量被限制在 20 桶/天 ($3.17 \text{ m}^3/\text{d}$) 之后, 东得克萨斯油田的许多油井仍会产出大量的水, 因为该油田某些区块的油井产出水量高达 300 桶/天 ($47.7 \text{ m}^3/\text{d}$), 水/油比率为 15。起初, 产出的水被储存在储罐和坑中并在雨季排放, 但为了保护内奇斯-安吉丽娜流域免受盐污染, 并防止储层压力下降过快, 新成立的东得克萨斯盐水处理公司开始进行油井注水。到 1946 年, 该公司的盐水注入量已超过 250,000 桶/天 ($39,700 \text{ m}^3/\text{d}$), 并在接下来的两年中翻了一番 (东得克萨斯盐水处理公司, 1953)。盐水注入解决了产出水处理问题, 维持了油藏流体压力, 并开启了油田枯竭区的二次采油。

在整个 20 世纪 40 年代, 美国矿业局继续推广注水系统, 将其作为处理废盐水、保持储油层压力以及从老油田开采更多石油的一种方法, 并在全国范围内采用。然而, 20 世纪 50 年代, 与提高效率相关的经济激励措施开始与减少盐水污染的努力背道而驰。当时, 人们逐渐认识到, 虽然注水系统解决了最紧迫的盐水处理问题, 但并不能消除石油工业产出水造成的所有水污染。首先, 注水系统在经济上并不总是可行的。许多在小油田运营的小型石油生产商仍然依赖于传统的处理方法, 如将废盐水排入溪流或处理坑。其次, 即使在那些采用注水系统的油田, 由于废弃油井堵塞不严或注水井腐蚀严重, 导致盐水在地层间流动, 仍会造成一些污染。

各州都要求油田运营商在含流体地层的上方和下方对废弃油井进行固井, 以防止流体在地层之间流动。然而, 在老油田, 许多油井在监管机构制定适当的堵塞程序之前就已废弃。其中一些废弃油井为流体在地层间流动提供了通道, 有时会在此过程中污染地下水。此外, 套管锈蚀的注水井也为其他地层, 包括淡水含水层提供了通路。

直到 20 世纪 50 年代左右, 才出现了控制工业污染 (尤其是盐水处理问题) 的联邦法规或议程。当时的指导原则是自我调节, 重点完全放在经济因素而非环境质量上。除非控制污染的努力促使了石油或其他有价值物质的回收, 或减少了用于补偿损失和诉讼的资金, 否则公司一般不会采取直接行动来减少排放、

废水、泄漏和其他排放。与此同时,许多工程师和公司经理认为,随着他们提高工业运营效率和减少废物排放量,他们的努力也会解决污染问题。

在得克萨斯州,该州禁止在奥加拉拉地层(美国最大的含水层)上覆的油田中将产出水排入坑中。这是因为从油田附近含水层抽取的地下水含盐量增加。然而,许多经营者为了应对"禁止在奥加拉拉地层上挖坑"的命令,只是将含盐废水注入旧油井,其中一些油井的套管已经腐蚀,水泥密封不严。在其中一些水井中,在压力作用下注入的盐水流到套管后面,并流向奥加拉拉含水层(McMillion, 1965)。该地区堵塞不严的废弃井也造成了额外的含水层污染。

得克萨斯州并不是唯一一个存在产出水处理问题的地方。到20世纪60年代中期,美国各地的油田经营者每天可采出超过2,300万桶(365万立方米)的油田盐水和780万桶(124万立方米)的石油(油水比为3.0)。其中约71%的废水被注入地下岩层,用于压力维持。其中12%的废水流入无衬里的弃置坑,另外5%的废水流入溪流和河流。报纸和期刊发表了有关污染问题的文章,但没有提供很好的解决方案,说明石油公司如何才能进行经济有效的二次采油作业,并在此过程中确保不污染含水层(Payne, 1966)。不过,这种状况将很快得到改变。

4.3 环境质量条例

20世纪60年代末,为解决空气和水污染问题,出现了一种明确以环境质量为框架的新方法和指导伦理。20世纪70年代初,通过明确界定共享环境中的工业运营来管理环境质量的努力蓄势待发。具体来说,《国家环境政策法案》(1969)--该法案于1970年创建了US EPA,并制定了相关规则、法规、执行程序 and 立法--授权环保局使用新方法控制工业污染,包括油田盐水的处理。新方法的政策目标是定义和执行与使用共享环境相关的明确规则;下一个目标是维持环境质量,而不是通过消除低效来提高经济效益。

20世纪70年代及以后,联邦还制定了其他重要法规,包括1970年的《清洁空气法》、1972年的《联邦水污染控制修正案》、1974年的《安全饮用水法》及其1984年和以后的修正案、1976年的《有毒物质控制法》、1976年的《资源保护和恢复法》以及1980年的《综合环境反应、补偿和责任法》。

根据1974年《安全饮用水法》的授权,US EPA制定了一项公共饮用水系统计划。根据《安全饮用水法》和1986年的修正案,环保局设定了如下的饮用水中污染物含量的限制,以确保公共饮用水的安全:

- [表框 2](#) 中列出的最大污染物含量 (MCL) 是针对饮用水中存在可能对人类健康造成不良影响的污染物而制定的--MCL 是基于健康的强制标准 (US EPA, 2017)。

- [表框 3](#) 中列出的二级最大污染物含量 (SMCL) 是针对会对水的味道、气味或外观造成不利影响, 并可能导致停止使用水的污染物而制定的。SMCL 是不可强制执行的、通常不以健康为基础的标准, 与水的景观使用有关。

国家二级饮用水法规是关于饮用水中可能造成外观影响 (如皮肤或牙齿变色) 或美观影响 (如味道、气味或颜色) 的污染物的非强制执行准则 (方框 3)。环保局建议供水系统采用二级标准, 但并不要求供水系统必须遵守。不过, 美国一些州可能会选择将其作为可强制执行的标准。

行动水平是根据最大污染物水平目标 (MCLG, 如表方框 2-1 最后一栏所示) 来确定是否有必要进行处理的浓度。表方框 2-1 列出了水质标准、标准或建议限值, 以及本书讨论的物理特性和成分的一般意义。

任何水中的各成分的浓度都要与 US EPA 制定的饮用水标准进行比较。虽然 EPA 标准只适用于公共供水, 但使用私人水井中的水作为家用的家庭可能需要注意饮用水超过饮用水标准可能带来的健康风险。EPA 制定的饮用水标准基于总成分浓度: 水样中溶解相和悬浮相的综合浓度。美国地质调查局 (USGS) 和其他机构报告的溶解成分浓度结果可能低于类似样本的总成分浓度分析结果。

US EPA 还规定了保护水生生物和其他特定有益用途的水中浓度标准。溪流和一些水井通常被归类为用于灌溉、鱼类和野生动物繁殖或牲畜饮水。水生生物标准是对地表水中水生生物可接触而不会造成不可接受或有害影响的最高浓度的估计。慢性标准是基于水生生物可无限期接触而不会产生不可接受或有害影响的浓度。急性标准所依据的是水生生物可在极短的时间内接触而不会产生不可接受或有害影响的浓度。对于几种微量元素, 水生标准随溪流硬度的变化而变化; 一般来说, 随着硬度的增加, 微量元素的毒性会降低 (US EPA, 2017)。US EPA 制定的有益用途标准旨在保护和确保溪流、水井或其他水源能够支持指定的有益用途。

4.4 灌溉水质标准

灌溉用水包括在农业和园艺实践中通过灌溉系统维持植物生长的用水。灌溉用水还包括施用化学药剂、控制杂草、田间准备、收割、抑尘以及从根区沥滤盐分的用水 (Miller et al., 2020)。灌溉取水量的估算通常在引水点 (水井、泉水、溪流、池塘) 进行, 包括田间施肥前输送过程中损失的水量, 以及施肥

后可能以径流形式返回地面水体的水量、植物蒸腾消耗的水量、地表蒸发的水量和渗过根区补给含水层的水量。据美国地质调查局估计, 2015 年的灌溉总取水量为 118,000 百万加仑/天 (4.5 亿立方米/天), 占淡水总取水量的 42%。地表水取水量为 609 亿加仑/天 (2.3 亿立方米/天), 占灌溉总取水量的 52%。2015 年的地下水提取量为 572 亿加仑/天 (2.17 亿立方米/天) (Dieter et al., 2018)。

一般来说, 为人类健康和水生生物制定的水质标准足够严格, 以保护指定的农业和工业用途, 因为这些用途通常对水质不太敏感。灌溉水质是预测、管理和减少受盐影响土壤的最关键因素。除了影响作物产量和土壤物理条件外, 灌溉水水质还会影响作物肥力、灌溉系统性能和寿命以及施水方法。因此, 了解灌溉水水质对于理解长期农业生产所需的管理变革至关重要。Ayers 和 Westcot (1976)、Bauder et al. (2014) 以及 Fipps (2021) 详细介绍了灌溉水对作物产量和土壤入渗的影响。

土壤学家使用以下类别来描述灌溉水对作物产量和土壤质量的影响, 这将在后续章节中讨论:

- 盐度危害: 总可溶性盐含量;
- 钠危害: 钠离子与钙离子和镁离子的相对比例;
- pH: 酸度;
- 碱度: 碳酸盐和碳酸氢盐含量;
- 特定离子毒性: 氯化物、硫酸盐、硼和硝酸盐含量。

4.4.1 盐度危害

灌溉水含盐量是影响作物产量的最大风险。由于植物只能蒸腾 "纯" 水, 而且部分土壤水被固定在溶解离子的水合壳中, 因此土壤中植物可利用的水分会随着盐度的增加而急剧减少。高盐度灌溉水会直接导致作物减产, 而作物减产的程度则与特定盐度水平下蒸腾水量的减少直接相关。

高盐度水灌溉造成的作物减产因作物种类不同而有很大差异。例如, 如果灌溉水盐度小于 4250 毫克/升, 大麦等耐盐碱植物的产量为 100%, 但如果灌溉水盐度约为 10000 毫克/升, 产量则下降至 50%。洋葱等敏感作物的产量在盐度小于 510 毫克/升时为 100%, 但如果灌溉水盐度大于 2,000 毫克/升, 则产量降至 50%。油田产出水的盐度可能比作物的临界值高出 10 倍或 100 倍, 从而对产量产生巨大影响。

4.4.2 钠的危害

相对于 Ca（钙）和 Mg（镁）而言，Na（钠）含量较高的灌溉水也会通过减少水分渗透来影响某些土壤类型中植物的生长。这种情况（称为钠度）是由于土壤中钠的过度积累，导致土壤粘土膨胀和分散、表面板结和孔隙堵塞。这种退化的土壤结构反过来又阻碍了渗透，并可能增加径流量。钠盐化会导致进入和通过土壤的水向下流动减少，因此，尽管灌溉后土壤表面有积水，但生长旺盛的植物根系可能得不到充足的水分。

水和土壤中的钠吸附率 (SAR) 是通过等式 (1) 得出的钠吸附率来评估的，其中 Na、Ca 和 Mg 的浓度单位为 meq/L(毫克当量/升)。

$$SAR = \frac{Na^+}{\left[\frac{Ca^{2+} + Mg^{2+}}{2} \right]^{0.5}} \quad (1)$$

许多因素（包括土壤质地、有机质、灌溉系统及其管理）都会影响灌溉水中的钠对土壤的影响。SAR 值升高 (> 6) 的水最有可能导致土壤下渗减少和板结，这些土壤含有 30% 以上的膨胀性粘土 (smectite)，包括大多数粘壤土、淤泥质粘壤土和质地较细的土壤，以及一些砂质粘壤土。

4.4.3 pH 值和碱度

灌溉水的正常 pH 值范围为 6.5 至 8.4。pH 值异常低（酸性）的水一般并不常见，但可能会加速灌溉系统的腐蚀。高 pH 值水（pH 值大于 8.5）通常是由高浓度的碳酸氢盐 (HCO_3^-) 和碳酸盐 (CO_3^{2-}) 造成的。高碳酸盐会导致钙镁离子形成不溶解的碳酸盐矿物，使钠成为溶液中的主要离子，从而造成渗透问题和土壤盐碱化。过量的重碳酸盐也会给滴灌或微喷灌溉系统带来问题，因为方解石沉积物（水垢堆积）会导致通过孔口或喷头的流量降低。在这种情况下，向系统中注入硫酸或其他酸性物质可以减少沉积物。

4.4.4 特定离子毒性

如果土壤或水中的某些化学物质被植物吸收并积累到足够高的浓度，导致作物受损或减产，就会出现毒性问题。树木作物最为敏感。对敏感作物来说，损害往往发生在离子浓度相对较低的时候。通常首先表现为边缘叶片灼伤和叶脉间枯萎。如果积累足够多，就会导致减产。耐受性较强的一年生作物对低浓度不敏感，但如果浓度足够高，几乎所有作物都会受损或死亡。

主要关注的离子是氯离子、钠离子和硼离子。尽管这些离子浓度较低时也会产生毒性问题，但毒性往往伴随着盐度或渗水问题并使之复杂化。当潜在的有毒离子与根部吸收的水分一起被大量吸收时，就会造成损害。被吸收的离子

被输送到叶片, 在叶片的蒸腾过程中积累。在失水最多的地方, 通常是叶尖和叶缘, 离子积累的程度最大。积累到有毒浓度需要一定的时间, 可见的损害通常无法很快被察觉。损害程度取决于接触时间的长短、有毒离子的浓度、作物的敏感性和作物的蒸腾水量。在炎热的气候或炎热的季节, 积累的速度会比在凉爽的气候或凉爽的季节种植相同作物时更快, 而在凉爽的气候或凉爽的季节种植相同作物时, 损害可能很小或没有损害。

硫酸根离子通常是灌溉水盐度的主要贡献者。与硼一样, 灌溉水中的硫酸盐对肥力有好处, 灌溉水中通常有足够的硫酸盐, 可使大多数作物获得最大产量。灌溉水中的氮在很大程度上意味着肥力, 硝态氮 (NO_3^- -N) 在许多地区都是重要的氮源。灌溉水中硝酸根离子的浓度通常高于铵离子。含氮量高的水会导致大麦和甜菜等作物的质量问题, 以及某些蔬菜的过度营养生长。

4.5 保护地下水的政府法规

当美国一些州的监管者在处理过去的处理方法和废弃水井造成的盐污染时, US EPA 的官员们则专注于防止未来新井造成的污染。环保局提出了新的注水井设计标准, 要求采用三层保护措施, 以防止液体泄漏造成地下水污染。生产商可以继续将产出水注入有一层和两层保护层的现有油井, 但他们必须分别每年和每三年对这些油井进行检测 (Stewart-Gordon, 1992)。尽管有些人可能认为这些规定过于严格和昂贵, 但《石油与天然气杂志》(1993) 上的一篇社论指出, 一小部分注水井和废弃井造成了地下水污染, 在文章撰写时, 美国有 170,000 口活跃的注水井和 220 万口废弃或不活跃的水井。在本书出版时, 这些数字已经增加。

然而, 联邦监管机构更关注地下水污染问题, 因此 1974 年的《安全饮用水法案》包含了明确命令环保局保护地下饮用水源 (USDW) 免受注水井污染的条款。该法案将注水井分为五类, 其中第二类是与油田作业相关的注水井。1977 年, US EPA 进行了一项为期两年的研究, 记录了美国十七个州的地下水受到油田盐水污染的情况; 研究报告的作者得出结论, 现有的州级法规不足以保护地下水, 因此有必要制定新的法规。环保局提出的法规要求运营商通过定期压力测试监控所有注水井的完整性, 并每五年检查一次注水井的机械完整性。此外, 还要求钻探新注水井的运营商寻找并修复位于新注水井四分之一英里范围内的任何渗漏井。

随后, 工业界对环保局的规定提出了强烈反对, 声称会增加高昂的成本; 然而, 经过小幅修订后, 环保局提出的规定于 1980 年生效, 影响到 31 个产油

州的 16 万口二类注水井。各州机构被赋予了制定计划的主要责任（首要责任），以达到或超过环保局地下注入计划（UIC）所制定的标准；在少数几个不承担计划首要责任或未能达到环保局地下注入计划标准的州，由环保局负责实施注入计划。

1987 年，在水井监测计划实施八年后，美国审计总署 (GAO) 开展了一项研究，对美国各州机构的表现进行评估。研究得出的结论是，一些机构在执行新法规时不够严格。在这项研究中，调查人员随机抽查了得克萨斯州、俄克拉荷马州、堪萨斯州和新墨西哥州的注水井的文件，得出的结论是，前三个州的机构没有遵守规定，表现为在发放许可证时没有要求提供经营者进行了必要的压力测试的证据。此外，该研究还发现了 23 个二类注水井污染美国水务局的案例（GAO, 1989）。

石油盐水对淡水含水层的污染过去是、现在仍然是一个难以解决的问题。只有当一个地区现有淡水井的水质随着时间的推移发生显著变化时，才能检测到污染；在本书的化学相关章节，我们将讨论可用于识别产出水源污染的有机和无机化学物质及同位素。当然，确定污染源需要对多个地下水和石油井的水进行采样和分析，以获得所需的标准。一些石油公司认为这些耗时的研究过于昂贵，优先级不高。一般来说，石油公司不会进行这些研究，因为它们往往缺乏足够的训练有素的人员来进行此类调查。

然而，到了 20 世纪 80 年代，人们普遍认为，遵守明确的联邦法规是保持美国社会所期望的环境质量水平的合理方式。在 20 世纪 70 年代颁布的污染控制立法浪潮中，注重效率的美国矿业局失去了重要职能；1996 年，该局被解散，US EPA 获得了执行污染控制立法的权力。环保局的这一授权将石油工业的重心从效率转移到了环境质量上，这种道德观一直延续至今。

4.6 练习4

链接到练习题 4

5 非常规能源流体产出

5.1 非常规能源产出水简介

常规能源（上一节讨论的原油、天然气和凝析油）一般通过在构造或地层圈闭中钻垂直井来生产。与此不同，本节我们关注的是非常规能源，如连续延伸 50 km 或更长的页岩或致密砂岩地层（图 7）。根据 Zou（2017），非常规能源（也称为连续能源）包括：

- 页岩天然气和页岩油
- 致密砂岩石油和天然气
- 重油
- 焦油砂（严格意义上的沥青砂）
- 煤层气（也称煤层天然气）。

然而，常规和非常规的分类并不是固定不变的。随着时间的推移，随着经济和技术条件的发展，迄今为止被认为是非常规的资源可能会转入常规类别（国际能源机构（IEA），2013）。由于常规油田碳氢化合物的枯竭和常规石油储量的日益稀缺，全球工业界和政府正投入大量资金勘探非常规石油和天然气资源。

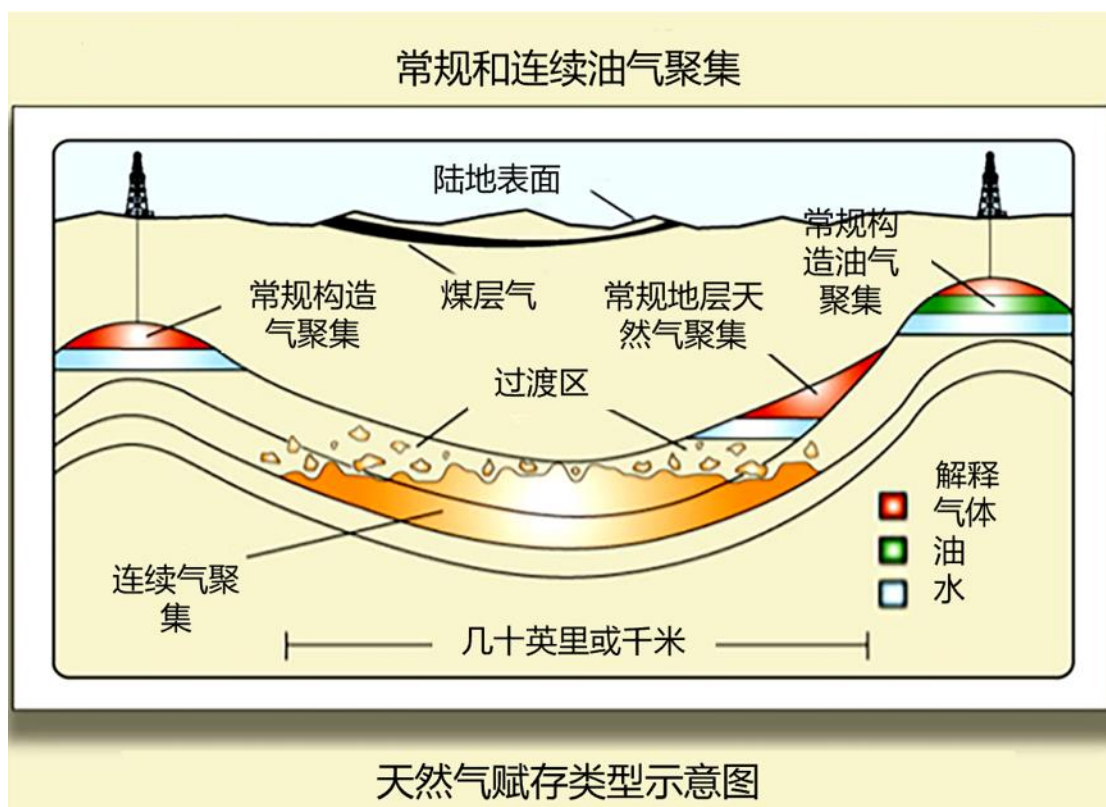


图 7 - 天然气储量类别示意图，显示与页岩天然气和致密油藏等规模大得多的非常规能源（连续能源）相比，常规石油和天然气储量相对较少（来自 Schenk & Pollastro, 2001）。

从 1991 年开始，但主要是在过去 15 年中，由于深层水平钻井（图 8）、井下遥测和利用滑溜水的大规模多级水力压裂的技术发展，美国页岩、粉砂岩和其他渗透率极低（ < 0.1 mD；毫达西单位）地层的天然气和石油产量急剧增加（Arthur & Cole, 2014; Healy et al., 2017; Kharaka et al., 2020; EIA, 2015）。美国页岩天然气产量增长迅速，从 2000 年的 0.4 Tcf 增至 2019 年的 34 Tcf，其中 87% 来自页岩和致密储层（EIA, 2021）。美国的原油产量也从 2008 年的 500 万桶/天急剧增加到 2019 年的 1220 万桶/天，其中 63% 来自非常规资源（Scanlon et al., 2020a）。

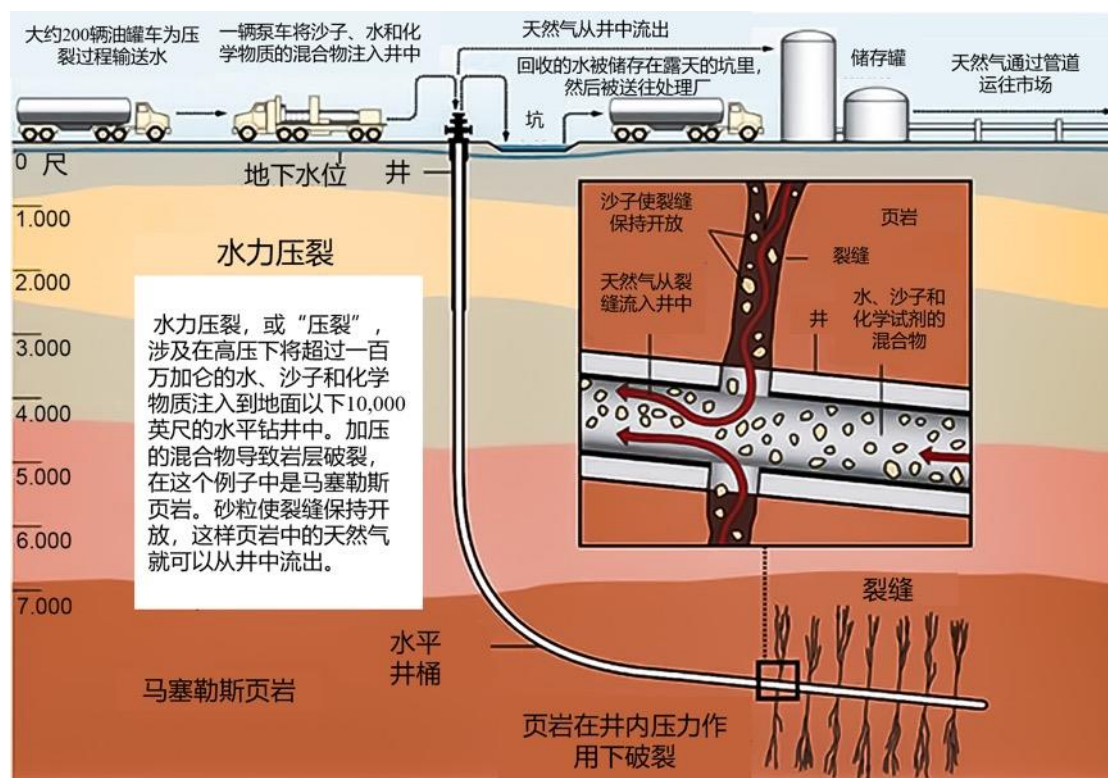


图 8 - 深水平钻井、井下遥测以及利用滑溜水和支撑剂的大规模多级水力压裂的最新技术发展示意图（纽黑文大学 Al Granberg 绘制，2011）。

在美国，页岩油和天然气生产主要集中在八大沉积盆地：阿纳达科（Anadarko）、阿巴拉契亚（Appalachia）、巴肯（Bakken）、巴奈特（Barnett）、鹰福特（Eagle Ford）、海恩斯维尔（Haynesville）、尼奥布拉拉（Niobrara）和二叠系（Permian）（Nicot et al. 2017a, b, c; Groundwater Protection Council, 2019）。美国西南部的二叠系盆地是美国油气产量最大的页岩和致密油盆地，产量自 2017 年初开始加速增长，到 2020 年 1 月分别达到 470 万桶/天和 1700 万立方英尺/天。

二叠系盆地是整个美国石油和天然气产量最高的地区之一（Nicot et al., 2020），包括一系列子盆地（如特拉华子盆地和米德兰子盆地）以及德克萨斯州西部和新墨西哥州南部的其他地质构造。根据 2018 年美国地质调查局（USGS）对非常规未发现和技术可采资源的评估，二叠系盆地在特拉华子盆地的沃尔夫坎普页岩和上覆骨泉地层中蕴藏着非常高的石油和天然气储量，即石油储量为 463 亿桶（73.6 亿立方米），天然气储量为 281 万亿立方英尺（7.95 万亿立方米），天然气液储量为 200 亿桶（31.7 亿立方米）。2016 年，美国地质调查局对米德兰子盆地的沃尔夫坎普页岩进行了独立评估。这是美国地质调查局进行的最大一

次连续石油评估。特拉华分盆地对沃尔夫坎普页岩和骨泉地层的评估表明，它们的储量是米德兰分盆地的两倍多。

在开发和生产方面，针对致密页岩储层全新的提高石油采收率方法正在得到更广泛的应用。目前，在巴肯地层、伊格尔福特地层、阿纳达科盆地和二叠系盆地，正在利用天然气或 CO₂ 注入来优化注入顺序和提高采收率。对现有油井进行压裂以降低钻井成本、提高产量并延长油井的生产寿命，目前在已开发油田中得到了更广泛的应用 (Birdwell et al., 2020)。全球天然气产量预计将从 2015 年的 3420 亿立方英尺/天增加到 2040 年的 5540 亿立方英尺/天，而页岩气是这一增长的最大组成部分。预计到 2040 年底，页岩气将占世界天然气产量的 30% (IEA, 2017)。

尽管 2016 年只有四个国家（美国、加拿大、中国和阿根廷）拥有商业页岩气生产，但预计随着技术改进，将有更多国家（主要是墨西哥和阿尔及利亚）开发页岩气。预计到 2040 年，这六个国家的页岩气产量将占全球产量的 70%。加拿大自 2008 年起开始生产页岩气，2015 年的产量达到 41 亿立方英尺/天。预计加拿大的页岩气产量将继续增加，到 2040 年将占加拿大天然气总产量的近 30% (IEA, 2017)。

南美洲作为非常规页岩气和石油来源的潜力主要在阿根廷和巴西，自 2016 年以来，内乌肯盆地的瓦卡穆埃尔塔地层致密页岩的产量一直在稳步增长；但迄今为止，只有 4% 的页岩资源得到了开发。根据国际能源机构 2013 年的报告，在全球范围内，巴西拥有第九大非常规天然气储量。巴西在巴拉那、索利莫斯和亚马逊盆地拥有页岩油气潜力，并正在积极开采伊拉蒂地层的油页岩单元。2019 年，巴西能源部启动了 REATE 2020 计划，以促进陆上投资，其中包括有望在东北部地区钻探一口非常规实验井 (Birdwell et al., 2020)。截至 2015 年底，阿根廷的商业页岩气产量仅为 7000 万立方英尺/天，但外国对页岩气生产的投资正在增加，预计到 2040 年，页岩气产量将占阿根廷天然气总产量的近 75% (IEA, 2017)。

过去十年来，阿尔及利亚的石油和天然气产量都有所下降，这促使政府开始修订投资法，规定给予本国石油公司优惠待遇，转而与国际公司合作开发页岩资源。阿尔及利亚已开始实施页岩气井试点项目，并制定了一项 20 年投资计划，到 2020 年实现页岩气商业化生产。预计到 2040 年，阿尔及利亚页岩气产量将占该国天然气总产量的三分之一。

墨西哥最近向外国投资者开放上游部门后，预计将逐步开发页岩资源盆地。目前，墨西哥正在提升从美国进口低价天然气的管道能力。墨西哥预计将在

2030年后开始商业化生产页岩气,到2040年,页岩气产量预计将占天然气总产量的75%以上(IEA, 2017)。

中国是北美以外最早开发页岩资源的国家。在过去的五年中,中国钻探了700多口页岩气井,2015年页岩气产量为6亿立方英尺/天。预计到2040年,页岩气将占中国天然气总产量的40%以上,这将使中国成为世界第二大页岩气生产国(Ni et al., 2021)。在过去的25年里,中国一直在尝试开发大量的煤层气(CBNG)资源。据中国国土资源部估计,煤层气资源量超过1000万亿立方英尺。2015年,中国约有2万口井生产了总计3.6亿立方英尺/天的煤层气。然而,中国的煤层气井生产率明显低于澳大利亚和美国等国家。中国的煤层气开发主要集中在山西省的鄂尔多斯盆地和沁水盆地,尽管这两个盆地拥有中国最好的地质条件,但油井生产率却很低(Ni et al., 2021)。

由于在扩大煤层气产量方面面临困难,中国增加了对页岩气资源开发的补贴,预计页岩气资源量为1115万亿立方英尺。最初的页岩气开发主要集中在四川盆地的龙马溪组地层,该地层的技术可采储量估计为287万亿立方英尺。页岩气勘探最近在中国取得了突破性进展,2019年页岩气产量为3530亿立方英尺,其中60%产自中国石化位于四川盆地的涪陵页岩气田。截至2018年,中国中部的四川盆地和鄂尔多斯盆地、西北的准噶尔盆地和塔里木盆地、东北的松辽盆地以及华北的渤海湾盆地的湖相页岩油勘探也取得了成功。页岩气产量的增加最终将有助于满足中国日益增长的天然气需求,并减少能源生产对煤炭的使用(Birdwell et al., 2020; Ni et al., 2021; Zou et al., 2018)。

5.2 压裂液的用量和组成

水力压裂是通过注入大量添加了支撑剂以及已公开和未公开的有机和无机化学物质的水,在足够高的压力下压裂页岩;支撑剂颗粒使裂缝保持开放(Arthur & Cole, 2014; Gregory et al., 2011; Harkness et al., 2017)。对美国2000年至2014年间钻探的26万多口油气井进行水力压裂所注入的水量进行了汇编,并利用这些水量绘制了第一张美国水力压裂用水综合地图(Gallegos et al., 2015)。2014年单个水平油气井水力压裂用水量的中值分别为15000 m³/井和19000 m³/井。2014年约有40%的油井为垂直井或定向井。这些垂直或定向井所需的压裂水量要低得多,即少于2600 m³/井(Gallegos et al., 2015)。

二叠系盆地的需水量持续增加,原因是钻井数量增多,运营商努力延长钻井长度并提高完井效率(Valder et al., 2021)。Scanlon et al. (2020a)分析了2005年至2015年的10年用水数据,追踪了常规和非常规油井的产水量及其管理方

式,然后将这些水量与水力压裂用水量进行了比较。他们的研究表明,在过去10年中,每口非常规油井所需的平均水量增加了约10倍,2015年得克萨斯州米德兰盆地每口油井用水量的中值为4万立方米。现在每口完井所需的水量比2015年增加了50%:在米德兰沃尔夫坎普,每口井大约需要6.36万立方米(Villalobos, 2018)。在美国这一半干旱地区,钻井和压裂井的大量用水对水生栖息地的地表水以及农业和其他用途的淡水供应造成了严重的负面影响。

压裂液由大约90.5%的水、9%的支撑剂和0.5%的有机和无机化学物质组成。压裂液中使用的大部分水都是新鲜的地表水或浅层地下水,但在某些情况下,公司现在会将产出水与淡水稀释到50 g/L的盐度后再循环使用(Nicot et al., 2014; Rowan et al., 2011, 2015)。石油公司还在压裂液中添加大量公开和未公开的化学品,包括氯化钾、酸、杀菌剂、杀生物剂、表面活性剂、减摩剂以及腐蚀和阻垢剂,以提高整体天然气产量(表1)。一些州强制要求公开压裂液中使用的所有化学品,但USEPA并未强制要求公开。现在,所有联邦和部落土地都要求公开,这使得调查这些地区添加的化学品的性质、分布、毒性、与天然流体和岩石的相互作用、归宿以及对环境的影响变得更加容易(Groundwater Protection Council, 2023; Groundwater Protection Council & ALL Consulting, 2009; Kharaka et al., 2020; McFeeley, 2012; Stringfellow et al., 2017)。

表1 - 压裂液中使用的部分化学添加剂 (据 FracFocus, 2021 修改)

化学添加剂	流体成分 (%)	功能
胶凝剂	0.5	增稠水, 确保沙子能保持裂缝畅通。
酸	0.7	有助于溶解矿物质, 在岩石中形成裂缝。
缓蚀剂	0.05	使用酸性流体时, 可防止钢管、套管工具和储罐受到腐蚀。
降阻剂	0.5	降低管道中的摩擦效果。它可以留在地层中, 在高温和接触断路器(一种降粘剂)的情况下被分解。
粘土控制	0.34	与地层中的粘土发生反应, 使其稳定并锁定在页岩中。
交联剂	0.32	该配方主要由硼酸盐组成, 可与破碎剂和凝胶结合, 分解凝胶并生成盐类, 返回产出水中。它还能在温度升高时保持粘度。
阻垢剂	0.23	通过附着在地层上, 有助于防止地层和管道中的水垢积聚。
破胶剂	0.2	通过与交联剂和凝胶发生反应, 分解凝胶, 使流体更容易流经钻孔。
铁控制剂	0.004	使铁溶于水, 有助于防止金属氧化物的沉淀。
杀菌剂	0.001	消除可与物质发生反应而产生腐蚀性副产品的细菌处理液和地层中可能存在的微生物。

备注: 由于压裂液成份因地质和其他因素而异, 因此压裂液没有“标准”配方。大多数配方由10到20种化学物质组成, 其中约0.5到2%为化学添加剂, 90%为水, 8.5%为支撑剂砂。

5.3 返排液

使用高压流体完成水力压裂后，油井中的流体压力降低，导致返排液回流（压裂液和地层水组成的混合物）通过油井管返回地面。在马塞勒斯页岩井两到三周的返排期中，10%到30%的压裂液会返回地面，生产一年后，返排流体中的压裂液部分会增加到约50%（Rowan et al., 2015）。对于巴尼特页岩，Nicot et al. (2014) 报告了返排液与注入水比率的巨大差异，即生产四年后，从<20%增加到>350%。马塞勒斯页岩的流体返排率最初很高，约为1000 m³/d，但随后迅速降至约50 m³/d（图9）。随后，每口井的产出水的量为2到8 m³/d（GWPC & ALL Consulting, 2009; Healy et al., 2017; Kharaka et al., 2020）。

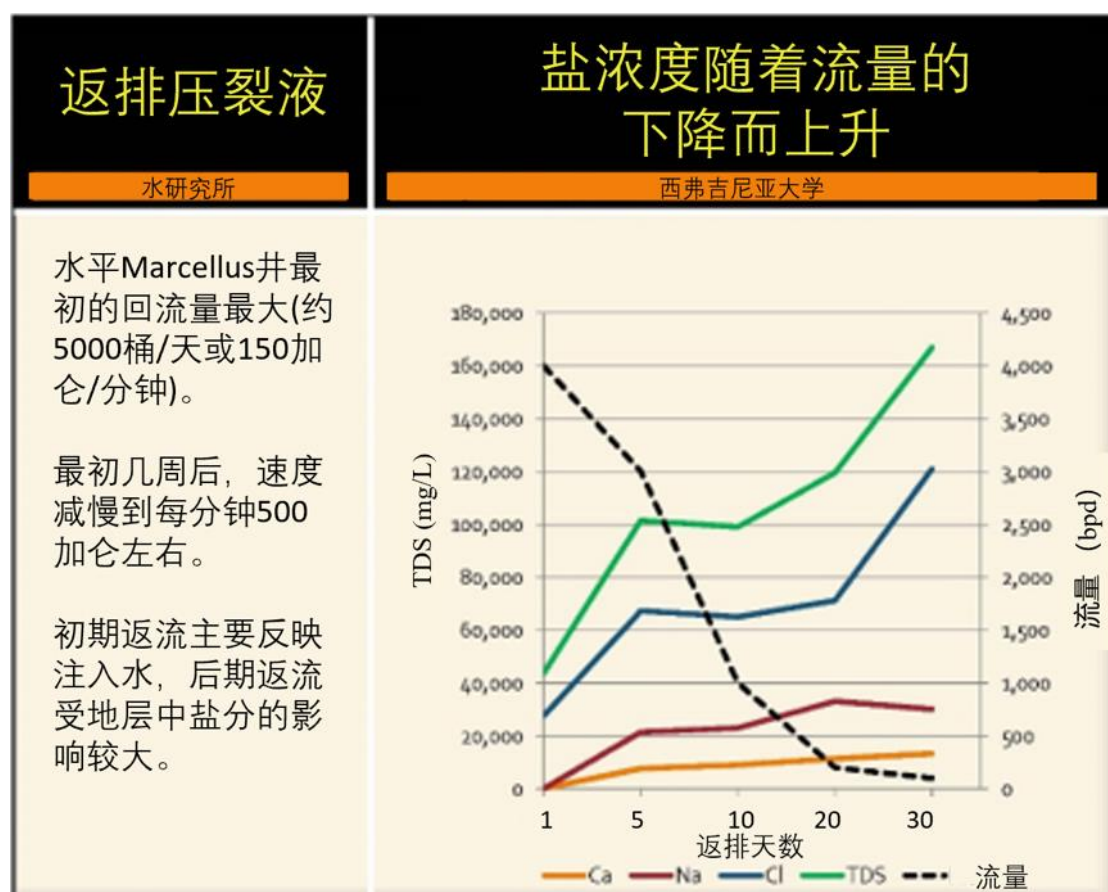


图9 - 马塞勒斯页岩的流体生产（流量）率最初较高，为4,000桶/天，随后迅速降至约1,000桶/天。随后，产出水的量约为50桶/天。产出水的盐度从大约45,000 mg/L增加到超过160,000 mg/L。字母gpm代表每分钟加仑数；TDS代表总溶解固体（修改自Ziemkiewicz, 2012）。

在威利斯顿盆地的巴肯-三叉油田，许多油井通常产油多而产出水少，但由于平均产油量保持不变，而产水量持续增加，因此这些油井变成了产油多的水井。通过使用更长的侧管、更紧凑的间距以及更高的水相对渗透率，将油井延伸到主产区以外水饱和度更高的地方，这种复杂的相互作用大大增加了产出水

量。二叠系和其他盆地也有类似情况。这对美国的非常规油气行业来说是一个严重的威胁, 因为每年管理产出水的成本高达 340 亿美元, 使运营商面临运营、环境和经济风险。

在水力压裂过程中, 相当一部分注入水被页岩中的小孔隙吸收; 吸收过程可能持续数周至数月 (Roychaudhuri et al., 2011)。宾夕法尼亚州西南部马塞勒斯页岩的返排液和产出水的盐度最初适中 (TDS 为 45,000 mg/L), 反映了压裂水的盐度, 即 ($50,000 \pm 20,000$ mg/L), 但后来增加到约 170,000 mg/L, 在宾夕法尼亚州中北部可能达到 300,000 mg/L。溶解成分的浓度也可能随着生产时间的推移而增加, 但变化既不是线性的, 也不是平行的 (图 9) (GWPC & ALL Consulting, 2009; Haluszczak et al., 2013; Rowan et al., 2015)。

马塞勒斯页岩和其他页岩层长期 (生产一年或多年后) 生产的盐水的来源存在争议。一些人认为马塞勒斯页岩是一种“干地层”, 基本上不含可与天然气共生的天然流动水 (Engelder, 2012; Striolo et al., 2012)。在这种情况下, 天然地层水是不流动的, 因为包括通过毛细管压力保留在小孔隙中的水, 以及通过范德华力结合到粘土矿物表面的不可还原水层 (Passey, 2010)。在这一假设中, 所有与天然气共生的水都是通过裂缝从上覆地层或下覆地层排出, 或在水力压裂过程中注入。

与压裂液相比, 马塞勒斯页岩的产出水盐度更高 (如 200,000 mg/L vs. 50,000 mg/L), 一些人认为这是由于岩心样本中沿层理观察到的透镜状盐岩以及方解石和其他矿物溶解所致。不过, 应该指出的是, 页岩层通常有几层或透镜状的粉砂岩和致密砂岩, 这些都可能是高盐度盐水的来源。巴尼特页岩的数据支持这一结论, 数据显示许多油井在生产四年后的回注水比例大于 350% (Nicot et al., 2014)。

5.4 二叠系盆地: 非常规能源开发面临的水资源挑战

二叠系盆地 (Permian Basin) 位于美国得克萨斯州西部和新墨西哥州东南部的大片地区 (宽约 400 km, 长约 500 km), 包括产量极高的特拉华和米德兰子盆地 (Engle et al., 2014)。它是美国历史最悠久、油气产量最高的地区之一。1921 年 7 月, 在米德兰子盆地钻出了一口发现井; 从那时起, 整个盆地已生产出超过 300 亿桶 (47.6 亿立方米) 原油和 75 万亿立方英尺天然气。

二叠系盆地的石油产量最初来自在 Grayburg、San Andreas 和 Clear Fork 等较浅区域钻探的常规垂直井, 产量在 20 世纪 70 年代阿拉伯石油禁运期间达到顶峰, 然后在 2008 年经济衰退后稳步下降至低点 (图 10)。然而, 非常规水平

钻井和较长的横向井筒提高了石油产量，二叠系盆地目前的石油产量已超过 500 万桶/天（约 80 万立方米/天），约占美国石油产量的 30%（图 10）。

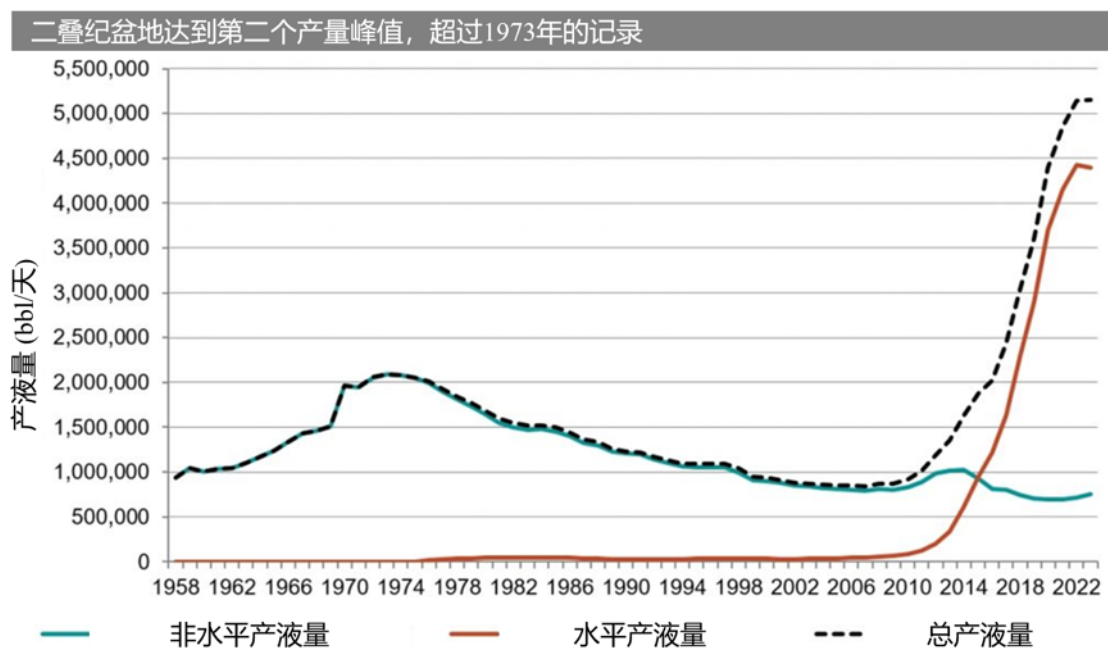


图 10 - 二叠系盆地达到第二个产量高峰，超过了 1973 年的记录。1958 年至今二叠系盆地的常规（非水平）和非常规（水平）石油产量。本世纪初开始使用非常规油源后，总产量大幅增加（摘自 IHS Markit, 2017）。

虽然二叠系盆地的石油产量达到创纪录的水平，但大量的产出水也随之而来，2018 年占美国石油废水总量的 47%。产出水量的不断增长可归因于更多的完井、更长的水平段（延伸一般约 2 km，最长 5.4 km），以及压裂液从交联剂转向滑溜水。过去五年（从 2018 年开始），该盆地每年完井 4620 口；2019 年 6 月，每月完井数量增至 550 口。随着钻井数量的增加和运营商努力提高完井效率，二叠系盆地的需水量继续增加（Scanlon et al., 2020b）。

非常规油井的钻井和完井用水量远高于常规油井（Gallegos et al., 2015）。根据 Gallegos 和其他人的研究，在过去十年中，每口井的平均需水量增加了约 10 倍，2015 年美国得克萨斯州米德兰盆地每口井的用水量中值为 25 万桶（39700 立方米）。随着时间的推移，非常规油井产生的产出水也要多得多（图 11），尽管它们生产的石油水包油率较低（常规油井为 3，而非常规油井为 13），这是因为从非常规油井获得的石油量要高得多（图 10）。现在每口完井所需的水量比 2015 年增加了 50%，即在米德兰沃尔夫坎普地层约为 40 万桶/井（6.36 万立方米）。一般来说，每次完井所需水量在 30 万桶/井（4.77 万立方米）到 100 万桶/井（15.9 万立方米）之间（Villalobos, 2018）。在美国这一个半干旱地区，钻井

和压裂井所用的大量水对水生栖息地的地表水以及农业和其他用途的淡水供应造成了严重的负面影响。在进行水力压裂之前，水的来源、运输和储存成本巨大。

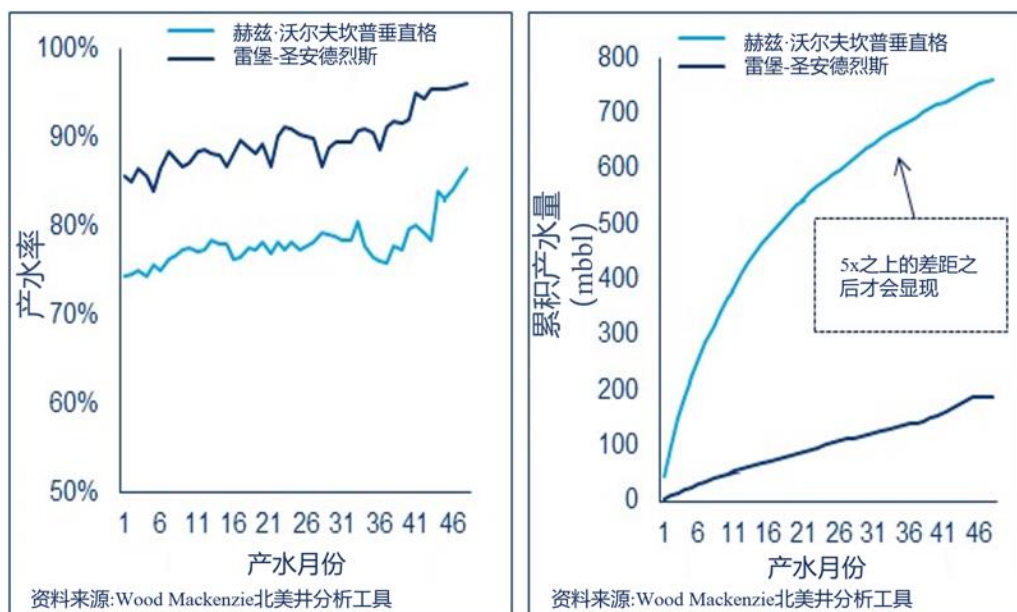


图 11 - 美国新墨西哥州莱亚县二叠系盆地非常规井（浅蓝色线）和常规井（深蓝色线）的总出水量和持水率。非常规井的累计产水量要高得多。右图中的产量单位为千桶（来自 Wood Mackenzie North American Analysis Tool, 2019）。

由于沃尔夫坎普地层的含水饱和度相对较高，不像马塞勒斯页岩或其他页岩地层那样可以容纳水力压裂液，因此完井用水量大，特别是在特拉华州分盆地，也导致流回地表的产水量不断增加。当更多的水用于完井和从目标地层取水时，老式水平井中的水迅速上升，从而加剧了创纪录的钻井活动。这一点尤其值得关注，因为在某些情况下，特拉华州子盆地的水/油比可高达 10:1（图 12 和图 13），而在德克萨斯州西部的某些地区，水/油比可高达 15:1（Villalobos, 2018）。运营商根本无法经济地回灌所有这些水量。

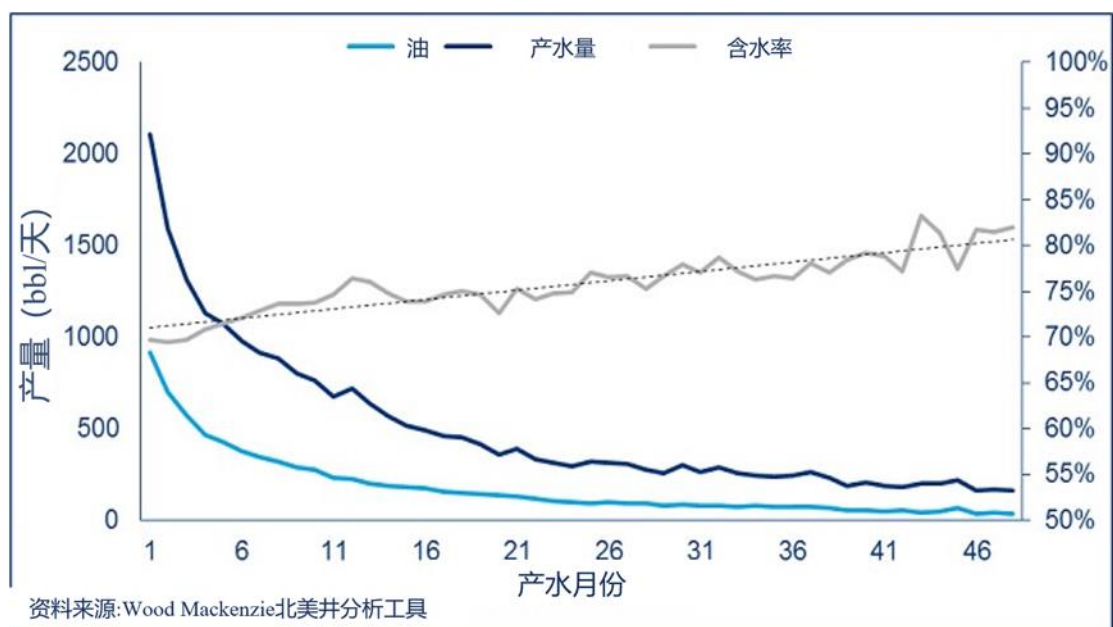


图 12 美国二叠系盆地非常规油井随时间变化的石油产量和产水量（左轴）及持水率（右轴）（来自 Wood Mackenzie North American Analysis Tool, 2019）。

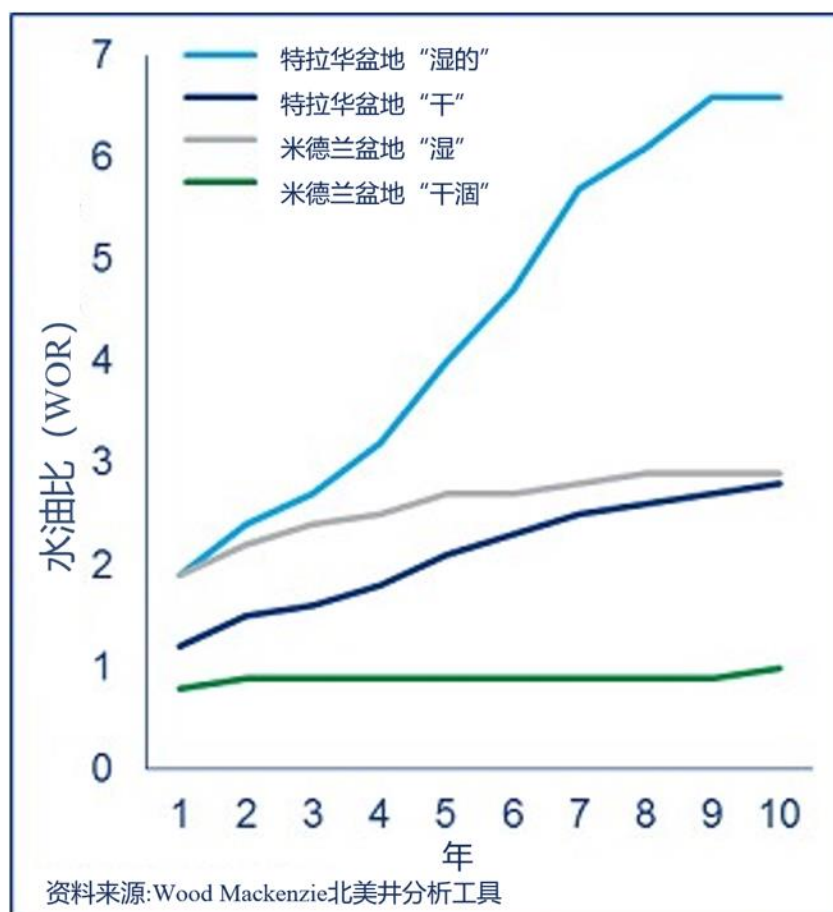


图 13 - 美国二叠系盆地干湿米德兰和特拉华分盆地的水油比（W/O）（来自 Wood Mackenzie North American Analysis Tool, 2019）。

由于向致密地层注入流体的成本非常高, 大部分产出水都不能再注入页岩或其他致密地层进行水驱或 EOR, 而必须注入到单独的盐水处理井 (SWD)、回收或再利用。水处理成本高昂, 随着当地浅层注水等简单解决方案的枯竭, 预计单位成本还会上升。多井台开发导致单个地点的产水浓度更高。这对附近的 SWD 井造成了更大的压力, 并可能导致弃水层段的压力过快增加, 从而限制注入速度, 并导致套管问题, 从而可能导致石油区附近的 USDW 受到污染 (Hamlin, 2006)。

盐水处理井的高注入压力和压裂作业过程中的高压引发了小型地震 (Scanlon et al., 2019; Savvaidis et al., 2020)。在 2020 年 3 月 26 日星期四, 在德克萨斯州门通附近发生了一次中等强度的 M5.0 地震。这次地震是二叠系盆地几十年来发生的最大地震, 其原因尚未确定 (Lund et al., 2020)。

二叠系盆地具有挑战性的水资源管理问题正在通过以下方式得到解决:

(1) 除使用淡水进行钻井和水力压裂外, 还使用现成的咸水 (1000 至 10,000 mg/L) (Stanton et al., 2017)。Reyes et al. (2018) 调查了横跨得克萨斯州米德兰盆地的三叠纪多库姆组内咸水地下水的地球化学和水力压裂适宜性。结果表明, 盆地内大部分地下水都适合使用滑溜水式水力压裂液。尽管盐度较低, 但盆地南缘和东缘下流的水可能具有较高的 SO_4^{2-} (硫酸根离子) 浓度, 超过了交联凝胶流体可接受的限度。

(2) 钻井和压裂作业中的产出水回收和再利用 (Scanlon et al., 2020b), 该盆地已在进行这种回收和再利用 (Sharma, 2019), 回收率至少为 138 万桶/天 (28 万立方米/天)。Sharma 的研究还报告称, 二叠系盆地 75% 的产出水被注入井中, 其余 25% 的水被回收用于压裂作业。该研究还报告称, 二叠系盆地的产水量比处理量高出 500 万桶/天 (79 万立方米/天), 而且预计这一差距还将扩大。据其网站介绍, 雪佛龙石油公司 2017 年和 2018 年在二叠系盆地的完井作业中使用了 99% 的循环水或咸水 (非淡水) (图 14)。

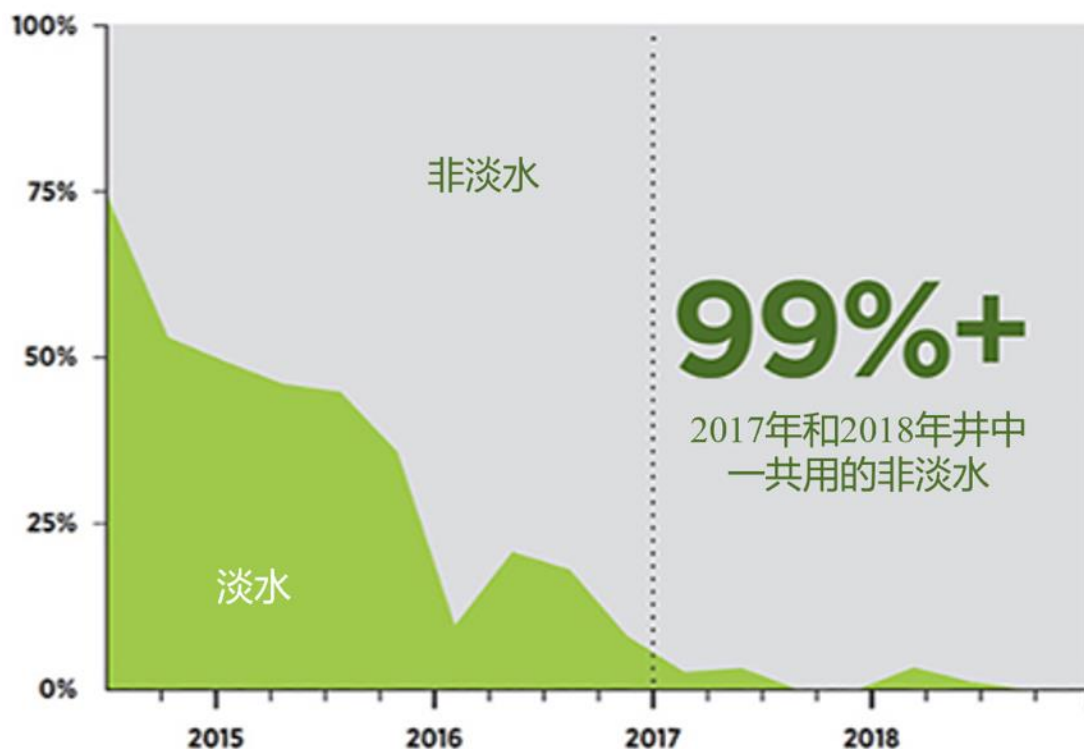


图 14 - 美国二叠系盆地雪佛龙石油公司的完井作业中使用的非淡水比例随着时间的推移而增加, 2017 年和 2018 年达到 99% (摘自 <https://www.chevron.com/projects/permian>, 2023 年 8 月 12 日访问)。

Rodriguez et al. (2020) 通过实验研究了如何处理高盐度 (120,000 至 140,000 mg/L) 产出水, 以便在二叠系盆地非常规油井的水力压裂过程中重复使用。将使用氯化铁和硫酸铝作为混凝剂的化学混凝法与使用铝电极的电凝法 (EC) 进行了比较, 以去除悬浮污染物。结果表明, 硫酸铝比氯化铁更有效、更经济地去除产出水中的浊度。电解处理可去除 74% 的悬浮固体和 53% 至 78% 的总有机碳 (TOC)。

混凝后残留的细颗粒和其他污染物在装有不同过滤介质的连续流动塔中进一步处理。生物炭和颗粒活性炭对产出水中浊度和总有机碳的去除率最高。因此, 产出水的高盐度, 如在二叠系盆地高达 160,000 mg/L (Reyes et al., 2018), 可能不会成为回用的限制因素。在马塞勒斯页岩和二叠系盆地盐度为 43,000 至 350,000 mg/L 的各种水样中对流体进行了测试; 随着盐度的增加, 相同配方的过滤介质显示出更好的性能 (Whitfield, 2017)。结果表明, 此类处理技术可有效去除悬浮成分和铁, 并为水力压裂生产出清洁的盐水 (Macêdo-Júnior et al., 2020)。

5.5 环境影响：用水和废水处理挑战

页岩气的勘探和生产会对当地地表造成严重干扰、空气和噪音污染、生境破碎以及其他生态影响（Arthur & Cole, 2014; Darrah et al., 2014; Khan et al., 2016; Kharaka et al., 2020; Liu et al., 2020; Rowan & Kraemer, 2012; Skalak et al., 2014; US EPA, 2015; Vengosh et al., 2017; Warner et al., 2013）。地表水和地下水的潜在污染是人们关注的主要问题，但一些受影响地区的社区也担心可能会诱发地震（Bonetti et al., 2021; Chaudhary et al., 2019; Jackson et al., 2013; Plata et al., 2019; Vengosh et al., 2014; Vidic et al., 2013; Zhang et al., 2014）。

在相对较短的水力压裂持续时间内，水力压裂一般不会引起大到可感觉到的地震（ $M > 3$ ），但也有例外。加拿大的一项研究表明，大约 0.3% 的水力压裂井与 $M > 3$ 级地震有关。虽然大多数地震发生在水力压裂作业附近或同时，但也有一小部分诱发地震可能发生在几个月之后（Yaghoubi et al., 2022）。

在俄亥俄州，波兰镇（2014 年）和哈里森县（2015 年）都曾发生过由水力压裂引起的 M3 级地震。在俄克拉荷马州，一些小规模地震（大多小于 M3 级）与一小部分水力压裂井的水力压裂有关。有证据表明，最近在阿肯色州、科罗拉多州、俄亥俄州、俄克拉荷马州和德克萨斯州页岩气产区发生的中等强度地震（M4 至 5.8）是由产出水处理或其他与天然气和石油相关的活动诱发的（Ellsworth, 2013; Ellsworth et al., 2012; National Academies of Sciences, Engineering, & Medicine, 2018; National Research Council, 2012; Rubinstein & Mahani, 2015）。

在二叠系盆地，与盐水处理井以及压裂作业相关的高流体压力正在引发与石油作业相关的小型地震（Savvaidis et al., 2020）。从 2009 年左右开始，特拉华州分盆地的地震发生率急剧上升，里夫斯县和佩科斯县都发生了相对较小（多数为 $M < 4.0$ ）的地震群。然而，2020 年 3 月 26 日星期四在美国得克萨斯州门通附近发生的 M5 级中度地震，震惊了远在米德兰和埃尔帕索的居民，是二叠系盆地数十年来发生的最大地震，也是自 2016 年以来美国中部和东部发生的最重大地震。地震原因尚未确定，但很可能与石油作业有关，因为附近地区有两口废水处理井和一口注水井（可能是强化采油）正在作业（Lund et al., 2020）。

页岩气存在于孔隙和天然裂缝中，或吸附在地层中的有机物质（角质）和粘土矿物上。页岩的总孔隙度（5%至 10%）适中，但页岩的天然渗透率极低（即以纳达西为单位），需要水平完井（3,500 米或更长）和大规模、多级水力压裂，才能为天然气以经济的速度流入井中创造通道。

压裂是通过注入大量（每口井高达 40,000 立方米）含有支撑剂、有机和无机化学物质的水，在足够高的压力下压裂页岩，并通过砂粒保持裂缝开放。钻探天然气井时还会使用大量的水，马塞勒斯页岩每口井大约使用 500 立方米，更深的海恩斯维尔页岩每口井大约使用 5,000 立方米。由于 Fayetteville 页岩和 Haynesville 页岩中的几百口井以及 Barnett 页岩和 Marcellus 页岩中的近 1000 口井都是在钻井高峰年完成的，因此在某些情况下，用于钻井和压裂的淡水总量很高，Barnett 页岩和 Marcellus 页岩中的淡水总量接近 1000 万立方/年（Groundwater Protection Council, 2019; Groundwater Protection Council & ALL Consulting, 2009）。

计算显示，与湿润地区的用水总量（地表水和地下水）相比，页岩气井钻探和压裂所用的总水量相对较低。例如，在宾夕法尼亚州，只有 0.06% 的住宅、商业和工业用水被注入马塞勒斯页岩。但在干旱地区，这一比例要高得多（巴奈特页岩为 0.4%，海恩斯维尔页岩为 0.8%），在这些地区，页岩气所需的水可能会成为天然气开发的重要制约因素，因为其使用可能会影响家庭、灌溉或其他用途的可用供水（GWPC & ALL Consulting, 2009; Nicot & Scanlon, 2012; Scanlon et al., 2022）。与耗水总用水量相比，页岩气和致密储层井的钻井和压裂总用水量在半干旱的二叠系盆地甚至更高，这一点从 2011 年以来石油产量的增加中可以看出（图 10），这是因为钻探的非常规井数量更多，而且井管更长。

回收产出水进行再利用的成本相当高，但在水的盐度相对较低（ $<35,000$ mg/L）的情况下是可行的。加利福尼亚州的 Placerita 油田就证明了这一点（Kharaka et al., 1998; Kondash et al., 2020），但对于来自 Marcellus、Haynesville 和其他页岩的产出水和回流水来说，则极其复杂且成本高昂，因为这些页岩的盐度可能高于 200,000 mg/L。高浓度盐分限制了膜技术的使用，但其他处理方案，包括蒸馏和结晶，则正在研究之中（Clark & Viel, 2009; Igunnu & Chen, 2014; Macêdo-Júnior et al., 2020）。Rodriguez et al. (2020) 通过实验证明了如何处理相对高盐度（120,000 mg/L 至 140,000 mg/L）的产水，以便在二叠系盆地非常规井的水力压裂中重复使用。

Kharaka 小组在得克萨斯州东部海恩斯维尔未公布的数据以及已公布的结果（Rowan et al., 2015）显示，海恩斯维尔和马塞勒斯页岩的产出水是 Na-Ca-Cl 盐水，盐度极高（ $\geq 200,000$ mg/L），天然存在放射性物质（NORMs，总镭含量高达 10,000 皮居里/升）和氡浓度也很高。此外，非常规石油和油井的产出水将含有更多化学物质，包括常规石油产出水中报告的有毒无机和有机化合物。对有机物的关注是有道理的，因为据报道，产出水中含有高浓度的有毒有机化合物，

包括 BTEX（高达 60 mg/L）、酚类（高达 20 mg/L）和多环芳烃（PAHs，高达 10 mg/L）（Akob et al., 2015; Kharaka & Hanor, 2014; Kharaka et al., 2020; McMahon et al., 2017; Orem et al., 2014）。

除了天然的无机和有机化学品之外，石油公司还在压裂液中添加了大量公开和未公开的化学品（包括氯化钾、酸、杀菌剂、杀生物剂、表面活性剂、减摩剂以及腐蚀和阻垢剂），以提高整体天然气产量。上述回流水和生产水中的天然和添加的有机和无机化学物质以及无机放射性物质对地下水和地表水的潜在污染是与页岩气生产相关的主要问题（Kargbo et al., 2010; Osborn & McIntosh, 2010）。由于以下研究对地下水的分析结果，这种担忧可能是有道理的。Osborn et al.（2011）指出，宾夕法尼亚州和纽约州部分地区的个人水井显示页岩气作业与饮用水甲烷污染之间存在关联。

然而，Molofsky et al.（2011, 2016）分析了宾夕法尼亚州同一地区的地下水样本，并提出了另一种假设：这些水井中检测到的杂散甲烷可能是天然裂缝造成的，而非页岩气作业。Warner et al.（2012, 2014）利用详细的地球化学证据，也指出了天然裂缝和路径，而不是最近的钻探活动，来解释宾夕法尼亚州东北部一些浅层地下水与深层地层水之间的联系。

Rozell 和 Reaven（2012）的研究得出结论，与常规石油和天然气作业一样（Kharaka & Dorsey, 2005），回流水和产出水的管理对地下水和地表水质量构成了最大的风险。在常规石油和天然气开采中，当地地下水受到严重污染的主要原因是含盐产出水处置不当、生产井和密封不当的遗留井泄漏、设备故障或人为破坏和事故导致碳氢化合物和产出水排放（Kharaka & Otton, 2007; Veil, 2020）。就页岩气而言，压裂过程（尤其是在伴随地震事件的情况下）可能会导致压裂液或地层盐水通过天然或人工裂缝或与地下水供应相连的遗留井迁移（Kharaka et al., 2020）。

必须强调的是，石油和天然气（包括页岩气）监管计划非常重视保护地下水。油井施工要求包括安装多层保护性钢套管和水泥，专门用于保护淡水含水层，确保生产区与上覆地层隔离。尽管实施了这些计划，但地下水保护委员会（GWPC & ALL Consulting, 2009）对得克萨斯州（1993-2008 年）和俄亥俄州（1983-2007 年）的所有石油和天然气开采活动进行了审查，报告了 211 起（得克萨斯州）和 183 起（俄亥俄州）地下水污染事件，主要归因于遗留油井、废物管理和处理以及储罐和流水线的泄漏。他们没有报告任何由钻井、水力压裂或页岩气生产引起的事件。

需要进行详细的现场调查, 以更好地评估遗留和生产石油地点的地下水污染, 例如在俄克拉荷马州美国地质调查局 OSPER 现场进行的调查, 包括在污染区和背景区钻探监测井并对其取样, 以及使用天然和添加的示踪剂记录泄漏情况 (Ball et al., 2019b; Kharaka & Otton, 2007)。US EPA 也进行了类似的研究, 调查页岩气作业对多个地点饮用水的潜在影响 (US EPA, 2011, 2015)。计划在这些地点进行水力压裂作业前、作业期间和作业后的水质监测, 并与未进行水力压裂作业的可比地点的类似测量结果进行比较, 以提供一些有关水质影响的具体数据。在生产这些极其重要的新能源时, 需要对全球页岩气盆地进行这项研究和类似的详细研究, 以尽量减少所有潜在的环境影响, 尤其是地下水污染和诱发地震。

5.6 油砂

油砂又称焦油砂、沥青砂或特重油砂, 是一种非常规能源。油砂是含有沥青的松散砂或部分固结砂岩, 沥青是一种高密度 (比重指数 API 约为 8° , 因此比水的 10° 重) 和极高粘度 (100 至 10,000 cP, 其中 cP 为厘泊) 的石油。这些特性反映了沥青质含量高达 50%, 这是一种分子量极高的碳氢化合物分子, 其晶格中含有杂原子 (主要是氧、氮和硫) (Yen, 1984)。

几乎所有重油和天然沥青都是常规石油的蚀变产物 (Head et al., 2003; Larter et al., 2006)。据报道, 加拿大、委内瑞拉、哈萨克斯坦和俄罗斯都有大量的沥青储藏 (Alberta Energy and Utilities Board; 2004), 估计全球储藏量超过 2 万亿桶 (3200 亿立方米)。已探明的沥青储量约为 1000 亿桶; 据估计, 全球天然沥青总储量为 249 G 桶 (40 G 立方米, G 为 10 的 15 次方), 其中 177 G 桶 (28 G 立方米) 或 71% 的位于加拿大阿尔伯塔省 (Meyer et al., 2007)。

原油沥青是一种粘稠的原油, 粘度极高, 除非加热或用轻质原油或天然气凝析油等较轻的碳氢化合物稀释, 否则不会流动。由于粘度很高, 沥青无法用传统方法生产, 也无法在不加热或不与轻质碳氢化合物稀释的情况下运输, 或在不进行重大改造的情况下由老式炼油厂提炼。沥青和重质原油含有高浓度的有毒化合物, 包括硫、硒、硼和重金属, 尤其是镍和钒, 它们会干扰精炼过程 (Harkness et al., 2018; Yen, 1984)。

委内瑞拉的奥里诺科带 (Orinoco Belt) 被描述为包括油砂, 但这些矿藏不含沥青, 且储层温度较高, 由于粘度较低, 属于重油或超重油 ($API < 8^\circ$)。天然沥青和特重油的不同之处在于细菌对原始常规石油的降解程度 (Dusseault, 2001; Head et al., 2003)。美国地质调查局 (Schenk et al., 2010) 估计, 在委内

瑞拉东部的奥里诺科重油带, 技术上可开采的重油平均储量为 5130 亿桶 (815 亿立方米), 相关的溶解天然气资源平均储量为 13 万亿立方英尺 (0.36 万亿立方米)。因此, 委内瑞拉是世界上可开采石油储量最大的国家之一 (Schenk et al., 2010)。1997 年, 委内瑞拉的石油产量达到 350 万桶/天 (55 万立方米) 的峰值。但由于政治事件的影响, 产量从 280 万桶/天或 44 万立方米/天急剧下降至目前的 50 万桶/天或 8 万立方米/天 (US Energy Information Administration, 2021)。

2019 年, 油砂占加拿大石油产量的 63%, 为 295 万桶/天 (46 万立方米/天); 陆上和近海常规及致密油藏的总产量为 470 万桶/天 (75 万立方米/天)。自 2006 年以来, 油砂产量总体呈上升趋势, 2019 年达到 295 万桶/天 (46 万立方米/天) 的峰值 (图 15)。加拿大各地生产的常规原油产量在 2019 年达到峰值, 为 174 万桶/天 (28 万立方米/天)。关于油砂, 地表开采工艺 (可用于最深 75 米的地层) 占目前油砂产量的一半, 占油砂资源总量的五分之一。加拿大油砂矿床的地表面积为 14.2 万 km², 全部有效地位于阿尔伯塔省。可开采总面积为 4,800 km²; 正在开采的总面积接近 1,000 km² (Government of Canada, 2020)。

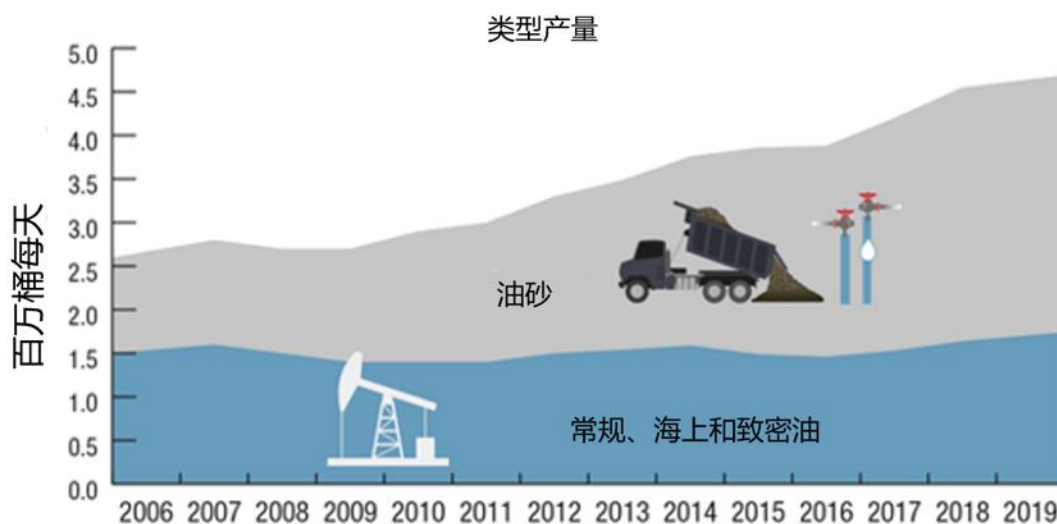


图 15 - 自 2006 年以来加拿大的油砂产量总体呈上升趋势，并于 2019 年达到 295 万桶/天的峰值。常规原油产量也在 2019 年达到峰值，为 174 万桶/天 (Government of Canada, 2020)。

5.6.1 水资源管理

水资源管理是油砂开采面临的主要挑战 (Government of Canada, 2020)。油砂生产对水的需求因开采技术而异。油砂露天开采使用 2.6 桶新水生产一桶沥青，而原地工艺 (油砂生产的其余一半) 平均每生产一桶石油使用 0.2 桶淡水。油砂开采作业所用的水约有 75% 是循环使用的，而原地采油所用的水约有 86%。

不过, 也需要一些新水, 新水的来源多种多样, 包括现场排水、收集的降水 (雨水和融雪)、地下咸水层和当地河流。原地项目的新水需求主要依靠地下水, 其中越来越多的是非饮用水、咸水 (TDS 为 1,000 至 10,000 mg/L)。采矿作业通常从阿萨巴斯卡河取水。艾伯塔省政府通过设定严格的取水限制来管理这种用水 (Government of Canada, 2021)。

加拿大政府和阿尔伯塔省政府于 2012 年初制定了一项联合油砂监测计划。该计划采取前所未有的措施, 加强对空气、土地、水和生物多样性的监测, 以提高检测环境和地下水变化的能力, 并管理和改善累积影响。该计划的水监测部分旨在量化和评估阿萨巴斯卡河系统中的油砂污染物及其对地下水和主要水生生态系统组成部分 (包括油砂开发区域内和下游接收环境) 的影响。水监测改进措施包括监测更多地点以扩大地理覆盖范围, 以及增加采样频率和不同物质 (水、土壤等) 的采样数量。这些步骤有助于更好地了解油砂开发的长期累积效应。

加拿大油砂资源的露天采矿作业会在提取沥青后产生剩余材料 (尾矿)。油砂尾矿是水、沙子、细淤泥、粘土、残留沥青和较轻的碳氢化合物、无机盐以及水溶性有机化合物的混合物。尾矿储存在称为尾矿池的盆地中, 使尾矿中的固体沉降。沙子成分会很快沉淀, 留下粘土和淤泥, 形成流动的细小尾矿。多年后, 细小的固体也会沉淀下来, 形成一种悬浮物, 称为成熟的细小尾矿。法规要求减少流体细尾矿的体积, 并在停止使用后五年内准备好回收池。

除了水的问题, 从油砂中开采石油也很困难, 因为开采过程需要大量的资金、人力和土地。另一个制约因素是供热和发电的能源, 目前来自天然气。据 (IHS) 和剑桥能源研究协会 (CERA) 2010 年的一份特别报告估计, 加拿大油砂生产 "比油井多排放约 5-15% 的二氧化碳" (IHS CERA, 2010, 第 8 页)。2014 年, Lattanzio 报告称, 油砂的二氧化碳排放量比常规石油的平均排放量高出约 20%。然而, 从 2000 年到 2018 年, 油砂作业的排放强度下降了约 36%, 原因是技术和效率的提高、排气排放的减少以及原油沥青升级为合成原油的比例降低 (Government of Canada, 2021)。

5.7 练习题

链接到练习题 5

链接到练习题 6

6 产出水无机化学组成

6.1 产出水无机组成简介

迄今为止, 美国和加拿大已钻探了约 600 万口石油和天然气井。我们拥有其中许多油气井的详细数据, 包括位置、射孔深度和储层岩石类型。但在石油和天然气生产过程中, 从钻孔测试中获得的有关产出水的无机和有机化学及同位素组成的数据较少 (Kharaka 和 Hanor, 2014; Kharaka et al., 2020)。美国主要沉积盆地 120,000 多口油气井的综合地球化学数据均来自公开发表的文献以及石油公司和州石油天然气组织。这些数据已列入最新的美国地质调查局国家产出水地球化学数据库 (Blondes et al., 2019)。

如 Kharaka 和 Hanor (2014)、Blondes et al. (2016、2019) 针对美国盆地以及 Hitchon (2023) 针对阿尔伯塔盆地所讨论, 从石油公司获得的数据库通常并不完整, 尤其是产出水的化学成分和同位素成分方面。对 Blondes et al. (2019) 提出的清单经过了初步筛选, 删除了许多没有描述具体位置、有效射孔区、主要阳离子和阴离子以及阴阳离子电荷平衡大于 5% 的油井数据。如果方解石的饱和状态大于 1 千卡/摩尔, 且化学地温计数值与所报告的地下温度不一致的, 也会被剔除。然而, 此类数据具有很大的不确定性, 需要进行额外的筛选和分析 (Blondes et al., 2016, 2019)。

本书还进行了额外的筛选, 详细内容详见本节后半部分的讨论及 Hitchon (2023)。然而, 对于那些有兴趣确定深层地层水地球化学特征、地表水和地下水污染源以及水力压裂和其他石油作业的环境影响的人来说, 原始的 USGS 地球化学数据库 (Blondes et al., 2019) 是一个重要的水文地球化学数据来源。这些数据还可用于规划在特定油田或盆地或区域的一组油田进行更广泛、更严格的实地采样 (Kharaka et al., 2020)。

美国地质调查局数据库中约 90% 的油井是采用常规技术钻探的; 一般来说, 这些油井都是垂直井。最近, 从非常规能源 (包括页岩、渗透率极低 (< 0.1 mD) 的砂岩以及煤层天然气 (CBNG) (占美国 2019 年天然气井的 1/3)) 的天然气和石油生产井中也获得了产出水的地球化学数据 (美国能源信息署, 2021)。受益于深层水平钻井、井下遥测和大规模多级水力压裂技术最新发展, 美国页岩和致密储层的油气产量急剧增加 (Ilgen et al., 2017; Nicot, 2017; Kharaka et al., 2020; NRC, 2014; Rowan et al., 2015; Scanlon et al., 2020b, 2022)。当前版本 (v2.3) 的美国地质调查局地球化学数据库 (Blondes et al., 2019) 包含

约 15,000 口钻探页岩气、致密油气和 CBNG 的油井的地球化学数据 (Rice et al., 2000, 对 CBNG 进行了进一步讨论)。

来自页岩储层的天然气生产始于 1991 年在得克萨斯州巴奈特页岩中钻探的一口油井。从那时起, 页岩和致密储层的天然气和石油生产迅速扩展到其他盆地, 从 2005 年的阿巴拉契亚盆地开始, 即宾夕法尼亚州和俄亥俄州的马塞勒斯页岩开始生产天然气。覆盖了美国和加拿大大片地区的威利斯顿盆地从 2007 年开始从 Bakken 地层生产石油。位于得克萨斯州西部和新墨西哥州东南部的二叠纪盆地于 2011 年开始从非常规资源中生产石油。但自 2017 年初以来, 这一来源的产量加速增长, 2020 年 1 月创下了超过 470 万桶/天 (75 万立方米/天) 石油和 1700 万立方英尺/天天然气的历史新高 (美国能源信息署, 2021)。

Blondes et al. (2019、2020) 和 Alley et al. (2011) 的研究结果表明产出水的盐度范围极广 ($< 5,000$ 至 $> 400,000$ mg/L), 如图 16 所示 (Kharaka et al., 2020)。与洛基山脉和西部盆地的油井和天然气井相比, 美国南部和东部盆地的油井和天然气井的盐度通常要高得多。例如, 来自马塞勒斯页岩 (宾夕法尼亚州) 和巴肯地层 (北达科他州) 的页岩气和致密油的产出水矿化度超过 300,000 mg/L。

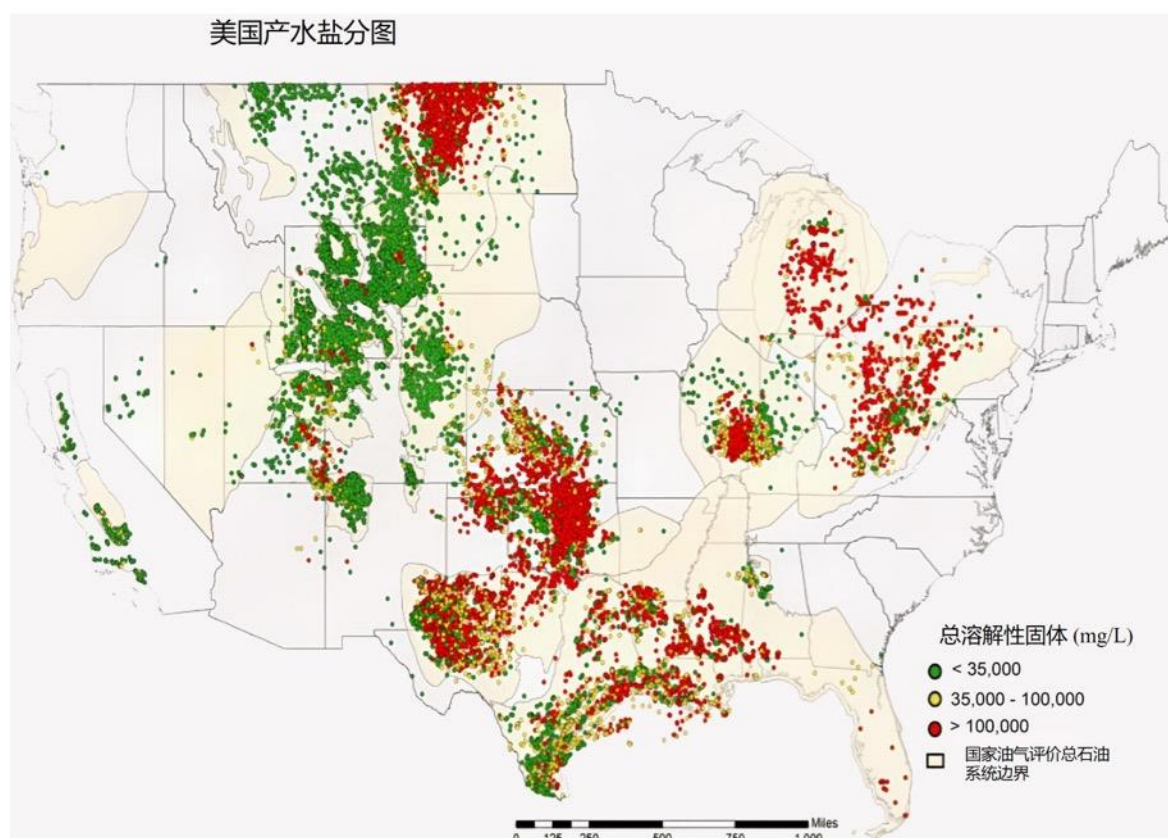


图 16 - 美国主要沉积盆地常规和非常规油气井产出水矿化度分布图。数据来自美国地质调查局国家产出水地球化学数据库中列出的 150,000 多个点 (Blondes et al., 2019; 图来自 Kharaka et al., 2020)。

然而，加利福尼亚州油田和天然气田的产出水矿化度较低（图 17），约为 5,000 至 50,000 mg/L (Gans et al., 2015; Kharakavv, 2019; McMahon et al., 2017)。在同一油田的不同油井之间以及同一盆地的不同油田之间，产出水的主量、微量和痕量元素浓度差异也很大，这取决于地层水的来源以及决定产出水化学组成和同位素组成的水-矿物相互作用。

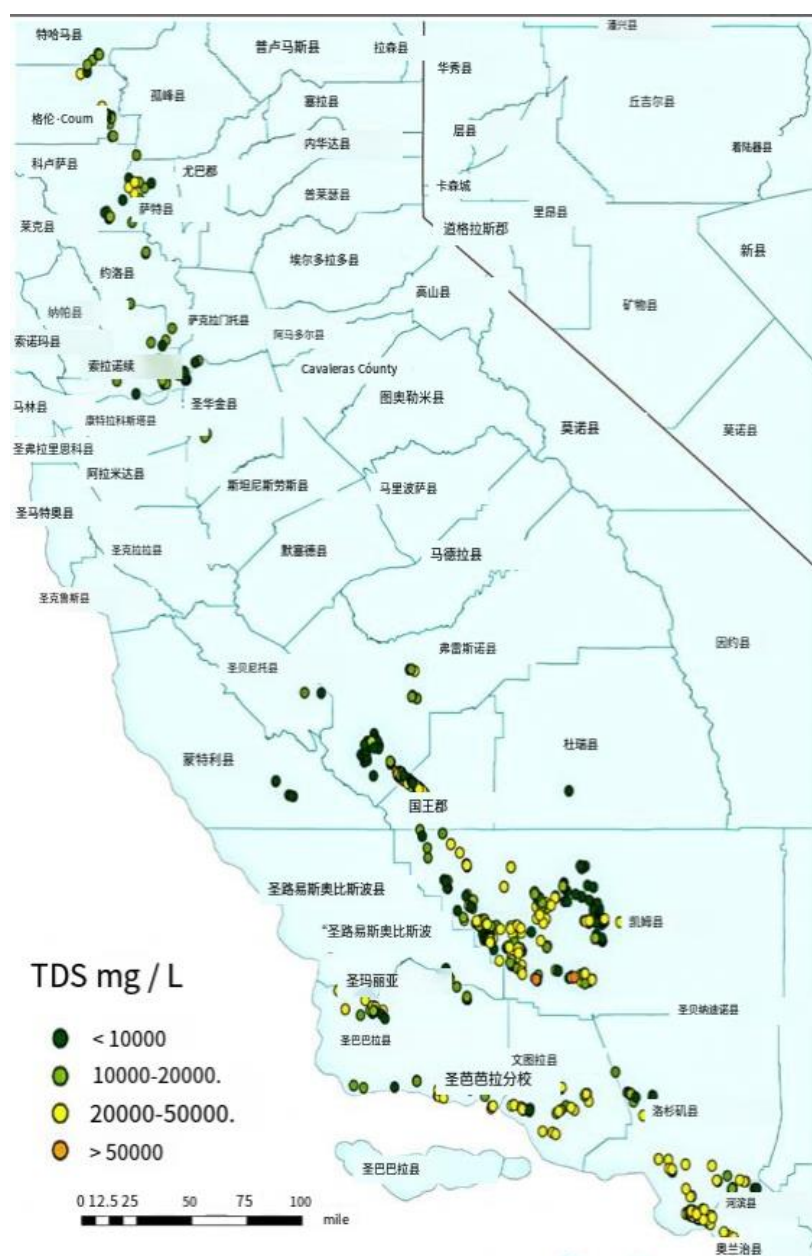


图 17 - 加利福尼亚油气田产出水的矿化度。与美国其他盆地（如墨西哥湾沿岸）相比，加利福尼亚州的产出水含盐量相对较低（TDS - 总溶解固体）（根据 Gans et al. 的研究修改，2015）。

这些来自同一盆地中的一个或多个油田地球化学研究结果为油田和沉积盆地中发生的一系列重要过程提供了认识，特别是以下方面：

石油的生成、运输、积累和开采；

矿物成因的化学方面，包括溶解、沉淀以及沉积物孔隙度和渗透性的改变；

铜、铀，特别是铅和锌在密西西比河谷沉积矿床中的迁移和沉淀；

构造变形；

地热系统和地压型地热系统的热能输送；

注入地下的大量液态危险废物的相互作用、运移和最终归宿（Hanor et al., 1988; Kharaka 和 Hanor, 2014; Kharaka 和 Thordsen, 1992）。

在过去三十年里，人们对产出水地球化学特征的兴趣日益浓厚，这主要有两个原因。首先，枯竭油田和沉积盆地中的咸水层被当作在千年尺度上储存大量人为排放 CO₂ 的可能储库，以减缓大气中 CO₂ 浓度在未来的预期增长和缓解全球变暖，这也是当今世界面临的最重要的环境问题（Kharaka et al., 2006a; White et al., 2003）。这类方案的成功在很大程度上取决于对地下水-矿物-CO₂ 相互作用的理解（Gunter et al., 2000; Hitchon, 1996a; Kharaka & Hanor, 2014; Shelton et al., 2020; Zuddas, 2010）。其次，石油生产、钻井作业和密封不当的废弃油井已对美国能源生产州的土壤、地表水和地下水造成了严重污染，并可能波及全世界（Kharaka & Dorsey, 2005; Kharaka et al., 1995; Richter & Kreitler, 1993）。

造成污染的主要原因是咸水的处理不当，这些咸水主要来自于石油和天然气生产的碳氢化合物因设备故障、人为破坏和事故的排放，每年有 200 到 300 亿桶（3.18 到 7.78 亿立方米/年）盐水。在 20 世纪 70 年代美国制定联邦法规之前，产出水通常被排放到溪流、小河和无衬里的蒸发池中。由于这些水含盐量高，通常含有有毒金属、有机和无机成分以及天然放射性物质 ²²⁶Ra 和 ²²⁸Ra，造成了盐痕及地表水和地下水污染（Kharaka et al., 1999, 2020; Otton et al., 2007; Vengosh et al., 2019）。

自 70 年代初以来，我们对沉积盆地中水的性质、相互作用和来源的认识和理解有了大幅提高，主要体现在以下四个方面：

改进的采样工具，包括井下采样器和 U 型管，以及改进的分析方法，保证只需少量样本就能测定极低浓度（微克/升；Freifeld et al., 2005）的多种元素；

提高各种稳定同位素和放射性同位素数据的可用性和利用率 (Clark 和 Fritz, 2013; Faure, 1986; Faure 和 Mensing, 2005; Fritz 和 Fontes, 1986; Johnson et al., 2020; Kendall 和 McDonnell, 2012; Kraemer & Kharaka, 1986; Kraemer & Reid, 1984);

在化学热力学数据以及将其应用于咸水和矿物的程序方面取得了进展 (Helgeson et al., 1998; Shock, 1995; Zhu 和 Anderson, 2002; Zudda, 2010); 以及详细的地球化学、水文和溶质传输代码进行了开发和应用 (Bethke, 2015; Birkle et al., 2002; Hanor, 2001; Kharaka et al., 1988; Thorstenson & Parkhurst, 2004; Wolery, 1992; Xu et al., 2010)。

我们现在知道, 相比以前的认识, 沉积盆地中的水流动性更大, 与岩石的相互作用也更加复杂。此外, 这些水中发现的高浓度 (高达 10,000 mg/L) 的活性有机物开创了有机-无机物相互作用的新领域, 并在水流、有机物和石油领域之间架起了桥梁 (Crossey et al., 1985; Hanor & Workman, 1986; Kharaka et al., 2000; Willey et al., 1975)。

6.2 现场和实验室方法与流程

在讨论水的盐度和产出水中的个别化学成分之前, 必须强调的是, 要根据世界卫生组织和国家关于水问题研究机构给出的最新的野外和实验室方法和操作流程开展地下水和产出水的采样、保存和分析。在美国, 可参考的联邦机构是美国环境保护局 (EPA) 和美国地质调查局 (USGS)。美国地质调查局被公认为是美国收集水质数据的主要联邦机构, 其任务之一是收集化学数据和其他数据, 以评估地表水和地下水资源的质量。这些数据的高度可靠性和标准化对完成这一任务至关重要。

记录美国地质调查局人员使用的国家认可方法, 有助于保持数据收集活动的一致性和技术质量。这些方法、程序、规程和指南均有记录, 可从美国地质调查局出版的《国家水质数据采集现场手册》(NFM) 中获取。该手册为美国地质调查局实地工作人员和其他收集水质数据的人员提供了有据可查的指导原则和协议, 以及详细、全面和可引用的地表水和地下水水质监测程序。NFM 中包括的主题如下:

- 地下水和地表水的采样方法和规程;
- 用于水质分析的水样处理方法;
- 相关参数野外原位测试方法, 包括 pH 值、碱度和溶解氧;

- 特殊的程序，如对水中低含量的汞和有机废水化学品进行取样、测量生物指标，以及对沉积物进行取样以进行化学和生物分析。

对地下水研究具有特殊意义和重要性的 NFM 章节主要来自于 Sandstrom 和 Wilde (2014)、Wilde (2010)、Wilde et al. (2014) 以及美国地质调查局 (2018、2020、2021)。

US EPA 成立于 1970 年，制定了控制工业污染（包括油田咸水的处理）的规则、法规和执行程序。其政策目标是定义和执行与使用共有环境和维持环境质量相关的明确规则。环保局的网站上有许多涉及水问题的报告，包括适用于美国公共供水系统的《国家一级和二级饮用水法规》。这些报告还介绍了可接受的污染水的处理方法和技术，通过限制饮用水中的污染物水平来保护公众健康 (US EPA, 2009)。

国家初级饮用水法规是适用于公共供水系统的可依法强制执行的初级标准和处理技术。表 2-1 列出了污染物的最大污染物限值 (MCL) 以及公共卫生目标 (有时也称为 MCLG)。列出的污染物及其可能的来源和不利影响包括：

- 微生物
- 消毒剂
- 消毒副产品
- 无机化学品
- 有机化学品
- 放射性核素

可以收集疑似被污染的地下水样本，并对其进行详细的化学和同位素分析，包括可能的污染物。然后将分析结果与表 2-1 中的数据进行比较，以确定是否有任何无机或有机化学物质或放射性核素超过了最大污染物限值或公共卫生目标值。超过这些值的成分被归类为污染物。

污染源可能需要额外调查，因为它可能是由天然来源（地质来源）造成的，如原始地下水与含水层中的矿物质发生反应。美国原生地下水中的主要污染物是锰 (Mn)、砷 (As)、镭 (Ra)、锶 (Sr) 和铀 (U) (DeSimone et al., 2014; Erickson, 2021)。在第 6 节至第 8 节中，我们将详细讨论产出水和未受污染地下水的化学和稳定同位素及放射性核素浓度。我们还讨论了许多具有诊断性的保守化学品（如 Cl、Br、B、多环芳烃）和同位素，它们可以明确区分石油作业造成的污染。

有关沉积盆地地层水组成的详细信息大部分来自于与原油和天然气共生的流体（此处称为产出水）的分析。自 1859 年以来，美国钻探了约 500 万口油气

井, 其中约 90 万口目前还在生产, 其余的则被暂时或永久废弃或关闭 (Breit et al., 2001; Veil, 2020; Kharaka et al., 2020)。

大多数取样都是在井口而不是井下进行的。因此, 在采样过程中, 流体会受到温度和压力的大幅降低、气体散失以及氧化条件的影响。Lico 等 (1982)、Kharaka 和 Hanor (2014, 及其中的参考文献)、Wolff-Boenisch 和 Evans (2014) 以及 Conaway 等 (2016) 详细介绍了地层水的采集、保存以及现场和实验室化学成分和同位素测定所必须使用的特殊方法。

因为理解现场试验中水-岩-气相互作用对研究枯竭油田和沉积盆地深层咸水层二氧化碳地质封存潜力是非常重要的 (Hovorka et al., 2006), 所以引入了一种更严格的取样方案。该方案使用高温、高压清洗过且抽真空的像注射器的井下取样器 (容积 500 至 1,000 mL) 称为 Kuster 取样器 (注: 任何商号、公司或产品名称的使用仅供描述之用, 并不意味着美国政府的认可。)(图 18) --可在指定深度下放和打开, 获得地下水和气体组成的准确数据 (Kharaka et al., 2006a, 2009)。

在得克萨斯州休斯顿东南和南部一个深埋盐腔中进行 CO₂ 注入过程中 (Frio 咸水试验), 利用经典的井下 U 形管系统 (图 19) 从一个观测井中获得了大量流体样品, 该 U 形管系统是为了追踪 CO₂ 到达观测井的试验设计的 (Freifeld et al., 2005)。钻井液和循环液中都做了罗丹明 WT 和荧光素标记, 用来识别未受污染的地层水 (Kharaka et al., 2006b)。包括 SF₆ (六氟化硫)、惰性气体、标记的 CH₄ (甲烷) 和全氟化碳示踪剂 (PFTs) 的示踪气体与 CO₂ 一起注入, 以便能刻画其在砂岩储层中的流动路径, 确认是否泄漏到上覆的砂岩层中 (Kharaka et al., 2009; Phelps et al., 2006)。

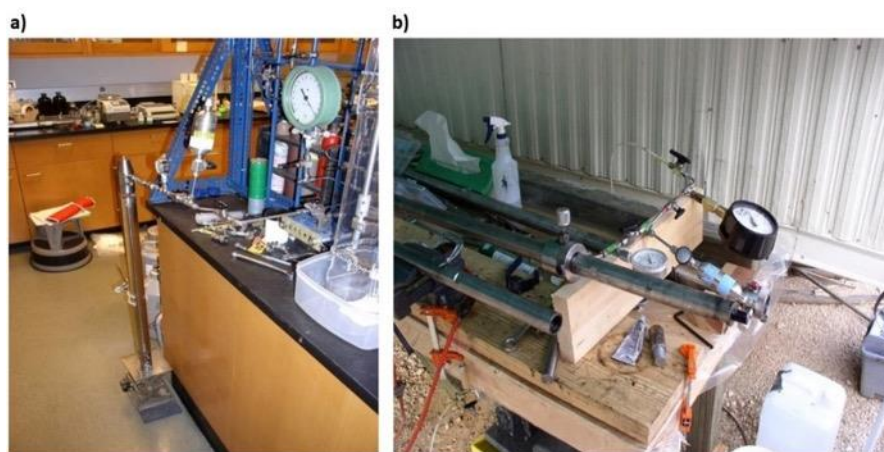


图 18 - 经过高温、高压清洗和抽真空的注射器式井下取样器 (容积为 1,000 毫升), 可下入井筒并在指定深度打开, 获得地下水和气体组成的准确数据。a) 在美国地质调查局实验室从取样器中获取咸水和气体。

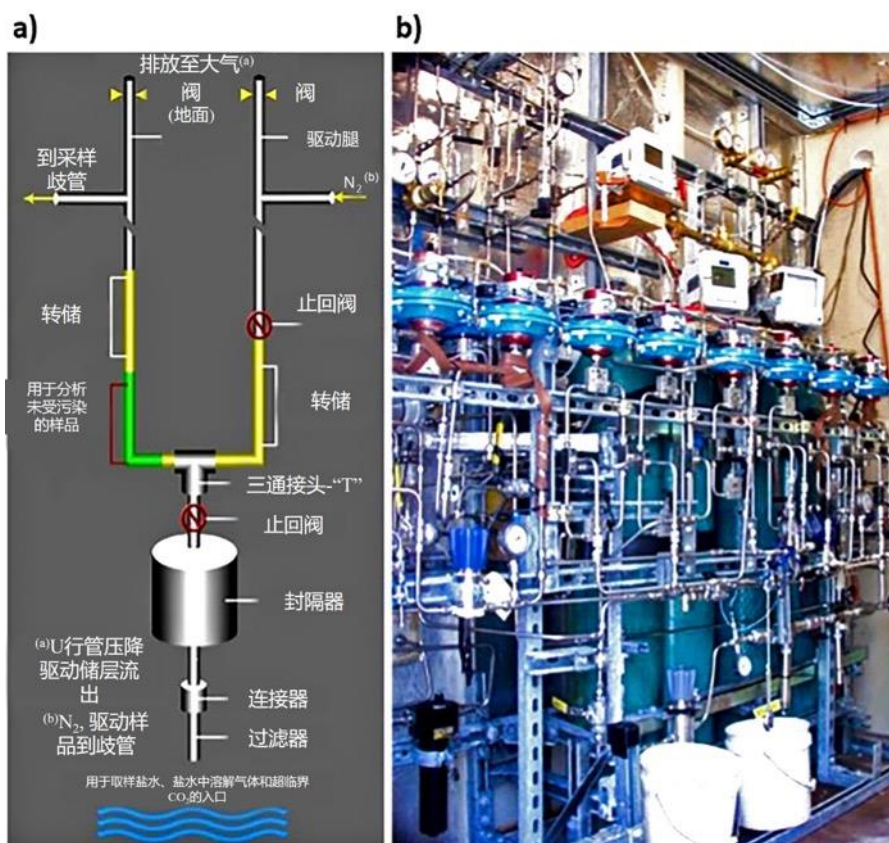


图 19 - Frio I 和 Frio II 期现场试验中流体采样用到的 U 形管工具。a) 下放到井中的 U 形管示意图，封隔器正好放置在流体进入井孔的深度之上。开采流体充满 U 形管，然后用驱动管中的高压氮气推动流体使其方便在采样装置连接处进行采集。b) 压力和温度计、pH 值、盐度和其他探头以及咸水和气体采样口。计算机系统用于控制操作（修改自 Freifeld et al., 2005）

为了获得准确的产出水地球化学数据，在油田中选择采样的井必须符合以下标准：

- 1) 没有受到水和二氧化碳驱或化学处理（包括酸化）的影响；
- 2) 有单一狭窄的渗透区；
- 3) 相对于石油而言，会产生大量的水；
- 4) 相对于天然气而言，产生大量的水， $> 0.16 \text{ m}^3$ 水/每立方米 $3 \times 10^4 \text{ m}^3$ 天然气；
- 5) 在流体进入分离器之前，要有取样口。如果研究的目的是确定产出水的处理方案，从水处理池中采集样品以确定混合物的物理化学性质可能更合理。

采自石油井的流体被收集在预先清洗和冲洗过的 8 升或 20 升带底带塞的容器中（图 20）。受温度、水的比例以及油和水的成分影响，水和油通常需要 5 分钟到数小时才能分离。在少数低温条件下产出流体的油井中，采出的只是一种油水乳状液，只能在实验室中通过轻度加热或高速离心分离。水与油分离后，立即将水通过玻璃棉来去除固体物质和油滴，然后将样本收集到带聚密封盖的 125 毫升燧石玻璃瓶中，并用于现场测定电导率、pH 值、Eh（溶液中溶质氧化还原状态的测量值）、碱度和 H_2S ，以及实验室碳同位素测定（Lico et al., 1982; Conaway et al., 2016）。

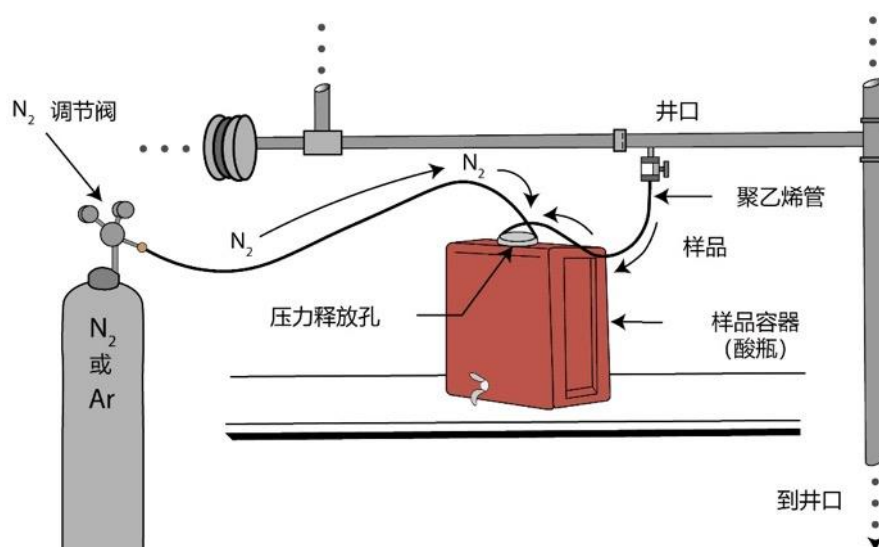


图 20 - 采自油井的流体在井口收集，装在预先清洗和冲洗过的 8 至 20 升带底部管口的容器中。用纯氮或氩气赶走容器中的氧气，以防止铁、锰和其他金属氧化和沉淀（摘自 Lico et al., 1982）。

为了防止组分因沉淀和吸附作用而流失，采集水样后马上进行过滤和保存是非常重要的（图 21）。对于测定阳离子和所有阴离子来说，可以使用压缩氮气或压缩空气作为压力源让样品通过 $0.45\ \mu\text{m}$ 过滤器进行过滤。不过，铝、汞和其他痕量金属则需要通过 $0.1\ \mu\text{m}$ 的过滤器进行过滤，因为铁和锰的胶体氢氧化氧化物以及粘土颗粒可以通过较大的孔隙；这些颗粒在酸化时会溶解，从而增加这些痕量金属的浓度（Kennedy et al., 1974; Kharaka et al., 1987, 2009）。过滤和现场化学测定最好在配备 pH 计、分光光度计、过滤、滴定和其他现场设备的移动实验室中进行。由于油的存在，即使使用流动池也很难测定油田水的 Eh 值（Kharaka et al., 1987, 2007）。

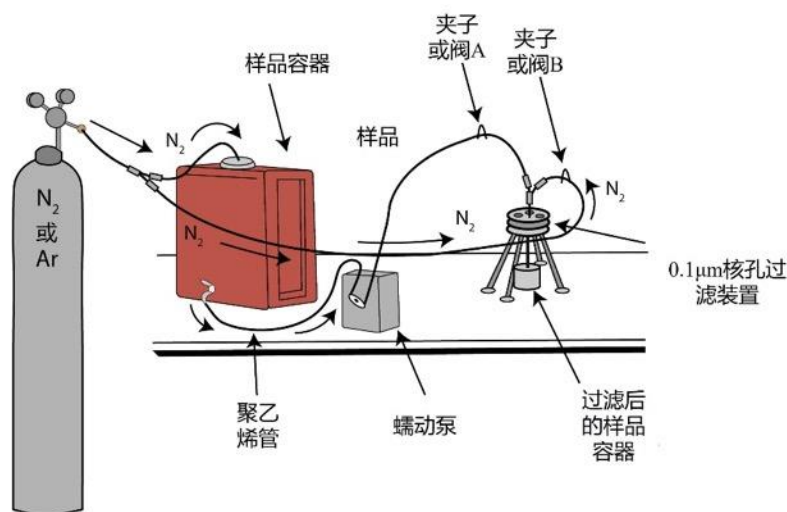


图 21 - 过滤和保存水样的现场装置。对于阳离子和阴离子，使用压缩氮气或蠕动泵使水样通过 0.45 微米的过滤器过滤满足要求。但铝、汞和其他痕量金属则需要通过 0.1 微米的过滤器进行过滤（摘自 Lico et al., 1982）。

为测定重金属和痕量金属（包括铁、锰、铅、锌和汞）采集的样本需要格外小心，在采集和过滤过程中尽量减少与空气的接触。这样做是为了防止金属氧化（如 Fe^{2+} ）并以氢氧化物形式沉淀，从而导致其他金属的共沉淀和吸附。可通过以下步骤来实现尽可能少地与空气接触：

- 1) 用氮气、氩气甚至天然气冲洗容器中的空气；
- 2) 将管子从井口通过瓶盖上的孔尽可能深地插入样品瓶中；
- 3) 将样品装满瓶子；
- 4) 装满后用橡皮塞塞住瓶盖上的孔；
- 5) 尽量缩短连接过滤装置和容器的泰富龙管的长度，并在过滤前注入地层水；
- 6) 将首先过滤的 250 毫升过滤样品扔掉；
- 7) 用后面的过滤水冲洗收集瓶（Conaway et al., 2016; Kharaka et al., 1987）。

用于分析溶解有机化合物的样品需要通过 0.45 微米的泰富龙过滤器或银过滤器过滤，并储存在安剖瓶中，瓶盖上要有 Teflon™ 垫片。不锈钢过滤装置和铜管或金属管用于收集和过滤这些样品。加入氯化汞（40 毫克/升）作为杀菌剂，过滤后的样品保存在 4 °C 下，直至分析。

阳离子和金属元素实验室分析的新方法包括使用电感耦合等离子体发射光谱法（ICP/ES）以及将 ICP 与质谱法（ICP/MS）相结合（Conaway et al., 2016; Harmon & Vannucci, 2006; Ivahnenko et al., 2001）。等离子体技术的优势包括：线性动态，浓度范围宽；

多元素测定能力

相对不受矩阵干扰

离子色谱法 (IC)、气相色谱法 (GC) 和气相色谱/质谱法在阴离子和溶解有机物分析中的应用日益增多 (Barth, 1987; Ivahnenko et al., 2001; Kharaka & Thordsen, 1992)。

由于可能受到钻井液的污染以及与来自不同开采层水的混合, 来自于钻杆和有线测试样品的化学数据总是让人怀疑。为了判断是否有污染信号, 应仔细检查碳酸盐岩储层中水的化学分析。这些储层通常是通过注酸来激发的, 酸的污染在处理后的几个月内都很明显。合理评估后, 生产井流体的化学数据可提供有限几种主要阳离子和阴离子的浓度值 (Breit et al., 2001; Hitchon, 1996)。然而, 评估水-岩石相互作用和矿物成因所需的许多溶解成分的准确浓度, 包括现场 pH 值、溶解二氧化硅、铝和无机碱度 (而不是总碱度), 一般都无法获得 (Kharaka 和 Thordsen, 1992)。

6.3 气井产出水

采自气井的地层水的化学分析, 尤其是来自温度高于约 100 °C 储层的地层水的化学分析, 可能并不代表产气区地层水的真实化学成分, 因为地层水与天然气产生的冷凝水蒸气混合后会被稀释。这也是天然气含量高的深层 (高温) 储层油井的一个问题。相对于天然气量而言, 这种问题在产水量相比天然气含量较小的油井中尤为严重: 每 $3 \times 10^4 \text{ m}^3$ (每百万英尺³ < 10 桶水) 的天然气产水量 < 0.16 m^3 。在这些油井中, 产出水是地层水和因气体进入井孔或者分离器发生膨胀而温度和压力下降导致的冷凝稀释水的混合物。这一问题可以校正, 但并未被大家认识到, 许多关于石油储层淡水或咸水的报告可能都是由这一问题引起的 (Kharaka & Hanor, 2014; Kharaka et al., 1985)。

如果可能, 不应选择出水量小、天然气含量高的井孔进行水样采集。在流体被分离并导入两个分离器的油井中, 两股流体中的水和天然气都要进行化学分析, 并测量两股流体的相对质量, 以计算井下 (储层) 的大致成分。

6.4 测井资料提供的信息

地层水的含盐量通常是使用电阻率和自发电位测井法计算的, 得到的数据认为是合理的, 但页岩含量较高的地压区除外 (Gillespie et al., 2019; Hearst & Nelson, 1985; Rider, 1996)。计算地压型页岩沉积地层水盐度的另一种技术

是综合伽马射线、电导率和孔隙度测井数据 (Revil et al., 1998)。通常可以通过一条测井曲线确定几千米深度内盐度的垂直变化。

6.5 使用四种取样方法获得的同一储层的地球化学数据

美国地质调查局开展了一项详细的产出水和伴生气采样现场实验, 采用四种不同的采样方法, 调查从下白垩统 Paluxy 地层的河漫砂岩中获取的流体的化学成分和同位素组成的差异 (Conaway et al., 2016)。这些流体取自阿拉巴马州 Citronelle 油田的一口特征井, 是 SECARB 项目第三阶段人为测试的一部分, 该项目是一个综合碳捕集与封存项目 (Esposito et al., 2011)。

本次实验中, 产出水和气体样品来自于 D-9-8#2 井 3597m 处, 这口井在 2866-2875m 安装了滤水管。这口井在 2012 年 3 月和 6 月进行了采样, 采样前使用了螺旋管进行冷却, 利用三井筒地层水对钻井液和氯化钾溶液进行了清洗; 这一过程被认为足以获得具有代表性的未受污染的样本。对电导率进行定期监测, 以获得一致的数值, 确保生产出具有代表性的地层水 (图 22)。根据与 U 型管相关的传感器测定现场温度和压力约为 107 °C 和 30 MPa。

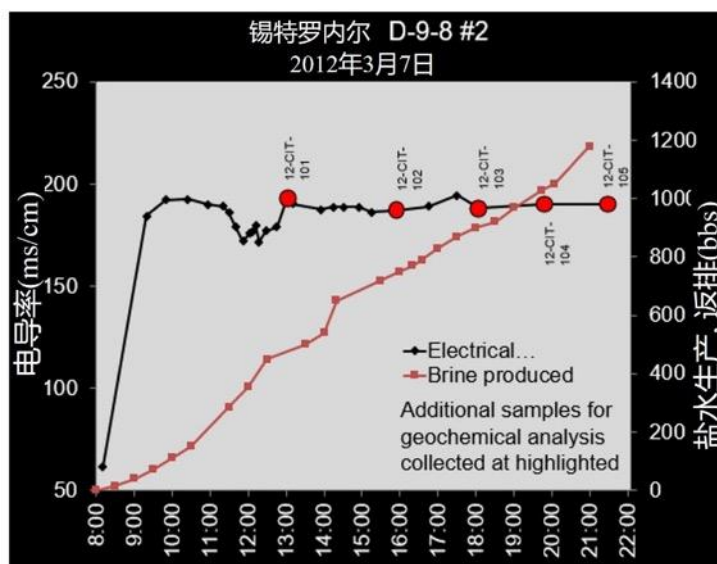


图 22 - 2012 年 3 月 7 日使用气举法进行初次油井循环期间和之后, 电导率 (mS/cm) 与时间的关系, 以及盐水产量 (桶)。前五个 12-CIT 水样的采集情况用红圈标出 (摘自 Conaway et al., 2016)。

流体样品通过四种不同的方法获得 (表 2): 气举法、电潜泵 (ESP)、井下真空取样器 (VS) 和 U 型管, 并进行了类似的现场和实验室分析。现场化学分析包括电导率、溶解硫化物浓度、碱度和 pH 值。实验室分析包括主量元素、微量元素和痕量元素; 溶解碳; 挥发性脂肪酸; 游离和溶解气体种类。本研究中

的样品处理和分析遵循 Lico et al. (1982)、Kharaka et al. (2009) 以及 Kharaka 和 Hanor (2014) 中描述的规程。这些程序和规程在 Conaway et al. (2016) 中有详细介绍, 在此不再赘述。

表 2 - 同一口井中使用的四种取样方法汇总 (Conaway et al., 2016)。

方法	主要特征
气举	向井内注入加压气体, 降低井筒流体密度, 促进地层压力驱动的流动。可用于清洁油井并产生大量盐水, 但可能会去除挥发性成分并提高 pH 值, 导致矿物溶液失衡、矿物沉淀和其他化学变化。
电动潜水泵 (ESP)	在深层地下水应用中, 这种方法通常是在密封电机上安装一个离心泵, 将其放入井中, 然后将流体推到地面。静电除尘器可用于清洁水井并产生大量流体; 但这种方法会去除挥发性成分。
井下真空采样器 (VS)	这种工具也称为密闭室取样器, 用一根滑绳下放到井中, 由一个带有进气阀的取样瓶、两个止回阀、锁定装置和定时器组成。采样器可以清洗和抽空, 最大限度地减少污染, 并可放置在井中任何深度, 但采样容积较小 (约 1 升)。可在原位条件下对盐水和气体进行采样。需要训练有素的操作员, 部署失败率较高。
U 形管	由狭窄的不锈钢采样管组成的固定回路, 从地表延伸到采样深度, 然后再返回, 该回路与使用高压气体或水驱动的正压流体置换泵相连。采样管固定在井中, 只在一个深度采样, 通常连接在生产管串的外部, 采样区域由封隔器隔离。采样量为数十升, 可进行加压采样。

2012 年 3 月和 6 月使用气举法进行了取样。样本是在水井调节后采集的, 并对水质进行了监测, 以确定电导率是否稳定。样本从井口管道中采集。2012 年 3 月使用电动潜水泵法取样。将电动潜水泵下放到 213 米深处; 取样前水井的水位约为 69 米, 样品采自于井口管道中。2012 年 3 月和 6 月使用井下真空采样器进行采样, 将其下放到井孔中约 2,834 米深处, 即射孔上方约 32 米处。U 型管于 2012 年 3 月至 6 月间安装。2012 年 6 月采集了 U 型管样本。受取样间隔的深度和盐水的密度影响, 样柱太重, 无法仅使用 N₂ 压力进行驱动, 因此使用当地地下水作为驱动流体, 直到样品轻到足以使用 N₂ 驱动为止。除 2012 年的取样外, 2013 年 5 月还采集了两个 U 型管样本。

对 2012 年 3 月和 6 月使用井下真空采样器, 6 月使用 U 型管采集的加压样本中挥发的气体成分进行了测定。气体样本用体积为 75 或 300mL 的低碳不锈钢采样钢瓶 (世伟洛克®) 收集。气瓶连接到 U 型管采样歧管或定制的气体歧管上, 以便与井下真空采样器接口。来自真空采样器的气体样本被收集到预抽真空钢瓶中, U 型管样本则使用流经和预抽真空技术收集。多余的气体样品在井口环空装置中利用流动技术采集。

取样后 (在环境条件下), 气瓶中通常同时含有水相和气相。咸水的体积和质量是通过分析确定的。气体顶空气量是根据气瓶体积和回收水体积的差值确定的。采样后, 井下真空采样器和井口样本的压力低于大气压力, 气瓶中的压力低于大气压力 (< 30 千帕), 而 U 型管取样气瓶中的压力为 10 至 20 兆帕, 原位压力为 30 兆帕。

6.5.1 结果与讨论

结果显示, 从这口井获得的地层水是 Na-Ca-Cl 型水, 盐度约为 200,000 毫克/升 (表 3)。不同取样方法之间存在明显差异, 尤其是 pH 值、铁和碱度 (表 3 至表 6)。这些样品中几乎没有气体, 气体成分结果受取样方法的影响很大 (表 7)。不同方法之间的比较表明保存样品中挥发性分析物的难度和重要性, 其中井下真空采样器和 U 型管系统在这方面的表现最为突出。Conaway et al. (2016) 详细讨论了这口井的地层水以及有机和无机溶质和气体的来源。有兴趣的读者可以阅读他们的论文, 了解有关该主题的更多信息, 因为我们在本书中没有进一步讨论。

表 3 - 采样 ID、现场采集参数电导率 (σ)、温度和表面测量 pH 值；以及气举、电潜泵 (ESP)、井下真空采样器 (VS) 和 U 型管的计算溶解固体总量 (TDS) (摘自 Conaway et al., 2016)。

样本 ID	取样方法	日期和时间 ^a	σ 现场 ^b mS/cm	σ 实验室 ^b	T °C	表面测量的 pH 值 ^{c,†}	TDS ^d mg/L
12-CIT-100*	气举	2003/7/12 8:10	61.6	62.3	20.5	-	37,000
12-CIT-101*	气举	2003/7/12 13:05	193	-	39	-	196,000
12-CIT-102	气举	2003/7/12 15:55	187	200	49.5	6.6	199,000
12-CIT-103*	气举	2003/7/12 18:05	188	201	45	-	198,000
12-CIT-104	气举	2003/7/12 19:50	190	201	41.3	6.4	203,000
12-CIT-105	气举	2003/7/12 21:30	190	201	42.1	6.5	200,000
12-CIT-106	ESP	03/14/12 09:20	193	201	29.3	6.5	190,000
12-CIT-107	ESP	03/14/12 11:20	191	195	36.6	6.4	189,000
12-CIT-108	ESP	03/14/12 13:40	192	198	40.9	6.1	199,000
12-CIT-109	VS	03/15/12 11:25	196	199	33.7	5.3	200,000
12-CIT-110	VS	03/15/12 17:49	200	-	26.3	5.4	197,000
12-CIT-220	气举	2006/4/12 13:15	187	203	42.4	6.4	201,000
12-CIT-221	气举	2006/4/12 15:30	182	200	49.8	6.4	204,000
12-CIT-222	U 形管	2006/4/12 19:30	195	202	27.2	6	202,000
12-CIT-223	VS	2006/5/12 11:10	193	201	31.7	5.7	201,000
12-CIT-224	U 形管	2006/5/12 15:10	186	193	31.7	6.2	185,000
12-CIT-225	VS	2006/5/12 18:00	197	201	27.3	5.5	201,000
13-CIT-103	U 形管	05/20/13 13:00	182	-	30.5	6.1	202,000
13-CIT-105	U 形管	05/20/13 18:15	192	-	27.3	6.1	196,000

" = 未确定

^a 所有时间均为中央时区; ^b 测量电导率由仪器软件温度校正至 25 °C^c 未经原位压力-温度条件或挥发物损失校正, 原位 T 和 P 分别约为 106.5 °C 和 30MPa^d 计算为所有阳离子和阴离子质量的总和, 包括估计的碳酸盐种类和挥发性脂肪酸的质量

*对这些样品的分析仅限于 T、电导率、阴离子和阳离子; †由于难以测量高电导率 (> 20 mS/cm) 样本, 因此被视为估计值

表 4 - 通过五种取样方法从同一地层中获取的水样的 ICP-MS 阳离子测定结果 (摘自 Conaway et al., 2016)。

样本 ID	取样方法	Li	B	Na	Mg	K	Ca	Fe	Mn	Zn	Cu	Rb	Sr	Ba	Pb
		mg/L													
12-CIT-100	气举	3.1	6	5,630	124	9400	2830	28	13	0.97	3.5	1.1	125	4	0.31
12-CIT-101	气举	11	47	45,090	2,220	645	24,600	155	56	49	< 0.3 **	1.8	932	16	4.4
12-CIT-102	气举	11	48	45,600	2,280	647	24,900	136	57	50	< 0.3 **	1.8	947	15	1.1
12-CIT-103	气举	11	47	45,800	2,150	650	25,000	118	57	50	< 0.2 *	1.8	952	17	0.66
12-CIT-104	气举	11	46	47,000	2,200	672	26,300	107	57	50	< 0.3 **	1.8	982	17	0.53
12-CIT-105	气举	11	48	45,900	2,180	648	25,500	102	57	51	< 0.2 *	1.8	974	17	0.35
12-CIT-106	ESP	11	45	44,500	2,060	676	23,900	299	56	56	< 0.2 *	1.8	921	16	0.29
12-CIT-107	ESP	11	45	44,300	1,970	667	23,500	309	51	51	< 0.2 *	1.8	907	16	0.19
12-CIT-108	ESP	11	47	46,900	2,090	646	24,900	243	56	54	< 0.3 **	1.9	957	17	0.61
12-CIT-109	VS	12	48	46,800	2,200	661	25,000	73	57	53	1.8	1.8	959	17	0.54
12-CIT-110	VS	11	47	46,300	2,100	649	25,300	101	57	53	0.79	1.8	962	17	0.52
12-CIT-220	气举	11	45	48,000	2,070	679	25,500	116	57	52	< 0.2 *	1.8	986	17	1.8
12-CIT-221	气举	11	48	48,400	2,150	679	25,700	99	58	54	< 0.3 **	1.9	992	17	0.51
12-CIT-222	U 形管	11	48	47,200	2,210	713	25,200	140	59	55	8	1.8	984	17	7.3
12-CIT-223	VS	11	47	48,800	2,140	690	23,500	129	56	53	4.4	1.8	905	17	9.6
12-CIT-224	U 形管	10	40	41,800	1,730	985	23,000	101	44	38	0.26	1.7	882	15	0.77
12-CIT-225	VS	11	47	48,000	2,110	685	25,300	115	56	53	1.7	1.8	990	17	9

13-CIT-103	U 形管	9.7	47	47,200	2,240	882	23,800	311	59	54	1	1.9	970	10	0.9
13-CIT-105	U 形管	9.5	48	45,700	2,200	814	23,800	271	59	53	0.8	1.9	959	15	1.3

*小于检测限 (MDL);
**小于定量限 (LOQ);
斜体数值不在最低至最高校准标准范围内。Al (<0.4)、Si (<20)、V (<0.2)、Cr (<0.6)、Mo (<0.4)、Cs (<0.4) 和 U (<0.01) 的检测结果低于检测限 (<MDL)。

表 5 - 通过高效离子色谱法测定的阴离子 (摘自 Conaway et al., 2016)。

样本 ID	取样方法	Cl ⁻	Br ⁻ mg/L	SO ₄ ²⁻
12-CIT-100	气举	18,700	90	148
12-CIT-101	气举	122,000	838	313
12-CIT-102	气举	123,000	861	321
12-CIT-103	气举	123,000	848	306
12-CIT-104	气举	125,000	861	319
12-CIT-105	气举	123,000	858	299
12-CIT-106	ESP	117,000	826	316
12-CIT-107	ESP	117,000	825	318
12-CIT-108	ESP	122,000	859	291
12-CIT-109	VS	123,000	832	277
12-CIT-110	VS	121,000	811	279
12-CIT-220	气举	123,000	858	294
12-CIT-221	气举	125,000	867	301
12-CIT-222	U 形管	124,000	856	287
12-CIT-223	VS	124,000	828	277
12-CIT-224	U 形管	115,000	764	318
12-CIT-225	VS	122,000	851	280
13-CIT-103	U 形管	125,000	937	311
13-CIT-105	U 形管	121,000	859	301

*所有样本中 F⁻、NO₃⁻、NO₂⁻ 和 P₄³ 的浓度均低于检测限 (< 1mg/L)。

表 6 - 碱度和溶解硫化物 (摘自 Conaway et al., 2016)

样本 ID	取样方法	碱度 (以 HCO ₃ ⁻ 计) mg/L	δ ¹³ C-DIC ‰	硫化物 mg/L	NH ₃	P ²²⁶ Ra Ci/L
12-CIT-100	气举	-	-	-	6	-
12-CIT-101	气举	-	-	-	-	-
12-CIT-102	气举	180	-10.6	<1*	33	-
12-CIT-103	气举	-	-	-	34	-
12-CIT-104	气举	140	-13.3	<1*	33	-
12-CIT-105	气举	130	-12.2	<1*	33	-
12-CIT-106	ESP	90	-20.2	<1*	32	-
12-CIT-107	ESP	78	-16.9	<1*	33	-
12-CIT-108	ESP	240	-12.4	<1*	33	-
12-CIT-109	VS	150	-17.3	-	33	-
12-CIT-110	VS	180	-17.7	-	-	-
12-CIT-220	气举	150	-	<1*	34	-
12-CIT-221	气举	150	-11.9	<1*	34	1600±400
12-CIT-222	U 形管	270	-11.6	-	33	
12-CIT-223	VS	220	-17.5	-	33	
12-CIT-224	U 形管	170	-16.2	-	32	1700±350
12-CIT-225	VS	190	-17.7	-	33	

13-CIT-103	U 形管	182	-	-	-
13-CIT-105	U 形管	196	-8.4	-	-

" = 未确定；* 小于检测限 (MDL)；由于难以测量高电导率 ($> 20 \text{ mS/cm}$) 样本中的 pH 值，碱度值为估算值
 碱度和溶解硫化物的滴定法；氨的离子选择电极法；溶解无机碳同位素组成和 $\delta^{13} \text{C}$ - 溶解无机碳的燃烧界面空穴环降光谱法；天然放射性物质 ($^{226} \text{Ra}$) 的超低本底高纯锗 (HPGe) 井探测器。

表 7 - 2012 年和 2013 年使用井下真空采样器 (VS) 采样器、U 型管以及在井口采集的样本的气体成分 (百分比) (摘自 Conaway et al., 2016)

编号	12-CIT-109	12-CIT-110	12-CIT-224	12-CIT-224-R [‡]	12-CIT-225	12-CIT-G1	12-CIT-G2
钻孔	D-9-8 #2	D-9-8 #2	D-9-8 #2	D-9-8 #2	D-9-8 #2	D-9-8 #2	D-9-8 #2
取样日期	VS 3/15/2012	VS 3/15/2012	U-tube 6/5/2012	U-tube 6/5/2012	VS 6/5/2012	Wellhead 3/13/2012	Wellhead 3/14/2012
H ₂	1.3	3.1	9.0	10	2.3	0.99	1.1
Ar	0.94	0.68	0.087	0.10	0.56	0.37	0.013
O ₂	1.5	< 0.0005	< 0.0005	< 0.0005	< 0.0005	2.8	< 0.0005
N ₂	79	71	58	53	64	90	96
CH ₄	15	21	24	29	32	5.1	3.0
CO ₂	2.6	3.9	9.2	7.8	0.74	0.029	0.0076
C ₂ H ₆	0.029	0.046	0.050	0.052	0.082	0.0081	0.0053
CO	0.009	0.006	< 0.001	< 0.001	0.18	0.44	0.056
C ₃ H ₈	0.0007	0.001	0.002	0.001	0.003	0.0009	< 0.0005
C ₂ H ₄	0.0004	0.0006	0.002	0.003	0.001	0.01	0.01

"- " 未测定

[‡] 野外重测所有样品的 H₂S, C₄H₁₀ 和异丁烷含量低于检出限 (<0.0005%)

结果表明, 样品中的挥发性分析物很难保存, 特别是溶解碳酸盐的损失和相关的 pH 值升高、方解石沉淀以及可能的其他矿物质, 这在浅层地下水研究中的气举和各种类型的电动潜水泵采样中都有记录 (Conaway et al., 2016)。这里介绍的结果表明了取样深度的重要性, 电动潜水泵设置深度较浅以及由此导致的挥发物损失和污染增加就是证明。其他研究表明, 只要注意设置深度和其他参数, 电动潜水泵可能是一种针对液相为主的地热和地下水系统的有效采样装置 (Wolff Boenisch & Evans, 2014)。真空采样器和 U 型管系统似乎在保存挥发性分析物方面更适用。需针对真空采样器和 U 型管采样中的 Cu 和 Pb 污染源进行深入研究。

除了挥发性成分的保存外, 地球化学采样前的井况也很重要, 因为早期气举采样和最初的电动潜水泵采样很可能受到修井液或钻井液的污染。虽然利用螺旋管的气举采样方法会影响咸水和气体化学组成, 但其是必要的, 因为可以将大量咸水输入来清洁井筒。

由于本研究从加压样品中获得的气体很少, 因此这些分析结果的价值有限, 但为考虑采样方法提供了一些启示。通过 U 型管和真空采样器采集的样品的气体成分都在一定程度上受到 U 型管循环或气体提升过程中空气和残留的 N₂ 气体污染的影响。在这种情况下, 真空室和采样歧管中的残留空气似乎是真空采样器采集样品的一个重要考虑因素。尽管对 U 型管采样来说, 对残留 N₂ 进行校正是可行的, 但正如其他地方所示 (Freifeld et al., 2005), 由于 N₂ 的多种来源 (U 型管和气举产生的残留 N₂), 这种方法在本研究存在问题。在溶解气体成分较高的油井甚至气井中进行类似的比较研究将非常有价值。

6.6 产出水的无机化学成分: 来自盆地和国家尺度角度

在本节中, 我们将通过两个大型数据库来研究产出水的化学成分。第一个是美国地质调查局国家产出水地球化学数据库, 其中有来自美国主要沉积盆地 12 万多口油气井的数据, 这些数据来自公开发表的文献以及石油公司和州石油天然气组织。这些数据已列入更新后的美国地质调查局国家产水地球化学数据库 (Blondes et al., 2019)。第二个主要数据库来自阿尔伯塔盆地的油井, 该盆地是世界上最大的石油盆地之一, 拥有比其他盆地更全面、更公开的地球化学数据库, 还拥有一个新的数据库, 其中包括其他盆地很少报告的潜在有毒元素信息 (Hitchon, 2023)。虽然数据库相对较小 (N = 631), 但它在地理上和主要地层单元上都代表了阿尔伯塔盆地 (Hitchon, 1995, 图 4)。

6.6.1 标准地层水的剔除标准

产出水也称为地层水，是迄今为止石油勘探和生产过程中最常见的回收液体。在阿尔伯塔盆地，地层水分析的数量至少是原油和天然气分析的十倍。此外，大多数地层水所谓的标准分析只报告 Na（通常通过阳离子和阴离子当量浓度的差异）、Mg、Ca、Cl、SO₄（硫酸盐）、HCO₃⁻（重碳酸盐）和 CO₃⁻（碳酸盐），以及 pH 值和比重。

在阿尔伯塔盆地，Hitchon 和他的同事 Michel Brulotte 在 1993 年中期开发了一种从数据库中剔除地层水样品的电子方法（Hitchon & Brulotte, 1994），进行了 118,000 多项标准分析。他们决定根据三个标准剔除错误的分析结果：

- 1) 化学分析
- 2) 生产和取样方法
- 3) 地层单元。

考虑地层单元是为了利用阿尔伯塔盆地个别单元特有的 $K/Na \times 10^3$ 临界值来识别泥浆中 KCl 的污染（Hitchon et al., 1995）。用于自动（电子）剔除的化学标准见（表 8）。软件开发时，阿尔伯塔省地质调查局油井数据库包括生产和取样方法（表 9）。最终形成了一套利用 15 项基于化学分析和采样方法的标准、按顺序剔除地层水分析的系统。表 10 列出了最终剔除方案，其中最后一栏显示的剔除数据库总数的百分比是基于加拿大西部盆地的 141,337 项分析结果。在 Hitchon 和 Brulotte（1994）的文章发表后，我们清楚地认识到，阿尔伯塔省一些有据可查的无污染淡水补给地区的地层水分析报告中含有 CO₃，因此，应将报告 CO₃ 的分析报告的剔除标志 5 从最初的顺序剔除系统中删除，并在单个地层单元的层面上使用。

表 8 - 基于化学分析的地层水分析自动筛选标准 (Hitchon & Brulotte, 1994).

标 记	拒绝的标准	可能原因	中分析*	
			数量	百分比
1	Ca, Mg, Cl 或者 SO ₄ , HCO ₃ 或者碱度, 或者为 0, 或者缺失, 或报道为<或>值	不完整的分析; 不合适的样品; 含量低难以确定	39,018	27.8
2	Mg ≥ Ca	取样和分析之间的时间间隔较长导致分析前出现 CO ₂ 的损失和 CaCO ₃ (碳酸钙) 的沉淀; (Ca + Mg) 含量低, 导致单独输入 Ca 和 Mg 值存在困难或者不正确	6,901	4.9
3	pH < 5.0 or > 10.0 (0.0 被认为是没有给出 pH 值)	酸洗或者水泥作业冲洗的污染; 小数点输入错误	5,641	4.0
4	报道的 OH	水泥清洗; 较差的分析	3,509	2.5
5	报道的 CO ₃ ²⁻	被钻井泥浆污染(对 pH 影响很小); 分离器或者处理器较差的取样	36,307	25.8
6	Na (计算值) 值是负的	较差的分析	88	0.06
7	密度 < 1.0 (0.0 被认为没有密度数据)	较差的确定方法; 有机物污染; 钻井泥浆被酒精添加剂污染	4,965	3.5
8	例子平衡超过特定限制(通常为 5%)	分析差; 原始数据表格的错误誊写	—	—

“—” = 本研究中没有确定

* 基于加拿大西部盆地的 140,504 个分析数据

表 9 - 阿尔伯塔盆地数据开采方法的频次 (Hitchon & Brulotte, 1994).

标记	开采方法	百分比	标记	开采方法	百分比
0	未分类	19.2	11	抽取	2.3*
1	钻杆测试	73.6	12	流动	2.5
2	地层线缆测试	< 0.1*	13	全开抽水试验	0.2*
3	稳定速率测试	< 0.1	14	抽水池	< 0.1*
4	抽水	0.8	15	蓄水池	< 0.1*
5	暂停	0.5*	16	地层间隔测试	< 0.1
6	电池 (多井)	< 0.1*	17	重复地层试验	0.1*
7	分离器	0.2	18	吹倒	< 0.1*
8	处理器	< 0.1	19	地层试验	< 0.1
9	线缆测试	0.1*	20	压裂试验	< 0.1*
10	抽水试验	0.5	21	气举	< 0.1*

* = 因属于排除的开采方法而被拒绝 (flag 10)

表 10 – 按顺序去除地层水分析数据的方案(Hitchon & Brulotte, 1994).

标记	标准	去除的分析数量	去除数据库总的百分比
1	不完整测试	39,018	27.6
2	Mg ≥ Ca	6,475	4.6
3	pH < 5.0 or > 10.0	1,910	1.4
4	报道的 OH 值	1,766	1.2
5	报道的 CO ₃ ²⁻ 值	25,292	17.9
6	Na (计算) 值是负的	73	< 0.1
7	密度 < 1.0	1,462	1.0
8	离子平衡误差大的	595	0.4
9	没有取样间隔的	3,544	2.5
10	排除的开采方法	2,565	1.8
11	排除的取样点	4,968	3.5
12	Fe > 100 mg/L ⁻¹ (可能是“铁锈”)	2	< 0.1
13	多种钻杆测试	1,422	1.0
14	非水相的钻杆测试	7,531	5.3
15	水可恢复量小于 10%的钻杆测试	572	0.4
	去除的总分析	97,195	68.8
	剩余的总分析	4,142	31.2

一旦完成顺序剔除, 就可以将分析结果归入正确的地层单元, 在这一阶段, 可以对泥浆 KCl 污染进行电子剔除。最后的剔除工作通常利用多种方法手动进行, 包括单个离子的累积频率图和区域盐度 (或其他相关成分) 变化图。

最近的一项研究发现在生产井的地层水中存在铁锈污染, 这也证明去除来自分离器和处理器的 Fe 含量大于 100mg/L 的分析数据是合理的。来自测井的分析结果显示没有铁锈污染 (Hitchon, 2000)。这里有必要提醒一下, 因为用于排除阿尔伯塔盆地化学数据的高值或低值对于美国或世界其他地区的盆地来说可能并不正确。以铁为例, 来自富含金属的密西西比盐丘盆地的许多产出水样品的溶解铁值高于 500mg/L (Kharaka et al., 1987)。

为了证明按顺序剔除的效率和实用性, 在威利斯顿盆地加拿大部分同时使用这种方法和阿尔伯塔地质调查局开发的地图绘制软件时, 完成研究的时间仅为 10 个工作日 (Hitchon, 1996b)。

为了与加拿大西部盆地进行比较, 还可以使用这种方法对另一个大型公开数据库进行分类: 美国地质调查局国家产出水地球化学数据库。该数据库目前有近 166,000 项分析结果, 其中近 60% (n = 98,192 项) 被归类为常规碳氢化合物生产。

在每个数据库中, 我们只选择了那些通过了 Hitchon 和 Brulotte (1994) 制定的初步筛选标准的分析结果, 因此, 除细微差别外, 所有分析结果都包含 pH 值和七种主要元素的值: Na、K、Mg、Ca、Cl、HCO₃和 SO₄。这些主要元素占

大多数产出水中 TDS 的 95% 以上。选择标准还包括有效的油井位置和射孔区、阴阳离子电荷平衡 $\leq 5\%$ ，以及方解石的饱和状态 $\leq 1\text{kcal/mol}$ 。Hitchon 和 Brulotte (1994) 以及 Hitchon (2023) 提供了有关数据选择的更多信息。

6.6.2 产出水元素的统计分类

每种元素的浓度范围是用百分位数 (P 值) 的统计分布来表示的。因此，P10 值表示 10% 的分析值小于 P 值，反之，90% 的分析值大于 P10。我们可以将 P50 视为中位数，它可能与平均值不同。

就我们的目的而言，我们并不关心极低值，即小于 P10 的值，因为它们更接近地下水的成分。但我们对报告的最大值感兴趣。因此，我们提供了 P10、P25、P50 (中位数)、P75 和 P90 的值，以显示大多数沉积盆地产出水中的含量范围 (也有例外情况，但在全球概览中与我们无关)。P25 和 P75 值可直接与地下水的类似统计数据进行比较；P25、P50 和 P75 也分别称为第一、第二和第三四分位数 (Q1、Q2 和 Q3)。

单独的元素被分为三组：主要元素、次要元素和微量元素。在本书中，我们根据阿尔伯塔盆地产水中元素的 P75 值进行了分组。分界线为 500mg/L 和 10 mg/L。本节所考虑的元素如下。

虽然 K 被归类为主要元素，但它并不属于最初的剔除标准；另外，第 7 节中讨论的溶解有机物也不包括在这些划分中。只有醋酸盐 (CH_3COO) 的浓度足够高，才被列入主要元素；少数短链脂肪族酸阴离子可能被列入次要元素，但大部分有机物属于微量元素组。

- 主要元素 (P75 > 500 mg/L): Na、K、Mg、Ca、Cl、 HCO_3 、 SO_4
- 次要元素 (P75 10 至 499 mg/L): 锂、锶、钡、溴、碘、硼、 SiO_2 、 NH_3
- 微量元素 (P75 < 10 mg/L): 铷、萤、铅、锌、铁、锰、砷、硒

对于大多数主要元素，最终筛选出的数据库包括美国国家地球化学数据库中常规碳氢化合物井的 73,122 项分析和非常规碳氢化合物井 (页岩气、致密油和煤层甲烷) 的 1,535 项分析，以及阿尔伯塔盆地常规碳氢化合物井的 631 项分析。对于所有其他元素和离子，表格中列出了用于编制统计数据的分析次数。

为便于比较，我们引用了 Taylor 和 McLennan (1985, 表 2.3) 中河水和海水的平均值。地下水的数据是根据累积频率图汇总的，引用了 Appelo 和 Postma (1993, 图 2.9) 的主要和次要成分的实际或估计 P25 和 P75 统计值，以及 Newcomb 和 Rimstidt (2002) 和 Lee 和 Helsel (2005) 的潜在有毒元素。就主要元素而言，全球产出水的最大含量通常不超过该元素 P90 值的 5% 或 10%。

所提供的信息必然比较笼统，但可以大致说明在所考虑的特定情况下发现的每种元素的含量。

为了保护公众健康，US EPA 为饮用水中的许多无机、有机和放射性核素污染物设定了国家强制执行的最高限值和非强制执行的标准限值。US EPA（2009）报告中提供了更多有关污染物可能来源、对人类健康风险性质的信息，并列出了最高污染物含量目标值（MCLG），即饮用水中污染物含量低于该值时不会对健康造成已知或预期风险。我们在表框 2-1 中列出了本节中讨论的每种元素或化合物的最高允许摄入量（MCL）或最高可容忍摄入量（SMCL）（如果已经定义）。此外，还有灌溉用水和不同动物用水的标准。这些内容在本书前文已有介绍。

在考虑单个元素之前还有最后一点：元素的水溶态的一般地球化学特征和描述来自于《地下水地球化学导论》（Hitchon et al., 1999 b）。

6.6.3 盐度

在讨论单个常量元素之前，我们需要描述天然和产出水的矿化度(TDS)范围(表 11)。在美国，被保护的地下水(又称 USDW)被定义为矿化度小于 10, 000 mg/L 的水。这一数值刚好小于剔除的 USGS 数据库中的 P25；这意味着美国 75% 的产出水（地层水）具有足够高的矿化度进而以对当地地下水造成潜在影响。饮用水矿化度的 MCL 值仅为 500 mg / L，几乎所有的产出水都具有较高的矿化度和许多可能污染饮用水的有机和无机化学物质。就矿化度而言，我们可以把地层水既看成是地下水的延伸，也可以把地下水看成是稀释的地层水。沉积盆地中这两类水之间有连续性。

表 11 - 天然和产出水的盐度 (mg/L)	
来源	盐度 (mg/L)
河水 (平均值)	260
海水 (平均值)	35335
地下水 (P25-P75)	145-725
MCL 值	500
产出水 (P10-P25-P50-P75-P90)	
阿尔伯塔盆地 (N=631)	11000-25000-53000-120000-200000
美国地质调查局常规碳氢 (N=72843)	4200-14000-58000-160000-260000
美国地质调查局非常规碳氢 (N=1535)	11000-14000-18000-120000-280000

阿尔伯塔盆地数据来自（Hilchon, 2023），和美国地质调查局数据来自（Blondes et al., 2019）

Kharaka 和 Hanor (2014)认为水-岩反应是储层条件下地层水组成的主要控制因素。这些反应与温度有关，因此地层温度对于正确理解地层水组成如何被控制至关重要。表 12 列出了两个数据库的可用温度信息。

表 12 - 产出水的含水层温度	
来源	温度 (°C)
产出水 (P10-P25-P50-P75-P90)	
阿尔伯塔盆地 (N=631)	20-25-35-54-79
美国地质调查局常规碳氢 (N=458)	32-64-82-95-116

阿尔伯塔盆地数据源自 (Hitchon, 2023 ; Blondes et al., 2019) 。没有针对产出水的温度数据。

阿尔伯塔盆地气田的最大含水层温度是 Marsh 场地的 152°C，5219.5 mKB 处 (Kelly Bushing 以下深度处) 49390 kPa。对于油田来说，最大的温度是 Karr 油田的 125°C：4076.3 mKB 处 61097 kPa。这两个油田都在泥盆纪地层中。

6.6.4 主要元素

这里，我们将 7 种元素归为产出水中的主要元素(图 23)。如果地层水的所有常量元素(包括有机物)都已确定，则离子平衡应在 5 %的可接受范围内。

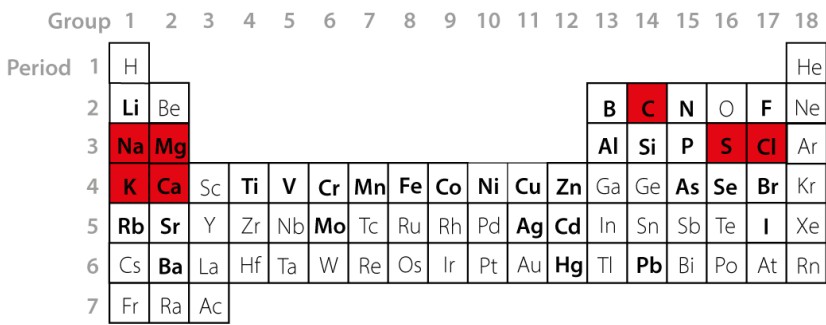


图 23 - 展示地层水中主要元素的元素周期表

钠元素 (Na)

就原子丰度和重量百分比而言，钠是地球上最丰富的碱金属元素。在自然界中，钠只与氧原子和卤素原子配位。钠是亲石元素(字面上可理解为喜欢岩石，即形成硅酸盐或氧化物的元素，并集中在地壳的矿物中)。它在非蒸发沉积岩中的丰度远低于钾。海洋蒸发岩沉积物和溶液中钠的含量是其总量的重要组成部分。在这两种情况下，钠的含量都远远超过钾的含量。表 13 显示了钠在天然和产出水中的丰度。

表 13 - 天然和产出水中 Na 的含量	
来源	Na (mg/L)

河水（平均值）	6.3
海水（平均值）	10800
地下水（P25-P75）	10-100
MCL 值	*
产出水（P10-P25-P50-P75-P90）	
阿尔伯塔盆地（N=631）	4100-8800-18000-36000-53000
美国地质调查局常规碳氢（N=65640）	1100-4000-18000-49000-78000
美国地质调查局非常规碳氢（N=1535）	4100-5200-6500-37000-86000

阿尔伯塔盆地（Hitchon, 2023）；美国地质调查局（Blondes et al., 2019）

*-没有给出相应的 MCL 值，但包含在盐度的 MCL500mg/L 以内

当钠在风化过程中被带入溶液时，它往往会保持在这种状态。这是因为没有重要的沉淀反应维持水中的低钠浓度，而钙含量是通过碳酸盐的沉淀来控制的。钠吸附在矿物表面，尤其是粘土矿物表面。在淡水系统中，阳离子交换过程倾向于从溶液中提取二价阳离子并将其替换为一价阳离子。因此，在 $\text{TDS} < 1\,000\text{ mg/L}$ 的水体中，钠主要以 Na^+ 离子的形式存在，随着矿物度的增加，可能形成相比 Na^+ 含量低很多的络合离子和离子对，包括 NaHCO_3 、 NaSO_4^+ 、 NaF （分别为碳酸氢钠/碳酸氢钠、硫酸钠、氟化钠）等。

在形成任何沉淀之前，钠的浓度就可以达到很高。在蒸发海水中，当岩盐饱和时，钠含量可达 $150,000\text{ mg/L}$ 。在产出水中，高钠、高氯（ $> 100,000\text{ mg/L}$ ）和高 Cl/Br 比（氯/溴）表明其为岩盐溶液。如果还存在大量硫酸盐和钙，则可能溶解了混合岩盐-硬石膏-蒸发岩。如果只有钠和硫酸盐含量较高，则可能是与细粒碎屑岩（即由原有岩石的碎片--碎屑组成的岩石）发生了接触。然而，在解释形成特定钠含量的化学过程时，必须结合存在的其他元素和当地的水文地质情况。

浅层饮用水地下水的钠含量从雨水 Na 含量到 500 mg/L 。岩盐的饱和度约为 $150,000\text{ mg/L}$ ，因此地层水中的钠含量范围相当大。有蒸发岩的沉积盆地通常会有一些钠含量较高的地层水。

钾元素（K）

钾元素只有一种氧化态（+1），与氧和卤素有很强的亲和力。在沉积环境中，钾的一个基本特征是容易吸附在胶体和粘土上，并在与粘土矿物的阳离子交换反应中优先固定。表 14 显示了钾在天然水和产出水中的含量。

表 14 - 天然和产出水中 K 的含量

来源	K (mg/L)
河水（平均值）	2.3
海水（平均值）	399
地下水（P25-P75）	1-5
MCL 值	*

产出水 (P10-P25-P50-P75-P90)	
阿尔伯塔盆地 (N=631)	27-59-170-1000-2900
美国地质调查局常规碳氢 (N=16549)	13-38-160-1200-1400
美国地质调查局非常规碳氢 (N=446)	90-1600-3300-4900-6200
阿尔伯塔盆地 (Hitchon, 2023); 美国地质调查局 (Blondes et al., 2019)	
*-没有给出相应的 MCL 值, 但包含在盐度的 MCL500mg/L 以内	

在风化过程中, 钾以 K^+ 的形式进入土壤溶液。通常情况下, 由于钾的离子半径较大, 它在离子交换反应中的吸附力要比钠小。但在某些粘土矿物中钾以一种特殊的方式结合进来。例如, 在伊利石 (云母型粘土矿物) 中, 钾占据了晶体之间的空隙。

例如, 在伊利石 (云母型粘土矿物) 中, 钾占据了晶体层之间的空间, 因此无法参与离子交换反应。在 Na 和 K 的总含量低于约 10 mg/L 的稀释天然水中, 钾的含量可能会超过钠。当这两种碱金属的含量较高时, 钾的含量会大大低于钠的含量, 但 K/Na 摩尔比会随着储层温度的升高而增加。只有在特殊情况下, 地下水中的 K/Na 摩尔比才会接近或超过与岩盐-钾盐矿床有关的地层水 (钾/钠 = 0.64)。

饮用地下水的钾含量范围从雨水中 K 的含量到 12 mg/L, 在某些地区, 这是饮用水的限值。地层水中的钾含量从约 10 mg/L 到 21,800 mg/L (这是迄今报道的有完整记录的最大数据); 但在包含蒸发岩的沉积盆地中, 地层水中的钠和钾含量最高。钾主要以 K^+ 的形式存在, 但随着 KCl 离子对相应增加而减少。其次是离子复合物 KSO_4^- 。

镁元素 (Mg)

镁是一种碱土元素, 具有 2 价的强电性。 Mg^{2+} 离子非常稳定, 具有与 Fe^{2+} 相似的特性。沉积环境, 大多数镁与碳酸盐阴离子有关, 主要以白云石形式存在: $CaMg(CO_3)_2$ 。表 15 显示了天然水和产出水中镁的含量。

表 15 - 天然和产出水中 Mg 的含量

来源	Mg (mg/L)
河水 (平均值)	4.1
海水 (平均值)	1290
地下水 (P25-P75)	5-20
MCL 值	*
产出水 (P10-P25-P50-P75-P90)	
阿尔伯塔盆地 (N=631)	22-90-340-950-2000
美国地质调查局常规碳氢 (N=73122)	13-68-450-1500-2600

美国地质调查局非常规碳氢
(N=1535)

10-15-24-440-1200

阿尔伯塔盆地 (Hitchon, 2023) ; 美国地质调查局 (Blondes et al., 2019)

*-没有给出相应的 MCL 值, 但包含在矿化度的 MCL500mg/L 以内

在风化过程中, 镁主要通过深色铁镁矿物、绿泥石、镁方解石和白云石的分解进入水圈。在大多数地下水中, 溶液中镁的主要形式是 Mg^{2+} 。随着盐度的增加, 可能会出现各种离子对和离子复合物。

大多数石灰岩都含有大量的镁。溶解会将 Mg^{2+} 带入溶液中, 但溶解了镁石灰岩的溶液形成的沉淀物几乎是纯方解石。这意味着, 与钙相比, 镁的含量会随着接触和溶解镁灰岩含水层的地层水的流向而增加。

在天然水中, 镁的含量从雨水中 Mg 的含量到略高于 41,000 mg/L (北海莱曼油田) 不等。高于 50,000 mg/L 的镁含量通常很少有文献记载。高盐度并不意味着镁含量升高, 因为镁含量取决于造成高盐度的化学条件。大多数镁含量大于 50 mg/L (饮用水限值) 的未受污染地下水的镁含量较高都是由于特殊情况造成的。这些情况包括但不限于蒸发岩的存在、与超基性岩的关联以及不寻常的条件, 如加利福尼亚州圣华金河谷发现的情况, 在那里, 从风化的页岩中渗出的酸性物质导致硒含量升高以及附近短期存在的溪流中的镁含量高达 7,550 mg/L (Barnes et al., 1973)。

在阿尔伯塔盆地, 地层水中的镁含量高达 13,400 mg/L。正如预期的那样, 其他含有碳酸盐岩和蒸发岩的沉积盆地的地层水一般含镁较高。镁主要以 Mg^{2+} 的形式存在, 其余为离子对 $MgSO_4$ 和碳酸氢盐复合物 $MgHCO_3^+$ 。

钙元素 (Ca)

钙是一种亲岩元素, 也是碱土金属中含量最多的元素。它是许多常见岩石类型和矿物的主要成分。在沉积岩中, 钙在石灰石和白云石中含量最高。与镁不同的是, 钙的离子半径使其无法进入紧密堆积的氧排列的八面体空间。它被视为最小的阳离子, 可能被钠和锶取代。表 16 显示了天然水和生产水中钙的含量。

表 16 - 天然和产出水中 Ca 的含量

来源	Ca (mg/L)
河水 (平均值)	15
海水 (平均值)	413
地下水 (P25-P75)	10-50
MCL 值	*
产出水 (P10-P25-P50-P75-P90)	
阿尔伯塔盆地 (N=631)	65-230-1100-4500-17000
美国地质调查局常规碳氢 (N=73122)	42-330-1800-7700-15000

美国地质调查局非常规碳氢
(N=1535)

32-40-80-3900-14000

阿尔伯塔盆地 (Hitchon, 2023); 美国地质调查局 (Blondes et al., 2019)

*-没有给出相应的 MCL 值, 但包含在矿化度的 MCL500mg/L 以内

钙是大多数河水中的主要阳离子, 在大多数地层水中仅次于钠。限制钙在大多数天然水中 (包括产出水) 溶解度的主要因素是碳酸盐的平衡, 因此人们对 $\text{CaCO}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 系统进行了广泛的研究。在稀溶液中, 钙以二价离子 (Ca^{2+}) 的形式存在, 但随着离子强度 (盐度) 的增加, 会形成许多离子对和络合物。

浅层饮用地下水的含钙量从雨水中 Ca 的含量到 120 mg/L。在阿尔伯塔盆地和帕洛杜罗盆地 (美国得克萨斯州), 地层水中的钙含量高达 100,000 mg/L, 其他盆地的钙含量可能更高, 但样品并不总是有完整的记录。在包括阿尔伯塔盆地在内的许多沉积盆地深处都发现了以钙为主的卤水, 具有潜在的商业价值。

在大多数地层水中, 钙以 Ca^{2+} 的形式存在, 但随着盐度的增加, 以这种形式存在的钙量会随着离子对 CaCl_2 的增加而减少。其他离子复合物和离子对的含量要小得多。

在阿尔伯塔盆地, 所有地层水中都含有钙。在较深地层中, 约有 60% 的地层水与无水石膏 (CaSO_4) 有关, 处于饱和或略微不饱和状态。这直接反映了无水石膏的存在。

氯元素 (Cl)

氯是迄今为止大陆地壳中最丰富的卤素。它是一种亲石元素, 在水体 (海洋, 其次是内陆封闭盆地湖泊) 中积累, 原因如下:

- 在迁移过程中, 它不受酸碱或氧化还原环境的影响。
- 它几乎不形成不溶性盐类。
- 氯在自然界中只以氯化物 (Cl^-) 的形式存在, 它具有较大的离子半径和较高的电负性。

因此, 四分之三的地壳氯存在于海洋中。

在沉积环境中, 许多岩石都是在海洋条件下沉积的, 因此很难确定氯的真实含量, 因为 (1) 它存在于圈闭的地层水中; (2) 容易被淡水淋滤。

所以这里所报告的丰度还有待讨论。上述信息中不包括蒸发岩, 蒸发岩是某些地层水中氯的主要来源。表 17 显示了天然水和产出水中的氯丰度。

表 17 - 天然和产出水中 Cl 的含量

样品	Cl (mg/L)
河水 (平均值)	7.8
海水 (平均值)	19500
地下水 (P25-P75)	10-50
MCL 值	250
产出水 (P10-P25-P50-P75-P90)	
阿尔伯塔盆地 (N=631)	5800-14000-32000-73000-120000
美国地质调查局常规碳氢 (N=73122)	630-5900-34000-97000-160000
美国地质调查局非常规碳氢 (N=1535)	6000-7500-9500-71000-170000
阿尔伯塔盆地 (Hitchon, 2023); 美国地质调查局 (Blondes et al., 2019)	

氯主要以氯化物 (Cl^-) 的形式存在于天然水中。雨水中主要阴离子的比例随着海洋影响的减弱而变化, 即从氯 > 硫酸 > 硝酸到硫酸 > 硝酸 > 氯。在未受污染的主要河流中, 主要阴离子的顺序是碳酸氢盐 > 硫酸盐 > 氯化物, 这反映了雨水中溶解的二氧化碳对岩石的风化作用, 雨水的 pH 值约为 5.0 或更低。不过在任何有开采的盆地, 河流可能流经有蒸发岩或者有来自于蒸发岩溶解的大量地下水基流的地区。

饮用地下水的主要阴离子成分各不相同。最理想的情况是主要阴离子为重碳酸盐, 氯化物和硫酸盐含量都小于 250 mg/L。一般来说, 深度 (温度) 的增加会导致阴离子从碳酸氢盐 > 硫酸盐 > 氯化物逐渐变为氯化物 > 碳酸氢盐 > 硫酸盐, 通常伴随着盐度的普遍增加。尽管根据水动力情况, 虽然在几千米深的地层中也发现了可饮用的地层水, 这主要与水动力条件有关。

在浅层地下水和地层水中, 氯化物的含量范围从全球降水的平均值到河水的平均值, 再到许多沉积盆地地层水中大于 200,000 mg/L。只有在深层沉积盆地的地层水中, 随着温度升高, 氯化物含量才接近迄今为止报告的最大值 (362,000 mg/L), 水化学类型为 Ca-Na-Cl 型。

在阿尔伯塔盆地, 所有地层水中都含有氯化物, 浓度高达 200,000 毫克/升。氯化物的含量随着温度和盐度的升高而增加, 这是许多沉积盆地都存在的趋势。一般来说, 以 Cl^- 形式存在的氯含量会随着盐度和温度的升高而减少, 而以各种氯金属复合物形式存在的氯含量则会略有增加。

碳元素 (C)

地球上碳的无机地球化学主要涉及二氧化碳 (CO_2) 的反应。在矿物中, 碳酸盐是最重要的含碳化合物。

主要沉积岩类型的碳含量差异很大。有些沉积岩实际上不含碳酸盐矿物和有机物, 例如蒸发岩和某些砂岩。在不含有机物的纯石灰岩中, 碳的最高含量为 12%。表 18 显示了天然水和生产水中碳酸氢盐的含量。

表 18 - 天然和产出水中碳酸氢根的含量

来源	HCO ₃ ⁻ (mg/L)
河水 (平均值)	200
海水 (平均值)	142
地下水 (P25-P75)	100-400
MCL 值	*
产出水 (P10-P25-P50-P75-P90)	
阿尔伯塔盆地 (N=631)	130-220-410-800-1700
美国地质调查局常规碳氢 (N=73122)	61-140-340-830-1700
美国地质调查局非常规碳氢 (N=1535)	140-300-850-1200-1400

阿尔伯塔盆地 (Hitchon, 2023); 美国地质调查局 (Blondes et al., 2019)

*-没有给出相应的 MCL 值, 但包含在矿化度的 MCL500mg/L 以内

在水环境中, 碳的地球化学是溶解二氧化碳种类的故事。主要有三种: 碳酸 (H₂CO₃aq)、碳酸氢根 (HCO₃⁻) 和碳酸根 CO₃²⁻。这些种类之间的界限主要出现在 pH 值为 6.4 和 pH 值为 10.2 时。对于大多数地层水来说, HCO₃⁻是主要的形式, 但在 pH 值小于 4 的水中, H₂CO₃aq 是主要形式。在 pH 值大于 10.5 的水中, 碳酸根 (CO₃²⁻) 占主导地位。

河水中的 HCO₃⁻平均含量为 200 mg/L; 饮用水中的 HCO₃⁻含量为 10 -500 mg/L。虽然没有任何辖区规定了饮用水中 HCO₃⁻的上限, 但有些辖区规定了 pH 值和盐度的上限, 这实际上导致在大多数水样中规定了 HCO₃⁻和 CO₃²⁻的上限。在未受污染的地下水中 HCO₃⁻含量一般小于 1,500 mg/L。怀特等 (1963) 报告说, 迄今为止在地层水中发现的有充分记录的最高 HCO₃⁻含量为 15,200 mg/L。

对阿尔伯塔盆地的地层水进行分析时, 要根据将样品带到地表时二氧化碳的损失情况进行调整; pH 值是按含水层温度计算的, 如表 19 所示。

表 19 - 含水层温度条件下计算的 pH 值

	Min.	P10	P25	P50	P75	P90	Max.
pH	4.3	5.4	5.9	6.4	6.9	7.1	8.9

在阿尔伯塔盆地, 所有地层水中都含有 HCO₃⁻, 含量高达 13,900 mg/L。在阿尔伯塔盆地和波弗特-麦肯齐盆地, 随着盐度的增加, HCO₃⁻含量呈下降趋势 (Hitchon et al., 1990)。利用 SOLMINEQ.88 (一种用于建立水-岩石地球化学模型的计算机程序), 我们可以了解到, 随着盐度的增加, HCO₃⁻的含量会减少, 但对于 H₂CO₃ 没有明显的变化趋势。分析得到的 HCO₃⁻的含量的平衡由大量碳酸根和碳酸氢根金属络合物、可能的醋酸以及其他短脂肪酸阴离子组成。

硫元素 (S)

硫是典型的亲铝元素。硫有几个配位数, 其中最常见的是 3、4 和 6。配位数为 3 的例子有云母和黄铁矿 (FeS_2); 配位数为 4 的例子有所有硫酸盐和闪锌矿 (ZnS); 配位数为 6 的例子有方铅矿 (PbS)。在自然界中, 硫有四种氧化态, 其中-2 和 +6 两种氧化态在地质中很常见。硫是硫化物、硫酸盐和硫磺盐三大类矿物的主要成分。在沉积岩中, 含量最高的是由石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 或无水石膏 (CaSO_4) 组成的蒸发岩。在页岩中, 硫主要以黄铁矿 (FeS_2) 或类似的硫化铁形式存在。煤是硫的重要载体, 包括黄铁矿和有机硫。表 20 显示了天然水和生产水中硫酸盐的含量。

表 20 - 天然和产出水中硫酸根的含量

来源	SO_4^{2-} (mg/L)
河水 (平均值)	11
海水 (平均值)	2700
地下水 (P25-P75)	10-100
MCL 值	
产出水 (P10-P25-P50-P75-P90)	
阿尔伯塔盆地 (N=631)	13-31-110-590-1200
美国地质调查局常规碳氢 (N=73122)	21-100-520-1700-3400
美国地质调查局非常规碳氢 (N=1535)	20-54-110-250-650

阿尔伯塔盆地 (Hitchon, 2023); 美国地质调查局 (Blondes et al., 2019)

在大多数天然地下水中, 硫以溶解硫酸盐 (SO_4^{2-}) 的形式存在。不过, 根据 Eh 值和 pH 值的不同, S 、 H_2Saq 、 HS^- 或 HSO_4^- 也可能是主要形式。

硫酸盐的浓度大约在 10^{-1} 到 10^5 mg/L 之间的六个数量级之间变化, 具体取决于控制水系统的过程。例如, 细菌的硫酸盐还原作用可将硫酸盐含量降至极低。如果水中进入大量极难溶解的硫酸盐阳离子 (如钡), 也会大大降低溶液中的硫酸盐含量。相反, 无水石膏或石膏的溶液会显著增加地层水中的硫酸盐含量。在高离子强度下, 硫酸根离子与各种阳离子的配对范围很广。

全球降水中硫酸盐的平均值为 0.06 mg/L, 河水的平均值为 11 mg/L。在饮用地下水中, 硫酸盐含量高达 250 mg/L。在特殊情况下, 硫酸盐含量会非常高-例如, 捷克共和国切布盆地的浅层地下水中, Pačes (1987) 报告的硫酸盐含量为 54,200 mg/L。相比之下, 19,230 mg/L 是所报告的地层水中的最高含量。

在阿尔伯塔盆地, 所有地层水中都含有硫酸盐, 最高含量为 6,440 mg/L, 反映了盐度较高的深层水中存在无水石膏。在没有无水石膏的地方, 如博福特-麦肯齐盆地, 硫酸盐含量要低得多 (Hitchon et al., 1990)。除硫酸根外, 硫还以 HSO_4^- 和各种金属硫酸盐复合物的形式少量存在。

硫化氢（H₂S）和二氧化碳（CO₂）这两种酸性气体在水与岩石的反应中起着重要作用。一般来说，较深地层中这两种酸性气体含量的增加很可能是与岩石中的有机物有关的热化学反应的结果。

6.6.5 次要元素

这里我们将八种元素列为次要元素（图 24）。如果地层水的所有主要元素和次要元素（包括有机物）都已确定，则离子平衡应在可接受的范围内（不平衡度小于 5%），可能接近于不平衡度小于 1%。

Group	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Period 1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac															

图 24 - 显示地层水中次要元素的元素周期表

锂元素（Li）

锂与其他碱金属有许多相似之处，不同之处主要在于锂原子和锂离子的尺寸较小。锂主要富集于沉积环境中的页岩中，在碳酸盐中含量最低。表 21 显示了天然水和产出水中锂的含量。

表 21 - 天然和产出水中 Li 的含量

来源	Li (mg/L)
河水（平均值）	0.003
海水（平均值）	0.17
地下水（P25-P75）	<0.01-0.05
MCL 值	
产出水（P10-P25-P50-P75-P90）	
阿尔伯塔盆地（N=629）	1.9-4.2-10-35-62
美国地质调查局常规碳氢（N=3572）	1.0-2.0-4.3-11-32
美国地质调查局非常规碳氢（N=23）	0.0076-4

阿尔伯塔盆地（Hitchon, 2023）；美国地质调查局（Blondes et al., 2019）

在风化过程中，锂以 Li⁺ 的形式从原生矿物质中释放到土壤溶液中。随后，锂随土壤溶液一起被淋滤到水圈中。保持单价阳离子的相对结合力通常为 Cs > Rb > K > Na > Li（其中 Cs 为铯，Rb 为铷）。这意味着，当锂被风化反应带入溶液时，它往往保持溶解状态，因此是最保守的元素之一。锂在海洋中富集，被粘土、氢氧化锰和青金石从海水中吸附。因此，页岩中的锂含量相对较高。

雨水中的锂浓度约为 0.0005 mg/L。河水中的平均浓度为 0.003 mg/L，但地域和时间上的差异非常大。饮用地下水中的锂含量一般在 0.05 至 0.5 mg/L 之间。在大多数低盐度地层水中，锂含量最低约为 1.0 mg/L，最高可达几十 mg/L，很少大于 100 mg/L。实际上，地层水中的所有锂都以 Li⁺ 的形式存在。

在阿尔伯塔盆地，所有地层水中都发现了锂，含量高达 140 mg/L。锂含量较高与含水层温度较高有关。迄今报道的最高锂含量为 505 mg/L，位于美国得克萨斯州的侏罗纪（牛津期）斯马克弗地层（Collins, 1974）。

锶元素（Sr）

锶的离子半径介于钙和钡之间，比铅小。因此，在许多矿物中，锶取代了这些离子，也可能被这些离子取代。例如锶铁矿，Sr(CO₃)；钡铁矿，Ba(CO₃)；铈铁矿，Pb(CO₃)；以及文石，Ca(CO₃)。请注意，方解石与较小阳离子的碳酸盐形成同构系列。不过，大陆地壳中的大部分锶是作为微量元素分散在成岩矿物和次生矿物中的。在沉积环境中，锶在碳酸盐岩中含量最高，在页岩中含量较少。表 22 显示了锶在天然水和产出水中的含量。

表 22 - 天然和产出水中 Sr 的含量	
来源	Sr (mg/L)
河水（平均值）	0.07
海水（平均值）	7.6
地下水（P25-P75）	0.01-0.5
MCL 值	
产出水（P10-P25-P50-P75-P90）	
阿尔伯塔盆地（N=628）	3.2-20-80-200-500
美国地质调查局常规碳氢（N=4077）	8-26-100-370-920
美国地质调查局非常规碳氢（N=22）	59-2250

阿尔伯塔盆地（Hitchon, 2023）；美国地质调查局（Blondes et al., 2019）

在风化过程中，锶以 Sr²⁺ 离子的形式进入水圈，其浓度受控于锶铁矿（Sr(CO₂)) 或天青石（Sr(SO₄)) 的溶解度。在阿尔伯塔盆地，储层条件下的 pH 值范围（P05 = 5.4 到 P95 = 7.1）意味着锶的浓度是由天青石而不是锶铁矿控制的。大多数沉积盆地都是这种情况。

在饮用水地下水中，锶的含量一般小于 5.0 mg/L。在地层水中，锶的含量高达 4,700 mg/L（美国阿肯色州 Smackover 地层；Collins, 1974）。

在阿尔伯塔盆地的所有地层水中都发现了锶。在较深的含水层中，较高的含量与较高的温度和较高的盐度有关，在天青石接近饱和的地层水中，锶的含量也相应增加。锶主要以 Sr²⁺ 的形式存在，其余部分主要由离子对 SrHCO₃⁺ 构成。

钡元素（Ba）

在二价正离子中，钡的离子半径最大，镭紧随其后。这意味着与其他大阳离子（如铅和锶）进行同结构置换是相当常见的。钾和钙的置换也会发生，但并不常见。钡（250 ppm）和锶（260 ppm）的地壳丰度相似，但它们不同的地球化学特征导致其在火成岩和沉积岩中的分布不同。例如，钡富集在页岩中，而锶则富集在碳酸盐岩中。表 23 显示了天然水和产出中钡的含量。

表 23 - 天然和产出水中 Ba 的含量

来源	Ba (mg/L)
河水（平均值）	0.02
海水（平均值）	0.014
地下水（P25-P75）	0.014-102
MCL 值	
产出水（P10-P25-P50-P75-P90）	
阿尔伯塔盆地（N=530）	0.3-0.8-2.9-13-70
美国地质调查局常规碳氢（N=5282）	0.6-3.0-14-50-140
美国地质调查局非常规碳氢（N=750）	1.0-3.0-7.0-19-38

阿尔伯塔盆地（Hitchon, 2023）；美国地质调查局（Blondes et al., 2019）

溶液中的钡含量可由重晶石（ BaSO_4 ）或菱镁矿（ BaCO_3 ）的溶解度控制，前者的溶解度乘积较低，因此在 Eh-pH 场中占主要部分。由于天然水中很少不含硫酸盐，重晶石的溶度积通常是地层水中钡含量的限制因素。

在地层水中，钡的含量从小于 1.0 mg/L 到大约 1,000 mg/L。关于钡含量高得多的报告通常来自老的分析方法，其不如现代方法精确。将含钡的水与富含硫酸盐的水混合可能会导致重晶石沉淀。

在阿尔伯塔盆地，3.4%的分析样本中钡含量低于检测值（0.04 mg/L），最高含量为 315 mg/L。钡与大多数其他阳离子不同，其含量并没有随着温度或盐度的升高而普遍增加。这说明地层水中的钡含量受到重晶石溶解度的严格控制。对枯叶岩（一种碳酸钡矿物）溶解度的主要控制是 pH 值。其他沉积盆地的资料不足以证实这些关系。钡主要以 Ba^{2+} 的形式存在于地层水中，离子对 BaHCO_3^+ 占主导地位。

溴元素 (Br)

溴的地球化学特征和行为与氯相似，但含量要低得多。它仅以 Br^- （溴化物）的形式存在，其离子半径太大，无法融入大多数矿物中。在角闪石、云母和粘土矿物等含羟基矿物中，它偶尔会取代 OH^- 基团。浮游粘土中溴的高含量表明，吸附在粘土矿物上是一个重要的地球化学特征。表 24 显示了天然水和生产水中的溴含量。

表 24 - 天然和产出水中 Br 的含量

来源	Br (mg/L)
河水 (平均值)	0.02
海水 (平均值)	67
地下水 (P25-P75)	0.01-0.05
产出水 (P10-P25-P50-P75-P90)	
阿尔伯塔盆地 (N=530)	23-51-98-190-450
美国地质调查局常规碳氢 (N=5282)	15-60-190-720-1700
美国地质调查局非常规碳氢 (N=750)	74-1070

阿尔伯塔盆地 (Hitchon, 2023); 美国地质调查局 (Blondes et al., 2019)

在海洋环境中, 溴会通过蒸发积累。在大多数浅层地下水中, 溴的含量较低 (10^{-2} 至 10^{-1} mg/L)。在阿尔伯塔盆地, 所有地层水中都发现了溴, 含量范围为 0.5-2,785 mg/L。

氯和溴都是保守元素, 因此, Br/Cl 比值在区分不同来源的水或经过不同工艺处理的水时特别有用。许多学者使用 Br/Cl 质量比, 但 Br/Cl 摩尔比更为精确。Briggins 和 Cross (1995) 利用新斯科舍省 (加拿大) 的数据, 提供了一组水分分析结果来证明这一点, 为了简化表格, 我们在表 25 中使用了他们的原始数据, 不包括含量低的次要元素和微量元素。

表 25 - 不同类型水的化学成分和物理特性, 用于说明如何利用 Br/Cl 比值来区分盐源。

	岩石淋 滤	海水	稀释 海水	受流经岩石影响 的地下水	受海水影响的 地下水	受地层水影响的 地下水
Na	1,260	10,500	2,000	390	206	525
K	0.4	390	70.8	3.9	5.7	3.2
Mg	0.2	1,350	229	23.5	49	4.6
Ca	49.8	410	84	72.6	234	111
Cl	1,800	19,000	3,360	696	797	882
Br	0.16	65	10.2	0.13	2.43	3.1
HCO ₃ ⁻	< 1	71	13	10	37	46
SO ₄ ²⁻	61	2,700	511	65	60	28
pH 值 (实验室)	5.9	8.1	6.9	5.9	7.3	7.7
Br/Cl 摩尔比 ($\times 10^{-3}$)	0.04	1.5	1.3	0.08	1.4	1.6
Br/Cl 质量比 ($\times 10^{-3}$)	0.09	3.4	3	0.19	3	3.5
Σ 阳离子 (mEq/kg H ₂ O)	57.3	598.2	111.8	22.62	25.01	29.06
Σ 阴离子 (mEq/kg H ₂ O)	52	593.3	105.6	21.15	24.34	26.21
不平衡 (%)	4.84	0.41	2.85	3.36	1.36	5.16
离子强度	0.056	0.625	0.118	0.025	0.032	0.031
TDS	3,172	34,430	6,269	1,273	1,404	1,613

(数据来自 Briggins 和 Cross1995)

加拿大新斯科舍省特有的地下水污染源可能是流经的盐分、海水入侵和基岩形成盐分。流经的盐分对地下水的污染通常首先表现为钠和氯的含量升高, 其中氯是更好的指标, 因为它的化学性质更稳定。但岩盐淋滤液的 Br/Cl 比率 ($\text{Br/Cl} \times 10^{-3} = 0.09$) 是区分流经盐分污染 ($\text{Br/Cl} \times 10^{-3} = 0.19$) 和海水污染 ($\text{Br/Cl} \times 10^{-3} = 3.0$) 或地层水污染 ($\text{Br/Cl} \times 10^{-3} = 3.5$) 的更好指标。不过, 要区分后两者, 还需要其他化学指标。

碘元素 (I)

碘是各种矿物中的次要成分, 很少形成单独的矿物。在 6 重配位中, 碘的离子半径较大, 只能进行有限的置换。碘在自然界中始终是单价的, 但与其他卤化物不同的是, 碘可能以一种以上的氧化态存在。平均丰度最高的是页岩, 因为它与页岩中的有机物有关。表 26 显示了天然水和产出水中碘的丰度。

表 26 - 天然和产出水 I 的含量

来源	I (mg/L)
河水 (平均值)	0.007
海水 (平均值)	0.056
地下水 (P25-P75)	0-0.07
产出水 (P10-P25-P50-P75-P90)	
阿尔伯塔盆地 (N=606)	4-8-12-19-26
美国地质调查局常规碳氢 (N=1815)	1.9-4.3-12-26-57
美国地质调查局非常规碳氢 (N=13)	0.3-57

阿尔伯塔盆地 (Hitchon, 2023); 美国地质调查局 (Blondes et al., 2019)

Fuge 和 Johnson (2015) 评述了碘的地球化学, 特别针对人类健康, 并提供了一个碘循环的示意图, 显示海洋是碘循环的主要储库。在海水中, 碘以碘化物 (I^-)、碘酸盐 (IO_3^-) 和各种有机结合形式存在。根据 Hem (1985) 的说法, 碘酸根是地下水中最可能的碘形式。I-O-H 系统的 Eh-pH 图显示碘酸根存在于广泛 pH 值范围内的强氧化条件下。

饮用地下水中碘含量的典型范围是 $< 1 \mu\text{g/L}$ 至 $70 \mu\text{g/L}$, 但极端值可能高达 $400 \mu\text{g/L}$ (0.4 mg/L)。一些较高的数值出现在海水入侵的沿海地区。Collins 和 Egleson (1967) 测定了美国阿纳达科盆地石炭纪地层的地层水、岩石和石油中的溴和碘含量。他们发现地层水中的碘含量高达 519 mg/L , 是迄今为止记录的最高值。他们注意到, 地层水中的 I/Br 比与现今的海藻和珊瑚相似, 从而证实了地层水中的碘来源于有机物。

在阿尔伯塔盆地, 实际上所有测得碘的地层水中都含有碘, 最高含量为 66 mg/L 。阿尔伯塔盆地地层水中碘的分布不同于其他元素的分布, 在所有主要地层单元中的总体统计分布相似。在其他有碘含量报告的沉积盆地中, 某些情况

下的碘含量与阿尔伯塔盆地的碘含量相似；在其他情况下，碘含量较低，但其他盆地的数据很少。

硼元素 (B)

硼是元素周期表第 13 族中含量较少的元素之一，也是唯一的非金属元素。它与其邻居碳和对角线上的亲戚硅有许多相似之处。在沉积环境中，硼被粘土矿物吸附，因此在页岩中的含量相对较高。除少数例外，硼在自然界中是以与氧的化学结合形式存在的，即硼酸盐 (BO_3 ，平面三角形基团) 或硼硅酸盐 (BO_4 ，正四面体)。表 27 显示了硼在天然水和产出水中的含量。

表 27 - 天然和产出水 B 的含量

来源	B (mg/L)
河水 (平均值)	0.01
海水 (平均值)	4.5
地下水 (P25-P75)	0.05-0.2
产出水 (P10-P25-P50-P75-P90)	
阿尔伯塔盆地 (N=606)	4-7-12-30-100
美国地质调查局常规碳氢 (N=1815)	3-8-22-48-90
美国地质调查局非常规碳氢 (N=13)	0.03-0.56

阿尔伯塔盆地 (Hitchon, 2023)；美国地质调查局 (Blondes et al., 2019)

一般来说，地下水和地层水中的硼含量可能受碱土硼酸盐饱和度的控制，尽管其中一些硼酸盐也可溶于热水。正硼酸在 pH 值为 9.24 时会发生解离，因此它是地层水中常见的硼形式。

大多数地下水中的硼含量很低，含量范围主要为 0.05- 1.0 mg/L。例如，在阿尔伯塔盆地，在所有测得硼含量的地层水中都发现了硼（范围在 0.7 至 285 mg/L 之间）。据报道，密歇根盆地志留纪地层的地层水中硼含量高达 500 mg/L。

尽管硼是美国加利福尼亚州受产出水影响的地下水中的一种主要污染物，但 US EPA 尚未指定硼的 MCL 值 (Kharaka, 2016)。虽然硼是植物的必需元素，但它在很低浓度 (0.5mg/L) 时对许多果树和蔬菜都有剧毒。葡萄树、柑橘树和其他果树灌溉水中可接受的最大硼浓度仅为 0.75 mg/L，而加利福尼亚州大部分产水中的硼浓度是对硼敏感的树木和蔬菜可接受最大值的 100 多倍 (Kharaka, 2016)。

硅元素 (Si)

大陆地壳中最丰富的两种元素是氧和硅，但硅只是地壳水的次要成分。氧和硅主要以 $[\text{SiO}_4]$ 四面体的形式存在，是大多数硅酸盐矿物的构成元素。硅酸盐矿物的风化也许是水圈中产生离子的最重要过程。硅酸盐风化的相对顺序与它们的相对热力学稳定性有关。一般来说，容易风化的顺序如下：

橄榄石=钙长石>辉石>角闪石>黑云母=钠长石>钾长石>白云母>石英。

略加修改后, 这与所有地质学家在大学地质学第一课中学习的经典鲍温反应系列顺序相同。表 28 显示了天然水和产出水中硅的含量。

表 28 - 天然和产出水硅 (SiO_4) 的含量

来源	硅 (mg/L)
河水 (平均值)	14
海水 (平均值)	6
地下水 (P25-P75)	10-30
产出水 (P10-P25-P50-P75-P90)	
阿尔伯塔盆地 (N=533)	4.5-6.5-9.8-17-28
美国地质调查局常规碳氢 (N=1938)	7.1-14-39-110-190

阿尔伯塔盆地 (Hitchon, 2023); 美国地质调查局 (Blondes et al., 2019); 在非常规烃类地层中硅含量未见报道。

根据对主要成岩硅酸盐成分及其相对风化顺序的了解, 我们知道地下水中的大部分硅酸 (H_4SiO_4) 来自长石和云母等常见成岩铝硅酸盐矿物的风化。因此, 石英实际上是一种残留矿物。

河水中硅平均含量为 14 mg/L。在大多数未受污染的地下水中, 硅含量在 5 至 50 mg/L 之间。碳酸盐咸水的硅含量可能很高: 例如, 博茨瓦纳奥卡万戈三角洲的地下水中硅含量为 1,712 mg/L, 肯尼亚马加迪湖的地下水中硅含量为 1,055 mg/L。在热水中, 硅的含量取决于温度; 在较热的水中, 硅的含量可能接近 1000 mg/L。关于受污染地下水中硅含量的报告很少。一个例子是受煤堆淋滤液污染的地下水中硅含量最高, 达到 259 mg/L。

在阿尔伯塔盆地, 所有与石英接近平衡的地层水中都发现了硅。正如预期的那样, 硅通常会随着温度和盐度的升高而增加。所有的硅都以 H_4SiO_4 的形式存在, 其中 H_3SiO_4^- 约占所分析硅的 $10^{-3}\%$ 。这是预料之中的, 因为所有这些地层水样本中的石英都已饱和。

氮元素 (N)

氮是一种典型的亲大气元素 (即主要或完全以气体形式存在), 约占地球大气的 78%。氮能够呈现从 -3 到 +5 的所有形式的氧化态。通过转换, 如果每个 F、O 和 H 的电荷是 -1, -2 和 +1, 在特定的含 F、O 或者 H 的分子或离子中氮的氧化态定义为每个氮原子的电荷数。在地球上, 含量最丰富的价态是 0 (74.9% 为 N_2)、-3 (25.1% 为 NH_3 , 铵) 和 +5 (痕量, 为硝酸盐 NO_3^-)。在沉积岩中, 页岩中的总氮含量最高。表 29 显示了天然水和产出中的氮含量。

表 29 - 天然和产出水氮的含量

来源	N (mg/L)
河水 (平均值)	0.25 (以 NO ₃ ⁻ 的形式)
海水 (平均值)	3.0 (以 NO ₃ ⁻ 的形式)
地下水 (P25-P75)	0.5-4.0 (以 NO ₃ ⁻ 的形式)
MCL 值	10 (以 N 的形式)
产出水 (P10-P25-P50-P75-P90)	
阿尔伯塔盆地 (N=255)	32-52-93-210-400
美国地质调查局常规碳氢 (N=882)	12-27-51-120-230
美国地质调查局非常规碳氢 (N=11)	625-4000

阿尔伯塔盆地 (Hitchon, 2023); 美国地质调查局 (Blondes et al., 2019)

虽然以硝酸盐形式存在的氮总量与全球氮总量相比很小, 但实际上所有氮都在水圈中。由于其他氮化合物 (包括铵离子、亚硝酸盐和有机氮) 可能存在于天然水中, 因此在分析报告中 NO₃⁻ 往往被掩盖在总氮中。重要的是要注意硝酸盐、亚硝酸盐和铵离子在水分析中的报告方式, 因为它们通常是以百万分之几的等效氮来给出的, 而在 SOLMINEQ.88 等程序中需要转换成硝酸盐或铵。

地表水、地下水和地层水中氮的最主要的水溶态在氧化条件下是硝酸盐, 在还原条件下是铵。因此, 地层水中的氮通常以铵的形式存在。

河水中硝酸盐氮的平均含量约为 1.0 mg/L; 饮用水中硝酸盐氮的浓度范围为小于 0.1 至 10 mg/L。当怀疑受到农业污染时, 硝态氮的含量可能会达到数十毫克, 通过对硝酸盐中 ¹⁵N 和 ¹⁸O 的稳定同位素进行评估, 通常可以推断出污染源。铵通常出现在受污染的水中。在美国马萨诸塞州沃本市一家废弃制革厂附近的水井中发现的铵含量特别高 (7,900 mg/L)。在一些温泉和与超基性岩有关的水中也发现了大量的铵。

在阿尔伯塔盆地, 255 个地层水样品中均含有铵 (5.6 -1,150 mg/L)。在温度较高、盐度较高的地层水中, 铵的含量要高出两到三倍。在地层水中测得的铵最高含量为 1,625 mg/L。铵 (NH₃) 是地层水中氮的主要形式 (大于 99%), 其余为 NH₄OH。

6.6.6 微量元素

地层水中的微量元素包括元素周期表中未分类为主要或次要元素的剩余部分。微量元素并不经常测定, 但有些元素也许应该测定。我们选择在此讨论的元素是基于它们在密西西比河谷型商业矿床 (铅和锌) 生成过程中的重要性, 它们对健康的影响 (氟)、它们的毒性 (砷和硒) 以及它们在地层水中的常见含量。在下面元素周期表上突出显示的 (图 25) 所有元素在《地层水地球化学》(Hitchon, 2023) 中都有讨论。

Group	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Period 1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac															

图 25 -显示了在阿尔伯塔盆地地层水中分析的部分微量元素的元素周期表

铷元素（Rb）

虽然铷分布广泛，但没有纯粹只含铷的矿物。它最常见于钾矿物（如长石）和某些蒸发岩矿床中的光卤石中。在沉积环境中，页岩中的铷含量最高。表 30 显示了天然水和产出水中铷的含量。

表 30 - 天然和产出水铷的含量	
来源	Rb (mg/L)
河水（平均值）	0.001
海水（平均值）	0.12
地下水（P25-P75）	-
产出水（P10-P25-P50-P75-P90）	
阿尔伯塔盆地（N=96）	0.09-0.18-2.4-11
美国地质调查局常规碳氢（N=320）	0.1-0.26-0.42-1.6-4.2
美国地质调查局非常规碳氢（N=11）	2.1-27

阿尔伯塔盆地（Hitchon, 2023）；美国地质调查局（Blondes et al., 2019）

铷以 Rb⁺的形式进入水文循环。人们对铷通过水文循环的路径知之甚少。在阿尔伯塔盆地，铷的含量从检测限（0.09 mg/L）到 11 mg/L 不等，这是迄今为止在地层水中发现的最高含量。

氟元素（F）

元素氟不会以游离态自然存在。氟在自然界中最活跃的形式是以氟化氢（HF）的形式存在于某些火山气体中。氟是卤素中最轻的；此外，氟还能氧化水。它的离子尺寸与 OH⁻ 接近（F⁻ 1.33Å 对 OH⁻ 1.4Å），因此在许多含氟矿物中，它是 OH⁻ 的同素异形替代物。在沉积岩中，氟丰度的一般顺序是页岩 > 碳酸盐岩 > 砂岩。表 31 显示了天然水和产出水中氟的丰度。

表 31 - 天然和产出水氟的含量

来源	F (mg/L)
河水 (平均值)	0.001
海水 (平均值)	1.3
地下水 (P25-P75)	0.05-0.5
SMCL 值	2.0
产出水 (P10-P25-P50-P75-P90)	
阿尔伯塔盆地 (N=444)	0.47-0.74-1.2-2.0-3.3
美国地质调查局常规碳氢 (N=228)	0.56-1.0-2.1-6.0-9.7
美国地质调查局非常规碳氢 (N=11)	2.9-17

阿尔伯塔盆地 (Hitchon, 2023); 美国地质调查局 (Blondes et al., 2019)

氟是所有元素中电负性最强的一种, 在稀溶液中以 F^- 离子的形式存在。钙含量小于 100 mg/L 的矿泉水中, 95% 的氟以离子形式存在。即使是钙含量为 100 至 200 mg/L 的地层水, 仍有 80% 为 F^- 。随着盐度的增加, MgF^+ 络合物也变得非常重要。虽然铝、铀和钒会与氟形成离子对和络合物, 但这些元素在大多数地层水中的含量都很低, 这意味着氟的含量几乎完全受钙浓度的控制。

在普通河水中, 氟的含量约为 0.001 mg/L, 在饮用地下水中, 氟的含量范围 < 0.05 至 2 mg/L。然而, 在世界一些地方, 饮用水中的氟含量可能高达 10 mg/L, 导致地方性氟中毒。在未受污染的浅层地下水中, 氟的含量一般只有几 mg/L, 但也可能高达 26 mg/L, 例如在美国科罗拉多州的皮森斯溪盆地就发现了这种情况 (Kimball, 1984)。在阿尔伯塔盆地, 所有分析地层水样品中都发现了氟, 含量从 0.01 到 11.7 mg/L 不等。

铅元素 (Pb)

在原子序数大于 60 的重元素中, 铅在地壳中的含量最高。部分原因是 ^{238}U 、 ^{235}U 和 ^{232}U (钍) 的放射性衰变产生了大量的铅。铅是一种亲金属元素, 最常见的形态是方铅矿 (PbS), 不过地壳中的大部分铅都隐藏在硅酸盐矿物中。在沉积环境中, 铅可能被粘土矿物强烈吸附, 因此在页岩中含量较高。表 32 显示了天然水和产出水中的铅含量。

表 32 - 天然和产出水铅的含量

来源	Pb (mg/L)
河水 (平均值)	0.001
海水 (平均值)	0.000002
地下水 (P25-P75)	0.0001-0.001
MCL 值	0.015
产出水 (P10-P25-P50-P75-P90)	
阿尔伯塔盆地 (N=533)	(21% < 0.02)-0.10-0.60-1.7-7.0(max.360)
美国地质调查局常规碳氢 (N=59)	(0.0009-0.0021)-0.0033-0.022-0.30(max.100)
美国地质调查局非常规碳氢 (N=7)	0.063-1.2

阿尔伯塔盆地 (Hitchon, 2023); 美国地质调查局 (Blondes et al., 2019)

铅以 Pb^{2+} 离子的形式进入水文循环。有三种情况往往会使铅在天然水中保持低浓度：（1）羟基碳酸铅、磷酸盐和硫化物的溶解度非常低；（2）铅在有机物表面的吸附和（3）铅与二氧化锰的共沉淀。鉴于铅在生物圈中的毒性，这是非常幸运的。

在大多数河水和浅层地下水中，铅含量一般在 10^{-3} 至 10^{-2} mg/L 之间。饮用地下水中铅的最高含量通常定为 0.015 mg/L。在天然水中，沉积盆地中富含氯化物的盐层水中铅含量最高。在阿尔伯塔盆地，21% 的地层水分析样本中铅含量低于检测值（0.02 mg/L），最高达 360 mg/L，这是迄今为止在任何地层水中发现的最高铅含量。在地层水中，铅主要以氯化物络合物的形式存在。

锌元素（Zn）

锌几乎只存在于含其他元素的化合物中。通过比较有效离子半径、电离电位和电负性， Zn^{2+} 与 Fe^{2+} 的关系比与 Mg^{2+} 的关系更为密切。在火成岩和沉积岩中，锌主要存在于硅酸盐和氧化物结构以及闪锌矿（ ZnS ）中。锌被吸附在粘土矿物、铁氧化物和有机物上，因此在页岩中含量较高。表 33 显示了天然水和产出水中的锌含量。

表 33 - 天然和产出水锌的含量

来源	Zn (mg/L)
河水（平均值）	0.02
海水（平均值）	0.0004
地下水（P25-P75）	0.0016-0.02
SMCL 值	5
产出水（P10-P25-P50-P75-P90）	
阿尔伯塔盆地（N=635）	(52% <0.02)-0.84-0.60-4.7 (max.360)
美国地质调查局常规碳氢（N=306）	0.01-0.0033-0.022-0.30(max.100)
美国地质调查局非常规碳氢（N=7）	0.013-23

阿尔伯塔盆地（Hitchon, 2023）；美国地质调查局（Blondes et al., 2019）

只有硫化物、磷酸盐、氧化物和碳酸盐阴离子会形成低溶解度的锌化合物。在氧化条件下，离子 Zn^{2+} 存在于 pH 值小于 7.5 的环境中。在 pH 值约为 2.1 时，闪锌矿会溶解成 Zn^{2+} 。闪锌矿（ ZnCO_3 ）仅在较窄的 pH 值范围内稳定，在较高的 CO_2 分压下则完全消失。

在饮用地下水中，锌的含量从雨水中的含量到大约 1.0 mg/L 不等。在酸性矿井排水等特殊情况下的水中，锌含量更高（高达 700mg/L）。

在阿尔伯塔盆地分析的地层水中，略多于一半的样品中锌含量低于检测值（0.02 mg/L 升），最高为 360mg/L。在高于检测值的数据中，锌含量随着温度和盐度的升高而增加。在这种更深、更热、盐度更高的地层水中，锌的含量范围

和分布情况与美国得克萨斯州斯马科弗地层中的情况相似--这是唯一一个有足够数据进行比较的盆地。迄今为止，所报告的地层水中最大含量为来自 Smackover 地层的 575mg/L。

锌会吸附到一些铁矿物、粘土矿物、方解石和无定形铝硅酸盐上。由于页岩中的锌含量几乎比碳酸盐岩和砂岩高出一个数量级，人们可能会认为地层水中的锌来源于页岩。然而，至少从目前研究的数据来看，情况似乎并非如此。有趣的是，锌的独立性质最早是通过阿尔伯塔省的小型数据库进行因子分析观察到的（Hitchon et al., 1971），而在本书使用的大型数据库中，似乎也能观察到锌的独立性质。

铁元素（Fe）

铁是大陆地壳中丰度仅次于铝的第二大金属。它的地球化学性质取决于它从 Fe^{2+} （亚铁）到 Fe^{3+} （铁）以及反向价态变化的难易程度。 Fe^{2+} （0.86 Å）和 Mg^{2+} （0.80 Å）的离子半径相似，因此在铁镁矿物中可以进行大量交换。

在沉积环境中，铁会发生重要的氧化还原反应。大气中的氧气与原生铁矿物发生反应，形成氧化铁。在沉积物中，细菌利用有机碳将氧化铁还原成亚铁化合物，并将溶解的硫酸盐还原成硫化物。因此，可能会形成硫化铁。硫化物含量低而碳酸盐含量高时，可能会形成菱铁矿 FeCO_3 。如果硫化物和碳酸盐含量都较低，而二氧化硅含量丰富，则可能会形成芒硝。除了这些可能的反应外，铁还会吸附在粘土矿物上，因此页岩和浮游粘土中的铁含量较高。表 34 显示了天然水和产出水中的铁含量。

表 34 - 天然和产出水锌的含量

来源	Fe (mg/L)
河水（平均值）	0.04
海水（平均值）	0.00006
地下水（P25-P75）	0.01-0.5
SMCL 值	0.3
产出水（P10-P25-P50-P75-P90）	
阿尔伯塔盆地（N=329）	0.08-0.14-0.32-1.1-4.4
美国地质调查局常规碳氢（N=12889）	
美国地质调查局非常规碳氢（N=1369）	1.0-3.0-15-59-160 5-11-24-44-110

阿尔伯塔盆地（Hitchon, 2023）；美国地质调查局（Blondes et al., 2019）

铁镁矿物的风化作用会将铁以 Fe^{2+} 的形式释放到水文循环中。根据氧化还原条件以及其他阳离子和阴离子的存在情况，大部分铁可能会以黄铁矿、菱铁矿或氢氧化铁的形式迅速重新沉积。在地下水中，铁最常见的形式是 Fe^{2+} 。

饮用地下水中的铁含量从低于一般河水 (0.04 mg/L) 到约 0.3 mg/L 不等。在加拿大西部几个富含铁的泉水中, 铁的浓度高达 450 mg/L, 源自泥盆纪或奥陶纪黑色页岩中的硫化物矿化 (van Everdingen et al., 1985)。在一些受污染的地下水中, 铁含量高达每升数千毫克; 例如, 在美国北卡罗来纳州萨凡纳河遗址受煤堆沥滤液污染的地下水中, 铁含量接近 8,000 mg/L。金属采矿作业产生的尾矿流体污染也通常会导致铁的高浓度。

Hitchon (2000) 的研究表明, 与钻杆测试的地层水样品相比, 阿尔伯塔盆地许多来自井口、分离器和处理机的地层水样品都受到了 "铁锈" 的污染。在此, 我们报告了所有地层水中的铁含量, 无论其来源如何。

在阿尔伯塔盆地, 铁含量从检测不到 (0.01 mg/L) 到 87 mg/L 不等。地层水中的铁含量通常会随着温度和盐度的升高而增加。钻杆测试地层水中的铁主要来自黄铁矿 (铁-砷-硒-氯的关系证明了这一点)。虽然我们可以排除铁锈的影响, 但可能还有其他难以确定的来源。来自生产井、分离器和处理机的地层水来自截然不同的环境, 那里的条件更具氧化性, 除了运营公司添加的化学物质外, 还可能存在细菌作用。

据报道, 在世界各地的油井中有菱铁矿 (FeCO_3) 垢, 而且在对产出水进行分析时, 往往只报告了极少量的铁。例如, 对一口含有活性菱铁矿垢的水井进行的分析表明, 铁含量仅为 1 mg/L。计算显示在储层条件下, 菱铁矿达到饱和仅需要 0.68 mg/L 铁。这可能被一些分析人员报告为痕量, 从而对菱铁矿的结垢潜力造成错误印象。

锰元素 (Mn)

锰在陆地上的丰度介于主要元素和次要元素之间。自然界中只有一种稳定的锰同位素 (^{55}Mn)。它以 Mn^{2+} , Mn^{3+} , 或 Mn^{4+} 的形式存在于矿物中, 有时在同一种矿物中会有不止一种价态。在火成岩和变质矿物中, Mn^{2+} (0.92 Å) 离子可替代 Fe^{2+} (0.86 Å) 和 Mn^{2+} (0.80 Å) (均为 6 倍配位), 也可替代 Ca^{2+} (1.08 Å)。在温度较低的沉积和风化环境中, 几乎只出现含 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 的矿物, 因为与火成岩和变质岩环境中的矿物相比, 它们是在较高的氧逸度下形成的。例如, 细粒隐晶或结晶度低的二氧化锰和氧氢氧化物。在沉积环境中, 目前含量最高的是水成粘土, 其次是碳酸盐岩和页岩。表 35 显示了天然水和产出水中锰的含量。

表 35 - 天然和产出水锰的含量

来源	Mn (mg/L)
河水 (平均值)	0.007
海水 (平均值)	0.0003
地下水 (P25-P75)	<<0.01-0.01
SMCL 值	0.05
产出水 (P10-P25-P50-P75-P90)	
阿尔伯塔盆地 (N=437)	0.09-0.19-0.62-1.9-5.0
美国地质调查局常规碳氢 (N=658)	0.14-0.40-1.2-5.0-37
美国地质调查局非常规碳氢 (N=11)	0.0015-0.029

阿尔伯塔盆地 (Hitchon, 2023); 美国地质调查局 (Blondes et al., 2019)

在大多数正常风化条件下, 锰以 Mn^{2+} 的形式进入水文循环; Eh-pH 空间的很大一部分被这种离子占据。锰的氧化物和氧氢氧化物在较高的 pH 值下通常是稳定的, 除非在非常氧化的条件下, Mn^{2+} 才是首选物种 (以 $\text{Mn}(\text{OH})_3^-$ 的形式存在)。在 Mn-C-S-O-H 体系中, 最主要的物种仍然是 Mn^{2+} , 同时出现了菱锰矿 (MnCO_3) 和赤锰矿 (MnS)。如果碳酸盐物种的活性略有不同, 菱锰矿的场可能要大得多。

地下水和地层水的 pH 值一般在 4 到 8 之间, 因此锰将以 Mn^{2+} 离子形式存在。即使在缺氧条件下, 大多数天然水中的 MnCO_3 、 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 和 MnS 也是未饱和的。这意味着, 对于地下水和地层水来说, Mn^{2+} 浓度通常受菱锰矿饱和度的控制。

地下水中的锰浓度从一般河水 (0.007 mg/L) 到约 10 mg/L 不等。饮用水中锰含量的最大推荐值 (SMCL) 一般定为 0.05 mg/L (表框 2-1)。在美国和许多其他国家, 锰是地下水中的主要地质污染物之一, 是水与含水层中的地质体反应的结果 (Erickson et al., 2021)。较高的锰浓度可能出现在多种情况下, 包括但不限于以下情况

- 酸性矿井排水造成的污染;
- 由于多种原因导致 pH 值非常低;
- 地下水溶解了铁锰氧氢氧化物, 然后渗入下伏地层, 在此条件下沉淀出自生黄铁矿 (黄铁矿)、菱铁矿和菱铁矿 (Saunders 和 Swann, 1992)。

离子强度增加时, 可能会形成离子对和络合物, 包括 MnCl^+ , MnCl_2 , MnCl_3^- , MnCl_4^{2-} , MnHCO_3^+ , MnSO_4 , MnHPO_4 , MnOH^+ 以及草酸盐和琥珀酸有机络合物。

在阿尔伯塔盆地, 锰的含量从检测限 (0.005 mg/L) 到 52mg/L 不等。随着温度和盐度的升高, 地层水中的锰含量普遍增加, 同时菱锰矿的饱和指数值略

低。在筛选的美国地质调查局的国家产出水地球化学数据库（Blondes et al., 2019）中，常规碳氢化合物类地层水中的锰含量普遍较高，原因尚不清楚。

砷元素（As）

砷是亲铝元素。在自然界中，它最以氧化态为 +5（砷酸盐）或 +3（亚砷酸盐）的形式存在于化合物中。含砷矿物主要是砷酸盐（60%）和硫化物（20%）。砷被水合氧化铁吸附，并与硫化物矿物共同沉淀在水体底部的还原态泥中。因此，沉积环境中含量最高的是页岩。这些过程往往会使水圈中的砷含量保持在较低水平。表 36 显示了天然水和产出水中的砷含量。

表 36 天然和产出水砷的含量

来源	As (mg/L)
河水（平均值）	0.002
海水（平均值）	0.0017
地下水（P25-P75）	0.0005-0.006
MCL 值	0.010
产出水（P75-P90）	
阿尔伯塔盆地（N=535）	(72%<0.13) -0.76-2.9 (max.87)
美国地质调查局常规碳氢（N=51）	0.0008-0.0019-0.01-0.063-0.32
美国地质调查局非常规碳氢（N=11）	0.063-0.57

阿尔伯塔盆地（Hitchon, 2023）；美国地质调查局（Blondes et al., 2019）

在酸性水中，砷以原砷酸（ H_3AsO_4 ）和一价砷酸阴离子（ H_2AsO_4^- ）的形式存在。在碱性水中（pH 值为 7 -11），一价砷酸阴离子被二价砷酸阴离子（ HAsO_4^{2-} ）所取代。这些砷种类类似于正磷酸和磷酸盐，以及正硼酸和硼酸盐。还原条件有利于不带电的亚砷酸阴离子、亚砷酸（ H_3AsO_3 ）及其阴离子（亚砷酸盐）的存在。

在有硫和还原条件下，存在两种砷硫化物的 Eh-pH 场；在极端还原和碱性条件下，原生砷的 Eh-pH 场非常小。氧化态砷的这些变化对地下水和地层水的研究非常重要。有机砷化合物是在自然界的特殊情况下发现的。Appelo 和 Postma（1993）列举了含水层中黄铁矿的氧化作用以及随之而来的砷向地下水的释放及其对硝酸盐的还原作用的几个例子；Deutsch（1997）特别强调了氧化还原变化在砷地球化学中的重要性，并讨论了可用于砷污染土壤或含水层修复的方法。

在河水中，砷的最大含量约为 0.005 mg/L。由于砷的毒性，饮用水中砷的最大含量被定为 0.01 至 0.05 mg/L，具体取决于管辖区域。关于阿根廷、孟加拉国、智利、内蒙古和墨西哥等地高砷地下水的主要问题，有大量文献，其中很多是在过去十年中撰写的。在与天然硫化物矿物来源相关的地下水中也发现了高砷含量，采矿活动往往加剧了这一问题。

在阿尔伯塔盆地, 72%的地层水样品中砷含量低于检测值 (0.13 mg/L), 最高含量为 86.5 mg/L。与盆地内其他地层水相比, 较热、盐度较高的地层水的砷含量较高。在美国地质调查局数据库中的常规碳氢化合物类别中, 有 51 个砷含量数据 (范围为 0.0001 至 7 mg/L, 中位数为 0.01 mg/L)。

与其他沉积盆地相比, 阿尔伯塔盆地地层水中砷的数据非常丰富, 这使得研究这种有毒元素和硒与二氧化碳储存的关系成为可能 (Hitchon & Bachu, 2017)。

硒元素 (Se)

在硫亚族元素中, 外层电子构型接近于下一个惰性气体。随着族群的下移, 它们的金属性越来越强, 其性质也越来越亲铬。硒通常在硫化物矿物中代替硫, 但也会形成独立的金属硒化物矿物。在沉积环境中, 硒主要集中在页岩中。表 37 显示了天然水和产出水中硒的含量。

在风化过程中, 硒会在很宽的 pH 值范围内被氧化, 从硒化物 (Se^{2-}) 变成硒酸盐 (SeO_4^{2-}), 硒酸盐是一种特别重要的物质, 因为它与不良健康影响有关。硒酸根离子类似于硫酸根离子, 具有高溶解性, 不会吸附在氢氧化铁表面。在中等氧化还原水平下, 亚硒酸盐 (SeO_3^{2-}) 是稳定的物种。在强还原条件下, 会出现 Se (原生)、 H_2Se (硒氢化物) 和 HSe^- ; 后两者类似于 H_2S 和 HS^- 。

表 37 天然和产出水硒的含量

来源	Se (mg/L)
河水 (平均值)	0.00006
海水 (平均值)	0.00013
地下水 (P25-P75)	0.00003-0.0008
MCL 值	0.05
产出水 (P75-P90)	
阿尔伯塔盆地 (N=534)	(72%<0.11) -0.60-3.4 (max.44)
美国地质调查局常规碳氢 (N=78)	0.01-0.036-0.056-0.48-1.3

阿尔伯塔盆地 (Hitchon, 2023); 美国地质调查局 (Blondes et al., 2019)

备注: 在非常规碳氢化合物中未报告硒

硒通常以隐藏的形式存在于其他矿物质中。硒化钙和硒化钠是可溶的, 而硒化铁几乎是不溶的。因此, 亚硒酸盐离子会很快被铁氧氢氧化物吸附。在高浓度下, 硒对大多数生物都是有毒的, 因此, 对海洋进行除毒是一个非常重要的生物过程。

硒是人类和动物饮食中不可或缺的微量元素。Edmunds 和 Smedley (1996) 回顾了与健康有关的硒地球化学, 并指出了人类硒中毒和硒缺乏的案例。他们

认为, 远离海洋可能会导致缺硒。由于硒具有普遍毒性, 大多数地区都规定了饮用水中硒的最高可接受限值 (通常为 0.01 mg/L)。

硒在页岩中富集, 再加上酸性条件下的风化, 会导致生态问题, 例如在美国加利福尼亚州的 Kesterson 国家野生动物保护区, 短暂性溪流中硒含量达到 3.5 mg/L 的 (Presser 和 Barnes, 1984)。

Deutsch (1997) 指出, 硒等污染物通常只以微量 ($< 1.0 \text{ mg/L}$) 存在, 其流动性主要受吸附/解吸过程的影响。由于阴离子形式在地下水和地层水中占主导地位, 因此强阴离子吸附剂的存在 (如铁酸盐 ($\text{Fe}_{10} \text{O}_{15} - 9\text{H}_2\text{O}$)) 对硒在环境中的移动影响最大。在没有铁水盐和其他铁氧氢氧化物的情况下, 粘土矿物提供了最重要的交换场所。此外, pH 值对粘土矿物所能吸附的硒 (IV) 量有很大影响, 尤其是在接近中性的条件下。不过, 在碱性条件下, 如果粘土矿物是唯一可延缓硒运移的固体, 硒就会在环境中运移。

在阿尔伯塔盆地, 72% 的地层水样品中硒含量低于检测值 (0.11 mg/L), 最高为 44 mg/L。与盆地内其他地层水相比, 较热、盐度较高的地层水含硒量较高。在美国地质调查数据库常规碳氢化合物类别中, 有 78 个硒含量值 (范围为 0.0008 至 33 mg/L, 中位数为 0.056 mg/L)。

6.6.7 矿物饱和度指数

到目前为止, 我们一直在关注产出水中元素和离子的绝对含量, 尽管使用的是统计数据。这些信息可用于确定沉积盆地中温度和盐度随深度增加而引起的水岩反应趋势。不过, 对这些趋势的解释也有特定的局限性。首先, 这些趋势是每个沉积盆地所特有的, 因此要利用美国地质调查局的数据库, 就必须将数据分成不同的盆地。其次, 这些趋势只显示了水岩反应的方向, 而不是程度。

表 38 显示了使用前述 P 值的阿尔伯塔盆地输入数据。请注意, HCO_3^- 的数值顺序已颠倒过来, 以反映现场情况, 即随着盐度的增加, HCO_3^- 不断减少。由于 pH 值的实验室测定反映了可能改变 pH 值但与成分趋势无关的各种影响, 因此所有计算均采用中性 pH 值 (7.00)。尽管数据是统计得出的, 但分析的不平衡性一般都很好。

表 38 - 基于阿尔伯塔盆地数据库统计分布的地层水化学组分 (mg/L) 和物理特征分析值

分析值	P10	P25	P50	P75	P90
Li	1.9	4.2	10	35	62
Na	4,100	8,800	18,000	36000	53000
K	27	59	170	1000	2900
Mg	22	90	340	950	2000
Ca	65	230	1100	4500	17000

Sr	3.2	20	80	200	500
Ba	0.4	1	3.1	13	70
F	0.47	0.74	1.2	2	3.3
Cl	5,800	14,000	32,000	73000	120000
Br	23	51	98	190	450
I	4	8	12	19	26
HCO ₃ ⁻	1700	800	410	222	125
SO ₄ ²⁻	13	31	110	590	1200
SiO ₂	4.5	7	9.8	17	28
NH ₃	32	52	93	210	400
B	4	7	12	28	100
TDS (燃烧法)	10060	22,970	50960	113800	190270
pH 值 (实验室)	7	7	7	7	7
比重 (15.56°C)	1	1	1.3	0.08	1.4
折射率 (25°C)	1.3	1.3	3	0.19	3
地层温度 (°C)	20	25	111.8	22.62	25.01
Σ 阳离子 (meq/L)	186	414			
Σ 阴离子 (meq/L)	194	419	962	2.345	4.222
分析误差 (%)	-2.05	-0.64	-2.22	-4.37	-0.07

表 39 显示了使用 SOLMINEQ GW (Hitchon et al., 1999b) 进行的计算结果。为了补偿产出水出露地表过程损失的 CO₂, 在分析中加入了 CO₂, 以便与方解石达到平衡。加入铝使伊利石 (阿尔伯塔盆地岩石中最常见的粘土矿物) 达到平衡, 从而可以计算其他粘土矿物和长石的饱和指数 (SI) (Hitchon, 2023, 该文献对这些过程进行了描述)。

表 39 - 基于阿尔伯塔盆地数据库统计分布计算的地层水化学组分 (mg/L) 和物理特征值

	P10	P25	P50	P75	P90
计算值					
Σ 阳离子 (meq/kg H ₂ O)	182.51	396.62	841.72	1,775.50	3,078.10
Σ 阴离子 (meq/kg H ₂ O)	188.27	398.74	875.87	1,937.11	3,059.62
不平衡 (%)	-1.55	-0.27	-1.99	-4.35	0.3
离子强度	0.1877	0.4085	0.9091	2.0548	3.7066
TDS	11,794	24,138	52,402	116,920	197,890
SOLMINEQ GW 结果					
相对于矿物的饱和度	20 °C 时的方解石和伊利石	25 °C 时的方解石和伊利石	35 °C 时的方解石和伊利石	54 °C 时的方解石和伊利石	79 °C 时的方解石和伊利石
添加的铝 (mg/L)	0.000744	0.000628	0.001006	0.00088	0.000958

pH 值	6.96 (20 °C)	6.75 (25 °C)	6.39 (35 °C)	620 (°C)	5.68 (79°C)
SI (饱和指数) 值					
方解石	●	●	●	●	●
白云石	0.91	0.95	0.96	1.11	1.19
锆铁矿	-0.85	-0.67	-0.8	-1.09	-1.31
凋落石	-2.61	-2.82	-3.05	-3.05	-2.89
无水石膏	-3.7	-3.05	-2.07	-0.84	0.01
重晶石	-0.74	-0.36	0.18	0.99	1.58
天青石	-3.22	-2.38	-1.58	-0.74	-0.2
光卤石	-3.4	-2.77	-2.18	-1.56	-1.14
萤石	-1.79	-1.1	-0.4	-0.1	-0.11
石英	-0.11	0.01	0.12	0.25	0.33
白云石	-0.02	0.25	0.38	0.47	0.67
阳起石	-6.48	-6.31	-5.94	-5.34	-4.27
钾长石	0.71	0.88	0.99	1.33	1.49
三水铝石	1.65	1.29	0.56	-1.01	-1.2
伊利石	●	●	●	●	●
高岭石	2.95	2.61	2.25	1.56	0.99
钠长石	1.06	0.98	0.87	0.55	0.32
● = 平衡时的计算值					
SI 值表明整个盆地流体处于过饱和状态					
平衡时的 SI 值 (+0.5 至 -0.5)					
SI 值表明整个盆地处于未饱和状态					

6.7 产出水的无机化学组成：来自一个场地尺度的数据

Hunt (1879) 首次发表的关于产出水无机化学成分的综合报告中的数据绝大多数来自美国和其他国家（包括加拿大和欧洲一些国家）的单个油气田的油井。在过去的 50 年中，这些数据一般都相当详细，并报告了产出水的无机、有机和同位素成分。因此，与提供平均值的盆地研究（如 Kharaka 和 Hanor, 2014）相比，这些数据在地球化学模拟中更有助于研究地层水的来源和水与矿物的相互作用。具体而言，单个油田的详细数据更有助于确定受污染地下水的污染源。

6.7.1 盐度

Kharaka 和 Hanor (2014)、Neff (2011) 以及 Kharaka et al. (2020) 的研究表明，沉积盆地中的产出水的盐度大约相差三个数量级，从浅层大气来源水系系统中的不到 3,000 mg/L 到富含蒸发岩盆地中的超过 400,000 mg/L，如美国密歇根盆地以及美国和加拿大的威利斯顿盆地。文献中最高盐度值是来自密歇根盆地萨利纳地层的 643,000 mg/L 的咸水 (Case, 1945)。然而，并非所有沉积盆地都含有盐水（盐度高于海水）。众所周知的例子包括美国加利福尼亚无蒸发岩的中央谷 (Kharaka 和 Berry, 1974)，以及印度尼西亚的 Pattani (Lundegard &

Trevena, 1990) 和 Mahakam (Bazin et al., 1997) 盆地, 这些盆地的盐度一般与海水类似或更低。

单个油田的盐度一般随深度增加而增加, 但增加速度变化很大 (图 26 和表 40)。同一油田的咸水 (图 27) 和同一盆地不同油田的咸水 (表 41) 的盐度差异可能很大。在一些深部有页岩床的盆地, 如加利福尼亚中央山谷、路易斯安那州南部和得克萨斯州东南部海湾沿岸, 盐度随着深度的增加而降低 (Kharaka, 1971; Kharaka & Hanor, 2014)。阿拉斯加北坡不同岩性的 700 至 2,800 米深度范围内, 水的盐度几乎恒定 (约 20,000 mg/L) (Kharaka 和 Carothers, 1986)。

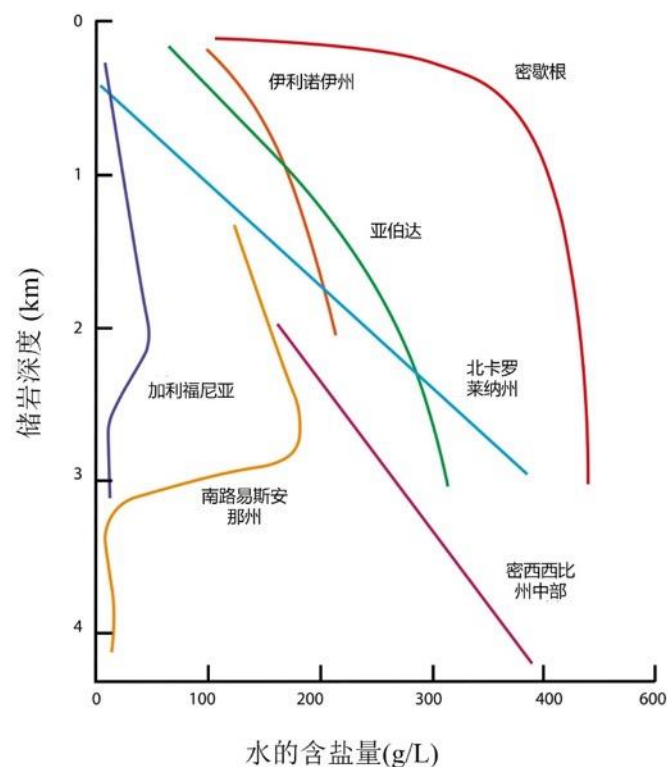


图 26 - 北美几个主要沉积盆地的最大盐度随深度的变化。盆地具有不同的变化趋势, 加利福尼亚州和路易斯安那州南部的盐度与深度关系正好是相反的(修改自 Kharaka & 托尔德森, 1992; Hanor, 1979)。

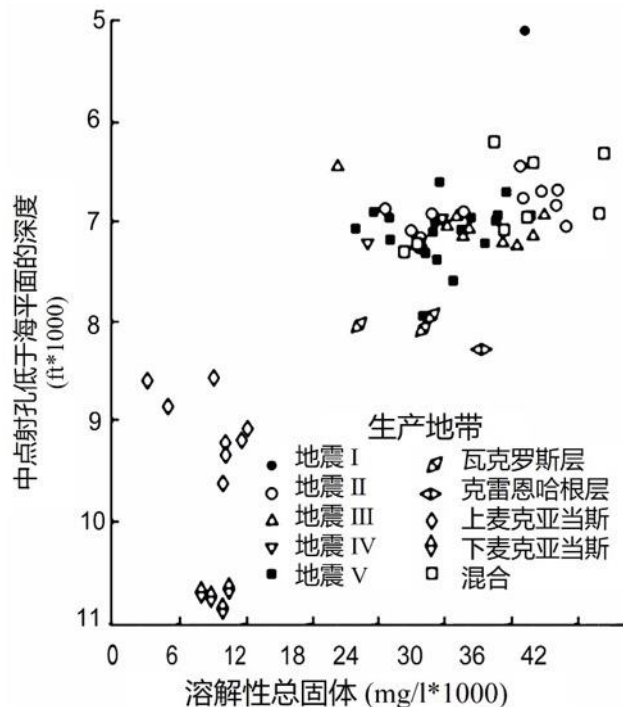


图 27 - 美国加利福尼亚州 Kettleman North Dome 油田地层水矿化度分布。深部麦克亚当斯地层水矿化度远低于 Temblor 地层(引自 Kharaka & Berry, 1974)。

多年来, 人们对油田中观测到的地层水矿化度升高的成因提出了多种解释, 但在确定沉积盆地(Kharaka et al, 1987)中流体的盐度和组成时, 认为海水的陆上蒸发是最重要的过程之一。通过逐级蒸发去除 H_2O , 不仅产生了高盐度和高密度的卤水(海水蒸发后剩余的水分), 这些卤水有可能渗入到下伏沉积层中, 而且导致了一系列 Ca 、 Mg 、 Na 和 K 碳酸盐、硫酸盐和氯化物蒸发盐矿物的沉淀, 这些矿物在埋藏过程中可能与周围孔隙流体发生反应, 深刻地改变了地下流体的组成 (Kharaka et al., 1987)。一般来说, 阳离子和阴离子的浓度最初随着蒸发作用的增强而增加, 但当 CO_3 、 SO_4 和 Cl 达到饱和时, 一些阳离子(特别是 Ca 和其它二价阳离子)和 Na 的值开始随着蒸发盐的析出而下降(图 28)。

通过海水的陆上蒸发作用形成的卤水可以与海水区分开, 因为其 Br/Cl 比值较海水的要高。相反, 盐岩溶解形成的卤水具有较低的 Br / TDS 和 Br/Cl 比值 (Carpenter, 1978 ; Kharaka et al, 1987)。根据 Br / Cl (图 29)和 Br / TDS 比值 (Hanor, 1987 ; Kharaka et al., 1987 ; Worden, 1996), 可以确定沉积盆地中代表这些端元的卤水以及这些和/或大气水和/或共生海水的混合物。

表 40 - 美国加利福尼亚州萨克拉门托和圣华金峡谷、阿拉斯加北坡；以及密西西比盐丘盆地中部和密西西比产出水的化学组成(引自 Kharaka & 托尔德森, 1992)

位置	美国加利福尼亚州萨克拉门托峡谷		美国加利福尼亚州圣华金峡谷			阿拉斯加北坡		密西西比中部	
场址	Grimes	Malton-Black Butte	San Emidio	Wheeler Ridge	Kettleman North Dome	Barrow	Prudhoe Bay	Reedy Creek	West Nancy
样品编号 #	81-NSV-15	81-NSV-1	74-SEN-3	75-WR-5	912-1	78-AX-52	78-AX-54	84-MS-11	84-MS-1
井名	GOU4#2	19-1	21-15	21-28	323-21	S. Barrow 5	Arco 13	W.M. Geiger	W.L. West
开采层 ^a	Forbes	Forbes	Reef Ridge	Tejon	Lower McAdams	Barrow Sandstone	Sadlerochit Group	Rodessa	Smackover
深度 ^b (m)	2,074	1,524	3,337	2,691	3,520	728	2,820	3,486	4,428
温度 (°C)	65	58	149	117	141	16	94	102	118
TDS ^c	18,600	21,400	10,900	44,300	10,000	22,100	21,900	320,000	275,000
Li	0.32	0.35	1.95	1.95	3.05	2.1	4.0	35	74
Na	6,830	7,510	4,000	7,450	3,760	7,980	7,600	61,700	54,800
K	35.5	28.4	620	135	92.4	3.0	86	990	6,500
Mg	72	148	7.0	27	3.4	67	20	3,050	3,350
Ca	182	331	67	5,550	30.7	119	182	46,600	33,900
Sr	14.3	18.8	8.0	187	4.4	16.1	20.2	1,920	1,670
Ba	6.4	4.6	4.2	12	3.98	175	3.8	60	48
Fe	0.58	54	0.36	2.8	0.31	5.5	63	465	0.47
NH ₃	34	30	73	32	8.9	19	17	34	119
F			3.0	2.0	0.3	1.6	1.5	1.5	11.5
Cl	11,000	12,700	3,460	21,450	4,680	11,800	10,600	198,000	170,000
Br	44	74	57	80	45	62	54	2020	2080
I	30	66	14	46	27	28	19	17	80
HCO ₃ ^d	359	417	2,870	2,210	1,190	1,710	2,930	206	197
SO ₄	<0.5	0.9	38	50	0.5	n.d.	69	64	161
H ₂ S	0.07	< 0.1	0.02	0.11	3.02	< 0.1	< 0.1	< 0.02	57.4
SiO ₂	31	18	109	46	128	11	62	28	34
B			92	600	43	42	158	59	342
pH	7.6	7.6	7.7	6.9	7.4	7.2	6.5	5.08	5.48

a-开采层位是石油公司使用的储层。B-Depth 是射孔中点的地面以下深度。C-TDS 是计算的总溶解固体。D-HCO₃ 是现场滴定的碱度，包括有机和无机物种。

表 41 - 来自德克萨斯州沿岸的超压区和路易斯安那州的(引自 Kharaka &托尔德森, 1992)的油井产出水的化学成分(mg/L)和生产资料

位置	Lafayette, LA		Houston-	Galveston, TX	Corpus Christi, TX		McAllen- TX	
场地	Weeks	Tigre Lagoon	Chocolate	Halls Bayou	Portland	East Midway	Pharr	La Blanca
样品编号 #	77-GG-19	77-GG-55	76-GG-7	76-GG-24	76-GG-63	77-GG-73	77-GG-73	77-GG-117
井名	St. Un. A	Edna Delcambre #1	Angle #3	Houston 'FF'	Portland A-3	Taylor E-2	Kelly A-1	La Blanca #12
开采层 ^a	S-Sand	Sand #3	Upper Weiting	Schenck	Morris	Lower Frio	Marks	7150 Sand
深度 ^b (m)	4,275	3,928	3,444	4,161	3,514	3,662	3,018	2,903
温度 ^c (°C)	117	114	118	150	123	128	127	148
压力 ^d	43.1	75.8	52.4	80.0	58.0	62.2	52.4	56.6
Fluid production ^e Oil/condensate	21.9	0	0.5	3.8	4.8	2.7	0	0.3
Water	56.0	633	6.7	57.9	7.5	0.2	7.1	51.0
Gas	6.1	7.9	5.1	70.8	25.1	4.9	3.2	17.1
TDS ^f	235,700	112,200	73,300	58,100	17,800	36,000	36,600	7,500
Na	78,000	40,000	26,500	20,500	6,500	13,250	9,420	2,680
Li	16	7.1	9.9	15	3.6	4.2	7.5	1.2
K	1,065	265	400	180	68	72	240	46
Rb	3.4	0.8	0.4	0.9	0.3	0.5	0.8	0.1
Cs	11.8	3.5	-	-	-	-	2.9	0.3
Mg	1,140	270	220	170	15	48	18	3.3
Ca	10,250	1,860	2,000	800	89	330	4,225	150
Sr	920	320	365	170	7.0	23	256	9.6
Ba	185	8.2	290	59	1.4	13	27	1.5
Fe	84	0.4	10.2	22	2.3	1.6	4.1	<0.1
Cl	143,000	67,900	42,700	34,500	9,270	21,000	22,000	3950
F	0.8	0.8	0.8	-	1.5	7.3	3.9	5.7
Br	419	63	52	32	19	45	78	15
I	18	26	16	11	25	45	22	16
B	44	57	35	91	62	35	105	117
NH ₃	100	69	29	13	5.8	13.5	21.5	4.2
H ₂ S	0.4	0.5	1.2	1.4	< 0.1	0.04	< 0.1	<0.1
HCO ₃	450	1,050	455	409	1,600	1,180	114	400
SO ₄	6.4	220	2.7	16	110	42	7.0	57
SiO ₂	48	57	87	110	93	132	90	88
pH	6.2	6.3	5.9	6.8	6.8	6.4	6.8	7.3

a- 开采层位是石油公司使用的名称。b-Depth 是射孔中点的地面以下深度。c-温度是实测的地下温度。d-压力是井底原始压力 (MPa)。e-产出水速率单位是 m³/d。f-TDS 是计算的总溶解固体含量。g-HCO₃ 是现场滴定的碱度, 包括有机和无机物种。

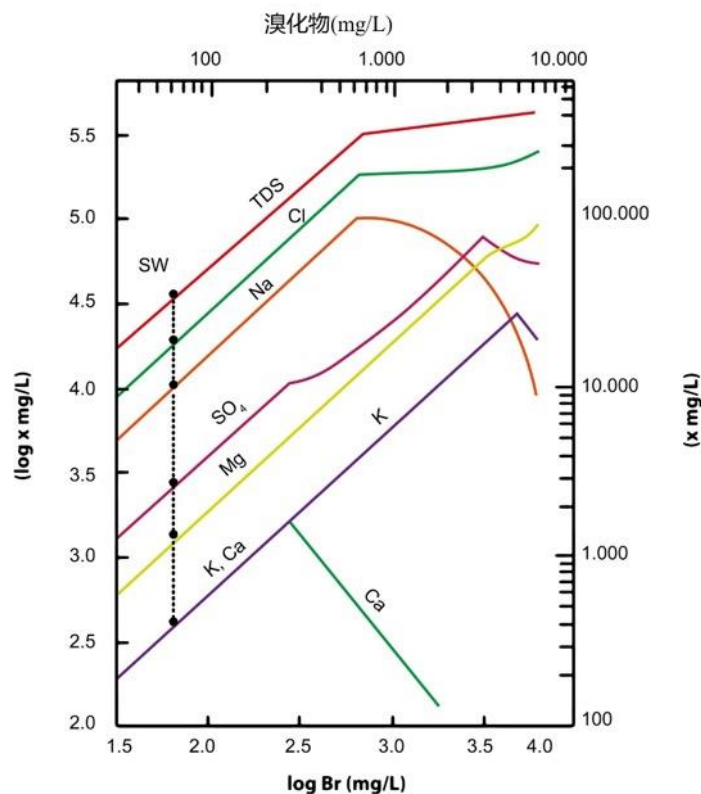


图 28 - 蒸发海水中盐度和几种阳离子和阴离子的浓度随 Br 浓度的变化趋势(修改自 Carpenter, 1978; Kharaka & 托尔德森, 1992)。

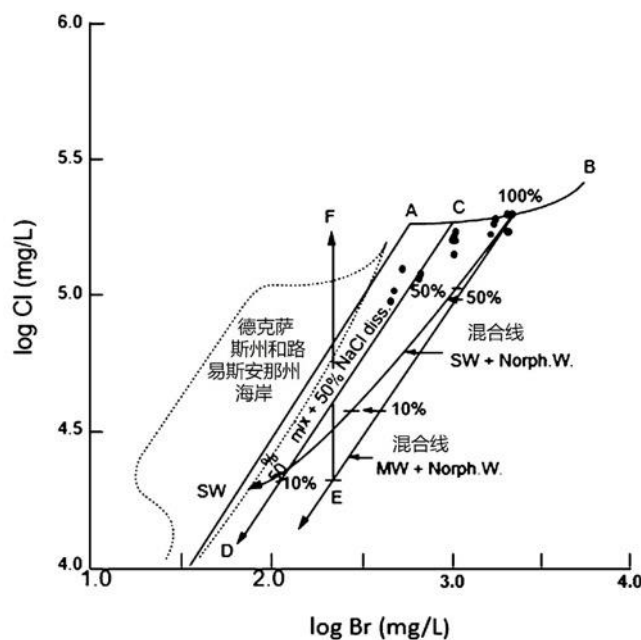


图 29 - 相对于海水蒸发线(SW、A - B)和诺夫利特水(Norph. W.)、大气水(MW)和海水(SW)的混合线, 密西西比盐丘盆地中部地层水中 Cl 和 Br 的分布。E - F 线给出了大气降水和诺夫利特水的混合线溶解 70 ppm Br 的盐岩的趋势。C - D 线给出了大气降水和诺夫利特水混合物中 50 % 的 Cl 浓度来自盐岩溶解的趋势。样品来自美国得克萨斯州沿海和路易斯安那州(虚线型)样地内的不同田块(引自 Kharaka et al, 1987)。

形成高矿化度地下卤水的另一种机制是含氯蒸发岩的溶解。这方面存在一些详细记录的现场实例, 如美国海湾沿岸地区 (Bennett & Hanor, 1987; Kharaka et al., 1978), 其中一些盐丘周围孔隙水盐度的空间变化为这些作为卤水来源的盐岩的溶解提供了明确的证据。矿化度变化的野外填图表明, 溶解盐的垂向迁移在周围整个沉积序列中发生了数千米的垂向迁移和数十千米的水平向迁移 (Bray & Hanor, 1990; Hanor & Sassen, 1990)。海湾地区孔隙流体的低 Br/Cl 比值与盐岩的溶解是一致的, 而不是 Cl 来源的陆上蒸发作用 (Kharaka et al., 1987)。

盐度的空间变化对盆地卤水来源的解释以及对地下溶质运移的扩散、平流和弥散作用的量化具有重要的制约作用。例如, 在一些浅海海湾沿岸盐丘周围绘制的横向盐度羽流图 (Bennett & Hanor, 1987), 为这些地区盐度来源于岩盐溶解提供了直接证据。在盆地中, 盐度通常随深度增加而增加, 这些盆地中存在深层层状盐和/或由海水蒸发形成的深层卤水 (Kharaka & Thordsen, 1992)。扩散迁移 (Kharaka, 1986; Manheim 和 Bischoff, 1969)、卤素饱和水和卤水与周围地层水的分散混合, 以及低 TDS 大气水向盆地的近地表补给 (McIntosh et al., 2002), 都会产生盐度范围很广的地层水。这些实地观测结果引发了数值建模研究, 以调查盐分溶解驱动的溶质运移机制和速率 (Kharaka, 1986; Ranganathan 和 Hanor, 1987)。

现场证据表明, 来自于盐岩溶解的卤水可以在沉积盆地中长距离运移。例如, 美国德克萨斯州休斯顿-加尔维斯顿地区和墨西哥湾北部盆地的其他几个地区的水化学成分表明岩盐发生了的溶解 (Kharaka et al., 1985; Macpherson, 1992)。然而, 在这些地区中的一些地区, 在采样点的 50 km 范围内没有已知的盐丘。大规模的流体平流可能是溶解态物质在该地区迁移的主要机制, 因为地层中存在较大的水势差异; 而众多的断层可以充当流体通道。盆地尺度的定量化模拟表明流体流动和溶质运移可以在几百千米尺度上发生 (Bjørlykke et al., 2010; Ortoleva et al., 1995; Wilson et al., 1999)。

盐丘对地层水地球化学的影响在美国和全世界的许多盆地中都非常重要, 我们在第 9 节中对此进行了更详细的讨论, 该节专门讨论了墨西哥湾构造和沉积盆地中研究得很好的南路易斯安那盐丘省地层水的起源、流动和组成。墨西哥湾沉积盆地中的盐-沉积物物理相互作用受到了极大的关注, 因为它们在墨西哥湾的构造和构造演化以及原油和天然气 (例如, Jackson et al., 1995) 的运移通道和圈闭的发展中具有重要意义。然而, 在埋藏成岩过程中, 也存在重要的化学盐-沉积物相互作用, 包括盐岩的地下溶解, 高密度地下卤水的生成, 以及这种卤水与硅质碎屑和碳酸盐沉积物的地球化学相互作用。盐岩卤水与周围海水和淡水的混合导致了墨西哥湾盆地地层水矿化度的显著空间变化。

6.7.2 产出水的阳离子

钠是产出水的主要阳离子, 占阳离子总量的 70 % 至 >90 % (见表 40 和表 41)。钙通常位居其次, 其浓度可高达 50000 mg/L (表 40), 特别是在 Na- Ca - Cl 型水中。然而, 不同盆地内的同一区域或不同盆地中, 钙浓度随盐度增加的原因可能各异。镁的浓度和比例通常远低于海水, 且随着地下温度的升高而降低。锶、钡和铁的浓度和比例通常高于海水, 并随钙浓度和氯化度增加而上升。锂、钾、铷和铯对钠的比值一般会随着地下温度的升高而增加, 但数据有时候也很分散, 且各盆地之间的比例差异较大 (Hanor, 2001; Kharaka & Thordsen, 1992)。

对于一价和二价阳离子, 阳离子浓度与氯化物之间线性关系的斜率不同 (Hanor, 1996, 2001)。钠和钾在 log - log 图上呈现 1: 1 的斜率, 但二价阳离子镁、钙和锶呈现 2: 1 的斜率。这种钠和钙随盐度增加速率的差异导致了在盆地水中观察到的从 Na-Cl 到 Na -Ca -Cl 再到 Ca-Na-Cl 水随盐度增加的过程 (Davisson & Criss, 1996; Hanor, 1987; Kharaka & Hanor 2014; Merino et al., 1997, 2006)。

沉积盆地盐水中的大部分氯化物来自蒸发岩的溶解 (Kharaka et al., 1985; Land, 1995) 和蒸发海水的夹带和/或渗透 (Carpenter, 1978; Kharaka et al., 1987; Moldovanyi 和 Walter, 1992)。盐岩溶解产生的水以氯化钠为主。海水蒸发产生的水具有同样演化趋势的溴离子, 但大多数地层水既没有氯化钠溶液的阳离子 (也没有阴离子) 成分, 也没有现代海水蒸发的阳离子 (Hanor, 2001; Stueber & Walter, 1991)。

在地层水的成岩演化过程中, 与蒸发的现代海水相比, 钙和锶会增加一个数量级, 镁和钾会减少一个数量级。随着盐岩溶解产生的卤水的成岩演化, 溶解的钠会流失, 而溶解的钾、钙和锶会增加。上文讨论的阳离子浓度与氯化物浓度之间 1:1 和 2:1 的比例在很大程度上可以通过岩石缓冲作用来解释 (Hanor, 2001)。

铝 (Al)

地下水中溶解的铝浓度一般小于 0.5 mg/L; 报道出来的较高值可能是由于样本采集和/或实地处理不当造成的 (Kharaka et al., 1985, 1987)。测定溶解的单质铝需要通过 0.1 微米或更小尺寸的过滤器进行现场过滤, 以防止细小粘土颗粒的污染, 然后按照 Lico 等 (1982) 的详细说明进行现场溶剂萃取。目前还没有足够的高质量数据来确定产出水中溶解铝系统。

另一种方法是利用地球化学模型计算溶解铝的数值-假定卤水与白云母、微斜长石、钠长石或其他已知存在于储层岩石中的铝硅酸盐矿物达到平衡。例如, Palandri 和 Reed (2001) 根据流体、气体和蚀变矿物之间的局部化学平衡假设,

计算出一些沉积盆地产水的总溶解铝值从 0.1 $\mu\text{g/L}$ 到 10 $\mu\text{g/L}$ 不等。Bazin 等 (1997a,b) 对印度尼西亚 Mahakam 盆地和北海进行了类似计算, 得出总铝浓度约为 3 $\mu\text{g/L}$ 。

天然水中铝的溶解度通常表现为 $\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}$, 氟化铝 ($\text{AlF}^{3-n}_{(\text{aq})}$ ($n=0, 1, 2$ 或者 3)) 和氢氧化铝络合物 ($\text{Al}(\text{OH})^{3-n}_{(\text{aq})}$ ($n=0, 1, 2$ 或者 3)) 的形式。但是, Kharaka 和其他人 (2000) 热力学计算表明有机酸阴离子, 特别是二羧酸阴离子, 会与铝形成络合物。Tagirov 和 Schott (2001) 的热力学计算表明在溶解氟化物含量超过 1 mg/L 的中酸性水中, Al-F 络合物 ($\text{AlF}^{3-n}_{(\text{aq})}$ ($n=0, 1, 2$ 或者 3)) 是 100°C 条件下铝的主要存在形态。此外, 铝的氟化氢氧化物, 特别是 $\text{Al}(\text{OH})_2\text{F}_{(\text{aq})}$ 和 $\text{AlOHF}_{2(\text{aq})}$, 是 100-140°C 条件下铝的主要形态。

这些作者的计算结果表明, 2 mg/L 的氟浓度在产出水中很常见 (Kharaka 和 Thordsen, 1992; Worden et al., 1999), 足以使总铝浓度增加两个数量级。这种增加会将上述研究中计算出的铝浓度调整为 0.01 至 1.0 mg/L 的数值。这些数值与 Kharaka et al. (1987) 在美国密西西比盐穹盆地盐水中通过仔细取样和直接化学分析确定的 0.04 至 0.37 mg/L 的铝值范围相似。

pH 值和碱度

由于压力-温度 (P-T) 以及挥发分的变化 (尤其是在井口采样的产出水中可能损失的 CO_2), 实测和报告的 pH 值通常不代表储层条件下的 pH 值。产出水的真实原位 pH 值在很大程度上是未知的, 但可以通过现场测量的 pH 值和碱度来计算, 这些值已经根据流体从储层流向采样点时损失的 CO_2 进行了校正 (Kharaka et al., 1985)。另一种计算 pH 值的方法是根据假定的地下条件下与方解石的平衡关系 (Merino, 1975; Merino et al., 1979; Palandri & Reed, 2001)。二氧化碳等酸性挥发物的流失通常会使 pH 值增加 1 到 2 个 pH 单位 (Kharaka et al., 1985)。

这些方法计算出的 pH 值与使用耐高温高压和高盐度探头测量出的 pH 值基本一致 (Kharaka et al., 2009)。根据方解石平衡假设计算出的阿肯色州 Smackover 地层高盐度水的原位 pH 值, 许多都大大高于 Moldovanyi 和 Walter (1992) 报告的现场 pH 值。

硼 (B)

硼的阳离子在水溶液中以未离解的硼酸 $\text{B}(\text{OH})_3$ 和硼酸根离子 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 的形式存在。pH 值小于 9 的地层水中, $\text{B}(\text{OH})_3$ 是主要的形态, 因为方程 (2) 显示的化学反应的 pK 值在 25°C 时为 4.77, 100°C 时为 3.42 (Kharaka et al., 1988)。



其中 B(OH)_4^- 是硼酸根, $\text{B(OH)}_{3(\text{aq})}$ 是硼酸。

Bassett (1977) 提出在硼浓度较高时存在多核硼形态。有机硼复合物也可能存在; 有机结合的硼有可能被用来追踪地下水中碳氢化合物的迁移路径 (Mackin, 1987)。

硼来源于岩石和有机物的淋滤, 尤其是在高温条件下。硼的去除机制包括在低温 ($< 120^\circ\text{C}$) 下吸附在粘土矿物表面, 以及在高温硅酸盐成岩过程中硼与四面体硅的交换结合 (Spivack et al., 1987)。粘土矿物在硼的平衡中起着关键作用。粘土矿物类伊利石/闪长岩的硼含量比石英、碳酸盐和长石高出一个数量级。某些类型的有机物含有几百 ppm 的硼。由于变质石墨中的硼含量很少, 因此在有机化合物的热降解过程中, 硼很可能与氢和氧一起被释放出来 (Kharaka 和 Hanor, 2014)。

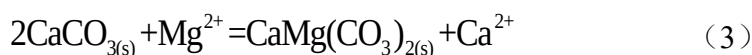
据报道, 墨西哥湾沿岸 (美国) 盐水中的硼浓度从每升几 mg 到 $\sim 700 \text{ mg/L}$ 不等 (Kharaka et al., 1987; Land & Macpherson, 1992a)。溶解态的硼含量与氯化物浓度无关, 但随着深度和温度的增加而增加 (Kharaka et al., 1985)。相对于硼和溴的蒸发趋势, 硼/溴比值升高更快, 这表明几乎所有硼和溴来源于岩石或者有机物。

6.7.3 阳离子的控制因素

如前所述, 在许多存在或曾经存在蒸发岩的沉积盆地中, 盐度非常高 ($> 100,000 \text{ mg/L}$) 的盐水中, 钠 (和氯) 浓度的增加, 最重要的原因可能是盐岩的溶解。阳离子的浓度, 尤其是多价阳离子的浓度, 是由水的来源以及许多改变水的原始成分的受温度控制的化学、物理和生物过程决定的。这些过程通常共同作用, 增加或减少单个溶质的浓度。

特定溶质浓度的最终受控于地下温度、压力和盐度条件下溶质中溶解度最小的矿物的溶解度。例如, 特定储层水中钙离子的浓度可能会因为离子交换、斜长石的钠长石化 (一种化学选择性水合反应) 和/或石灰石的白云石化而增加 (Land, 1995), 特定储层水中的钙浓度可能会增加。最终, 水将达到方解石的饱和状态, 这通常是钙 (和碳酸盐) 浓度的最终控制。

控制地层水主要阳离子组成的同全等和非全等溶解沉淀反应 (盐岩除外) 包括方程式 (3) 所示反应中的石灰石白云石化反应, 该反应导致钙的大量增加和镁含量的大量减少 (Pokrovsky et al., 2009)。



斜长石的钠长石化, 如式 (4) 所示的反应, 也会增加钙的浓度, 降低钠的浓度。

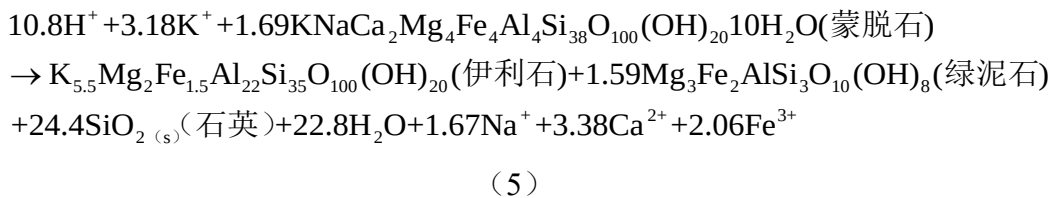


其中 $\text{Na}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Al}_{1.3}\text{Si}_{2.7}\text{O}_{8(s)}$ 为中长石, $\text{SiO}_{2(s)}$ 为石英, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 为钠长石。

从美国密西西比盐穹盆地中部的诺普莱特地层采集的水样钾的浓度与卢安盐坑的预期浓度相同; 而从侏罗纪储层采集的其他水样钾的浓度要低约 2 倍 (Kharaka et al., 1987)。这些水样中溶解钾的减少是由于自生 (即在发现的地方形成) 伊利石和钾长石的形成 (Carpenter et al., 1974; Kharaka et al., 1987)。

与蒸发海水相比, 地层水中的镁浓度普遍较低, 这可能是绿泥石、白云石和闪长岩成岩作用的结果 (Boles, 1978; Hower et al., 1976)。当温度高于 120°C 时, 铁白云石 (一种与白云石有关的富铁矿物) 的形成变得非常重要 (Boles, 1978)。在没有蒸发岩的情况下, 碱金属的浓度受到与粘土的温度相关反应的强烈影响 (由蒙脱石转变为伊利石/蒙脱石混层, 然后随着温度的升高转变为伊利石) 和长石 (如 Kharaka 和 Thordsen, 1992)。钾和钠的浓度可能高于或低于海水; 锂和铷的浓度通常较高。

在包括墨西哥湾盆地北部在内的许多沉积盆地中, 随着温度的升高, 蒙脱石向蒙脱石闪石-伊利石混层以及最终向伊利石的转化是一种极其重要的反应 (Boles & Franks, 1979; Hower et al., 1976; Kharaka & Thordsen, 1992)。由于涉及大量粘土, 这种转化所释放和消耗的水和溶质是这些盆地水文地球化学特征的主要因素。针对这种转化, 已经提出了几种关于保持铝浓度或保持恒定体积的反应模式 (Boles & Franks, 1979; Hower et al., 1976; Merino & Canals, 2011, 2018)。式 (5) 所示的反应保留了铝和镁, 根据这些体系中地层水的成分, 这可能是一个更接近的近似值。式 (5) 所示反应中的 Fe^{3+} 会被有机物还原成 Fe^{2+} ; 其中一些可能会沉淀为黄铁矿或闪锌矿。总之, 整个反应会消耗大量的钾和氢, 并向地层水中释放大量的钙、钠和一些 Fe^{2+} 。



6.7.4 化学地温计和气压测量

储层温度和储层流体压力是影响地下水-矿物相互作用和产出水成分的重要参数 (例如 Gunter 和 Perkins, 1991; Kharaka 和 Mariner, 1989)。Gunter 和 Bird (1988) 的研究表明, 在加热油砂以生产石油的过程中会产生大量的二氧化碳; Gunter 和 Perkins (1991) 得出结论, 相对快速的方解石-二氧化碳相互作用是估算地下二氧化碳压力和流体压力 (包括热辅助采油) 的最佳地压计。

某些化学物质的浓度和比值（尤其是 Li/Na、K/Na 和 Rb/Na）通常会随着储层温度（储层深度）的升高而增加。硅、硼和氨的浓度以及 Li/Mg、Li/Na 和 K/Na 的比值是最有效的地下温度上升化学标志。碱金属或与碱土金属（特别是镁和钙）的比例以及二氧化硅的浓度与地下温度的关系非常密切，因此它们被组合成了几种化学地温计（表 42），可用于储层温度估算（Fournier et al., 1974; Kharaka 和 Mariner, 1989, 2005; Land 和 Macpherson, 1992a; Pang 和 Reed, 1998）。

当使用化学地温计计算的温度与该储层温度相一致和接近时，化学分析的可靠性就会提高。如果不一致且与报告值相差很大时，则需要调查差异的来源，可能是取样问题、与泄漏区的水发生混合或分析出现问题。

表 42 - 沉积盆地产出水常用的化学地温计方程及其适用条件(Kharaka et al., 1988)

Geothermometer	Equation ¹	Recommendation
Quartz	$t = \frac{1309}{0.41 - \log(k \cdot pf)} - 273.15$ $k = \frac{\alpha H_4 Si O_4}{\alpha H_2 O^2}; pf = (1 - 7.862 \times 10^5 e^{(3.61 \times 10^{-3} \cdot t)}) p(b)$	70 °C to 250 °C
Chalcedony	$t = \frac{1032}{-0.09 - \log(k \cdot pf)} - 273.15$	30 °C to 70 °C
Mg-Li	$t = \frac{2200}{\log(\sqrt{Mg/Li}) + 5.47} - 273.15$	0 °C to 350 °C
Na-K	$t = \frac{1180}{\log\left(\frac{Na}{K}\right) + 1.31} - 273.15$	Do not use in produced water
Na-K-Ca	$t = \frac{699}{\log\left(\frac{Na}{K}\right) + \beta[\log(\sqrt{Ca/Na}) + 2.06] + 0.489} - 273.15$ $\beta = \frac{4}{3} \text{ for } t < 100; = \frac{1}{3} \text{ for } t > 100$	Do not use in produced water
Mg-Corrected, Na-K-Ca	Same as Na-K-Ca (above) with Mg-corrections below $t = t_s - \Delta t_{Mg}, \text{ For } R \text{ values of } 0.5 \text{ to } 5.$ $\Delta t_{Mg} = 1.03 + 59.971 \log R + 145.05 (\log R)^2 - \frac{36711 (\log R)^2}{T(K)} - 1.67 \times 10^7 \log;$ For 5 < R < 50	0 °C to 350 °C

$$\begin{aligned}\Delta t_{\text{Mg}} = & 10.66 - 47415R + 325.87(\log R)^2 \\ & - 1.032 \times 10^5 (\log \frac{R}{T})^2 \\ & - 1.968 \times \frac{10^7 (\log R)^2}{T^2} \\ & + 1.605 \times \frac{10^7 (\log R)^3}{T^2};\end{aligned}$$

No correction should be attempted if $R > 50$.

$$R = \frac{\text{Mg}}{\text{Mg} + 0.61\text{Ca} + 0.31\text{K}} \cdot 100$$

$$\text{Na/Li} \quad t = \frac{1590}{\log(\frac{\text{Na}}{\text{Li}}) + 0.779} - 273.15 \quad 0^\circ\text{C to } 350^\circ\text{C}$$

1-浓度单位为 mg/L; t 是温度, 单位为 $^\circ\text{C}$; T 单位为 $^\circ\text{K}$; p 是压力, 单位为 bar; α 是下标物种的活性 (Na-K-Ca 方程和 Mg 校正来自 Fournier & Potter, 1979; 详见 Kharaka & Mariner, 1989)。

6.7.5 产出水的阴离子

盐度低于 10,000 mg/L 且深度相对较浅情况下, 产出水的阴离子成分变化很大, 可能以硫酸盐、碳酸氢盐、氯化物甚至醋酸盐为主 (Drever, 1997; Hem, 1985)。一般来说, 浅层地下水以硫酸盐为主, 而在深层大气降水起源的地下水中, 硫酸盐被碳酸氢盐取代, 成为主要类型。醋酸盐可能占阴离子总量的很大一部分, 特别是在 Na-Cl-CH₃COO 型水中, 这种水主要存在于一些新生代温度为 80-120 $^\circ\text{C}$ 储层中。在这种水中, 醋酸盐和其他有机酸阴离子 (第 7 节) 的浓度可高达 10,000 mg/L, 占测量碱度的 95% (Kharaka et al., 2000; Willey et al., 1975)。

在几乎所有盐度大于 30,000 mg/L 的地层水中, 氯离子都是最主要的阴离子 (表 40 和表 41)。在一定程度上, 解释沉积盆地卤水的来源就是解释溶解氯化物的来源。氯化物和溴化物在地球化学中密切相关, 但其他溶解卤素--氟化物和碘化物--在盆地水中具有截然不同的特征。硫酸盐、碳酸氢盐和有机酸阴离子提供了有关石油和其他有机物反应对地层水化学影响的宝贵信息。其他弱阴离子类 (如硼酸盐和硼酸) 可提供有关水-岩相互作用的信息 (Kharaka & Hanor, 2014)。

氯 (Cl) 和溴 (Br)

盐度较高的产出水中溶解氯化物的主要来源包括 (Nor, 2014): (1) 沉积物沉积时与之相关的水中溶解的氯化物, (2) 陆地蒸发地表盐水重新溶解产生

的氯化物, (3) 地下矿物溶解 (主要是盐岩) 产生的氯化物, 以及 (4) 海洋气溶胶。

沉积型卤水的 Cl-Br 系统为解释卤水中氯化物的来源提供了有效约束 (Carpenter, 1978; Kesler et al., 1996; Kharaka et al., 1987)。

虽然溴和氯都是离子半径相似的单价阴离子 ($\text{Br} = 1.96 \text{ \AA}$, $\text{Cl} = 1.81 \text{ \AA}$), 但在沉淀过程中, Cl 比 Br 更容易进入钠、钾和镁卤素盐中 (Hanor, 1987; Kharaka et al., 1987)。在海水最初的蒸发过程中, 溴和氯在残留的高浓度卤水中浓度都会增加; 但蒸发水的 Br/Cl 比值没有变化 (图 28 和图 29)。当盐岩达到饱和状态时, 氯化物作为盐岩的成分优先沉淀。由于只有一小部分溴化物以 $\text{Na}(\text{Cl}, \text{Br})$ 的形式掺入到盐岩晶格中, 因此残余盐水的 Br/Cl 比值会随着蒸发的进行而增加。当 K-Mg-Cl 盐达到饱和状态时, Br-Cl 曲线的斜率开始变平, 因为这些矿物对溴化物的区分略低于盐岩。海水蒸发产生的溴浓度上限约为 6,000 mg/L; 氯浓度上限约为 250,000 mg/L。

从理论上讲, 海水的陆地蒸发形成的高盐度卤水应该有增高的 Br/Cl 比值。由盐岩溶解形成的盐水应具有较低的 Br/TDS 和 Br/Cl 比值 (Carpenter, 1978; Kharaka et al., 1987)。根据盐水的 Br/Cl 和 Br/TDS 比值, 在沉积盆地中发现了代表这些最终成分的盐水以及这些盐水和/或陨石水和/或海水的混合物 (图 29) (Hanor, 1987; Kharaka et al., 1987; Worden, 1996)。

例如, 美国 Smackover 地层水较高的 Br/Cl 比值说明富含溴的陆地产生的卤水是系统中重要盐水端元的假设 (Kharaka et al., 1987; Moldovanyi & Walter, 1992)。密西西比中部盐穹盆地提供了一个很好的例子, 即苦咸水 (海水蒸发后的残留物) 是地层水的重要组成部分 (图 29)。卤水的高盐度 (高达 350,000 mg/L) 和主要离子浓度直接或间接地与卢安盐中的苦咸水有关。

这一结论是基于溴化物和氯化物、钠、阳离子总量等化学标志物与水的同位素组成之间的关系 (Carpenter et al., 1974; Kharaka et al., 1987; Stoessell & Carpenter, 1986)。溴化物和氯化物的浓度远高于盐岩溶解的值; 这些值 (图 29) 位于或低于海水蒸发线。Kharaka 等 (1987) 指出, 位于海水蒸发线之上或之下的水样是由卤水与大气起源水混合而成 (图 29)。

与此相反, 美国路易斯安那州南部海水较低的 Br/Cl 值表明其高浓度盐分来自以盐岩为主的盐腔的溶解 (Hanor, 1987; Kharaka et al., 1978, 1985)。其他例子包括 Paradox 盆地的盐水 (Hanshaw 和 Hill, 1969) 和加拿大阿尔伯塔盆地泥盆纪沉积物中的地层水 (Hitchon et al., 1971)。挪威大陆架水具有中性的 Br/Cl 特征; 这支持了 Egeberg 和 Aagaard (1989) 的结论, 即这种水除了含有盐岩溶解产生的卤水之外, 至少还含有一些来自于陆地的卤水。

其他一些过程也会改变地层水的 Cl-Br 特征。这些过程包括盐岩的非全等溶解、盐岩以外的氯盐的非全等溶解、分子扩散速率的不同以及有机化合物中溴的引入 (Land & Prezbindowski, 1981)。Br/Cl 比值超过通常情况下与陆地蒸发相关的比值, 可能是由于 Na-K-Mg-Cl 矿物组合在逐步埋藏过程中不协调溶解造成的 (Hanor, 1987; Land et al., 1995)。

碘 (I)

盆地水的溶解碘浓度通常为小于 0.01- 大于 100 mg/L (Collins, 1975; Worden et al., 1999)。据报道, 美国俄克拉荷马州阿纳达科盆地密西西比石灰岩的盐水碘化物的浓度高达 1,560 mg/L (Johnson 和 Gerber, 1998)。碘化物浓度与氯化物浓度之间没有关联, 碘化物的出现似乎与蒸发浓度或盐的溶解无关。

产出水中碘化物的可能来源是有机物。碘化物是生物循环中不可或缺的微量元素; 据估计, 70%的地壳碘化物存在于海洋沉积物中的有机物中 (Lu et al., 2014; Muramatsu et al., 2001)。碘化物在有机物质逐渐热降解的过程中释放出来, 并优先以 I⁻的形式分配到水相 (Collins, 1975; Kharaka & Thordsen, 1992)。

氟 (F)

氟在产出水中主要以氟化物、F⁻ 和阳离子-氟化物络合物 (如 CaF、CaF⁺ 和 MgF⁺) 的形式存在 (Richardson 和 Holland, 1979)。地层水中的氟浓度从 < 1 到 > 30 mg/L 不等 (Worden et al., 1999)。氯化物似乎有一个临界值 (100,000 mg/L), 低于该值时, 氟化物浓度通常低于 5 mg/L, 高于该值时, 氟化物浓度在 10 到 20 mg/L 之间。有时甚至更高。氟化物的来源和对氟化物浓度的控制尚未得到广泛研究。生物氟磷灰石、膨润土和含铁页岩是潜在的来源。

某些水体中, 萤石 (CaF₂) 饱和度可能会控制氟化物的浓度。萤石溶解度是温度、盐度和主要离子化学性质的复杂函数 (Richardson 和 Holland, 1979)。Hitchon (1995) 发现, 阿尔伯塔盆地含盐量较低的水通常萤石饱和度较低, 随着温度和盐度的升高, 氟化物逐渐增加到 CaF₂ 饱和度。

硫酸根 (SO₄²⁻)

硫在水溶液中至少有五种氧化态, 但盆地盐水中不同硫形态的数据主要为硫酸盐 (S⁴⁺) 和硫化物 (S²⁻)。本节将讨论硫酸盐 (SO₄²⁻), 下一节将讨论硫化氢 (H₂S) 和硫化氢 (HS⁻)。

尽管海水中的 SO₄²⁻ 浓度很高 (2,700 mg/L), 海水蒸发形成的残余盐水中的 SO₄²⁻ 浓度甚至更高 (表 40 和表 41), 但产出水的 SO₄²⁻ 浓度很少超过 1,000 mg/L。与主要阳离子和碱度不同, SO₄²⁻ 浓度与氯化物或盐度之间没有明显的相关性, 但无水石膏的溶解度随温度升高而迅速降低, 从而最终控制了 SO₄²⁻ 浓度

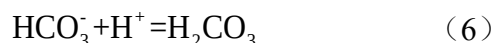
(Kharaka 和 Thordsen, 1992; Kharaka 和 Hanor, 2014)。盆地甚至油田尺度上存在的硫酸盐浓度的巨大差异也可能反映了涉及以下方面的速率控制过程:

- 1) 硫酸盐矿物 (如石膏和无水石膏) 溶解 (Land et al., 1995; Hitchon, 1996b) 和黄铁矿氧化释放硫酸盐 (Dworkin 和 Land, 1996);
- 2) 分散流体混合;
- 3) 以重晶石 (BaSO_4) 形式沉淀;
- 4) 在浅层和深层区域, 尤其是在存在碳氢化合物的情况下, 通过细菌硫酸盐还原 (BSR) 方式被去除 (Gavrieli et al., 1995);
- 5) 通过热化学硫酸盐还原法去除, 在温度大于 100°C 时变得非常重要 (Machel, 2001)。

无机碳 (DIC)

大多数地层水的碱度主要来源于碳酸氢盐和有机酸阴离子, 是通过用 H_2SO_4 滴定一定体积的水以达到拐点 pH 值来确定的。无机碳碱度的拐点 pH 值接近 4.5。对于有机酸阴离子来说, 它的 pH 值为 2 到 3 (Carothers 和 Kharaka, 1978; Wille et al., 1975)。无机碳碱度 (有机阴离子将在本节后面详细讨论) 主要由 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 组成, 对于矿化度大于 30000 mg/L 的咸水来说, 其含量一般低于几百毫克每升。

碱度通常会随着盐度的增加而降, 主要有两个原因, 两者都与碳酸盐矿物 (主要是方解石) 的溶解度有关。首先, 在碳酸钙缓冲系统中, 碳酸盐碱度应随着溶解钙的显著增加而降低, 而溶解钙通常会随着盐度的增加而增加。其次, 如公式 (6) 所示, 随着盐度的增加, H^+ 的增加 (pH 值降低) 会使溶解的碳酸盐和碳酸氢盐向碳酸方向移动。



6.7.6 富含金属的卤水

除铁和锰外, 油田水中的重金属浓度通常较低 (Hitchon et al., 2001; Kharaka & Thordsen, 1992)。就铅、锌和铜而言, 除了全球不到一半的地区外, 其浓度均小于 100 mg/L 。痕量金属 (如汞、金和银) 的浓度通常要低一到几个数量级 (如 Giordano, 2000; Kharaka & Hanor, 2014)。

密西西比盐穹盆地中部是一个富含金属的卤水矿区, 已被广泛研究 (Carpenter et al., 1974; Kharaka et al., 1987)。盐水 (表 43) 是 Na-Ca-Cl 型水, 盐度极高 (高达 $3.5 \times 10^5 \text{ mg/L}$), 但脂肪族酸阴离子浓度较低。许多样本中的金属浓度非常高, 铅的浓度达到 100 mg/L , 锌的浓度达到 250 mg/L , 铁的浓度

达到 500 mg/L, 锰的浓度达到 200 mg/L (表 43)。有毒金属含量如此之高的盐水进入 USDW 后会产生更高的毒性。

表 43 密西西比盐穹盆地中部产出水代表性金属元素浓度 (mg/L; *μg/L; -未检测) (Kharaka et al., 1987)

样品编号	Fe	Mn	Pb	Zn	Al*	Cd	Cu*
84-MS-1	137	57.5	8.39	49.6	-	0.49	< 20
84-MS-2	97.4	38.2	0.07	1.22	59	0.05	< 20
84-MS-3	61.9	10.6	0.04	0.53	133	0.02	< 20
84-MS-4	346	63.9	53.2	222	267	0.83	< 20
84-MS-5	407	70.2	60.5	243	42	0.81	61
84-MS-6	284	21.0	26.8	95.1	67	0.63	21
84-MS-7	261	83.5	34.6	172	79	0.86	< 20
84-KS-8	194	69.3	22.8	107	132	0.67	34
84-MS-9	0.54	15.5*	< 0.5*	12.0*	-	< 0.2*	< 0.2
84-MS-10	84.9	44.8	0.08	0.31	-	0.02	< 20
84-MS-11	465	212	70.2	243	367	0.99	21
84-MS-12	65.3	16.4	0.17	0.28	-	0.03	< 20
84-MS-14	0.75	2.78	0.16	0.20	-	< 0.02	< 20
84-MS-15	223	53.2	2.28	4.10	-	0.02	< 20
84-MS-16	0.53	9.98	0.02	0.07	142	< 0.02	< 20
84-MS-18	0.15	3.2*	< 0.5*	13*	-	0.08*	0.61
84-MS-19	0.47	1.64	0.04	0.06	-	0.03	< 20
84-MS-20	0.07	1.46	0.03	0.16	-	0.05	< 20
Field blank*	10.6	1.05	1.04	12.6	-	0.08	< 0.20

金属含量高的样品中 H₂S 的浓度极低 (< 0.02 mg/L)。H₂S 浓度高的样品金属含量低, 是典型的油田用水 (Kharaka et al., 1987)。红床等异常丰富的金属来源可为矿床的形成提供充足的金属。因此, 红层很可能是矿床的来源, 而且由于红层含有极少量的还原硫, 淋滤的金属往往会留在溶液中, 当与 H₂S 含量较高的盐水混合时, 就会沉淀为矿床。

重金属的溶解

解释沉积盆地咸水金属迁移的一个主要问题是基础金属硫化物的溶解度非常低, 尤其是在温度低于 150°C 的情况下。例如, 使用 SUPCRT92 (Johnson et al., 1992) 计算出的与闪锌矿平衡的溶液的活度积在 100°C、500 bar 条件下是 10-15.1, pH 值为 6.04。在这些条件下, 与方铅矿平衡的溶液中铅和 H₂S 的活度积仅为 10 -17.7。因此, 碱金属的水络合物可能决定了成矿金属的最低浓度, 例如公式 (7) 中闪锌矿的情况。



实验工作和热力学计算主要侧重于金属-氯化物、金属-二硫化物和金属-有机络合物作为可能的螯合剂 (Giordano, 2000; Kharaka 和 Hanor, 2014)。关于这些络合剂的相对重要性存在一些分歧, 但目前大多数作者都倾向于氯化物络合剂, 本节的其余部分将对此进行讨论。

硫化氢络合

人们非常关注还原硫与金属的络合。已考虑过的锌和铅络合物包括 $\text{Zn}(\text{HS})_3^-$ 、 $\text{Zn}(\text{HS})_2$ 、 $\text{Pb}(\text{HS})_3^-$ 、 $\text{Pb}(\text{HS})_2$ 和 $\text{Pb}(\text{H}_2\text{S})_2$ (Barnes, 1979; Kharaka et al., 1987)。根据实验研究, Giordano 和 Barnes (1981) 得出结论, 在温度低于 200°C 的成矿溶液中, 总溶解硫含量低于 1 mol/L 时, 无法以双硫化物络合物的形式大量迁移铅。通过硫化氢络合物进行广泛的金属络合需要比盐层水中的 pH 值高得多的 pH 值 (Kharaka et al., 2000)。

有机络合

近年来, 人们对有机配体作为沉积盆地咸水中金属的络合剂可能发挥的作用也相当感兴趣 (例如, Kharaka et al., 1987, 2000)。脂肪族酸阴离子 (如醋酸盐) 通常是反应性有机物中含量最高的, 受到的关注也最多 (Giordano 和 Kharaka, 1994)。不过, 沉积盆地水中的金属含量与有机酸浓度之间存在反比关系 (Hanor, 1994)。据报道, 只有在低醋酸盐水中, 铅和/或锌的浓度才远高于 1 mg/L 。当醋酸盐浓度超过 50 mg/L 时, 金属浓度较低。二羧酸阴离子会形成更强的金属-有机复合物, 但现场数据和地球化学模型表明, 高金属浓度的出现与高浓度溶解有机物并无直接关系 (Hanor, 1996; Kharaka et al., 2000)。

由于形成了金属-氯络合物, PbS 和 ZnS 在含有溶解氯化物的产出水中的溶解度得到了提高。如果将 Me 定义为二价金属 (如铅), 则会形成以下络合物: MeCl^+ 、 MeCl_2 、 MeCl_3^- 和 MeCl_4^- 。大多数溶解铅和溶解锌浓度超过 1 mg/L 的地层水, 其氯化物浓度也超过 $1 \times 10^5 \text{ mg/L}$ ($\text{TDS} = 1.7 \times 10^5 \text{ mg/L}$)。来自墨西哥湾沿岸的一些水样, 氯化物浓度略低, 介于 $6 \times 10^4 \text{ mg/L}$ 和 TDS 为 $1 \times 10^5 \text{ mg/L}$ 之间, 其金属浓度也超过了 1 mg/L 。

使用 Pitzer 状态方程进行的热力学计算表明, 典型沉积盆地流体的几种特性结合在一起, 在固定温度和溶解 H_2S 活度条件下, 通过盐度和氯度的增加, 可使 PbS 和 ZnS 的溶解度增加多达 15 个数量级 (Hanor, 1996)。这些特性包括:

- 随着盐度的增加, pH 值明显下降
- 四氯络合物 (MeCl_4^{2-}) 开始占主导地位, 其活性随着氯浓度的增加而增加 10^4 倍;
- Cl 的行为极不理想, 导致在盐度很高的水中, 其活性系数明显大于 1。

6.7.7 成矿流体的地球化学模拟

地球化学模拟是评估配体 (包括氯化物、硫化物和有机酸阴离子) 对于大量金属在成矿溶液中迁移重要性的重要工具 (Giordano 和 Kharaka, 1994; Kharaka et al., 2000; Zhu et al., 2016)。用于此类模拟的地球化学代码必须包括以下内容: (1) 存在于地层水和相关矿物中的主要无机和有机物种的热力学数

据, (2) 热力学数据的温度和压力校正, 以及 (3) 使用 Pitzer 或类似离子相互作用方程处理高盐度溶液的能力。

在地球化学模拟中, 有两种方法用于研究有机配体、硫化物和氯化物在金属迁移和沉积中的重要性。第一种方法是使用浓度可变的已知有机配体和其他配体进行模拟, 这些配体被添加到成矿流体的模拟成分中, 特别是密西西比河谷型和红层相关金属矿床的流体 (Giordano 和 Kharaka, 1994; Hanor, 2000)。第二种方法, Kharaka et al. (1987) 利用密西西比盐穹盆地中部富金属和贫金属盐水的实测化学成分, 计算了地下条件下钠、钙、镁、铝、铁、铅和锌与醋酸盐和其他实测有机配体以及氯化物和硫化物络合的浓度。

两种方法的结果均表明: (1) 只有当总 H_2S 浓度达到 $\mu\text{g/L}$ 水平时, 油田盐水中才会出现高浓度 (100 mg/L) 的铅和锌; 在这种情况下, 大量溶解的铅和锌会以羧酸盐络合物的形式迁移; (2) 密西西比河谷类矿石流体中的铅锌主要以氯化物络合物的形式迁移; (3) 在可能的温度、压力和 pH 值条件下, 盐水与方铅矿和闪锌矿接近平衡 (Giordano, 2000; Kharaka et al., 1987)。

6.8 页岩和其他地质体的影响

实验室实验数据 (Fritz 和 Marine, 1983; Kharaka et al., 1973; Mazure et al., 2015; Whitworth 和 Fritz, 1994) 和现场证据 (Berry, 1973; Hanshaw 和 Hill, 1969; Kharaka 和 Berry, 1974) 已经证明粘土、泥岩和页岩作为半渗透地质膜的能力。沉积盆地中水的化学成分 (包括页岩中的孔隙水) 以及水力压裂后流入和流出页岩的水和化学物质会受到与地质膜相互作用的四种方式的重大影响。

(1) 压实的粘土和页岩可作为半透膜, 在不同程度上阻碍溶解的化学物质与水的流动。流经地质膜的地下水 (出水) TDS 含量较低, 其化学成分不同于原始溶液 (输入水) 或膜输入侧地层中残留的溶液 (超滤水)。

(2) 在许多沉积盆地, 如墨西哥湾沿岸 (Kharaka 和 Berry, 1980) 和美国加利福尼亚中央谷地 (Berry, 1973; Kharaka et al., 1985), 都有大量地下水从块状页岩和粉砂岩中挤出。随着储层深度的增加, 这种水也表现出越来越多的膜流出特征。这两个流域的最低含盐量为 $5,000$ 至 $10,000 \text{ mg/L}$ 。这些数值约为这些盆地中同等深度的地层水盐度的四分之一, 在这些盆地中, 水不受膜过滤过程的影响。实验条件下, 从粘土和页岩中挤出的水与具有膜效应的现场条件类似成分的溶液达到了平衡。随着压实压力的增加, 挤压水的盐度降低, 并显示出上述选择性值和其他膜过滤特性 (Kharaka 和 Berry, 1974; Kryukov et al., 1962)。

(3) 粘土矿物的阳离子交换容量为：高岭石约为 5 meq/100 g（每 100 克毫当量），伊利石约为 70 meq/100 g，蒙脱石约为 150 meq/100 g。双层粘土孔隙水的化学成分和膜特性与其选择性和交换能力直接相关。交换反应相对较快，可迅速改变页岩中孔隙水的成分。因此，压裂液中的化学物质会与页岩孔隙水中的化学物质混合，并选择性地与矿物质交换位点上的化学物质进行交换，以及与艮层（阳离子集中层）中的化学物质进行交换。

(4) 粘土矿物转化，尤其是将蒙脱石转化为伊利石，是许多沉积盆地在温度高于 80°C 时的重要反应。伊利石的交换容量约为闪长岩的一半。因此，这种转化可导致粘土吸收钾，并向地下水释放大量吸附物种。

Kharaka (1986) 报告了在加利福尼亚中央山谷、墨西哥湾北部盆地和阿拉斯加北坡膜效应的详细研究。在每个盆地，对流出物和超滤水的成分进行了比较。观察到的膜出水特征包括以下化学标记：较低的 TDS、较低的 Ca/Na 和 Br/Cl 比值，以及较高的 Li/Na、NH₃、B/Cl、HCO₃/Cl 和 F/Cl 比值。当推断沉积盆地的温度、压力和水压梯度时，这些化学指标与实验室研究预测的指标相似 (Demir, 1988; Haydon 和 Graf, 1986; Kharaka 和 Smalley, 1976)。

然而，膜过滤在改变地下水化学成分方面还存在争议 (Hanor, 1987)。Manheim 和 Horn (1968) 讨论了通过页岩膜过滤生产盐水的困难，并得出结论认为，在地质环境中没有遇到显著的膜过滤压力要求。迫使水通过页岩需要流体压力或水头势能。然而，膜过滤会导致页岩输入侧的溶液浓度相对于输出侧有所增加。当产生的渗透压等于原始水势时，水流和膜过滤就会停止。如需更详细地了解这一复杂问题，感兴趣的读者可参阅 Kharaka 和 Hanor (2014) 的讨论报告。

6.9 海水的周期性变化对沉积盆地水化学组分的影响

对古蒸发岩中流体包裹体成分的研究表明，海水化学成分存在显著的长期（地质年代）变化 (Horita et al., 2002; Lowenstein et al., 2003)。现代海水富含 SO₄²⁻，而相对贫 Ca。因此，当现代海水被蒸发到石膏饱和状态时，Ca²⁺ 几乎完全从溶液中沉淀出来，留下了贫化和富含 SO₄²⁻ 的盐水。然而，迄今为止发现的流体包裹体证据表明，在古生代早期到中期以及白垩纪的大部分时间里，海洋中的 SO₄²⁻ 贫乏且 Ca 富集。这些水的蒸发会产生硫酸盐贫乏、Ca²⁺ 富集、Ca/Na 比值升高的卤水。

Berner (1980) 的计算表明，富含 Ca 的海洋是新生代的常态。Berner 发现，海水成分的变化可以通过硫酸钙沉淀、黄铁矿埋藏、风化以及玄武岩-海水反应和白云石化过程中镁与钙的交换速率的变化来解释。Holland (2005) 提出，海

水成分的变化是沉积过程的结果, 而不是大洋中脊环流的结果。Lowenstein et al. (2003) 提出, 沉积盆地盐水的化学成分继承自富含 Ca、贫 SO_4^{2-} 的蒸发古海水。

Hanor 和 McIntosh (2006) 回顾了 Lowenstein et al. 的假说, 指出几乎没有证据支持新生代沉积盆地中的卤水化学成分必然继承自海洋富含 Ca、贫 SO_4^{2-} 时期的蒸发海水这一说法。例如, 伊利诺斯和密歇根盆地志留纪-德文纪地层中的沉积盆地盐水与蒸发的富含 CaCl_2 的志留纪海水的成分趋势并不相同。要解释它们的成分, 需要发生重大的成岩蚀变作用。密西西比期、二叠纪和中侏罗世并不是海水中钙含量明显富集的时期, 但在这些时期形成的蒸发海水却产生了随后富含钙的卤水。进一步的讨论见第 9 节。

6.10 练习题

[链接到练习题 7](#)

[链接到练习题 8](#)

[链接到练习题 9](#)

7 产出水中的有机化合物

7.1 有机成分简介

从 20 世纪 70 年代开始, 人们对地下水, 尤其是产出水中溶解有机物的来源和相互作用越来越感兴趣 (Connor et al., 1997; Khan et al., 2016; Kharaka et al., 1986; MacGowan 和 Surdam, 1990; Orem et al., 2017; Willey et al., 1975)。人们之所以对有机组分的地球化学特征具有兴趣, 最初是与有机质在矿物成岩中的重要作用有关 (Kharaka 和 Hanor, 2014; Neff et al., 2011; Seewald, 2001; Surdam et al., 1989)。在产出水中, 有机组分的浓度相对较高 (高达 10,000 mg/L), 作为 pH 值和 Eh 值缓冲剂, 在各种依赖 pH 值的水-矿物反应中充当质子供体。它们还能与铝、铁、铅和锌等金属形成络合物。此外, 它们还可用作石油勘探中的指示油气藏 (Carothers 和 Kharaka, 1978; Collins, 1975), 并可作为天然气的前体 (Drummond 和 Palmer, 1986; Kharaka et al., 1983)。

最近, 人们对有机化合物的兴趣大大增加, 因为油田水中可能存在大量非极性 (但毒性很强) 的溶解有机化合物, 包括苯、甲苯、乙苯和二甲苯 (BTEX 总量高达 60 mg/L)、酚类 (20 mg/L) 和多环芳烃 (PAHs 总量高达 10 mg/L)。这些剧毒有机化合物以及分散的微小油球对环境的影响令人担忧, 包括污染土壤、地表水和地下水 (Bekins et al., 2016, 2021; Hidalgo et al., 2020; Kharaka et al., 2009; Kharaka 和 Hanor, 2014; McDevitt et al., 2022; Orem et al., 2017, 2014; Varonka et al., 2020; US EPA, 2019)。

7.2 单羧酸阴离子

生产水中的溶解有机物 (DOC) - 尤其是单羧酸阴离子的浓度通常很高, 可达 10,000 mg/L (DOC = 170 mg/L)。这远远高于未受污染地下水中的浓度, 因为未受污染地下水中的 DOC 通常小于 1 毫克/升 (Kharaka 和 Hanor, 2014; Thurman, 1985)。仅乙酸盐浓度就可高达 10,000 mg/L (Kharaka 和 Carothers, 1986; MacGowan 和 Surdam, 1990)。乙酸盐、丙酸盐、丁酸盐和戊酸盐被确定为生产水中的主要有机物 (Carothers 和 Kharaka, 1978; Willey et al., 1975)。如果地下水中这些有机酸阴离子的浓度高于约 1 毫克/升, 就有理由怀疑受到了石油来源的污染。

在 Willey et al. (1975) 确定产水中的这些脂肪族酸阴离子之前, 用 H_2SO_4 滴定来测量现场碱度, 于是这些有机物通常与碳酸氢盐碱度归为一类并记录为碳酸氢盐碱度。。 Willey et al. (1975) 以及 Carothers 和 Kharaka (1978) 的研究

表明, 这些有机酸阴离子在某些产出水的测量碱度中占 99% (图 30)。它们在产出水中的浓度主要受地下温度和储层岩石年龄的控制, 而储层岩石年龄表明了它们的生成时间。

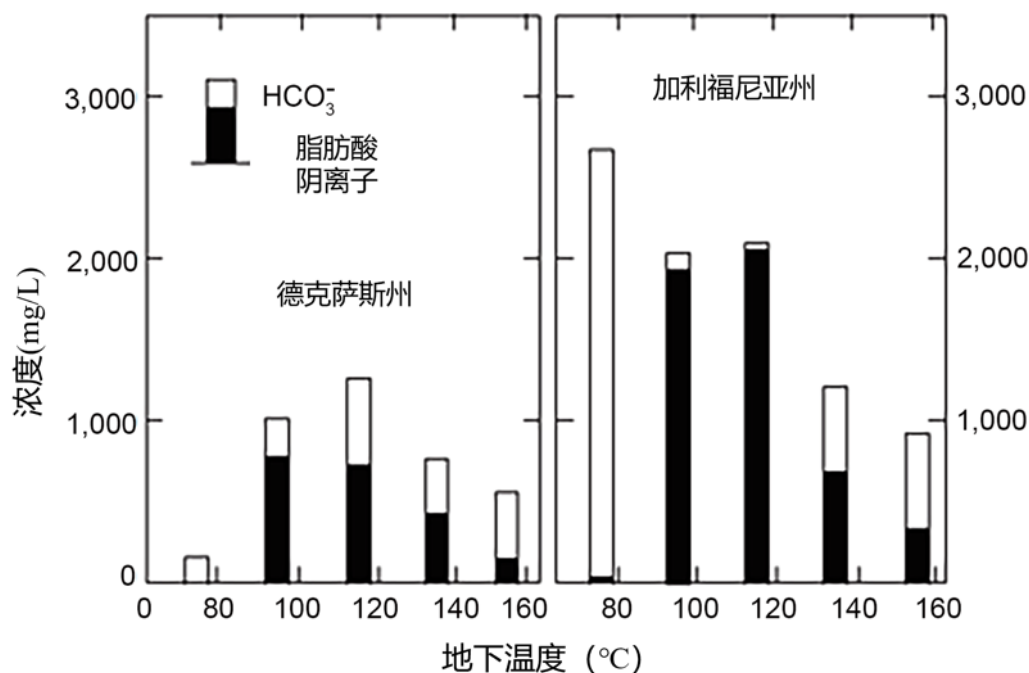


图 30 - 美国得克萨斯州和加利福尼亚州油田水中脂肪族酸阴离子和碳酸氢盐碱度 (以 HCO_3^- 计) 的平均浓度。请注意, 在 80 至 140 °C 的温度范围内有机酸阴离子占总碱度的大部分 (根据 Carothers 和 Kharaka, 1978 年绘制)。

图 31 所示的几个盆地油田水中脂肪族酸阴离子的分布显示了三个不同的温度区 (Kharaka et al., 2000)。1 区的特点是乙酸根离子浓度小于 500 mg/L, 储层温度小于 80 °C。该区的乙酸盐浓度一般较低, 丙酸盐一般占主导地位。细菌降解被认为是造成 1 区有机物浓度较低的原因 (Carothers 和 Kharaka, 1978)。在第 2 区最年轻 (第三纪) 和最浅的储层岩石 (温度为 80 至 120 °C) 中, 脂肪酸阴离子的浓度最高。它们的浓度一般随着地下温度的升高而降低 (图 31), 并随着储层岩石年龄的增长而降低 (Kharaka et al., 1993a)。乙酸盐占酸性阴离子的 90% 以上; 丙酸盐占这些阴离子的 ~5% (Carothers & Kharaka, 1978; Lundegard & Kharaka, 1994)。第 3 区的高温极限为 ~220 °C, 这里没有可测量的酸阴离子, 该值是通过推断第 2 区的点得出的 (Kharaka et al., 1986)。

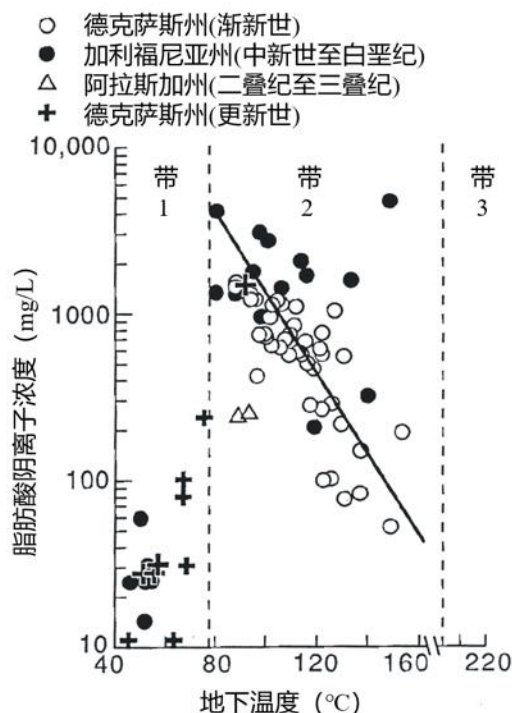
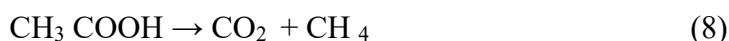


图 31 - 三个沉积盆地的产出水中含有 2-5 个碳原子的脂肪酸阴离子的浓度。请注意，温度为 80 °C 时浓度最高，随着温度升高，浓度降低（摘自 Kharaka et al., 1988）。

随着温度的升高（图 31）和储层岩石年龄的增长，酸阴离子的浓度也在下降（Carothers & Kharaka, 1978; Kharaka et al. 1993b, 2000）。就醋酸而言，如等式 (8) 所示，反应除了产生 CO_2 ，还产生甲烷。



墨西哥湾沿岸盆地和加利福尼亚盆地中溶解的碳酸氢根、天然气中 CO_2 和 CH_4 ，成岩方解石和铁白云石的 $\delta^{13}\text{C}$ 值，进一步证明热脱羧作用破坏了有机酸阴离子（Boles, 1978; Carothers & Kharaka, 1980; Lundegard & Kharaka, 1994; Lundegard & Land, 1986）。这些 $\delta^{13}\text{C}$ 值表明， CO_2 气体、溶解碳酸盐和碳酸盐胶结物中的碳主要来自有机来源。

实验室实验表明，醋酸的脱羧率对温度和容器上可用催化表面的类型都极为敏感。在不锈钢和催化活性低得多的钛中进行的实验，在 100 °C 下乙酸脱羧的速率常数相差超过 14 个数量级（Drummond 和 Palmer, 1986；Kharaka et al., 1983）。天然矿物表面的催化作用相当弱（Bell, 1991）。根据现场数据计算得出的脱羧率表明，在 100 °C 的条件下，半衰期值为 1,000 万至 6,000 万年（Kharaka, 1986；Lundegard 和 Kharaka, 1994）。

7.3 二元羧酸阴离子

与单羧酸阴离子相比, 有关油田产出水中二元羧酸阴离子浓度的数据要有限得多。一些报告值也存在争议 (Hanor et al., 1993 ; Kharaka et al., 1993a)。报告的总范围为 0 至 2,640 毫克/升 (进一步讨论和参考资料见 Kharaka et al., 2000)。二羧酸阴离子浓度最高的是 MacGowan 和 Surdam (1988、1990) 报告的水样, 这些水样来自主要位于美国加利福尼亚州圣华金河谷和圣玛丽亚盆地以及墨西哥湾盆地北部约 40 口石油井。报告显示, 加利福尼亚州圣华金河谷盆地北科尔斯勒维油田的油井中草酸盐含量高达 494 毫克/升, 丙二酸盐含量高达 2,540 毫克/升, 马来酸盐含量高达 66 毫克/升。

其他调查人员 (Fisher & Boles, 1990 ; Kharaka & Hanor, 2014 ; MacGowan & Surdam, 1990) 对北科尔斯堤坝和附近帕洛玛油田的几口油井进行了重新取样。这些作者发现二元羧酸阴离子的浓度要低得多、也更典型 (最高约为 200 毫克/升)。该浓度可能受到快速热分解速率 (Crossey, 1991 ; MacGowan 和 Surdam, 1988) 以及草酸钙和丙二酸钙溶解度低的限制 (Harrison 和 Thyne, 1992 ; Kharaka et al., 1986)。

通过以上讨论, 我们得出结论: 所报告的产出水中单元羧酸和二元羧酸阴离子的最大浓度存在很大差异和不确定性。在水与矿物相互作用的计算机模拟中使用这些最大值会导致错误的结果和结论。表 44 列出了报告的最大值以及更合理、更可能的最大值。只有在可以获得石油井中有机物和无机物的测量浓度时, 才能进行严格的地球化学模拟 (Kharaka et al., 1987)。

表 44- 已报告的生产水中单羧酸和二羧酸阴离子的最大浓度和最可能的最大浓度 (Kharaka et al., 2000)。

酸阴离子	最大浓度 (毫克/升)		最大报告值参考值**	
	常见问题	报告*	可能	
国际理论化学和应用化学联合会				
单羧酸阴离子				
甲酸	甲酸盐	174	10	1
乙酸盐	醋酸纤维	10,000	5,000	2
丙酸盐	丙酸盐	4,400	2,000	1
丁酸盐	丁酸盐	682	500	3
戊酸盐	戊酸	371	200	3
己酸酯	己酸	107	100	4
庚酸酯	烯蒽酸酯	99	100	1
辛酸酯	辛酸盐	42	100	1
二元羧酸阴离子				
乙二酸	草酸盐	494	10	1
丙二酸	丙二酸盐	2,540	100	1
丁二酸	琥珀酸	63	100	4

戊二酸	戊二酸	95	100	5
己二酸盐	己二酸盐	0.5	10	4
庚二酸	噻菌酯	0.6	10	4
辛二酸酯	二级	5.0	10	4
顺丁烯二酸	马利克	26	50	1

*对于地球化学模拟, 使用列出的 "可能" 最大值更为合适

**参考文献: 1 = MacGowan 和 Surdam (1988); 2 = Surdam 和其他人 (1984); 3 =

MacGowan 和 Surdam (1990); 4 = Kharaka et al. (1985); 5 = Kharaka et al. (2000)

7.4 其他活性有机物

除单羧酸和二元羧酸阴离子外, 其他有机物浓度的数据很少报道。Degens et al. (1964) 和 Rapp (1976) 发现了几种氨基酸, 包括丝氨酸、甘氨酸、丙氨酸和天冬氨酸, 但其浓度均小于 0.3 毫克/升。德克萨斯州近海高岛油田的产出水含有许多其他有机化合物, 包括苯酚、2-、3-和 4-甲基苯酚、2-乙基苯酚、3-、4-和 3-、5-二甲基苯酚、环己酮以及 1-和 4-二甲基苯 (Kharaka et al., 1986)。Fisher 和 Boles (1990) 确定了各种极性脂肪族 (含各种甲基和乙基取代基的 C9 脂肪酸)、环族 (苯酚和苯甲酸) 和杂环族 (喹啉类)。他们能够以 ppm 或 subppm 级别确定苯酚、甲基取代苯酚和苯甲酸的浓度。

Lundegard 和 Kharaka (1994) 报告的数据显示, 加利福尼亚州萨克拉门托河谷的油气井水含有以下有机物: 酚类 (高达 20 毫克/升)、4-甲基苯酚 (高达 2 毫克/升)、苯甲酸 (高达 5 毫克/升)、4-甲基苯甲酸 (高达 4 毫克/升)、2-羟基苯甲酸 (高达 0.2 毫克/升)、3-羟基苯甲酸 (高达 1.2 毫克/升)、4-羟基苯甲酸 (高达 0.2 毫克/升) 和柠檬酸 (高达 0.2 毫克/升)。2 毫克/升)、3-羟基苯甲酸 (最高 1.2 毫克/升)、4-羟基苯甲酸 (最高 0.2 毫克/升) 和柠檬酸 (最高 4 毫克/升)。随着分析程序的改进, 可能还会发现更多的溶解有机物, 包括有机硫化物 (Kharaka et al., 2000)。

油田水体中可能存在大量非极性但剧毒的溶解有机化合物, 包括苯、甲苯、乙苯和二甲苯 (BTEX 总量为 60 毫克/升)、酚类 (20 毫克/升) 和多环芳烃 (PAHs 总量高达 10 毫克/升)。因为这些化合物会优先分配到超临界态 CO₂ 中, 并有可能随之泄漏, 污染上覆浅层地下水, 因此这些剧毒有机化合物在产出水泄漏和地质封存 CO₂ 时会特别受到关注 (Kharaka et al., 2009; Kharaka et al., 2010a)。

7.5 主要活性有机物的来源

原油的含水热解实验产生了相对较高浓度的一元羧酸和二元羧酸阴离子, 其相对丰度与在沉积盆地水中实测值类似。但对所有相关数据分析表明, 地层

水中有机酸阴离子的主要部分可能是由源岩中的干酪根热变产生 (Kharaka 和 Hanor, 2014; Lewan 和 Fisher, 1994)。这一结论基于以下几个观察结果。

- [1] 石油的含氧量 (0 至 1 重量百分比) 比干酪根低约 20 倍 (Tissot 和 Welte, 1984)。
- [2] 在石油实验中, 单位重量的有机酸阴离子产量比在干酪根实验中低约两个数量级 (Barth et al., 1989; Kharaka 和 Hanor, 2014; Lundegard 和 Senftle, 1987)。
- [3] 在沉积盆地中, 石油的含量远低于干酪根。
- [4] 据报道, 在可能从未存在过液态石油的气田 (如加利福尼亚州萨克拉门托山谷盆地) 中, 有机酸阴离子的浓度很高 (Lundegard & Kharaka, 1994)。

7.6 产出水和原油排放的毒性

石油和煤炭消费的益处显而易见, 但也会对环境造成重大影响, 这些影响可能是区域性的, 也可能是全球性的, 包括空气污染、全球气候变化和重大石油泄漏。石油的勘探和生产也对美国三十六个产油州和世界各地的土壤、空气、地表水、地下水和生态系统造成了有害影响 (Kharaka & Dorsey, 2005)。这些影响通常主要来自于对石油和天然气生产过程中产生的大量盐水的不当处理、碳氢化合物和生产用水的意外排放, 以及错误堵塞了与废弃油井相关的流动路径 (Kharaka & Otton, 2007)。

原油和产出水都含有对人类、植物和其他生物群以及生态系统有毒的化学成分 (McDevitt et al., 2022)。这些有毒化学物质会污染它们接触到的任何地下水, 从而影响水质--水质指的是基于使用标准的水的化学、物理和生物特性。污染最常见的判定方法是参照一系列标准, 根据这些标准来评估水质是否达标, 通常是通过对水进行处理来实现 (US EPA, 2019, 以及本书表框 2-1)。用于监测和评估水质的最常见标准涉及生态系统健康、人类接触安全和饮用水状况。水质对供水有重大影响, 通常决定了供水选择。

7.6.1 原油和有机化学品导致的毒性

原油具有毒性, 主要造成两种伤害: 物理伤害和生化伤害 (Overton et al., 1994)。当鸟类、昆虫和其他动物在原油的包裹下挣扎求生时, 就会看到新泄漏原油的物理影响。原油会完全覆盖并窒息沿其流动路径生活的动植物。

原油不仅会破坏动物皮毛和鸟类羽毛的隔热性能, 导致体温过低, 还会损害动物的飞行和游泳能力, 有时还会导致沾油动物溺水。例如, 在前面提到的 1989 年埃克森-瓦尔迪兹重大漏油事件发生后的几个月里, 研究人员从油区收集

了大约 30,000 只鸟类尸体, 其中包括九十多个不同的物种, 据估计, 死亡的鸟类数量可能是这一数字的十倍。

油类的存在还可能降低土壤保持氧气的能力, 从而使肥沃的土地不适合植物生长。由于氧气是植物生长和光合作用的关键因素, 现有植被可能会窒息。原油 (尤其是重质原油) 还会使地面饱和, 成为阻止水分被吸收的屏障, 进一步阻碍植物生长。

泄漏的原油会危害生命, 因为它含有有毒的化学成分, 包括一些致癌、致突变的成分, 并会对免疫系统、大脑和神经系统、肝脏及其他器官造成损害 (Bekins et al., 2016; Kharaka et al., 2020)。尽管原油是一种由数千种化合物组成的复杂混合物, 但其元素成分 (按重量计) 为碳 (82% 至 85%)、氢 (10% 至 14%)、氮 (0.1% 至 2%)、氧 (1.0% 至 1.5%) 和硫 (0.5% 至 6%), 少数痕量金属只占剩余部分的极小比例。石油的特性由四个主要碳氢化合物组的范围决定: 石蜡 (15% 至 60%)、环烷 (30% 至 60%) 和芳烃 (3% 至 30%), 其余为沥青质。

原油中有两种重要成分毒性极强--在某些情况下含量极低: 挥发性有机化合物 (VOC), 包括苯和其他 BTEX 化合物, 以及存在于所有原油和产出水中的多环芳烃。苯在美国原油中约占 0.16%, 在加拿大原油中约占 0.33%, 吸入后会产生急性毒性 (苯的 MCL 为 5 $\mu\text{g/L}$, MCLG 为 0; 表框 2-1), 此外还可能致癌 (US EPA, 2019)。在新的油类泄漏现场, 苯和其它挥发性有机化合物可能会威胁到附近的居民、在泄漏现场工作的救援人员以及呼吸空气的动物。不过, 挥发性有机化合物通常只有在油类泄漏后才会成为应对措施的关注点, 因为它们会迅速蒸发并氧化成无害的化合物。

多环芳烃在产出水中的浓度很低; 但是, 它们在所有原油中的浓度都很高 (K_{ow} 值高达数千, 其中 K_{ow} 是化学品在特定温度下在正辛醇和水中的平衡浓度比, 正如 Hoffman et al. (2002) 和 Kharaka & Hanor (2014) 讨论的那样)。在原油泄漏事故中, 多环芳烃在原油中停留的时间比挥发性有机化合物要长得多, 因此它们对健康和环境的影响持续的时间也更长--可能要到所有原油被实际清除并对现场进行补救之后 (Bekins et al., 2021; Kharaka & Hanor, 2014; US-EPA, 2019)。

PAHs 是具有 2 到 7 个碳氢环的芳香烃化合物, 环上可能附有取代基团。与挥发性有机化合物一样, 许多 PAHs 都有剧毒, 有些甚至比苯的毒性还低 (苯并 (a) 芘的 MCL 为 0.2 $\mu\text{g/L}$)。US EPA 将 16 种 PAHs 指定为优先污染物 (US EPA, 2019)。但是, 与挥发性有机化合物相比, PAHs 在油中的分配程度更高 (分配系数 K_{ow} 值高达数千), 占原油的 0.2% 到 7%。多环芳烃在重质原油中

的浓度最高, 可在环境中存留多年, 在某些情况下会继续危害生物和环境, 直到所有原油被清除并对现场进行补救 (Bekins et al., 2021; Hoffman et al., 2002; Kharaka & Hanor, 2014)。

在明尼苏达州的贝米吉, 原油中有机化合物的转化和相互作用也会导致受污染地下水中代谢物 (有些有毒) 的形成 (Bekins et al., 2016 ; 2021)。Cozzarelli et al. (2015) 和 Ziegler et al. (2021) 报告称, 在 Bemidji 石油研究地点, 有毒砷 (高达 230 $\mu\text{g/L}$; MCL 10 $\mu\text{g/L}$) 并非从原油中释放, 而是通过含水层岩石中铁氧氢氧化物的溶解释放到地下水中 (第 10 节将详细讨论 Bemidji 的污染情况)。

苯和其他有毒的 BTEX 化合物也存在于产出水中 (高达 60 毫克/升), 但其浓度低于原油, 因为其更易于分配到原油中; 苯的 $K_{ow} = 130$ (McMahon et al., 2017)。不过, 产出水通常比原油更具流动性, 当产出水流入溪流或渗入非饱和带时, 会影响到更大的区域, 有时还会到达当地地下水。据报道, 产出水中多环芳烃的最高总浓度为 10 毫克/升, 而相关原油中的多环芳烃浓度值要高得多 (Kharaka 和 Hanor, 2014)。

7.6.2 无机化学品导致的毒性

产出水的盐度和多种无机、有机化学物质及放射性核素通常高于饮用水的 MCL 值和灌溉用水的标准, 因此对人类、植物和其他生物群以及当地生态系统具有毒性 (Gillespie et al., 2019; McMahon et al., 2021)。将产出水中的化学品浓度 (如表 40 和表 41) 与 MCL 和 SMCL 值 (表框 2-1) 进行比较, 就可以看出这一点。例如, 产出水的盐度可能比《国家二级饮用水法规》(US EPA, 2019) 规定的 SMCL 值 500 mg/L TDS 高 10 到 1000 倍。产水中的氯化物、钠和其他无机化学物质的浓度也比表框 2-1 中报告的 SMCL 值 (Cl 为 250 毫克/升) 高 10 到 1000 倍 (US EPA, 2019)。产出水中许多剧毒化学品 (包括铅、锌、镉、铁、砷和 H_2S) 的浓度通常也比 MCL 和 SMCL 值高出 10 到 1000 倍。

生产出来的水含有盐分和一些无机化学物质, 不适合农作物、果树、葡萄树和土壤生长, 甚至有毒。例如, 许多果树和其他栽培品种很容易受到盐毒的伤害。大多数植物可以承受含盐量为 1,000 mg/L TDS 的灌溉水, 有些植物可以承受高达 5,000 mg/L 的盐度 (Kharaka, 2016; Maas & Grattan, 1999)。然而, 生产用水的盐度通常比大多数植物的阈值高 10 到 100 倍。

根区的盐分积累会增加土壤溶液的渗透压, 导致植物的吸水率和土壤水分供应量下降。植物生长随之延迟, 产量也会大幅降低。除盐度外, 生产用水中高浓度的钠、氯和硼也是对植物毒性最大的化学物质之一。氯化物、钠和硼会

被根部吸收并输送到叶片，在叶片中积累到有害的程度，导致叶片灼伤、叶片坏死和植物死亡。

虽然硼是植物必需的元素，但如果硼含量过高，即使浓度相对较低，仅为 0.5 毫克/升，也会对许多果树和蔬菜产生剧毒。葡萄树、柑橘树和其他果树灌溉水中的硼阈值浓度仅为 0.75 毫克/升。硼从土壤溶液中吸收后会产生毒性。硼往往会在叶片中积累，直到对叶片组织产生毒性，导致植物死亡。在加利福尼亚南部等干旱地区，硼被认为是灌溉水中最有毒的元素（Maas 和 Grattan, 1999）。加利福尼亚油田（表 42）的产出水中硼浓度很高（高达 600 毫克/升），大约是对硼敏感的树木和蔬菜阈值的 30 到 100 倍（Kharaka, 2016; Kharaka et al., 1998）。

氨是另一种有毒化合物，即使浓度很低，也会对鱼类和其他水生生物的健康产生不利影响。毒性的性质和程度取决于许多因素，包括氨的化学形式、水的 pH 值和温度、接触时间的长短以及接触鱼类的生命阶段。US EPA（1989）讨论了与毒性测试和氨接触后果相关的问题。氨溶液的毒性通常不会对人类和其他哺乳动物造成问题，因为存在一种特定的机制来防止氨在血液中积聚（即人体将氨视为一种废物，并通过肝脏将其排出体外）。

McKenzie et al.（2008）对采矿和其他工业作业中氨对渔业造成的威胁进行了文献综述。溶解在水中时，氨以两种形式存在： NH_3 （非离子化）和 NH_4^+ （离子化）。离子化氨不容易穿过鱼鳃，生物利用率低于非离子化形式（US EPA, 1989）。结合态氨可以从水中进入鱼体内，一旦进入鱼体内，有些就会转化为离子态氨，从而造成细胞损伤（US EPA, 1989）。在生理 pH 值（7.0 至 8.0）下，鱼体内总氨的主要形式是铵，正是这种化学物质造成了毒性效应。

虽然离子氨的毒性更大，但毒性最常用氨总量来表示，即水中非离子氨和离子氨的总和。氨的毒性也是离子强度（即水的盐度）的一个函数。温度和 pH 值越高，氨对水生生物的毒性越大。随着 pH 值的增加，非离子化的比例和对鱼类的毒性也会增加（US EPA, 1999）。 NH_3 与 NH_4^+ 之比，pH 值每升高一个单位就会增加十倍，温度从 0 °C 升至 300 °C，每升高 100 °C 就会增加约两倍（US EPA, 2009）。

7.7 练习题

[链接到练习题 10](#)

[链接到练习题 11](#)

[链接到练习题 12](#)

[链接到练习题 13](#)

8 产出水的同位素组成

8.1 同位素组成简介

在过去的几十年里, 同位素 (相同元素但质量不同的原子) 已成为地球化学的重要组成部分, 并为解决地球科学领域的一系列地质科学问题做出了重要贡献。随着同位素测试方法的不断改进, 如双峰-热电离质谱法的应用 (Russel et al., 1978) 以及新型质谱仪系统 (如多收集器电感耦合等离子体质谱仪 MC-ICP-MS) 的发明, 我们得以对之前难以精确测量的多种过渡元素和重元素的同位素变化进行研究。这些进步使得许多稳定同位素和放射性同位素系统得以研究, 并应用于包括水-矿物-石油相互作用在内的大量无机和有机样本 (Bullen, 2011; Bullen et al., 2001; Kharaka & Hanor, 2014)。

正如 Clark 和 Fritz (1997)、Faure 和 Mensing (2005)、Kendall 和 McDonnell (2012) 以及其他同位素教科书所详述的, 化学元素是根据其原子核中质子的数量来定义的。原子由质子和中子构成的原子核以及围绕原子核的电子云组成。质子数决定了原子序数, 化学元素的质子数是固定的, 但中子数可以变化。质子和中子的不同组合称为元素的同位素, 它们的原子质量略有不同。例如, 碳元素有 6 个质子, 钠元素有 11 个质子, 铅元素有 82 个质子。碳元素可以有 6 个、7 个或 8 个中子, 从而产生了三种碳同位素, 分别是 ^{12}C 、 ^{13}C 和 ^{14}C 。

当每种元素的中子数增加超过特定限度时, 原子核就会变得不稳定 (具有放射性), 并衰变为同种或另一种元素的更稳定的同位素。同位素 ^{14}C 具有放射性, 因为它会自发衰变为同位素 ^{14}N 。 ^{14}C 的放射性衰变 (半衰期为 5730 年) 在地球化学中极为重要, 因为它是放射性碳 (碳-14) 定年的基础。相比之下, ^{12}C 和 ^{13}C 被称为稳定同位素, 因为它们不会衰变。

同一种化学元素的同位素具有几乎完全相同的物理和化学特性。但是, 由于它们的质量略有差别, 因此, 在进行同位素交换的两种化合物或物相中, 它们的反应速率和丰度不同。扩散、蒸发、凝结和融化等物理过程会产生同位素分异。在同一系统中, 化合物或物相之间由于化学、物理或生物过程而产生的同位素组成变化被称为同位素分馏 (例如 Clark & Fritz, 1997)。

稳定同位素地球化学是研究稳定同位素比的变化, 如 $^2\text{H}/^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 、 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 和 $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ 。同位素比是在实验室中通过质谱仪进行测量的。在分析样品的同位素比之前, 样品中的相关元素必须转化为气态形式。例如, 氢、氧和硫同位素是通过将样品分别转化为氢气、二氧化碳和二氧化硫来测量的。

放射性同位素的主要用途是测定水和岩石的年龄。对于地下水来说, 当放射性核素在补给进入地下水时, 时钟就开始计时。时间单位为半衰期 $t_{1/2}$, 在此

期间, 特定同位素的放射性衰减 50%。经过 7 个半衰期后, 放射性活度仅为原来的 1%。环境同位素的半衰期范围很大: 从 1570 万年 (^{129}I) 到 30 万年 (^{36}Cl)、5730 年 (^{14}C) 和 12.43 年 (^3H) (例如, Faure & Mensing, 2005)。

稳定同位素和放射性同位素有许多科学用途。稳定同位素已成功用于确定水的不同的来源/类型, 以及研究不同含水层或地层之间的水力联系。要确定水的来源, 氧 (^{18}O) 和氢 (^2H) 的稳定同位素最为重要。要研究地层水的来源或探索影响沉积盆地地层水水化学的地球化学演化过程, 氯 (^{37}Cl)、溴 (^{81}Br) 和锶 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) 同位素是非常有价值的工具 (Duane et al., 2004; Saeed, 2021; Shouakar-Stash, 2008; Shouakar-Stash et al., 2006; Wood et al., 2005)。

稳定硫同位素 (^{34}S) 主要用于确定硫的来源。此外, 还可以通过分析溶解硫酸盐的稳定氧同位素 (^{18}O) 获得有关硫酸盐来源和硫酸盐形成的地球化学环境的更多信息。Berner et al. (2002) 利用 SO_4 中的 ^{34}S 和 ^{18}O , 确定了不同地下水混合的区域和大量细菌硫酸盐还原。

为了评估水与矿物之间的相互作用, 特别是在水文地质变化明显的地方, 通常利用锶同位素 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) 进行研究。例如, Müller et al. (1990) 使用锶同位素来区分阿布扎比的 Sabkhas (即沙漠和海洋之间的平坦地区) 的地下水和海水。

通过对硼的稳定同位素 (^{11}B) 的分析, 可以了解水体混合分带的情况。

放射性同位素通常用于测定水的年龄。有关地下水年龄的信息可用于区分水的不同来源。一般来说, 有几种放射性同位素可用于测定水的年龄。在地下水研究中, 使用最多的是氚 (^3H) 和碳 (^{14}C) 同位素。通过对 ^3H 的分析, 可以确定地下水的年龄, 最长可达 50 年左右, 它还被用来确定含水层与不同来源输入水之间的水力联系。然而, 由于 ^3H 的来源发生在 20 世纪 50 和 60 年代, 因此 50 年的时间已经过期, 它已经失去了价值。通过分析 ^{14}C , 可以估算出地下水的年龄 (即地下水的滞留时间), 最长可达 30000 年, 并可提供年龄模式, 这比较不同含水层的水非常有用。要利用同位素调查地层水的来源或归宿, 了解与各种自然过程相关的同位素行为至关重要 (Faure & Mensing, 2005; McMahon et al., 2019, 2021; Saeed, 2021)。

8.2 水同位素

H_2O 的氧和氢同位素已成为研究地下水起源和演化的最有用工具。Kharaka 和 Thordsen (1992)、Sheppard (1986) 以及 Faure 和 Mensing (2005) 对这一主题进行了综述。在使用同位素之前, 人们普遍认为海洋沉积岩中的大部分地层水在沉积过程中被困在沉积岩的孔隙中 (即同生海水) (White et al., 1963)。

Clayton et al. (1966) 首先利用 H_2O 的同位素组成表明, 几个沉积盆地中的水不是同生海相水, 而主要来源于当地的大气降水。

沉积盆地中的同生水通常会因压实、混合和冲刷而损失。水、溶质和相关矿物同位素的广泛使用, 并结合区域地质和古水文学的研究表明, 地下水的历史大多比较复杂, 它们通常是多种来源水体的混合产物 (Birkle et al., 2002, 2009; Graf et al., 1965; Kharaka & Hanor, 2014; Kharaka & Thordsen, 1992)。

现今降水和地表水同位素组成分布及其控制非常复杂, 尤其是在山区。它们的同位素组成, 结合古气候和区域古地理的数据, 可以用来推断包括海水在内的古老地表水的同位素组成。要解释深盆卤水的起源, 就必须了解这些参数 (Kharaka & Thordsen, 1992)。水与矿物、溶质种类、伴生气体以及与之接触的其他液体之间的反应会改变水的同位素组成, 尤其是 $\delta^{18}O$ 的值 (O'Neil & Kharaka, 1976; Kharaka & Hanor, 2014)。 δ 符号表示样本与参考标准的同位素比的相对差异 (千分值)。除了不同同位素组成的水混合之外, 以下是改变沉积盆地地层水同位素组成的主要过程:

水和矿物之间的同位素交换;

蒸发和冷凝;

岩石的膜特性造成的分馏;

水与其他流体之间的同位素交换, 尤其是石油化合物。

8.2.1 全新世大气降水形成的地层水

一些盆地水的同位素组成表明, 地层水主要与当地最近的大气降水有关 (Clayton et al., 1966; Hitchon & Friedman, 1969; Kharaka & Thordsen, 1992)。主要与当地近期大气降水有关的地层水除了普遍能观测到的氧同位素漂移之外, 其 δD 值 (图 32) 还显示出了氢同位素漂移特征。这些漂移的原因各不相同, 但 δD 和 $\delta^{18}O$ 图 (图 32) 的拟合线在每种情况下都与全球大气降水线 (GMWL; Craig, 1961) 相交, 其数值与补给地区的现今大气降水数值相近 (Clayton et al., 1966; Kharaka & Thordsen, 1992)。

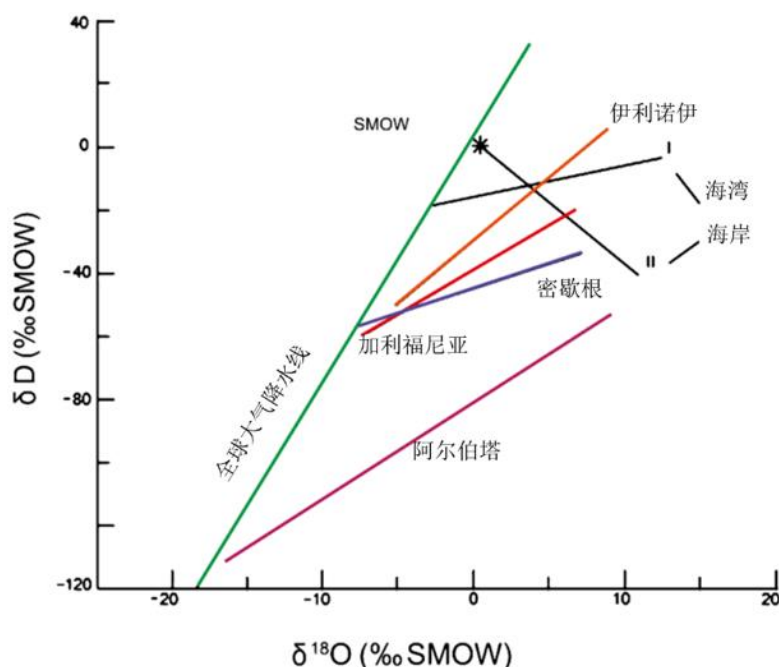


图 32 - 北美洲几个盆地的产出水的同位素组成（原始线条来自 Clayton et al., 1966; Hitchon & Friedman, 1969; Kharaka et al., 1973, 1979）。除墨西哥湾沿岸 II 区外，这些同位素线与全球大气降水线（GMWL; Craig, 1961）相交的点均为该地区现今大气降水的同位素值（Kharaka & Thordsen, 1992）。* 表示标准平均海水 SMOW 的同位素值。

地层水的氧和氢同位素本身有时不足以说明水的来源。Kharaka et al. (1973) 的研究表明， δD 值和 TDS 以及地质学和古地理学的图示揭示了美国加利福尼亚州 Kettleman North Dome 的 McAdams（始新世）地层水是同生海水成因，而上覆地层的水来自大气降水。单从同位素数据（图 32）来看，这两种类型的水都可能来自大气降水，因为它们的分布趋势相同。在加拿大阿尔伯塔盆地，水同位素数据（Hitchon & Friedman, 1969）与地层水流动规律、盐度和地质数据（Bachu, 1995; Karsten & Bachu, 2002）相结合，表明地层水的成因很复杂。有些地层水以大气降水为主，但部分深层区域的地层水则以改性的同生水为主。盆地许多地方存在这两种水的混合水。

8.2.2 源自 "古老" 大气降水的地层水

除了根据 ^{14}C 和其他放射性同位素确定年龄之外，水的稳定同位素组合也表明，许多油田的水来自“老”大气降水，即比全新世早，甚至可能比更新世早（Bath et al., 1978; Clark and Fritz, 1997; Kharaka and Thordsen, 1992）。Clayton et al. (1966) 首先证明，密歇根和伊利诺斯盆地的一些地层水样本很可能在更新世时期被补给过，因为这些样本中的 $\delta^{18}O$ 值比现今的大气降水要低得多。

Kharaka et al. (1979) 以及 Kharaka 和 Carothers (1986; 1988) 提出了沉积盆地中更新世以前的大气降水存在的证据。这些作者提供了阿拉斯加北坡勘探和生产油气井中地层水的同位素和化学数据。水样取自深度在 700 米至 2800 米之间的储层岩石, 其年代从密西西比纪到三叠纪不等。然而, 所有这些岩石中的水的 TDS (1.9 至 2.4×10^4 mg/L) 以及主要阳离子和阴离子的浓度却非常相似。这些水样的最小二乘回归线 (图 33) 在 δD 和 $\delta^{18}O$ 值分别为 -65‰ 和 -7‰ 时与大气降水线相交。这条线没有经过标准平均海水 (SMOW) 或现今大气降水。从这些研究中得出的结论是, 地层水来源于大气降水, 但补给发生在北坡气候完全不同的时候。年平均气温与大气降水同位素组成之间的关系 (Dansgaard, 1964) 表明, 阿拉斯加布鲁克斯山脉 (最有可能的补给区) 的年平均气温在补给时比 2023 年高 15 至 20 $^{\circ}\text{C}$ 。古气候指标显示, 在中新世以及新生代早期和中生代的大部分时期, 阿拉斯加北部的年平均气温都是如此之高 (Bryant, 1997)。

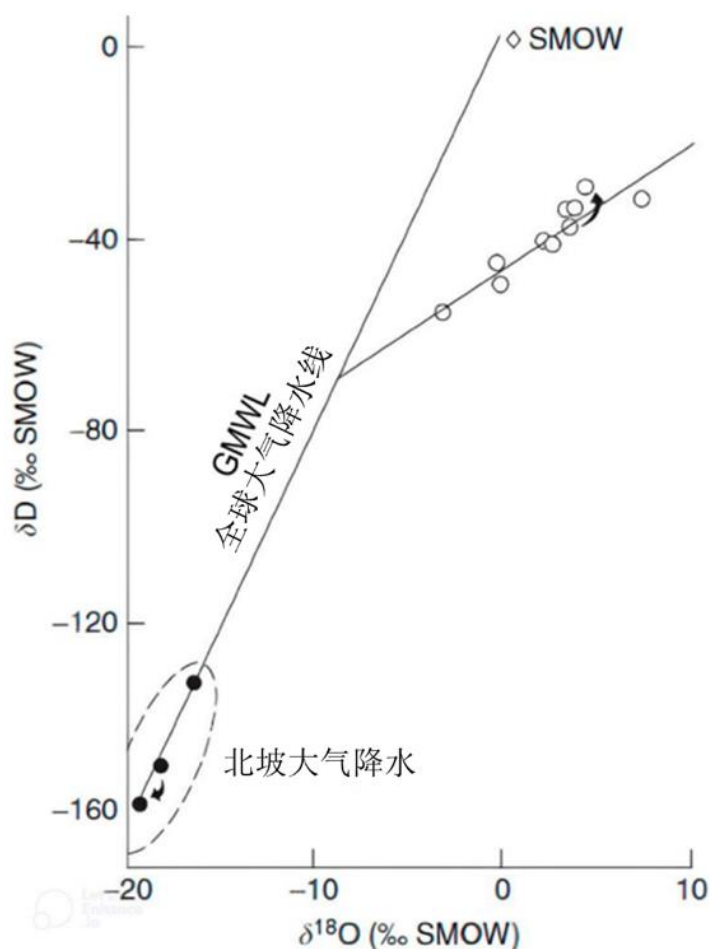


图 33 - 美国阿拉斯加北坡产出水的同位素组成, 以及通过数据绘制的最小二乘回归线 (空心圆)。同时显示的还有 SMOW、该地区的大气降水和 GMWL 的数值。通过数据的回归线没有经过 SMOW 或当地大气降水, 但它与 GMWL 相交

的点说明了大气降水补给时的气候要比现在温暖得多。箭头表示 Kharaka 和 Carothers (1988) 所述的修正值。◇表示标准平均海水 SMOW 的同位素值。

8.2.3 同生海水来源的地层水

同生海水是沉积盆地流体的重要端元组分。流体流动和溶质运移在许多海洋沉积物, 特别是深海远洋和半远洋沉积物, 主要受到压实驱动和平流和分子扩散的影响 (Berner, 1980)。大陆架上的流体环境更为活跃, 受地形驱动的大气降水会与海洋孔隙水混合 (Hesse, 1990)。如前所述, 海水是以 Na-Cl 为主的流体, 其他主要物质为 SO_4 、Mg、Ca 和 K。这些溶质的相对比例在整个世界的海洋中几乎是恒定的, 但封闭海底盆地中缺氧的底层水除外。在沉积时, 海洋沉积物中的大部分水是海水。然而, 这些水经历了连续的早期化学成岩作用, 成分随时间和埋藏深度发生变化 (Hesse, 1990; Schulz, 2000)。通常情况下, 随着埋藏深度的增加, Ca 会系统地增加, 而 Mg 和 K 会系统地减少, 而盐度变化则相对较小。

一般认为, Ca 和 Mg 的变化是海底基底玄武岩中硅酸盐矿物水解的结果 (Hesse, 1990)。溶解 K 的减少可能与含钾沸石、辉绿岩的形成以及黏土上的离子交换有关。空隙水中的 $\delta^{18}\text{O}$ 通常会明显下降, 这反映了在蚀变火成岩和火山碎屑沉积物中形成植硅体时重氧的优先去除。不过, 在深海钻探项目岩心的含天然气水合物部分, $\delta^{18}\text{O}$ 含量有所增加。二氧化硅浓度通常随深度变化很大, 并取决于岩性。例如, 硅质软泥中的二氧化硅浓度较高。生物成因远洋碳酸盐的再结晶释放出大量的锶, 但似乎对钙浓度梯度的影响不大。

除了蒸发岩矿物的溶解外, 氯化物并不参与海洋地下的矿物-流体反应。在无蒸发岩区域观察到的氯化物变化, 是与天然气水合物释放的淡水混合、水合反应中的失水以及冰川-间冰期周期中海水含氯量的轻微变化造成的。在富含有机质的半远洋沉积物中, 氧化还原条件随着深度的增加而逐渐还原。由于一系列氧化还原反应的发生, 这些反应类似于大陆地下水中的特征反应, 溶解态的氨、磷酸盐和碱度通常在沉积物柱的上部增加, 而溶解态的硫酸盐减少, 这主要是由于硫酸盐被还原为硫化物 (Berner, 1980)。

墨西哥湾盆地是地层水最初来源于同生海水一个典型的例子。大量的石油钻探, 尤其是在该盆地的北半部, 记录了非常厚的新生代陆相页岩、粉砂岩和砂岩序列 (长达 15000 米); 且没有大的不整合。细粒沉积物在沉积时含有最大百分比的同生水 (初始孔隙率高达 80%)。这些水大部分在压实过程中被挤压到了夹层砂岩中 (Kharaka & Thordsen, 1992)。

异常高的流体压力（地压区）是这些盆地的另一个重要特征。在墨西哥湾盆地北部，地压区的水压梯度高于静水压力（10.5 kPa/m; 0.465 psi/ft），其深度从得克萨斯州南部的 2000 米到路易斯安那州沿海部分地区的 4000 多米不等（Kharaka et al., 1985）。计算的流体势能表明，水头高于盆地任何补给区的水头，这表明向上的梯度推动了地下水沿地层倾角向上流动。墨西哥湾盆地北部的地质和古地理历史表明，水流一直沿着地层倾角向上，流向北部和西北部的补给区，这表明大部分水是从盆地的海相页岩和粉砂岩中挤压出来的同生水（Kharaka & Carothers, 1986; Land & Fisher, 1987）。

墨西哥湾盆地北部许多油田的地层水（图 34）的同位素组成呈穿过 SMOW 且远离该地区大气降水的总体趋势。同位素数据显示，地压区和常压区的地层水既不是大气降水，也不是大气降水与海水混合的结果。Kharaka 和 Carothers（1986）使用质量平衡方程表明，同生海水与黏土矿物（原始 δD 值很轻，-70‰）之间的同位素相互作用是造成这种不寻常的同位素趋势的原因。

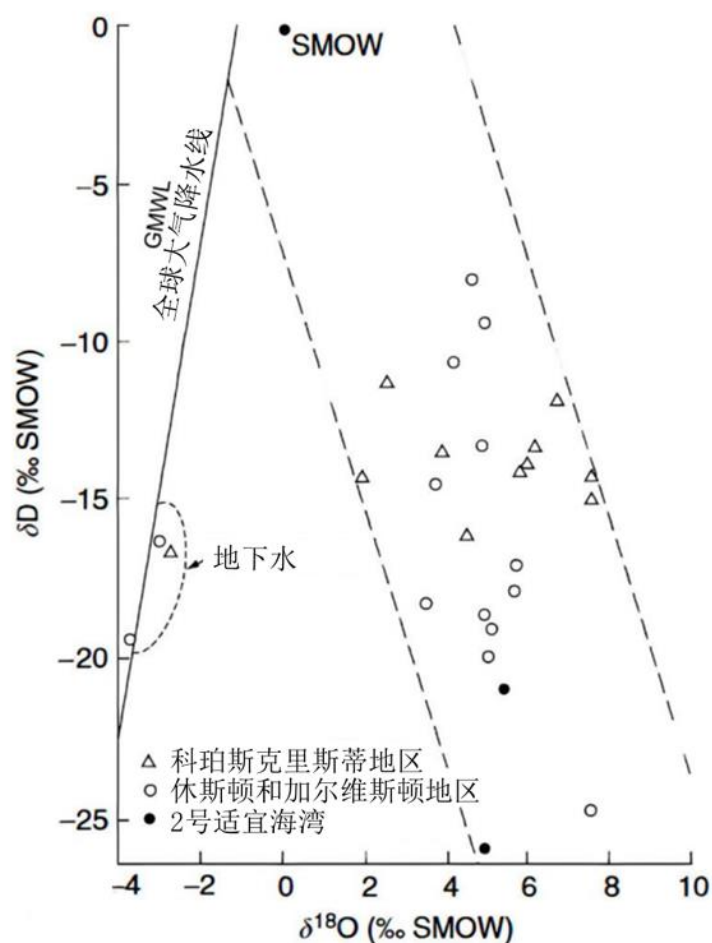


图 34--墨西哥湾盆地北部产出水的同位素组成。该趋势显示，随着 $\delta^{18}\text{O}$ 值的增加， δD 值也随之降低，而且该趋势穿过 SMOW，远离当地地下水，表明其来源于同生海水（摘自 Kharaka et al., 1979）。表示标准平均海水 SMOW 的同位素值。

墨西哥湾盆地气井生产的天然气中惰性气体的浓度和同位素组成也支持地层水来源于同生海水的结论 (Mazor & Kharaka, 1981; Kharaka & Specht, 1988)。最后, 利用 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比值对得克萨斯州和路易斯安那州几个油田的 60 个地层水样本进行年龄测定, 得出的年龄为 53 Ma 至 55 Ma。这表明威尔科克斯组页岩是碘化物的主要来源。Moran et al. (1995) 指出, 由于在估算裂变成分的组成方面存在不确定性, 因此不能排除年代更早 (中生代) 的页岩。

8.2.4 与蒸发岩有关的同生卤水

在析出盐和相关沉积物以及邻近岩石中沉积的蒸发海水 (卤水), 很可能是一些沉积盆地地层水的重要组成部分 (Carpenter et al., 1974; Kharaka et al., 1987; Moldovanyi & Walter, 1992)。密西西比中部盐穹盆地就是这样一个盆地。其地层水的同位素组成 (图 35) 主要分为三组。侏罗纪岩石 (斯马科弗地层和诺普莱特地层) 样本的 δD 值在 -1‰ 至 -3‰ 之间, 与 SMOW 的值相当; 它们的 $\delta^{18}\text{O}$ 值在 5.1‰ 至 7.3‰ 之间, ^{18}O 高度富集。白垩纪岩石样本的 δD 值 (-9‰ 至 -13‰), 相对于 SMOW 和侏罗纪岩石样本贫化。最后, 从该地区浅层地下水中提取的样本, 其 δD 值和 $\delta^{18}\text{O}$ 值接近 GMWL。 $\delta^{\circ}\text{D}$ 值 (图 35) 给出了高盐度溶液中氘活度的 D/H 测量值, 该值是利用 Sofer 和 Gat (1972) 的校正因子计算得出的。

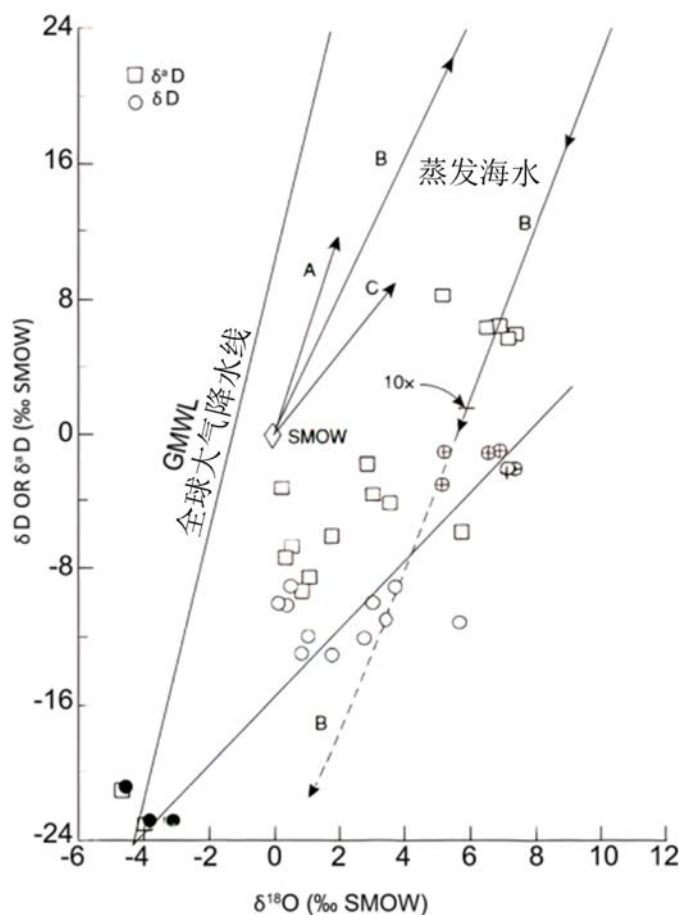


图 35 - 密西西比中部盐穹盆地当地浅层地下水（实心圆）、侏罗纪（带+的空心圆）和白垩纪（空心圆）地层水的同位素组成。 δ^aD 值（正方形）是根据 δD 值以及 Sofer 和 Gat（1972）的校正因子计算得出的。源自 SMOW 的线条是海水蒸发的轨迹范围，B 线来自 Holser（1979）对墨西哥湾沿岸海水蒸发的估计。还标出了 δD 和 $\delta^{18}O$ 值的最小二乘回归线（根据 Kharaka et al., 1987）。◇表示 SMOW（标准平均海水）的同位素值。

根据溴化物与氯化物及其他化学成分组合的关系图（Carpenter et al., 1974；Kharaka et al., 1987；Stoessell & Carpenter, 1986），这些水体的同位素组成支持侏罗纪岩石中的地层水是蒸发海水的结论。蒸发海水的 δD 和 $\delta^{18}O$ 值（图 35 中的 B 线）最初会随着蒸发的增加而增加，但在蒸发程度较高时，该线会出现循环（循环图未显示），然后方向逆转（Holser, 1979）。海水蒸发时水同位素的变化有几种轨迹；Knauth 和 Beeunas（1986）指出，图 36 中的 B 线是墨西哥湾沿岸海水蒸发时最有可能出现的轨迹。这条线经过的点非常接近诺夫莱特地层海水的 d 值（与 x 轴的交汇点），这正是在海绿石沉淀点的蒸发海水的预期结果。斯马科弗地层样本的 d 值最初与诺普莱特地层的 d 值接近； d 值的 1-2 千分值的漂移可能与周围碳酸盐矿物的同位素交换有关（Heydari and Moore, 1989）。

8.2.5 混合来源的卤水

沉积盆地中的地层水流动性很强；这导致年龄不同或来源和年龄都不同的水混合在一起（Kharaka & Carothers, 1986；Worden et al., 1999；Ziegler & Coleman, 2001）。Hitchon 和 Friedman（1969）对加拿大西部盆地的地表水和地层水进行了非常详细的同位素和化学研究。通过对氡和 TDS 的质量平衡计算，得出结论，地层水中观测到的氡的分布最有可能是经过成岩作用改造的海水与体积为其 2.9 倍的新鲜大气降水的混合。他们认为，地层水 ^{18}O 富集的原因是与碳酸盐岩进行了广泛的交换。

在乌克兰第聂伯河-顿涅茨河盆地（Vetshteyn et al., 1981）和美国加利福尼亚州萨克拉门托河谷（Berry, 1973；Kharaka et al., 1985），还记录了与大气降水和海洋同生水简单混合有关的深盆地水的例子；Knauth（1988）利用美国得克萨斯州帕洛杜罗盆地的水同位素和化学数据，指出卤水与两种具有不同同位素组成的大气降水之间存在广泛的混合。

在沉积盆地中，相同来源但受不同过程影响的水混合很常见。Kharaka et al.（1985）利用美国得克萨斯州近海高岛油田的 δD 和 $\delta^{18}O$ 值以及地层水的化学成分表明（图 36），更新世储层岩石中的地层水涉及两种类型的同生海水的混合。其中一种是更新世时期基本上未经改变的同生海水（图 36 中的样本 6 和 7）；另一种（样本 5）是经过化学和同位素改变的同生海水，可能是中新世时期的同生

海水。利用稳定同位素值（图 36）以及钠、氯、钙和锂的浓度，可以得到大致相同的混合比例。

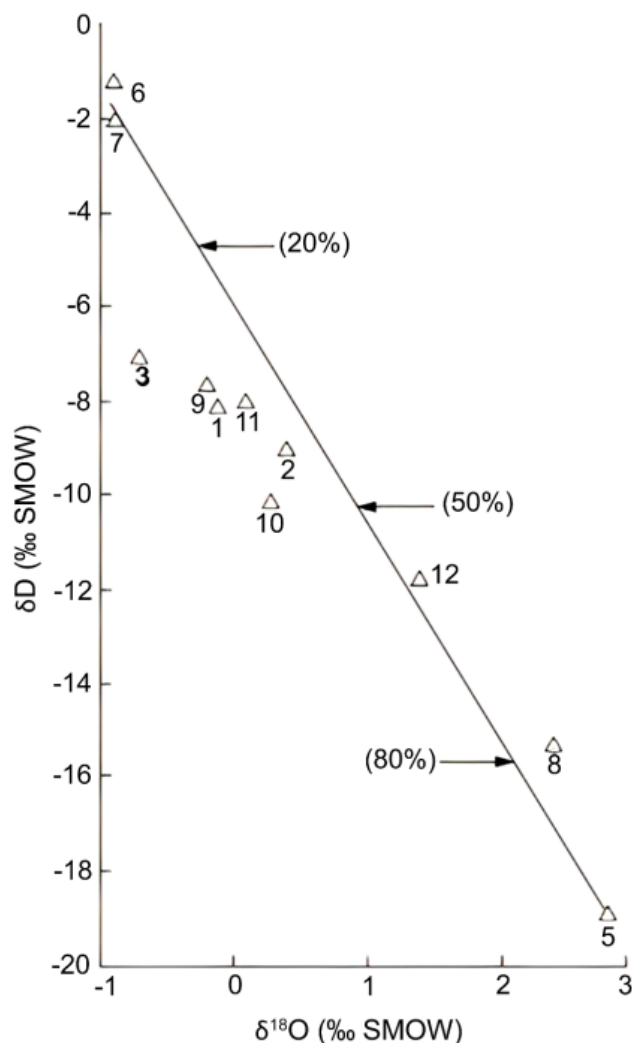


图 36-美国得克萨斯州近海高岛油田产出水的同位素组成。百分比代表深层卤水与更新世同生海水的混合比例。6 号和 7 号样本基本上是未经改变的更新世时期的同生海水；5 号样本是经过化学和同位素改变的海相同生水，可能来自是中新世时期（摘自 Kharaka et al., 1985）。SMOW 是标准平均海水。

8.3 溶质的同位素组成

过去几十年来，同位素分析技术取得了重大进展，极大地扩展了我们对天然水同位素组成的了解（Ajemigbitse et al., 2020; Bagheri et al., 2014; Birkle et al., 2010; Bullen et al., 2001; Capo et al., 2014; Fantle & Bullen, 2009; Kharaka et al., 2017; McMahon et al., 2019, 2021; Tasker et al., 2020）。目前，氢、氧、碳和硫的同位素组成已有精确数据，锶、硼和惰性气体同位素也有大量数据。最近，基底水中锂、氯化物、溴化物和碘化物的同位素系统学数据也在不断积累。同位素地球化学在沉积盆地研究中的应用包括确定溶质和 H_2O 的来源、量化水岩交换程度、

示踪流体流动路径、确定古温度以及计算基底流体的年龄和驻留时间。地层水的许多同位素系统已经能被很好的确定, 如锶同位素系统。有些同位素系统尚处于起步阶段, 如溴同位素系统; 还有一些同位素系统在解释方面还存在许多悬而未决的问题, 如氯化物的稳定同位素地球化学系统。

本节讨论硼、锂、碳、硫、氯化物、溴化物、锶和钙的稳定同位素; 我们将稳定同位素分为传统同位素和非传统同位素, 并对放射性同位素和年代测定进行了总结性讨论。Cook 和 Herczeg (2000)、Bullen (2011) 以及 Kharaka 和 Hanor (2014) 对其他同位素系统 (包括惰性气体) 在水文地质学中的应用进行了综述。

8.3.1 硼同位素

硼具有原子质量为 10 和 11 的稳定同位素。它们的天然丰度分别为 19.82% 和 80.18% (Aggarwal et al., 2000; Marschall & Foster, 2018; Palmer & Swihart, 1996)。 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ 同位素比的分析以标准 $\delta^{11}\text{B}$ ‰ 报告。相对于 SRM NBS 951 标准, 天然水的 $\delta^{11}\text{B}$ 范围在 -16‰ 至 +60‰ 之间。这一异常宽的范围反映了不同来源的硼同位素组成的巨大变异性, 以及硼在水相和固相之间分配时产生的巨大分馏系数 (Barth, 1998)。硼同位素分馏的主要因素是 ^{10}B 优先与氧形成四面体配位 (在硼酸离子 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 或硅酸盐矿物表面和晶格位点中), 以及 ^{11}B 优先与氧形成三角配位 (如在溶解态硼酸 $\text{B}(\text{OH})_3$ 中)。

在成岩条件下, 硼在流体中主要以三角配位形式存在, 而在硅酸盐中则主要以四面体配位形式存在。与配位相比, 分馏对矿物的影响较小 (Williams et al., 2001a)。轻同位素由于振动频率较高, 通常集中在挥发性较强的相中, 但硼是一个重要的例外, 因为配位状态对其同位素的分馏非常重要。

海水中 $\delta^{11}\text{B}$ 的值为 40‰; 海洋碳酸盐岩中为 10‰ 至 30‰; 大陆岩石和硅质碎屑沉积物中为 15‰ 至 5‰ (Aggarwal et al., 2000; Palmer & Swihart, 1996)。墨西哥湾沿岸地层水的硼同位素值从 1‰ 到 50‰ 不等 (Land & Macpherson, 1992a)。随着深度和温度的增加, $\delta^{11}\text{B}$ 值普遍减小, 而硼含量则增加, 这反映了硅酸盐矿物在成岩过程中轻硼的释放。

在深埋成岩过程中, 一些硼会重新融入晶格。因此, 成岩矿物相的 $\delta^{11}\text{B}$ 应该反映环境流体的 $\delta^{11}\text{B}$ 。由于硼对硅的替代涉及到 Si-O 键的断裂, 因此矿物相的 $\delta^{18}\text{O}$ 也应发生相应的变化。然而, 硼的分馏非常显著, 以至于在成岩条件下, $\delta^{11}\text{B}$ 的值可能比 $\delta^{18}\text{O}$ 对流体-岩石交换更敏感。Williams et al. (2001b) 根据这一概念建立了一个硼分馏方程, 用于确定古温度。

8.3.2 锂同位素

锂有两种稳定同位素 (^6Li 和 ^7Li), 丰度分别为 7.5% 和 92.5%。锂是一种可溶性碱元素。由于其离子半径较小 (0.78 Å), 与其他碱元素相比, 它的行为更像镁 (0.72 Å)。通常情况下, Li^+ 会替代 Al^{3+} 、 Fe^{2+} , 尤其是 Mg^{2+} 。由于锂的相对质量差异较大, 锂同位素可以展现出显著的分馏现象, 这一点已经通过高精度同位素分析得到了验证。

锂同位素组成通常以 $\delta^6\text{Li}$ 的形式进行报告, 这是一种非传统的表述方式, 因为较重同位素的丰度被置于分母位置 (Chan et al., 2002)。 $\delta^6\text{Li}$ 的定义见公式 (9)。

$$\delta^6\text{Li}(\text{‰}) = \left[\frac{(^6\text{Li}/^7\text{Li})_{\text{样品}}}{(^6\text{Li}/^7\text{Li})_{\text{标样}}} - 1 \right] \times 1000 \quad (9)$$

因此, 海水中的锂 (平均 $\delta^6\text{Li}$ 值为 -32‰) 在同位素上较重。海洋沉积物中的 $\delta^6\text{Li}$ 值为 +1‰ 至 -15‰, 较海水要轻得多。报道过的其他地质体的 $\delta^6\text{Li}$ 值范围包括: 洋中脊玄武岩, -8‰ 至 -21‰; 半远洋黏土, -9‰ 至 -15‰; 大陆地壳岩石, -8‰ 至 -21‰ (Huh et al., 1998)。所有锂同位素均参照 NBSL-SVEC Li_2CO_3 标准 (Clark & Fritz, 2013)。

Chan et al. (2002) 研究了以色列南部沿海平原 Heletz-Kokhav 油田卤水中锂的同位素组成。地层水的氯化物浓度为 18000 mg/L 至 47000 mg/L, 被认为是代表了蒸发至石膏稳定区的海水, 随后因岩盐溶解而发生改变。锂的浓度从 0.97 mg/L 到 2.3 mg/L 不等, 并随着氯化物的增加而增加。 $\delta^6\text{Li}$ 值范围为 -19.8‰ 至 -30‰, 因此比海水 (-32‰) 轻, 反映了锂的主要来源是岩石, 而不是蒸发的海水。

8.3.3 碳同位素

沉积盆地中无机碳和有机碳的来源及其同位素系统受到了广泛关注 (Clark & Fritz, 1997; Kharaka & Hanor, 2014)。溶解碳种类 (如 HCO_3^- 、 $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ 、 $\text{CH}_{4(\text{aq})}$ 和有机酸) 的稳定碳同位素组成通常报告为 $\delta^{13}\text{C}‰$, 参考标准物质为 PDB (Pee Dee Belemnite, 一种在美国加利福尼亚州 Pee Dee 河岸采集的已灭绝生物的贝壳样本)。沉积盆地中有两个主要的碳库: $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $0 \pm 4‰$ 的海相碳酸盐和 -10‰ 至 -35‰ 的有机碳。细菌和热将有机物还原成甲烷会产生两个同位素不同的 CH_4 储库: 生物成因 CH_4 , 其 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -50‰ 至 90‰; 热成因 CH_4 , 其 $\delta^{13}\text{C}$ 值在 -20‰ 至 -50‰ 之间。

Carothers 和 Kharaka (1980) 报告了加利福尼亚州和得克萨斯州油田水中溶解的无机碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 值, 并讨论了导致 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -20‰ 至 28‰ 的来源和反应。碳酸盐矿物的溶解和还原碳的氧化都会产生碳酸氢盐。Emery 和 Robinson (1993) 报告的范围为 -60‰ 到 10‰, 这取决于碳的来源和伴随 HCO_3^- 生成的分馏系数。

越来越多的证据表明, 在匈牙利潘诺尼亚盆地、澳大利亚库珀-埃罗曼加盆地和北海南维京海湾等盆地观察到的大量 CO_2 可能有深层来源 (Wycherley et al., 1999)。据估计, 地幔、地壳深部和浅层高温过程释放的 CO_2 的同位素组成介于无机海洋碳酸盐和有机碳之间。Wycherley et al. (1999) 引用了以下数值: 岩浆源/地幔脱气, -4‰ 至 -7‰ ; 区域变质作用, 0‰ 至 10‰ ; 碳酸盐接触变质, -2‰ 至 -12‰ ; 煤接触变质, -10‰ 至 -20‰ 。值得注意的是, 由于具有不同 $\delta^{13}\text{C}$ 值的碳源数量众多, 尤其是因为同位素交换和再平衡以及混合的容易性, 碳同位素并不具有高度诊断性, 不能单独用来识别碳源。(Kharaka et al., 1999b)。Kendall 和 Doctor (2014) 讨论了浅层地下水中的碳同位素。

8.3.4 硫同位素

地质体中硫的同位素组成用通常的 δS 符号报告, 即相对于维也纳 Canyon Diablo 陨石中的硫化铁矿物 (Vienna Canyon Diablo Troilite, VCDT) 的 $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ 。硫的同位素地球化学非常复杂, 因为它存在于多种氧化还原状态, 每种状态都有多种分馏机制 (Seal et al., 2000)。这里关注的三种主要氧化还原状态是硫酸盐 (VI)、硫化物 (-II) 和元素硫 (0)。在 $\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ 以下, 溶解的硫酸盐和硫化物之间的非生物同位素交换速率很慢, 不同物质之间的同位素平衡很罕见 (Ohmoto & Lasaga, 1982)。因此, 动力学效应主导着沉积盆地中硫的同位素系统。主要的动力学效应与硫酸盐还原为元素硫或硫化物 S (-II) 有关。这既可以通过微生物方式实现, 产生较大的分馏效应, 也可以通过热化学方式实现, 产生最小的分馏效应。在硫化物氧化成硫酸盐的过程中, 分馏作用通常较小 (Seal et al., 2000)。

地层水中硫酸盐的主要来源于溶解态的海洋硫酸盐、蒸发岩溶解产生的硫酸盐以及硫化物氧化形成的硫酸盐。硫酸盐通过还原成硫化氢而被破坏。石膏中的 $\delta^{34}\text{S}$ 值相较于其沉淀时溶液中的硫酸盐, 仅高出约 1.6‰ 。在海水蒸发沉淀的显生宙沉积物的石膏中, 硫的同位素组成与海水中硫的同位素组成的周期性变化 (约 10‰ 至 30‰) 一致。

在微生物还原 SO_4 的过程中, 较轻的硫同位素会优先进入硫化物。硫化氢比前驱体硫酸盐轻得多, 而残余硫酸盐则较重。因此, 早期成岩过程中的硫酸盐还原作用会促使残留孔隙水硫酸盐的 $\delta^{34}\text{S}$ 值升高。然而, 在较高的基底温度下, 硫酸盐的热化学还原通常会产生与母体硫酸盐同位素组成相似的硫化物 (Machel, 2001)。

Dworkin 和 Land (1996) 发现, 弗里奥 (渐新世) 地层水中硫酸盐的 $\delta^{34}\text{S}$ 值因加入了黄铁矿在高温下可能发生无机氧化产生的轻硫而发生了变化。水中

溶解硫酸盐的 $\delta^{18}\text{O}$ 值落在中生代和新生代海水的范围, Dworkin 和 Land 认为这反映了来自更深层侏罗纪蒸发岩的硫酸盐。

然而, 这一结论必须加以限定, 因为在温度大于 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 在水中的氧和硫酸盐中的氧同位素之间达到平衡 (例如, Kharaka & Mariner, 1989)。Gavrieliet al. (1995) 记录了以色列西南部油田硫酸盐中的硫同位素组成演变的两个阶段。早期浅层细菌还原作用使中新世残留溶解态硫酸盐的 $\delta^{34}\text{S}$ 从 20‰ 增加到 26‰。在原油存在的情况下, 更多的硫酸盐被还原, $\delta^{34}\text{S}$ 值增加到最高的 54‰。

8.3.5 氯同位素

氯有两种稳定同位素, 即 ^{37}Cl 和 ^{35}Cl , 以及一种放射性同位素: ^{36}Cl (半衰期为 30.1 万年)。地质体中氯化物的稳定同位素组成用传统的 δ 符号表示为 $\delta^{37}\text{Cl}$ 。海水被用作同位素标准, 其 $\delta^{37}\text{Cl}$ 为 0‰。天然水的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值通常在 -1‰ 到 +1‰ 之间。不过, 在海相孔隙水中测得的数值为 -8‰。在高温下氯化物取代 OH 的矿物中, $\delta^{37}\text{Cl}$ 值高达 7‰ (Banks et al., 2000)。

在从蒸发海水中析出岩盐的过程中, ^{37}Cl 优先分配到固相中, 因此残余卤水和随后析出的岩盐的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 逐渐变小。不过, 在蒸发的最后阶段, 钾盐和镁盐析出, ^{35}Cl 优先进入析出的钾盐和镁盐, 从而逆转了分馏趋势, 残余卤水和析出的盐在同位素上变得更重 (Banks et al., 2000; Eastoe et al., 1999)。蒸发实验所用海水 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值为 0, 从中析出的岩盐的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值为 0.2‰。Eastoe et al. (1999) 发现, 在钾盐岩相开始析出时的蒸发海水的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值为 -0.9‰, 为实验不同阶段中蒸发海水的最低 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值。

在成岩过程中氯同位素分馏机制还没有得到很好的确定 (Eastoe et al., 1999)。Eggenkamp (1998) 发现, 北海油田地层水的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 范围在 -0.27‰ 到 4.96‰ 之间。在一些油田, $\delta^{37}\text{Cl}$ 随氯化物浓度的降低而降低。来自油藏的水伴随着宽泛的氯化物浓度范围, $\delta^{37}\text{Cl}$ 范围要小得多, $\delta^{37}\text{Cl}$ 值从 0‰ 到 -1.5‰。墨西哥湾盆地的层状盐的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值为 -0.5‰ 到 0.3‰ (Eastoe et al., 2001), 与侏罗纪海水 $\delta^{37}\text{Cl}$ 与值一致, 为 0.0‰。

Eastoe et al. (2001) 认为, 底辟盐的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值 (0.0‰ 至 0.5‰) 稍重是由于岩盐的不协调溶解造成的, 据推测, 岩盐溶解会优先释放较轻的氯化物。墨西哥湾盆地地层水的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值在 -1.9‰ 到 0.7‰ 之间。在始新世至中新世时期的硅质岩层中, 发现了 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值小于 0.6‰ 的水, 但在始新世至中新世时期的沉积物或中生代碳酸盐岩中却没有发现, 这些地层中的水含有较高的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 成分。Eastoe et al. (2001) 将 ^{35}Cl 和 ^{37}Cl 扩散速率的差异作为一种可能的分馏机制。

8.3.6 溴同位素

溴同位素地球化学正处于发展阶段, 但已证明有助于了解沉积盆地中卤水的演变 (Shouakar-Stash, 2008; Shouakar-Stash et al., 2006)。溴有两种稳定同位素, ^{79}Br 和 ^{81}Br , 相对质量丰度分别为 50.7% 和 49.3% (Eggenkamp & Coleman, 2000)。同位素组成的变化以 $\delta^{81}\text{Br}$ (SMOB) 的形式表示, 其中 SMOB 是标准平均海洋溴化物。

有一些过程可能会导致溴同位素的显著分馏。这些过程包括海水蒸发过程中的溴浓缩、溴氧化成 Br_2 以及有机溴化物的自然生成。Eggenkamp 和 Coleman (2000) 发现, 挪威北海地层水中 $\delta^{81}\text{Br}$ 的范围在 0.08‰ 至 1.27‰ 之间。 $\delta^{81}\text{Br}$ 与 $\delta^{37}\text{Cl}$ 之间的负相关反映了两个同位素系统分馏机制的差异。

8.3.7 锶同位素

地层水的锶同位素组成在确定地层水的锶来源、水岩交换程度以及区域流体流动路径和地下水污染羽流的混合程度方面显示出巨大的用途 (例如, Armstrong et al., 1998; Capo et al., 2014; Peterman et al., 2010)。地质体的锶同位素组成以 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 的比值表示, 这一比值能够通过分析测量技术得到非常精确的测定结果。

锶有四种稳定同位素: ^{84}Sr (0.56%)、 ^{86}Sr (9.86%)、 ^{81}Sr (7.0%) 和 ^{88}Sr (82.58%), 以及由铷衰变产生的放射源 ^{87}Sr 同位素 (半衰期= 4.88×10^{10} 年)。铷初始浓度较高的岩石, 如花岗岩, 其特征是 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值较高。源自铷浓度较低的 (如地幔岩石) 的岩石, 其对应的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值也较低。自前寒武纪以来, 海水中的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 在 ~ 0.7070 和 ~ 0.7092 之间波动, 这是由于大陆风化产生的富 ^{87}Sr 和地幔来源的贫 ^{87}Sr 的相对输入率的变化造成的。

含有古生代地层的沉积盆地中的流体通常具有超过当代海水值的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值, 这些比值与当前主沉积物的沉积时代是同期的。富集的原因是硅酸盐蚀变过程中锶的释放。由于侏罗纪以来海水中 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 的大幅增加, 新生代沉积盆地中一些地层水的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值实际上低于同期海水的比值, 这是由于从更古老、更深的沉积来源中溶解的锶的加入造成的 (McManus & Hanor, 1993)。这些来源中的沉淀物, 如墨西哥湾全新世海底喷口中的重晶石, 其 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值低于现今的海水 (Fu, 1998)。

8.3.8 钙同位素

直至 Russel et al. (1978) 发表了采用双峰-热电离质谱法精确测定钙稳定同位素组成的方法后, 才获取了可靠的钙同位素数据。20 世纪 90 年代末之前, 只有少数研究关注钙稳定同位素。然而, 自此之后, 涉及钙稳定同位素分馏的研

究数量稳步增加, 这既反映了分析技术的进步, 钙也反映了钙稳定同位素在地球科学和生命科学领域中的广泛应用及其取得的显著成果。在《非传统稳定同位素》一书中, Tenget 等人 (2017) 提供了详细的分析方法, 包括样品制备和同位素分析规程、各种应用领域 (如低温矿物沉淀和生物矿化), 并指明了未来的研究方向。

钙同位素在从水溶液无机沉淀的过程中会根据其相对质量差进行分馏。同位素分馏的大小和符号取决于固体的组成和结构以及水环境的物理化学条件。据报道, 在明确条件下进行沉淀实验时, 钙同位素会发生分馏, 其中也包括了 Mg、Sr 和 Ba 等同位素的分馏结果, 用以探讨分馏机制 (Blättler et al., 2015; Böttcher et al., 2012)。Teng et al. (2017) 介绍了碳酸盐矿物与水溶液之间钙同位素分馏的不同概念模型; 其中包括在自然环境中的无机矿物中发现的钙同位素变化, 以及与水系统中离子扩散、离子交换和离子吸附有关的钙同位素分馏。

8.4 传统和非传统同位素

稳定同位素在地球化学领域的应用非常广泛。稳定同位素有两类: 传统稳定同位素, 包括 C、N、O、S 和 H; 以及非传统稳定同位素, 如 Ca、Zn、Cu、Fe、Pd、Cd 和其他金属 (Cramer & Jarvis, 2020; Kay et al., 2002; Farkas et al., 2012; Gussone & Dietzel, 2016; Teng et al., 2017)。一方面, 传统同位素作为地热温度计和水文系统 (包括地层水、矿床和热液系统) 的示踪剂已被应用了 100 多年。另一方面, 由于缺乏先进的技术和方法, 对非传统同位素的研究十分有限。幸运的是, 最近技术的进步和先进方法的开发增加了它们在各个领域的应用 (Bullen 2009, 2011)。非传统同位素已被用于各种地球化学应用中, 如在采矿和石油作业中示踪铬和汞等有毒环境污染物。相较于仅依赖单一系统分析的结果, 采用多示踪剂方法, 将多个同位素系统与溶质浓度结合起来使用, 具有极大的价值 (Bullen, 2011)。

传统的稳定同位素地球化学主要采用气源质谱法测量同位素 (Teng et al., 2017)。尽管锂同位素地球化学是在 20 世纪 80 年代基于热电离质谱法发展起来的, 但所谓的非传统稳定同位素地球化学的真正蓬勃发展是由于 MC-ICP-MS (多收集器电感耦合等离子体质谱仪) 的发展。从那时起, 轻元素 (如锂、镁) 和重元素 (如钽、铀) 的同位素都可以进行常规测量, 测量精度高到足以分辨自然变化。在自然样本和实验室实验中, 非传统稳定同位素的变化都很大。这些研究表明, 同位素之间的相对质量差、氧化态的改变、生物敏感性和挥发性控制着非传统稳定同位素在不同过程中的同位素分馏程度。在这些元素中, 陆地样本中 Li 同位素变化最大。由于锂在地质过程中既不易挥发, 对氧化还原反

应和生物过程也不敏感, 因此同位素的显著分馏主要是它们之间显著的相对质量差异控制的。

对于许多其他元素来说, 其他因素可能同样重要, 甚至更为重要。例如, 由于火山脱气过程中的动力学同位素分馏, 氯呈现出第二大同位素变化, 硒同位素也表现出较大的同位素变化, 但这反映了氧化还原控制的硒同位素分馏, 而汞同位素的较大变化主要与生物过程有关 (Teng et al., 2017)。

8.5 放射性同位素和年龄测定

一些放射性同位素主要由高层大气中的宇宙射线相互作用产生, 特别是 ^{14}C (Clark & Fritz, 1997; Mazor, 1997)、 ^{36}Cl (Andrews et al., 1994; Phillips, 2000)、 ^{129}I (Fabryka-Martin, 2000; Moran et al., 1995)、 ^{39}Ar 和 ^{81}Kr (Aggarwal, 2013; Loosli & Purtschert, 2005; Porcelli et al., 2002; Purtschert et al., 2021), 以及总溶解 ^4He (Solomon, 2000) — 这些同位素与稳定同位素数据和计算得出的流量数据相结合, 用于确定包括沉积盆地流体在内的天然水的滞留时间 (年龄) (Bethke & Johnson, 2002; Bethke et al., 1999, 2000; Plummer, 2005)。 ^{14}C 的半衰期为 5.73 ka, 非常短, 因此只能用于测定年龄小于 40 ka 的基底大气降水。 ^{36}Cl ($t_{1/2}=0.301\text{ Ma}$) 可用于测定年龄小于 2Ma 的水。Phillips 和 Castro (2014) 对这些同位素系统进行了综述。

^{129}I ($t_{1/2}=15.7\text{ Ma}$) 与总碘化物的比值估算年龄上限是 80 Ma。利用岩石中铀和钍衰变产生的 ^4He , 理论上可以测定更老的年龄 (Froehlich et al., 1991)。然而, 由于放射性同位素可能有多个来源 (例如, Fabryka-Martin, 2000), 而且往往会由于同位素交换和配位而发生分馏, 因此所获得的年龄具有很大的不确定性。此外, 地层水中 H_2O 的来源和年龄通常与用于年龄测定的放射性同位素和其他同位素不同 (Clark & Fritz, 1997; Kharaka & Thordsen, 1992; Froehlich et al., 1991)。

^{129}I 与总 I 的比值, 有时与 $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 比值相结合, 已成功用于估算地下水的年龄、示踪卤水迁移以及识别烃源 (例如, Fabryka-Martin, 2000)。然而, 该方法对“非常古老”的地层水进行年代测定的有困难性。这些困难包括以下几点:

$^{129}\text{I}/\text{I}$ 比一般在 20×10^{-15} 到 1500×10^{-15} 之间, 需要使用加速器质谱仪进行测量。

初始 $^{129}\text{I}/\text{I}$ 比的正确值存在很大的不确定性。

在估算 ^{238}U 的自发裂变在地下释放 ^{129}I 的速率时可能会出现误差。

可能会从富含有机物的沉积物中释放出来。

可能会发生额外的（成岩作用） ^{129}I 从富含有机质的沉积物中的释放出来（Fabryka-Martin, 2000; Moran et al., 1995）。

由于上述几个原因， $^{129}\text{I}/\text{I}$ 和 $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 比值不能用来估算水在加拿大阿尔伯塔省牛奶河含水层中的滞留时间或流动时间（Fabryka-Martin, 2000）。

利用 $^{129}\text{I}/\text{I}$ 估计路易斯安那盐穹中的卤水的年龄为 8 Ma，这一估算基于的假设是，盐中铀的浓度较低，因此没有显著的 ^{129}I 原位生成（Fabryka-Martin et al., 1985）。Moran et al. (1995) 发现，将测量到的 $^{129}\text{I}/\text{I}$ 比与水圈 ^{129}I 的衰变曲线进行比较，得出的来源的最小年龄要比目前的主体地层形成年龄大得多，这表明卤水是从更古老、更深的来源迁移而来的。对 ^{129}I 的裂变（即由核裂变形成）成分进行校正后，得出了中新世含水层中卤水的是始新世年龄（53 Ma 至 55 Ma）。然而，由于在估算裂变成分的大小方面存在不确定性，因此无法排除中生代来源。一些测得的 $^{129}\text{I}/\text{I}$ 比值表明，卤水曾停留在局部铀值较高的地层中（Moran et al., 1995）。

8.6 练习题

[链接到练习题 14](#)

[链接到练习题 15](#)

9 盐丘盆地产出水水文地球化学特征

9.1 盐丘附近水的水文地球化学特征

原油和天然气共生水的盐度往往超过淡水和正常海洋盐度。盐度的升高通常与蒸发岩, 特别是以海绿石为主的蒸发岩的存在有关。这种高盐度水可能是由于海洋蒸发水的存在, 但更多情况下是蒸发岩在地下溶解的结果。在研究含盐地层水以及与石油和天然气共生的水源时, 大型盐丘的沉积盆地最有意义。这是因为盐丘和盐层可以垂直向上延伸, 穿过数公里长的沉积剖面, 影响大体积沉积地层中水的盐度和化学成分。

本节介绍了路易斯安那州南部盐丘区地层水的来源和特性, 这是墨西哥湾构造和沉积盆地中一个研究较为成熟的区域。我们使用的墨西哥湾一词指的是墨西哥湾地质盆地, 而不是墨西哥湾海洋水体。

由于墨西哥湾沉积盆地的结构和构造演化以及原油和天然气迁移通道和捕集区的开发中盐分与沉积物之间的物理相互作用十分重要, 因此人们对该盆地的物理相互作用给予了极大的关注 (例如, Jackson et al., 1995)。然而, 盐与沉积物之间也存在重要的化学作用, 其中包括海绿石的地下溶解、地下浓盐水的生成以及盐水在埋藏成岩过程中与硅质岩和碳酸盐沉积物之间的地球化学作用。

卤水与周围海水和淡水的混合导致墨西哥湾盆地地层水盐度在空间上的显著变化。盐度的变化导致了流体密度的空间变化, 从而有可能推动局部和长距离的流体流动。在较小的油田和储层尺度上, 盐度的变化被用来记录流体在断层中的排出过程 (Esch & Hanor, 1995; Lin & Nunn, 1997; Roberts & Nunn, 1995), 并为储层的连续性提供证据 (Bruno & Hanor, 2003)。盐度也是油气储层中密度、粘度和界面张力等水属性的主要控制因素, 这些属性是精确储层建模 (Willhite, 1986) 和预测处理过程中产出水的运移可能性所必需的。

路易斯安那州南部的盐丘 (图 37) 是碳氢化合物废物、油田卤水和其他废物的多产地。本节中有关路易斯安那州南部盐丘和相关地层水的部分论述是根据 Hanor (2004) 和 Hanor 与 McIntosh (2007) 以前的研究成果编写的。盐构造研究中经常使用自生和异生这两个术语。在本书中, 我们使用 "自生 (autochthonous)" 一词来指位于其原始地层位置的盐床等盐块; 而那些从其原始沉积位置发生物理位移的盐丘和盐层则被称为 "异生 (allochthonous)"。

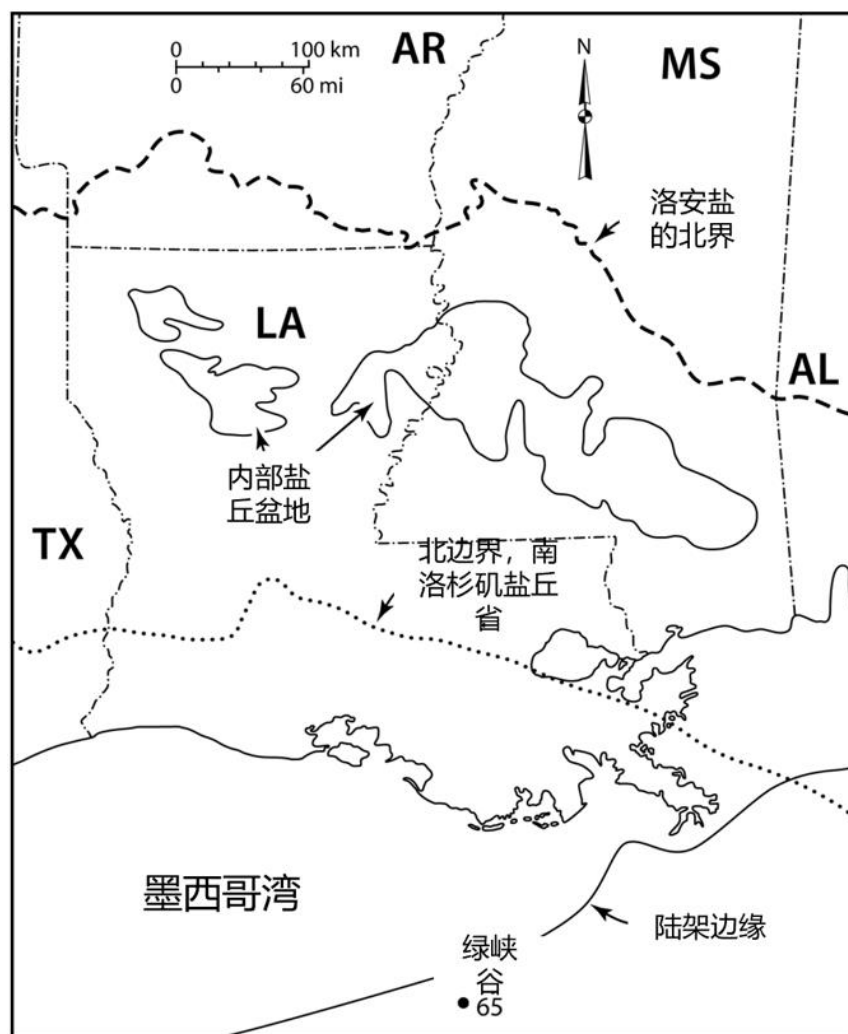


图 37 - 美国中南部和墨西哥湾北部地图，显示墨西哥湾盆地的主要蒸发岩单元-卢安盐（Louann Salt）的北部界限，以及几个盐丘盆地。本节的重点是南路易斯安那（LA）盐丘省。缩写：TX = 得克萨斯州，LA = 路易斯安那州，AR = 阿肯色州，MS = 密西西比州，AL = 阿拉巴马州（摘自 Hanor & McIntosh, 2007）。

9.2 墨西哥湾盆地的地质背景

墨西哥湾盆地形成于三叠纪，是与泛大陆解体相关的岩石圈拉伸和海底扩张的结果（Salvador, 1991; Worrall 和 Snelson, 1989）。侏罗纪中期广泛的海洋入侵与大范围的区域沉降导致海湾地区大部分地区沉积了较厚的以卤素为主的蒸发岩，被称为卢安盐（Louann Salt）。在盆地的大部分地区，非海相石英质砂岩、红床和砾岩直接沉积在卢安盐之上（图 37）。侏罗纪晚期发生了第一次大规模的海相侵蚀，导致斯马科弗地层的浅水碳酸盐沉积。随后，硅质沉积物在晚侏罗世和白垩纪大量涌入。

在新生代初期，由于大量硅质沉积物从北部和西北部涌入，墨西哥湾盆地内的沉积方式发生了巨大变化。这些沉积物主要沉积在位于晚白垩世大陆架向

下盆地的一系列主要沉积中心。在中新世早期, 随着主要沉积中心位置的转移, 南路易斯安那州成为墨西哥湾沿岸的主要沉积区域, 并总体上向南延伸。

路易斯安那州南部和路易斯安那州陆架的这种渐变形成了一个厚度约为 3 千米、主要以砂岩为主的地段, 该地段覆盖着较厚的新生代泥岩为主的海洋沉积层。泥岩为主的地段的流体通常压力过大 (Hanor & Sassen, 1990)。路易斯安那州南部中侏罗世及更年轻沉积物的总厚度约为 15 千米。

据估计, 卢安盐的原始沉积厚度从墨西哥湾北部边缘的几米到内部盐盆地的一公里多 (图 37) 不等, 在目前的得克萨斯州-路易斯安那州大陆坡区域内则长达几公里 (Salvador, 1991)。盐的厚度和空间分布在很大程度上受盐构造的影响。在厚盐地区, 包括得克萨斯州东北部、路易斯安那州北部、密西西比州中部的内部盐丘盆地, 以及路易斯安那州南部沿海 (图 38) 和近海盐盆地 (图 37), 盐相对于周围较致密的碎屑沉积物出现了局部差异沉降。这种差异运动产生了侏罗纪盐的垂直断裂带和近水平异生地层, 如今这些盐被更浅、更年轻的沉积物所包围 (Worrall 和 Snelson, 1989)。然而, 在墨西哥湾沿岸的其他地区, 如得克萨斯州、阿肯色州、密西西比州和阿拉巴马州的墨西哥湾最北端边缘, 盐仍主要处于其原始的、近基底的自生位置 (图 37)。

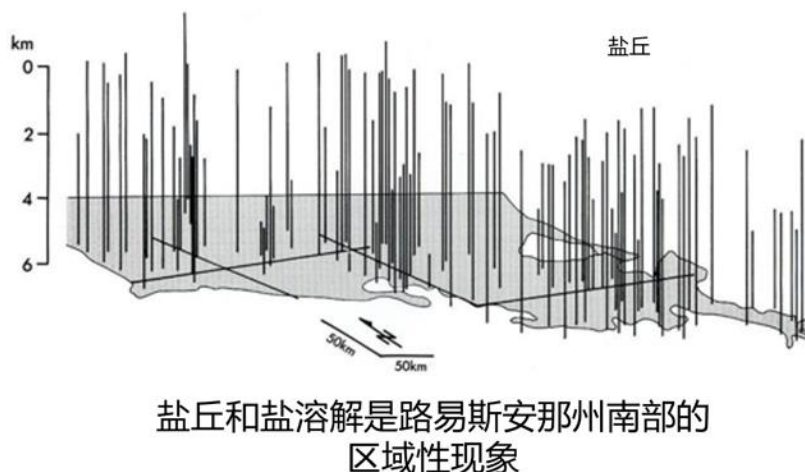


图 38 - 显示路易斯安那州南部盐丘空间分布的三维示意图。盐的分布十分复杂。地图轮廓是在平均海平面以下 6 公里处绘制的。地图上的水平线代表本书后面所示的篱笆图的位置 (摘自 Hanor et al., 1986)。

9.3 盐丘相关水的化学组成

墨西哥湾盆地深层地层水盐度的大部分信息来源于钻孔测井或直接来自与原油和天然气共同产出的水样分析。基本的自发电位 (SP) 测井技术 (Bateman 和 Konen, 1977) 被广泛用于估算地层水的盐度, 并在本书引用的许多研究中使用。

SP 响应的热力学基础由 Hearst 和 Nelson (1985) 描述。Revilet al. (1998) 开发的另一种技术利用密度测井、伽马射线测井和电阻率测井的组合响应来计算地层水的电导率和盐度, 该技术可用于油基钻井泥浆使 SP 技术不可行的情况。钻孔测井对于确定盐度的空间变化特别有用, 因为通常可以从单个测井中确定大范围的深度间隔。有关直接采样和分析产出水的水化学和同位素组成的技术在 Kharaka 和 Hanor (2014) 中有描述。

9.3.1 盐分、盐度和水文地质

尽管墨西哥湾盆地的水文地质被描述为地形驱动的流动与过压或压实驱动的流动之间的相互作用 (Bjørlykke, 1988, 1994), 但盐的存在显著复杂化了该解释。盐的高导热性能使其能够加热环境地层水, 从而降低其密度。然而, 盐的溶解引入了溶质, 主要是 NaCl, 显著增加了盐度和流体密度。自由对流一词指的是由于盐度和温度的空间变化引起的密度差异驱动的流动。根据流体密度的主导控制因素的不同, 这种流动可能被称为热对流、盐对流或热盐对流。

在盐丘周围的自由对流、溶质和热量输送进行数值模拟方面, 已经做了大量工作--这些研究部分是在实地记录了从一些盐丘顶部向横向延伸的大型盐度羽流 (Evans et al., 1991 ; Ranganathan 和 Hanor, 1987 ; Williams 和 Ranganathan, 1994) 的基础上进行的。对许多深层沉积系统的流体流速仍然知之甚少, 但推测其范围可能超过许多数量级, 可能达到或超过每年数米。然而, 即使在驱动力大小相当清楚的情况下, 有关渗透率场的规模依赖性的信息也往往不足, 无法对通量和流速进行精确计算。

已经有几项发表的研究提供了证据, 证明路易斯安那州和德克萨斯州墨西哥湾沿岸的盐丘溶解和流体流动, 基于盐附近水体盐度的空间变化信息。这些包括对威尔士盐丘 (Bennett 和 Hanor, 1987)、布拉克湾盐丘 (Leger, 1988)、伊比利亚盐丘 (Esch 和 Hanor, 1995; Workman 和 Hanor, 1985)、波特巴雷盐丘 (Hanor 和 Workman, 1986)、圣加布里埃尔和达罗盐丘 (Bray 和 Hanor, 1990)、贝圣埃莱恩盐丘 (Cassidy 和 Ranganathan, 1992) 以及威克斯盐丘 (Ausburn, 2013) ——全部位于路易斯安那州——以及德克萨斯州的南自由盐丘 (Banga et al., 2002)。关于沿岸和海上盐结构周围的盐溶解和流体流动的信息也可获得, 包括尤金岛 128 号 (Esch 和 Hanor, 1995)、尤金岛 330 号 (Lin 和 Nunn, 1997; Losh et al., 2002)、南坦巴利尔 54 号 (Little, 2003)、贝马尔尚 (Bruno 和 Hanor, 2003) 和格林峡湾 65 号 (Hanor, 2004)。这些地区的空间盐度变化模式各不相同, 本节的不同位置包括了几个对比的实地示例, 包括贝马尔尚、威尔士、伊比利亚盐丘、圣加布里埃尔和达罗盐丘。

9.3.2 盐分溶解：贝马尔尚盐丘（Bay Marchand Salt Dome）

Bruno 和 Hanor（2003）记录了路易斯安那州沿岸贝马尔尚盐丘东北侧的一个溶解空腔发源的大型盐层水羽流的存在（图 39）。这个盐层水羽流在更新世和中新世沉积物中向东南和南方水平延伸和向下延伸。该羽流似乎是一个由盐丘顶部附近的盐溶解引起的流体密度差异驱动的大型流体对流系统的基底部分。系统的向下部分通过跨越盐-沉积物界面拉动正常海洋盐度的浅层地下水，导致盐的持续溶解。对流系统的向上和上部分可能涉及高度扩散而非集中的流体流动。从盐丘中向下和远离盐的水平流体流动足够迅速，以至于盐羽流附近的等温线在垂直方向上下降了多达 400 米。热平衡计算（Hanor 和 Bruno，2013）表明，在盐羽流内部，每年约一米的水平流体流动速率可以解释观察到的温度扰动。

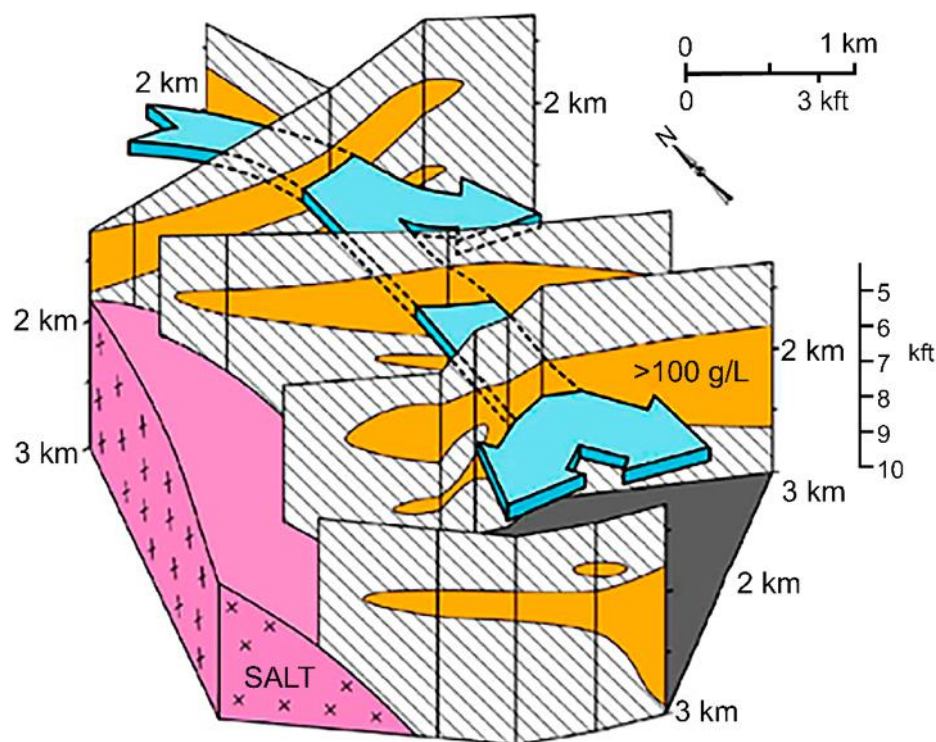


图 39--路易斯安那州沿海马尔尚湾盐丘东侧盐度超过 100 克/升的含盐地层水羽流位置示意图（Hanor 和 Bruno，2013）。蓝色箭头表示推断的地下流体流动方向。kft 为千英尺；1,000 英尺 = 304.8 米（摘自 Bruno & Hanor，2003）

Evans et al.（1991）展示了渗透率为 10^{-14} m^2 的沉积物中自由对流的数值模拟结果，这些沉积物位于一个假设的圆柱形盐体附近。当环境地层水盐度低于 150 克/升时，盐度对密度的影响占主导地位，流动方向是朝向盐沉积物界面。在盐度较高时，由于岩盐的高导热率，温度效应占主导地位，理论上可能会在盐体的侧面产生向上的流体流动。在 Evans et al.（1991）所示的下沉示例中，最大达西通量为每年 0.145 米，并且在盐附近的等温线有明显的下降。在 Evans et

al. (1991) 假设的 30% 孔隙度下, 该通量相当于每年 0.48 米的流体速度, 与 Bruno 和 Hanor (2003) 在贝马尔尚报道的可能估计大致相同数量级。尽管对于对流干扰地下温度的效果提出了一些怀疑 (例如, Bjørlykke, 2010, 第 256 页), 马尔尚湾的流体流动机制似乎具有足够的动态性, 足以对地层水温产生重大影响。

9.3.3 盐分溶解: 威尔士盐丘 (Welsh Salt Dome)

与贝马尔尚盐丘形成鲜明对比的是, 路易斯安那州西南部的威尔士盐丘上方的最高盐度水位于盐丘的顶部以上的沉积物中 (图 40)。似乎有一种盐水向西北方向迁移, 远离盐丘 (Bennett 和 Hanor, 1987)。威尔士地区的盐度分布显然无法用密集盐水的下沉来解释, 就像贝马尔尚盐丘的情况一样。Bennett 和 Hanor (1987) 提出, 盐丘上方的上升运输可能与间歇性的过压流体垂直排放有关, 这些流体随后溶解了盐。Ranganathan 和 Hanor (1989) 以及 Williams 和 Ranganathan (1994) 的数值模拟实验证实了这种机制的可行性。另一个可能性是盐丘顶部的升高温度加热了流体, 从而促使其向上迁移 (Evans et al., 1991)。

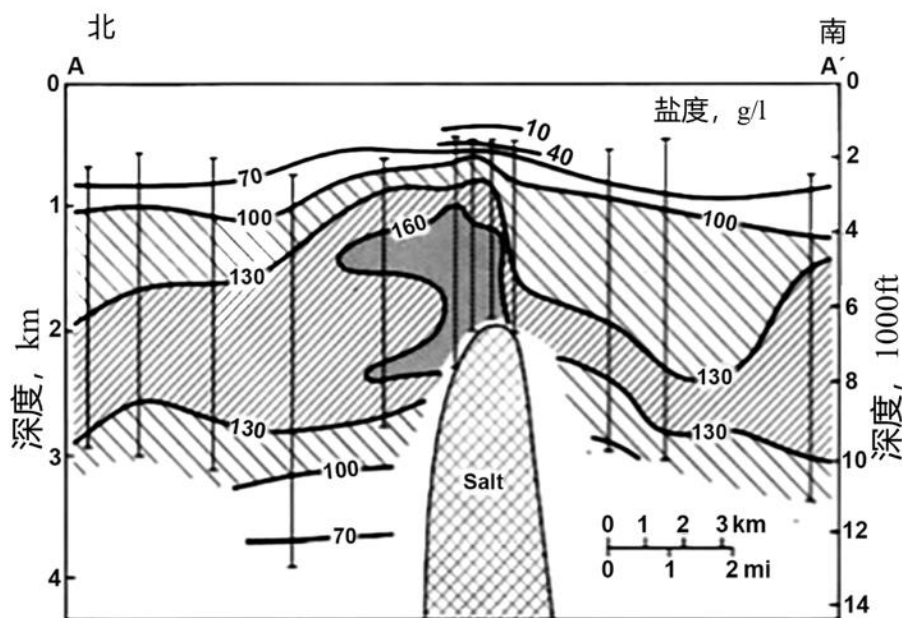


图 40 - 横穿路易斯安那州西南部威尔士盐丘区域的剖面图, 显示地下水盐度的空间变化。垂直线表示地球物理测井控制点位置。最高盐度水出现在地表以下 1.0 到 3.5 公里之间的以砂岩为主的区域。盐度向下递减到过压沉积物中。垂直夸张比例=5 倍 (根据 Bennett 和 Hanor, 1987)。

根据 Bennett 和 Hanor (1987) 描绘的盐丘周围大量沉积物的盐度图, 他们确定从威尔士盐丘顶部溶解至少两公里的盐才能解释该地区盐度的升高。在威尔士盐丘上方没有记录到拉伸性的地质特征。事实上, 威尔士油田最初的发现

是因为它位于一个平缓的地形高处之下。显然，随着盐在顶部附近的溶解，额外的盐垂直移动以保持盐丘顶部大致相同的高度。

9.3.4 区域盐度变化

路易斯安那州南部盐丘区域中大量盐体（图 38）的盐溶解和卤水羽流的融合产生了空间上复杂的区域性盐度变化，反映了在大范围垂直和水平距离上的流体流动和溶质输运（图 41）。与墨西哥湾周边的一些其他沉积盆地和沉积物不同，在自生盐的上方，盐度通常随着深度的增加而逐渐增加，而在路易斯安那州南部，最高盐度的水出现在介于 0.5 到 4 公里之间的以砂岩为主的区域。这种盐度反映了相对较浅的深度处盐丘的溶解，而不是来自深埋的自生盐（Bray 和 Hanor, 1990; Hanor 和 Sassen, 1990）。

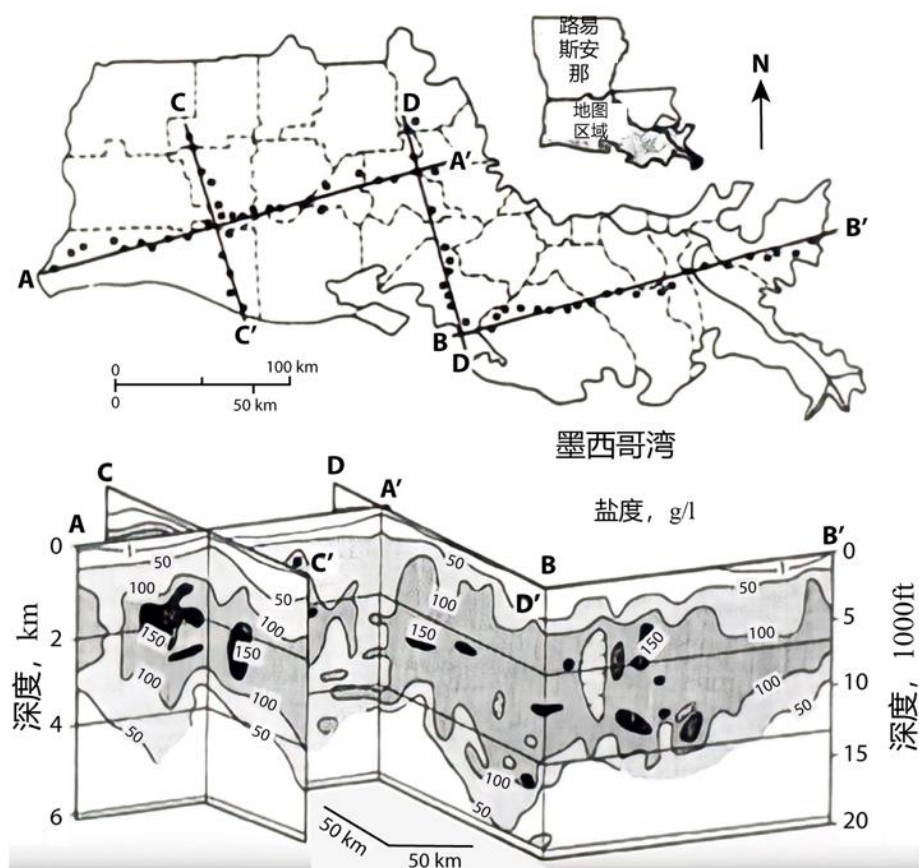


图 41 - 围栏图显示了路易斯安那州南部盐丘盆地地层水盐度的区域变化。最高盐度的水存在于介于 0.5 到 4 公里深度之间以砂岩为主的沉积序列中。在下面过压泥岩序列中，盐度降低到 35 克/升或更低的海洋值。上面的图显示了用于计算盐度的钻孔测井的位置。盐丘的分布在图 38 中显示（来自 Hanor et al., 1986）。

路易斯安那州南部盐丘区新生代地段的孔隙水盐度通常在 100 至 150 克/升之间，但在一些盐构造附近发现的盐度值高达 300 克/升（Szalkowski 和 Hanor, 2003）。在底层以泥岩为主的过压地段，孔隙水盐度通常随深度的增加而降低，

原始海洋盐度为 35 克/升或更低, 但也有盐度较高的记录 (Kharaka et al., 1978; Szalkowski & Hanor, 2003)。由于缺乏数据, 6 或 7 千米深度以下的盐度在很大程度上是未知的。

9.4 墨西哥湾地层水的地球化学成分

Hanor 和 McIntosh (2007) 将墨西哥湾地层水的组成系统与下面的自生盐上方的中生代碳酸盐岩 (来自 Hawkins et al., 1963; Land 和 Prezbindowski, 1981; Moldovanyi 和 Walter, 1992) 进行了比较, 以及被盐丘和异生盐层穿透的新生代硅质碎屑岩 (即主要由硅酸盐矿物组成的碎屑非碳酸盐沉积岩) 的地层水 (来自 Hawkins et al., 1963; Land et al., 1988; Land 和 Macpherson, 1992b; Macpherson, 1992) 进行了比较。他们还将组成趋势与白垩纪海水的计算蒸发趋势 (Timofeeff et al., 2006) 和现代海水的测量蒸发趋势 (McCaffrey et al., 1987) 进行了比较, 以确定墨西哥湾盆地水的组成趋势是否反映了蒸发的海水。以下是 Hanor 和 McIntosh (2007) 一些发现的简要总结。

所有墨西哥湾地层水的 Na 含量随 Cl 含量增加而增加, 但新生代硅质碎屑岩主导的水和主要以中生代碳酸盐岩为主的水之间存在显著差异 (图 42)。新生代硅质碎屑岩主导的水具有比中生代碳酸盐岩主导的水更高的 Na/Cl 比值, 并且略低于由石盐溶解所预测的趋势, 并高于两种海水蒸发趋势。

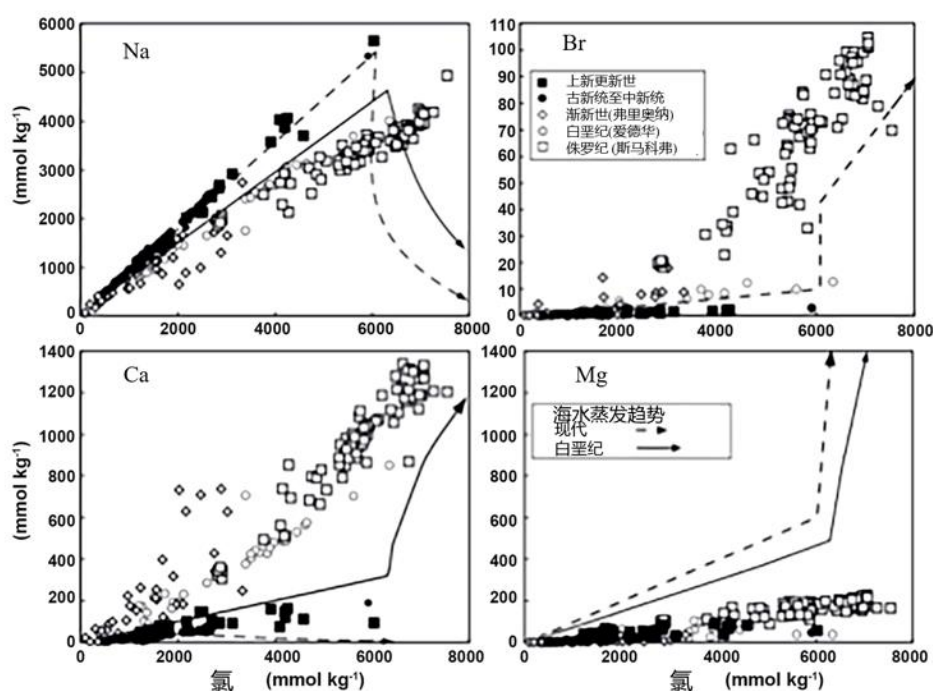


图 42 - 墨西哥湾部分地层水的成分趋势。空心符号代表在空间上与层状自生盐相关的水; 实心符号代表在空间上与异生盐丘和盐层相关的水。这两组水都不

符合附文中引用的参考文献（摘自 Hanor & McIntosh, 2007）中所讨论的海水蒸发所预测的成分趋势。

以碳酸盐为主的水的组成趋势大致沿着低于蒸发海水趋势的 Na/Cl 比值趋势分布。随着 Cl 含量增加，钙含量也增加，但中生代碳酸盐岩主导的水的 Ca/Cl 比值显著高于其他水体（图 42）。相对于现代海水蒸发趋势，新生代硅质碎屑岩主导的水富集了钙，并且相对于侏罗纪和白垩纪水体而言，钙含量通常较低。相反，与海水蒸发趋势相比，所有水体中的镁含量都较低（图 42）。新生代硅质碎屑岩主导的水的 Ca/Mg 比值大致相似，比侏罗纪至渐新世沉积岩储层中的水体的 Ca/Mg 比值要低得多。而侏罗纪至渐新世沉积岩储层中的水体的 Ca/Mg 比值显著高于贫钙的蒸发现代海水或富钙的白垩纪海水。与通常具有高 Br/Cl 比值的自生盐相关的卤水不同，与盐丘相关的卤水通常具有较低的 Br/Cl 比值，这反映了主要来自石盐溶解而不是海水蒸发或海洋水溶解（图 42）

Hanor 和 McIntosh（2007）赞同之前的研究者的观点，比如 Land（1995）在他对 Frio 组岩石中流体的研究中发现，墨西哥湾沉积盆地中卤水的 Na-Mg-Ca-Cl 组成是成岩作用的产物，不反映沉积物沉积时的原生海水或蒸发海水的组成。自（卢安盐）Louann 盐沉积以来，在墨西哥湾沉积盆地中发生的重要成岩作用之一是石盐的溶解，这为溶解氯离子提供了持续的来源，并推动了后续的水-矿物反应（Hanor, 2001）。

但是，仍然存在其他问题值得研究，包括哪些具体的成岩作用控制了主要阳离子的相对比例。我们对中生代和新生代沉积物承载的水的钠和钙与氯趋势之间的显著差异（图 42）以及我们所检测的水中钙/镁比值的广泛变化非常感兴趣。目前尚不清楚这些变化是否反映了中生代和新生代沉积物所沉积的水的不同。

- [1] 盐度来源（部分中生代沉积物为海水蒸发，部分新生代沉积物为盐的溶解）；
- [2] 沉积物岩性（大部分中生代沉积物以碳酸盐岩为主，新生代沉积物以硅质岩为主）；
- [3] 盐水何时首次进入这些沉积物（数百万年前）；
- [4] 不同成分的混合水。

Hanor（2001）提出，随着盐度的增加，观察到的盐水从 Na-Cl 到 Na-Ca-Cl 再到 Ca-Na-Cl 的变化过程可以用岩石缓冲来解释，其中涉及到流体与环境中碳酸盐和硅酸盐矿物之间的逸散平衡。如果是这样的话，那么在本文所考虑的中生代和新生代沉积物中，似乎有不同的缓冲组合在起作用。这些问题需要进一步研究。

9.4.1 各盐结构的地层水化学成分

虽然有许多研究在本节前面描述的情况下考察了与个别盐体相邻区域的盐度空间变化, 但较少的研究记录了油田尺度上地层水化学和同位素组成的变化。

Ausburn (2013) 重新审视了南部中部和海岸线路易斯安那州的一些油田地层水组成的控制因素, 以便了解由于降低储层温度和/或与原生地层水混合相关的原位热开采而可能出现的水-岩反应。使用来自 Weeks Island (威克斯) 盐丘、Green Canyon 65 和一个名为 Bellatrix 的专有盐丘油田的数据, 证明了单个储层砂体和断块内地层水组成存在显著的空间变化。Ausburn 发现最重要的是溶解钡和硫酸盐浓度 (图 43) 以及溶解钙和碱度之间的反向关系, 这可能导致油井热交换器或常规生产管道内沉淀出重晶石和/或方解石。

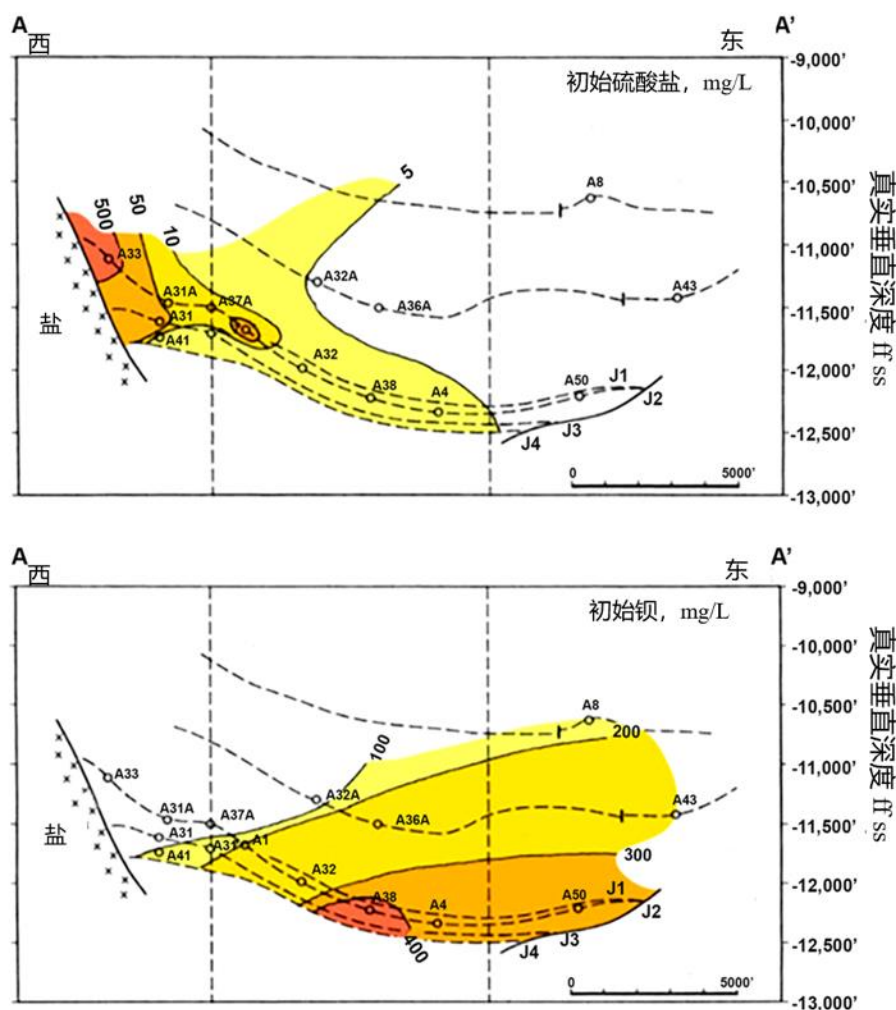


图 43-垂直剖面图显示了绿峡谷 65 号油田海洋部分沉积物与盐界面上产水中溶解硫酸盐和溶解钡的空间变化。字母 H 至 J4 表示含有烃的砂岩 (虚线)。小圆圈表示产出井的取水孔位置。对于 y 轴, ss=subseafloor (海底下)。硫酸盐和钡

之间的一般反向关系可能反映了重晶石对流体组成的缓冲作用。术语“initial”表示每口井最初产出的水的组成（来自 Ausburn, 2013）。

Workman 和 Hanor (1985) 通过挥发性脂肪酸浓度、氯化物、温度和地层水同位素组成的空间变化作为流动方向指标 (图 44), 证实了位于路易斯安那州中南部的伊比利亚盐丘周围存在复杂的流动体制。在地层的深处, 存在向北沿盐丘边缘上升的咸水流动的 evidence。然而, 最咸的水存在于盐丘的顶部, 并驱动着向南和较深部的第二个喷流 (图 44a)。随后, Esch 和 Hanor (1995) 证明了伊比利亚盐丘周围的某些环流受到断层和裂缝的优先控制, 它们充当了流体流动的通道。

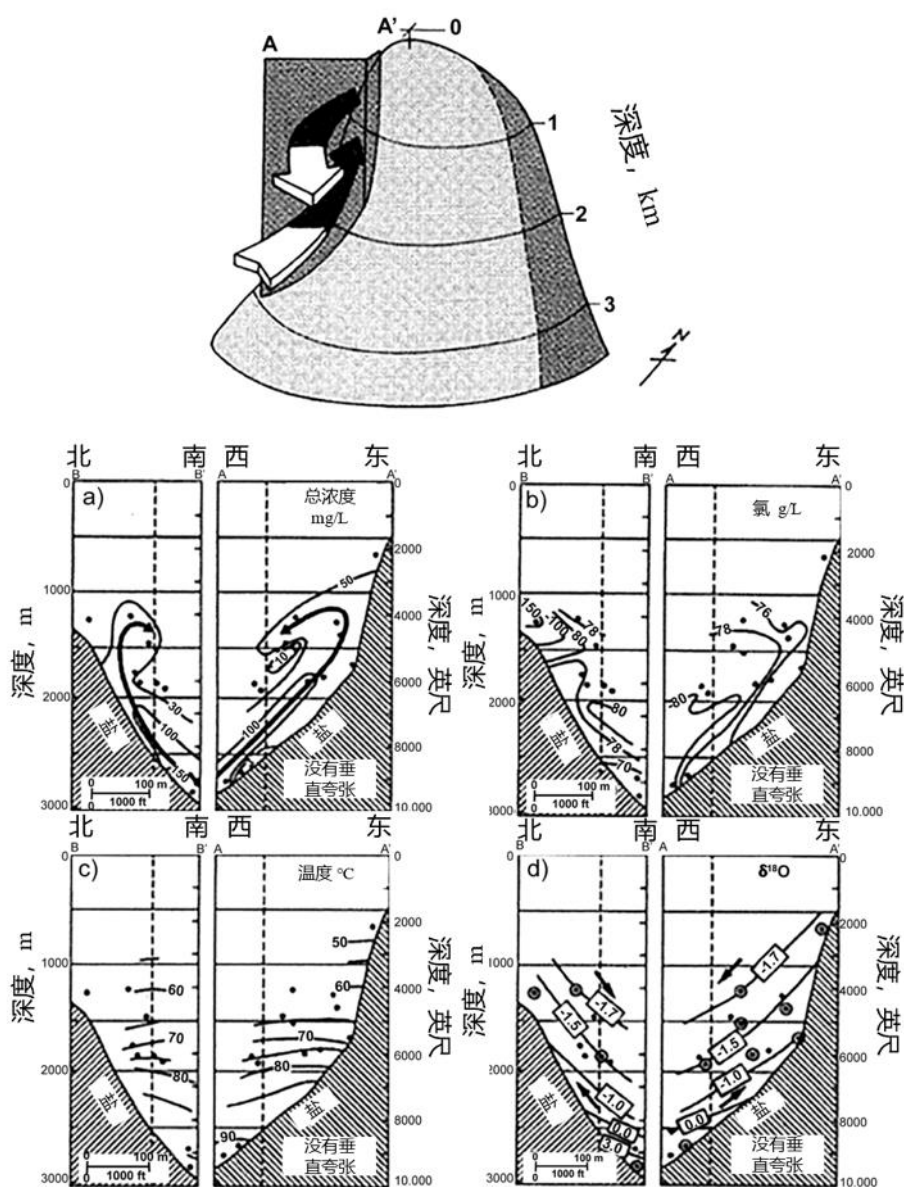


图 44-（上图）根据地层水化学和温度的空间变化推断出的伊比利亚盐丘西南侧流体流动的三维图。西东向（**A-A'**）和北南向（**B-B'**）剖面显示了如下的分布：**a**）总挥发性脂肪酸（VFA）；**b**）氯化物；**c**）温度；**d**） $\delta^{18}\text{O}$ （Workman & Hanor, 1989）。

9.4.2 盐分溶解对地下水资源的影响

盐丘的地下溶解在路易斯安那州南部的淡水地下水资源分布中起到了重要作用。美国大西洋沿岸平原沉积物中区域地下水系统的排泄区域位于大西洋海岸线上或附近 (Meisler et al., 1988)。在某些地区, 淡水地下水透镜延伸到大西洋大陆架 (Meisler, 1989)。

相比之下, 路易斯安那州沿海平原含水层系统开发前的主要排泄区 (Martin 和 Whiteman, 1988) 位于距离墨西哥湾长达 100 公里的内陆地区 (图 45)。从空间上看, 含水层系统深部的远端与南路易斯安那盐丘的北部界限相对应 (图 46)。盐的地下溶解在浅层产生了大量区域性浓盐水 (图 46; Bray 和 Hanor, 1990)。安德森 et al. (2013) 提出, 受地形影响, 淡水被迫上升并越过密度更大的海水, 导致淡水区明显变薄, 并形成了远离海岸的地下水排放区。

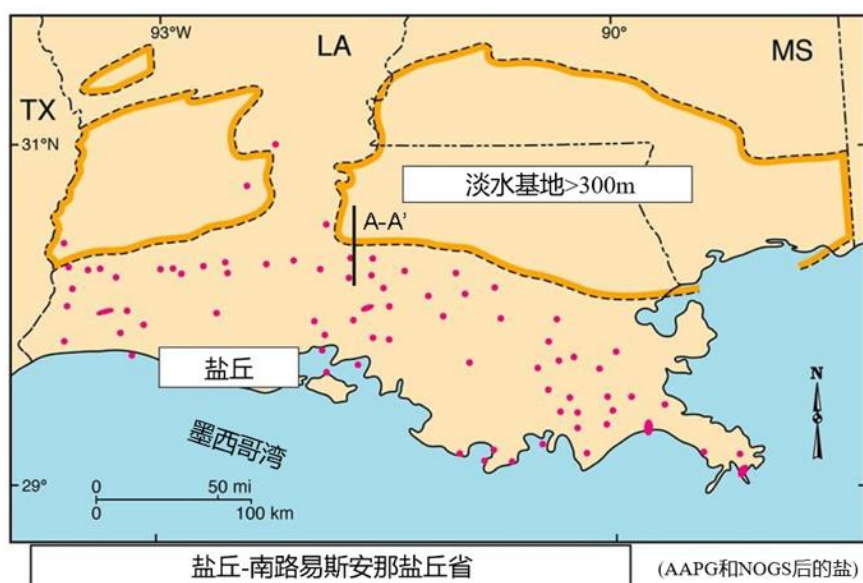


图 45 - 显示沿海平原含水层的位置, 其中淡水地下水延伸至至少 300 米深度。一般地下水流向是从北向南。深层地下水的最南端在空间上对应于南路易斯安那州盐丘的北界。A-A'线显示了图 46 中剖面的位置。红点表示陆上盐丘的位置 (Hanor, 未发表数据)。

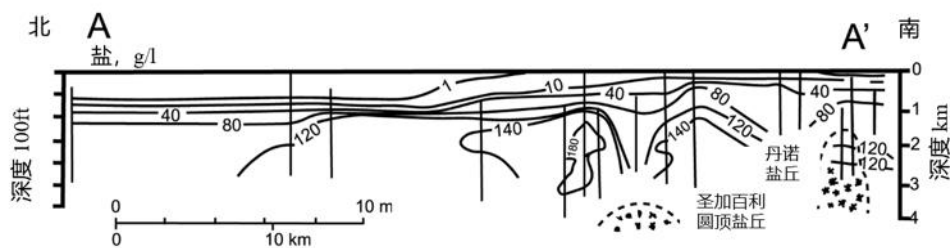


图 46 - 位于巴吞鲁日附近的路易斯安那州东南部的剖面图（A-A'线的位置如图 45 所示），显示了地层水盐度的空间变化，该盐度是根据地球物理测井的自发电位响应计算得出的。圣加布里埃尔和达罗盐丘的地下盐溶解生成了大量的卤水体。来自北方的淡水被迫上升并越过浓密的卤水体（改编自 Bray 和 Hanor, 1990）。

9.5 练习题

[链接到练习题 16](#)

[链接到练习题 17](#)

[链接到练习题 18](#)

10 产出水和石油污染地下水的案例研究

在本节中，我们将对现有油田和多年前结束石油生产的遗留地点中受产出水和相关石油污染的地下水进行详细的实地案例研究（Hanor, 2007; Kharaka & Otton, 2007）。我们还讨论了贝米吉（Bemidji）原油泄漏事件，即 1979 年，美国明尼苏达州 Bemidji 附近一条 34 英寸（86.36 厘米）的管道破损，泄漏了约 10000 桶（1590 m³）原油。石油渗入土壤，漂浮在冲积含水层的地下水位上（Delin et al., 1998, 2020）。

尽管我们在第 1 节中指出，由于国际冲突、海洋运输和重大油井井喷造成的大规模石油泄漏造成的重大污染并不常见，但我们还是在本节中介绍了贝米吉（Bemidji）石油泄漏事件。我们之所以这样做，是因为从地下水污染的角度来看，美国 40 万公里长的原油管道破裂的频率相当高，自 1986 年以来，每年约发生 300 起重大管道事故。同样重要的是，尽管输油管道事故的数量在过去二十年中一直在减少，但它们对地下水和环境构成了巨大的风险（US Pipeline and Hazardous Materials Safety Administration, 2021）。

在其他国家，管道泄漏事故造成的地下水污染与此不相上下，有时污染的频率和程度更高。

10.1 案例研究 1：原油泄漏造成的地下水污染

本案例研究由美国地质调查局于 1982 年建立，以满足研究和监管界对原位现场尺度研究的需求，从而加深对浅层地下原油化合物的移动、迁移和归宿的了解（Baedecker et al., 2018; Delin et al., 2020; Essaid et al., 2011）。如图 47 所示，明尼苏达州贝米吉（Bemidji）市附近的一条输油管道破裂后，约 160 万升（1 万桶）轻质（API 为 33°）原油喷洒在 6500 m² 的区域内，见图 47（Essaid et al., 2011）。泄漏的油类含 0.56% 的硫和 0.28% 的氮，成分为 58% 至 61% 的饱和碳氢化合物、33% 至 35% 的芳烃、4% 至 6% 的树脂和 1% 至 2% 的沥青质。

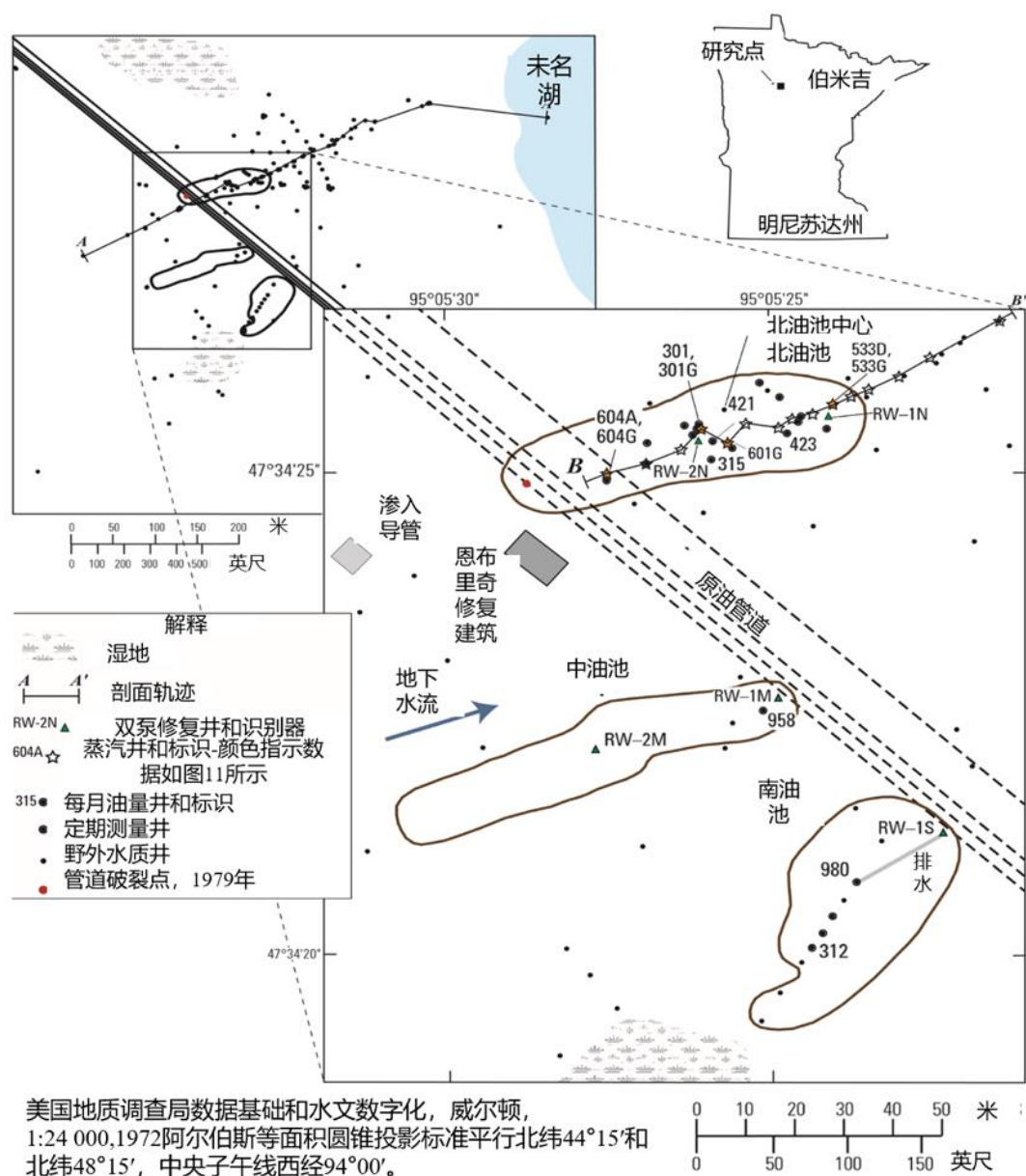


图 47 美国明尼苏达州贝米吉 (Bemidji) 附近的“国家原油泄漏归宿和自然衰减研究”场地的观测井和其他观测要素的位置图 (摘自 Delin et al., 2020)。

10.1.1 贝米吉场地修复

1979 年管道破裂后的初步清理工作清除了约 75% 的原油, 但仍有约 2500 桶 (400 m^3) 原油残留, 污染了场地的土壤和地下水。1997 年, 明尼苏达州污染控制局要求管道公司清除贝米吉现场所有油井中的残留原油, 使其达到 “油膜” 水平。为此, 该公司在选定的修复井中安装了双泵回收系统 (图 48)。这一额外的补救措施清除了约 723 桶 (115 m^3) 原油, 占 1998 年含水层中估计原油量的约 40%。美国地质调查局采用多种方法评估了补救措施对地下水羽流和非饱和区-蒸汽浓度的影响, 其中包括对以下数据的测量:

各井中的油层厚度;

水温 and 水质参数, 包括地下水中的溶解氧、电导率和 pH 值;
在非饱和区完成的水井中甲烷、二氧化碳、氮气和氧气的蒸气浓度。

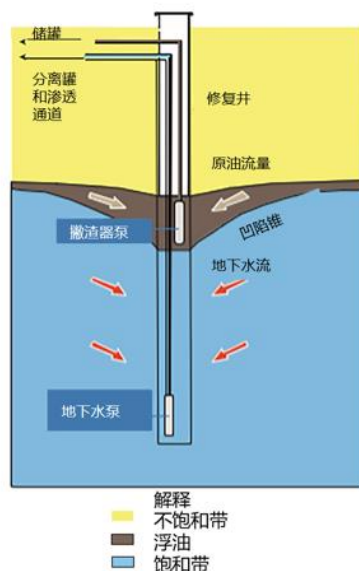


图 48 美国明尼苏达州贝米吉场地用于清除油类和受污染地下水的原油回收系统概念图 (摘自 Delin et al., 2020)。

虽然回收系统降低了修复井附近的油层厚度, 但在该地点所有油井中测得的平均油层厚度并未大幅降低 (图 49)。溶解氧和电导率测量结果表明, 在修复过程中产生了次级羽流, 这是由于将从修复井抽出的水弃置在上伏渗透通道中造成的。该羽流迅速扩大, 导致正在进行自然衰减的地下水上游和现有羽流下方的缺氧区扩大。如图 50 所示, 在北水池的许多水井中, 测得的电导率从约 $400 \mu\text{S}/\text{cm}$ 增至 $700 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以上。在修复前、修复过程中和修复后收集的气体数据趋势总体上支持原油清除对非饱和区气体浓度影响不大的假设。尽管经过了约 40 年的自然衰减和 5 年的抽取修复, 但该地点的油相恢复仍具有挑战性, 导致大量移动和夹带的油类残留在地下 (Delin & Herkelrath, 2014; Delin et al., 2020)。

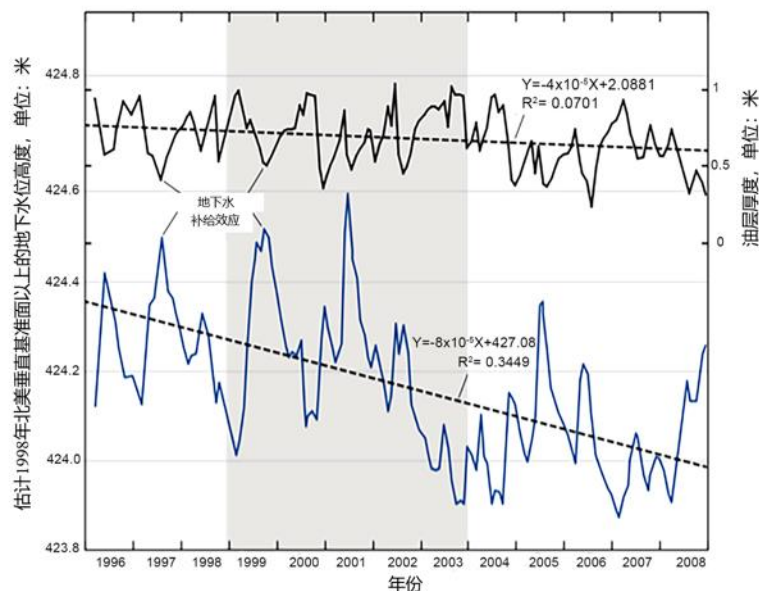


图 49 明尼苏达州贝米吉场地北池 315 井的油层厚度（黑线）和估算地下水位（蓝线），1996-2008 年。阴影区域为修复期。地下水补给的影响显而易见，因为地下水位的上升与油层厚度的下降相互关联，反之亦然（摘自 Delin et al., 2020）。

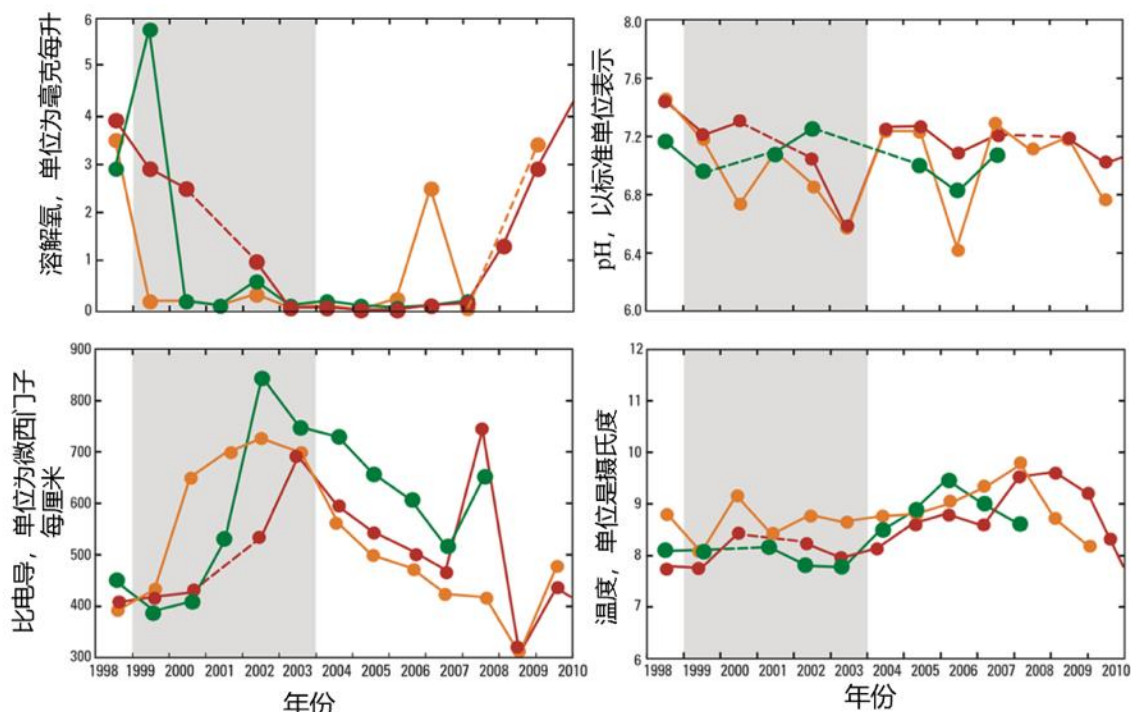


图 50 1998 年至 2010 年选定水井的溶解氧浓度、pH 值、电导率和温度；801C 井（绿色圆圈）、8315E 井（红色圆圈）和 532D 井（橙色圆圈）。阴影区域为修复期（摘自 Delin et al., 2020）。

40 年来, 通过收集和分析 1000 多份岩心样本, 贝米吉场地的特征得到了很好的描述。许多研究小组都针对特定项目收集了岩心样本。对岩心样本进行了多方面的分析, 包括粒度分布、含水量、微生物群落生物量和组成、地球化学、石油饱和度以及其他特征。此外, 该站点还沿着羽流的核心分布了大量地下水监测井, 可以进行高空间分辨率的采样 (图 51)。图 51 的结果表明, 该场地地下水以平均每年 22 米的速度向东北方向流动 (Delin et al., 2020)。

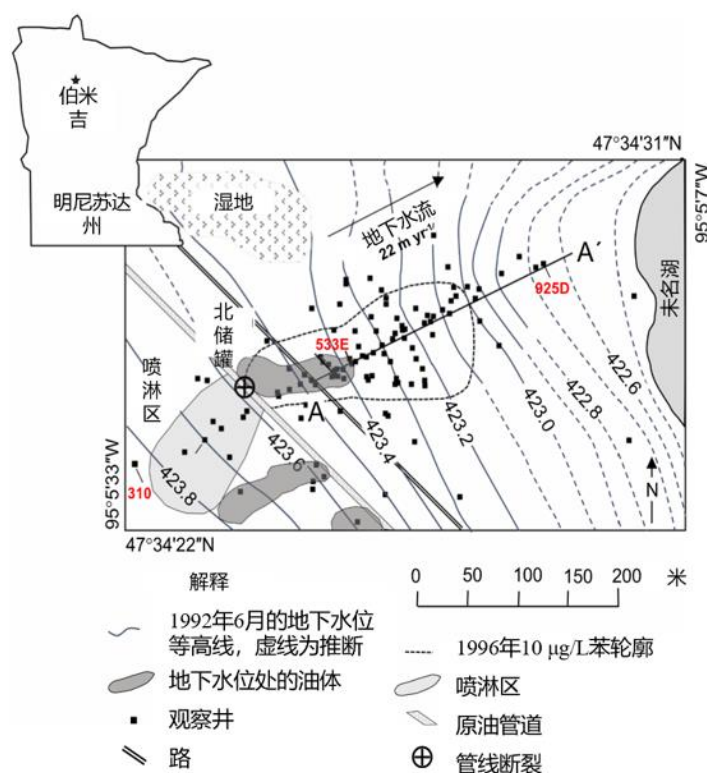


图 51 美国明尼苏达州贝米吉附近的“国家原油泄漏归宿和自然衰减研究”场地北池及由此产生的 DOM_{HC} (石油衍生溶解有机物) 羽流示意图。这里的样本是沿着地下水流方向的羽流中心线 A-A'采集的。310 井 (未受羽流影响)、533E (邻近油体) 和 925D (羽流底) 用红色标注, 以供参考 (根据 Bekins et al. (2016) 修改)。

目前, 该场地由四个不同的研究区组成: 北池、中池、南池和喷雾区 (图 47 和图 51)。该场地的大部分研究都集中在北池和地下水羽流。这也是最初为研究生物降解和自然衰减而建立的地下观测站的位置。

该地区有 200 多口水井, 这些水井位于含水层的不同深度, 可从三维角度反映地下原油、含水层沉积物和地下水之间的相互作用 (图 52)。此外, 安装在含水层上方非饱和带的多孔气体网络提供了一种采样和测量土壤气体成分的手

段。还安装了各种仪器, 包括测量自电势(SP)、土壤含水量、温度、CO₂ 和 O₂。中池和南池的地下有石油, 但与喷雾区一样, 对其的研究较少。

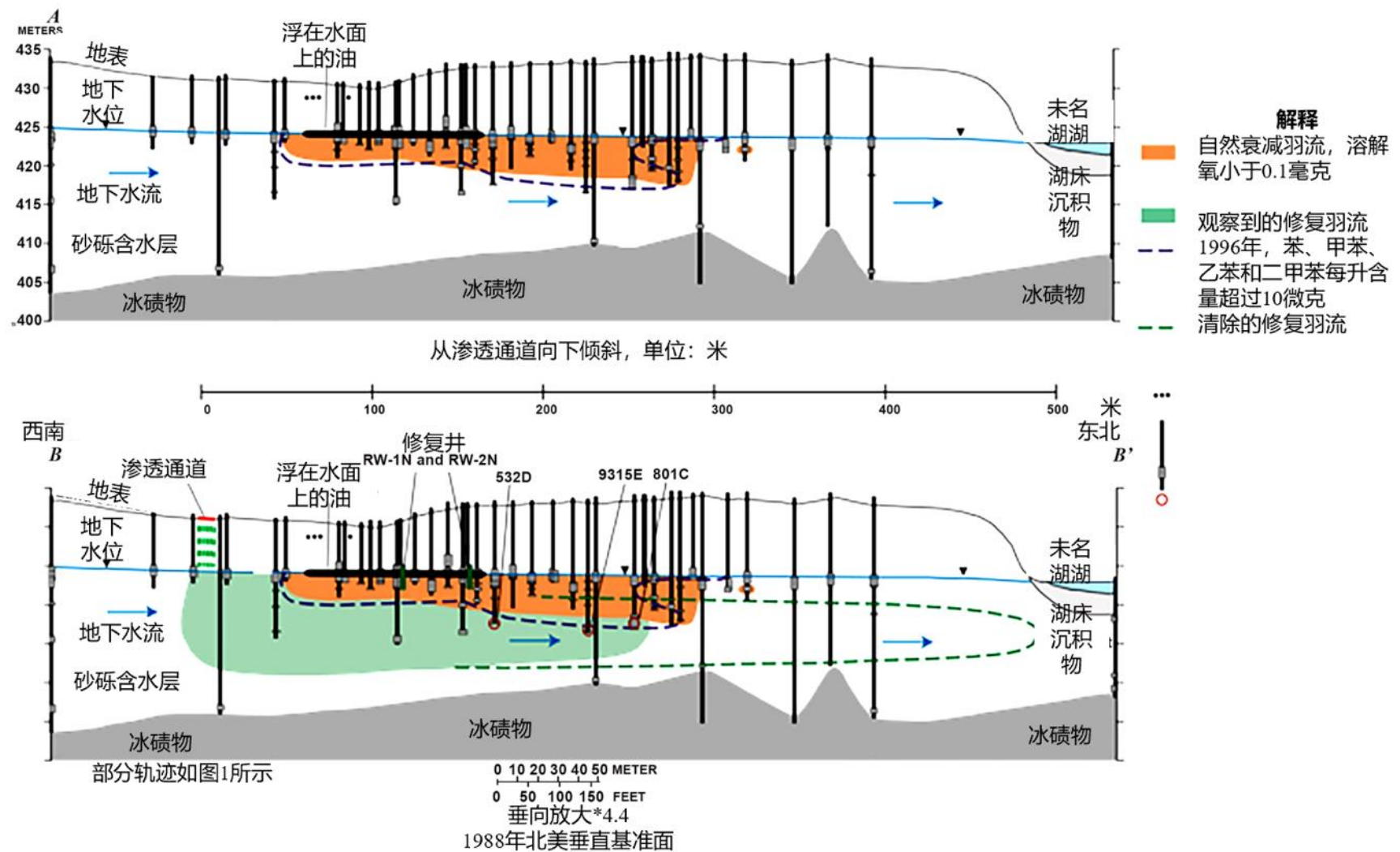


图 52 明尼苏达州贝米吉场地饱和带自然衰减和修复羽流示意图 (摘自 Delin et al., 2020)。

10.1.2 结果与讨论

自大约 40 年前发生泄漏以来, 泄漏地点的原油一直在经历风化。挥发、溶解和生物降解对风化的相对贡献因化合物特性和在油体中的位置而异 (Baedecker et al., 1993, 2018)。生物降解和溶解不断产生羽流, 从源头向下延伸约 340 m 至湖泊。羽流由溶解的碳氢化合物、部分氧化的碳氢化合物代谢物和碳氢化合物氧化产物组成 (Bekins et al., 2021; Eganhouse et al., 1993)。

溶解有机碳 (DOC) 的测量结果 (图 53) 显示了从油体中心开始测量的 19 口取样井的 DOC 浓度与时间的函数关系。与油体直接毗邻的油井中的 DOC 浓度为 31 mg/L, 而在距离油源中心 254 m 的下游油井中, DOC 浓度降至 2.3 mg/L (Cozzarelli et al., 2010; Essaid et al., 2011)。在泄漏后的前 7 年中, DOC 的大部分降解发生在羽流的铁还原部分。估计的 DOC 降解率为每年 0.40, 与之前在该场地模拟的 DOC 降解估计值每年 0.46 接近 (Ng et al., 2014)。

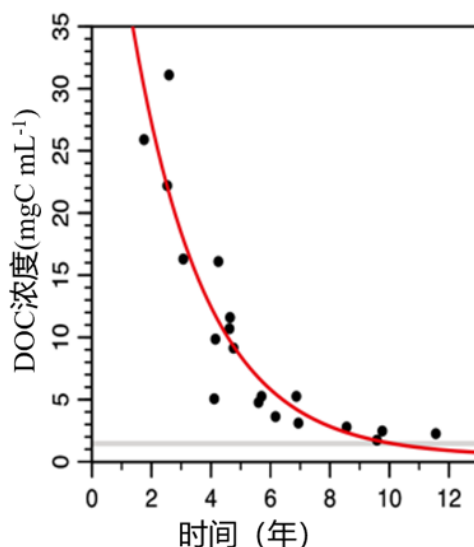


图 53 根据三参数指数衰减模型 (红线) 拟合的从油体中心开始的地下水羽流中 DOC 浓度与时间的关系。灰线表示在背景井 310B 和 310E 中测得的 DOC 浓度范围 (摘自 Podgorski et al., 2021)。

Cozzarelli et al. (2010) 和 Eganhouse et al. (1996) 详细报告了可通过气相色谱法检测的单个化合物的降解率。总之, 这些结果表明, 油类碳氢化合物的复杂混合物由易变、半易变和持久部分组成。

Cozzarelli et al. (2010) 采用原位显微技术 (ISM), 在贝米吉场地的含水层中调查挥发性芳香烃的生物降解过程和速率, 该场地位于地下油体的下游区域, 生物降解主要通过铁还原进行。实验于 1998 年 8 月安装, 一直持续到 2001 年 8 月。这项研究的目的是将这种方法确定的速率与根据监测井数据估算的速率以

及文献中介绍的其他受污染场地的速率进行比较。实验是在含水层的一个特征明显的区域进行的, 根据地球化学和微生物测量结果, 该区域已被确定为铁还原区。对该地区的沉积物进行了分析 (Rooney-Varga et al., 1999) 并发现富含革兰氏菌群微生物, 能够厌氧降解苯。

苯、甲苯、乙苯, o-、m-和 p-二甲苯, 以及四对 C₃-C₄ 苯被添加到一个原位微生态系统中, 并进行了为期 3 年的研究。在缺氧羽流的一个明确界定的铁还原区内, 可采用显微镜技术利用质量平衡方法和碳氢化合物生物降解率进行量化。在 BTEX 化合物中, 持久性的明显顺序是乙苯>苯>间二甲苯>邻二甲苯>甲苯。在 ISM 中观察到, 几种化合物 (包括苯) 的阈值浓度远高于 MCL 值, 低于该浓度时, 即使经过数百天也无法观察到降解。此外, 在苯或乙苯开始降解之前, 还观察到较长的滞后时间。

利用沿污染物羽流路径从监测井收集到的数据, 将异构体特定降解模式与多年研究的观测结果进行了比较。数据采用一阶模型和 Michaelis-Menten 模型进行拟合。对于起始浓度低于 1 mg/L 的碳氢化合物, 一阶动力模型有良好的拟合效果, 而对于起始浓度高于 1 mg/L 的苯, Michaelis-Menten 动力学模型则具有更好的拟合效果。

本研究中的生物降解速率数据还与文献中报道的其他调查中的速率进行了比较。结果表明, 水力特性的空间变化影响了地下油水流动、蒸汽扩散和生物降解的进展。孔隙尺度、毛细管压力与饱和度之间的滞后以及细粒沉积物的存在阻碍了油流, 造成了夹层和相对较大的残余油饱和度。碳氢化合物的衰减和羽流范围取决于地下水流、特定化合物的挥发、溶解和生物降解速率以及电子受体的可用性, 尤其是 Fe³⁺ (Essaid et al., 2011)。

Podgoriski et al. (2021) 调查了位于剖面 A-A' 上的水井水样 (图 51), 以确定持续存在于贝米吉场地北水池下游的化合物的来源和化学成分。本文、Trost et al. (2020) 和 Bekins et al. (2021) 的研究显示, 由于沿羽流剖面的生物降解作用, 溶解有机碳浓度呈指数下降趋势, 从羽流区的 28.4 mg/L 降至下游 254 米处的 2.6 mg/L (图 52)。

化学成分结果表明, 地下水羽流中溶解有机化合物的变化是渐进的。来自油源的相对低分子量 (MW) 和还原脂肪族化合物被选择性降解, 而高分子量和脂环族/芳香族 (包括多环芳烃和不饱和氧化化合物) 则持续存在 (图 54)。研究团队得出结论是, 生物降解遵循一种连续模式, 即最易降解的化合物首先降解, 苯甲酸是受石油污染的地下水羽流的定量保守示踪剂。

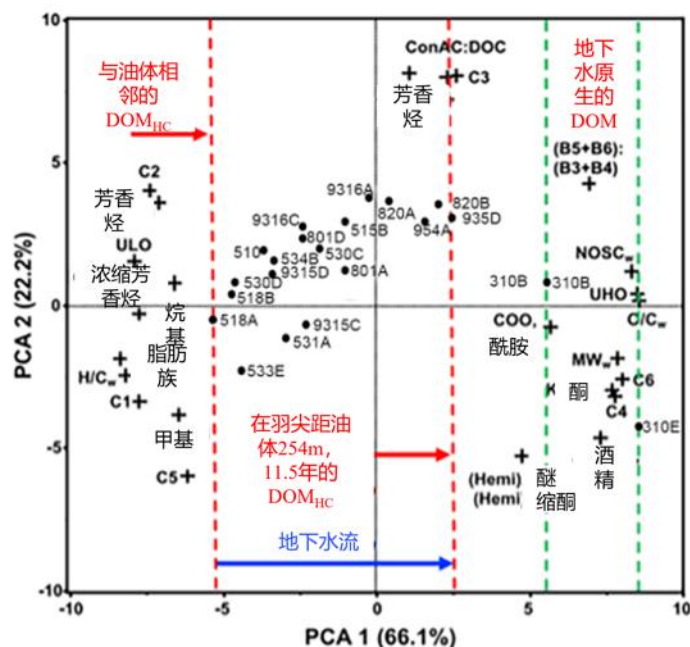


图 54 羽流降解及相对高分子量化合物和溶解有机物 (DOM) 的分布和来源的主成分分析 (PCA) 图。蓝色箭头表示地下水流向。背景井 (绿线) 位于油体的上游, 不在受污染水流的路径上。点表示地下水监测井, 横线表示 PCA 负载变量。Podgorski et al. (2021) 对该图中的数据进行了详细解释。

Bemidji 油田地下水中的有毒污染物并非全部直接来自泄漏的石油碳氢化合物。Cozzarelli et al. (2015)、Schreiber 和 Cozzarelli (2021) 以及 Ziegler et al. (2021) 报告称, 在贝米吉油田, 砷 (As) - 一种已知的人类毒素和致癌物质 (砷的 MCL 为 10 µg/L) - 通过铁氧氢氧化物的溶解释放到地下水中, 浓度达到 230 µg/L。这些高浓度的砷是地质形成的, 来源于含水层。

在该地，含水层的岩石中含有大量的铁氧氢氧化物，这些铁氧氢氧化物吸收了砷，通过碳氢化合物生物降解引发的生物地球化学反应，将砷迁移到缺氧区的地下水中。在贝米吉，砷（以及锰、铅和其他有毒金属）的浓度与受污染羽流中铁的浓度直接相关（图 55）。

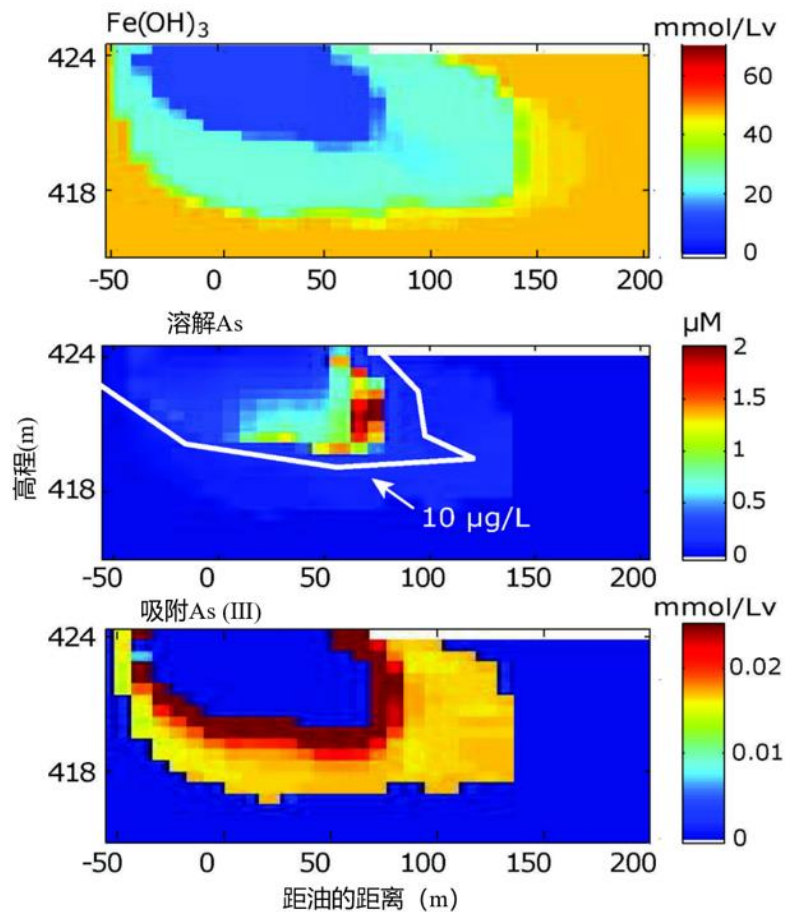


图 55 显示溶解和吸附 As 的空间分布以及相对于 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 相对于油类泄漏位置的空间分布。 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶解区域砷值非常高（摘自 Ziegler et al. (2021)）。

在未受污染的（富氧区）地下水中，由于溶解氧 (DO) 值很高，因此溶解铁的浓度很低 ($< 0.5 \text{ mg/L}$)；该富氧区的砷浓度 $< 0.5 \text{ } \mu\text{g/L}$ ，苯浓度也很低 ($< 0.1 \text{ } \mu\text{g/L}$)。当我们接近石油羽流时，地下水的氧化还原状态从富氧变为缺氧（即还原条件），再变为高度缺氧条件，地下水溶解了更多的铁-氢氧化物（溶解铁含量为 30 mg/L ），并释放了更多的砷，直到达到 $230 \text{ } \mu\text{g/L}$ 的高值（即每升体积约 $2 \text{ } \mu\text{M}$ ）（图 55）。不出所料，当油池附近的砷值较高时，溶解氧值非常低 ($< 0.1 \text{ mg/L}$)，苯值高达 4.0 mg/L ，是苯 MCL 值的 800 倍。

10.2 案例研究 2：俄克拉荷马州奥萨奇的产出水和石油对地下水的污染

10.2.1 导言

美国地质调查局第十届 V. E. McKelvey 年度论坛于 1995 年 2 月 13 日至 17 日在华盛顿特区举行，重点讨论了美国的能源资源和环境问题。Kharaka &

Wanty (1995) 发表了关于与自然能源相关的水质恶化的讲座, 还召集了一小组与会者讨论美国地质调查局在水资源-能源关系领域的扩展研究计划。这次讨论促成了两个重要的研究项目:

- [1] 编制国家产水地球化学综合数据库,
- [2] 国家石油勘探现场的位置, 以详细调查迁移、归宿和自然衰减; 无机盐、痕量金属、碳氢化合物和其他有机化合物对土壤、沉积岩、地表水和地下水的影响; 以及产出水排放中的放射性核素 (Kharaka & Wanty, 1997)。

最新的美国地质调查局国家产出水地球化学数据库提供了来自公开文献、石油公司和各州油气部门的详细地球化学数据, 涉及美国主要沉积盆地的 12 万多口油气井 (Blondes et al., 2019)。

在制定了选址标准之后, Kharaka & Otton (2007) 考察了几个石油生产州的油田, 包括蒙大拿州的东白杨油田 (Ball et al., 2019a; Thamke & Smith, 2014), 在那里观察到了严重的地表污染。然而, 由于潜在的责任问题, 一些石油公司不愿鼓励选择他们的油田进行研究。奥萨奇-斯基亚图克石油环境研究 (OSPER) A 和 B 站点位于俄克拉荷马州东北部奥萨奇县奥萨奇保留地的东南部 (图 56), 经过两年的全国性普寻工作, 于 2000 年 6 月被选中进行详细的多学科调查。

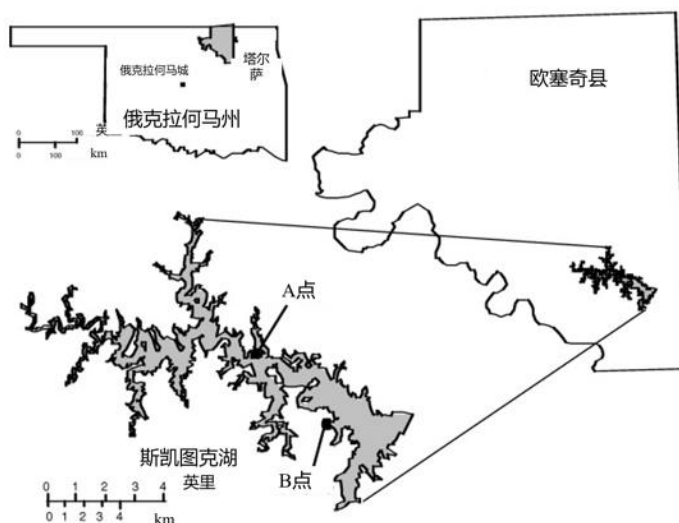


图 56 位于俄克拉荷马州东北部奥萨奇县奥萨奇保留地东南部的奥萨奇-斯基亚图克石油环境研究 (OSPER) A 和 B 场址位置图 (摘自 Kharaka et al., 2007)。

这些地点位于奥萨奇县许多枯竭和老化油田的典型石油租用区, 该县是俄克拉荷马州石油和天然气产量最高的县之一, 拥有约 39,000 口油井 (Abbott,

2000)。虽然奥萨奇县的石油和天然气生产已有一百多年的历史, 但目前的生产主要来自于浅层的剥离井(平均约 2.8 桶/天 ($0.44 \text{ m}^3/\text{d}$) 石油和大于 30 桶/天的盐水, 即 $4.79 \text{ m}^3/\text{d}$), 这些井的深度大多在 300 米至 700 米之间, 产自几种宾夕法尼亚时代的砂岩。

这些地点的地质和气候环境与美国中大陆南部主要石油和天然气产区的大部分地区相似。这些矿区长期的石油和天然气生产造成了各种影响, 包括土壤盐碱化导致土壤质地破坏和深度侵蚀、近缘植被死亡、外围植被受到压力、地表水和地下水受到污染、不同年代的原油使土壤饱和以及原油成分和微量元素的风化和扩散。

一个重要的选择标准是, 这些地点位于联邦土地上; 奥萨奇部落拥有采矿权, 而印第安事务局 (BIA) 和环境保护局 (EPA) 则负有信托责任。陆军工程兵团拥有这些场址的地表权, 并负责管理邻近的斯基亚图克湖。斯基亚图克湖占地 4250 公顷, 为当地塔尔萨郊区社区和一个农村水区提供饮用水, 每年还为数以万计的游客提供休闲垂钓和划船的机会 (Kharaka 和 Otton, 2003)。

从 2001 年开始, 由美国地质调查局、其他政府机构和学术界约 20 名科学家组成的团队对这两个场址, 即活跃的 OSPER B 和遗留的 OSPER A, 进行了深入的多学科研究。研究的目的是调查无机盐、痕量金属、碳氢化合物和其他有机化合物以及产水排放中的放射性核素的迁移、归宿、自然衰减和影响。这些地点受到的影响包括盐痕、草木枯死、土壤盐碱化, 以及由于盐水管道的意外排放造成的地下水污染。其目标是提高对地表扰动、产出水和油田碳氢化合物泄漏造成的长期和短期影响的认识, 以最大限度地减少未来影响并制定以科学为基础的补救计划 (Dadrasnia, 2015; Kharaka & Otton, 2003, 2007)。

经过数年后对俄克拉荷马州东北部高草草原盐渍土和碳氢化合物破坏土壤的修复研究, Sublette et al. (2007) 总结出了许多经验, 知道了在这种地质和气候环境下哪些方法可行, 哪些方法不可行。这些技术简化了修复过程, 降低了成本, 从而使目前负责美国大部分石油生产的小型生产商受益。例如, 在一段时间内逐步添加肥料似乎比一次性大量施肥更有效。通过提高氮的循环利用和微生物的多样性, 增量施肥可提高并保持生物修复率。

其他经验还包括, 线虫群落结构的测量成本很低, 可以简单估计修复过程中恢复土壤的健康状况。在许多情况下, 翻耕干草比在盐碱地上施用更昂贵的石膏更能有效地重建植被。不过, 在某些坡度较低和盐度过高的情况下, 可能需要地下排水系统, 而且可能需要重新注入回收的液体。在许多老化和枯竭的油田中, 尤其需要这种以科学为基础的修复计划--不仅在俄克拉荷马州, 而且

在世界各地, 土地用途正在从石油生产向住宅、农业或娱乐用途转变 (Kharaka & Dorsey, 2005; Miller et al., 2020)。

这两个地点复杂的物理、化学和微生物过程需要一个多学科团队对地质、地球物理、水文、地球化学、微生物学和生态系统动态进行研究, 以便为利益相关者和科学界提供可靠的解释性分析。此次调查的研究团队由来自美国地质调查局地质、水资源和生物资源学科以及 US EPA、美国内务部和地区大学的科学家组成。该团队具有独特的能力, 能够解决相关问题, 包括土壤、基岩、地表水和地下水中生产水污染物的特征和归宿, 然后生成有关现场修复和土地使用的数据。

10.2.2 现场调查

2001 年 2 月, 开始对 OSPER 场址的地质、受影响区域和其他文化特征进行深入调查 (Otton et al., 2005, 2007; Otton & Zielinski, 2003)。从位于 Branstetter 租借地 (OSPER B) 和 Lester 租借地 (OSPER A) 毗邻区域的八口油井中采集了水、油和气体样本, 以确定原油和产出水污染物来源的特征。此外, 还从 Skiatook 湖、该地区的浅层地下水井以及两个地点的盐水坑、渗流和小溪中采集了水样 (Kharaka et al., 2003, 2005, 2007a)。2001 年 3 月, 在 B 场址进行了最初的表层土壤取样 (0 至 15 厘米), 以确定添加盐分的化学特征以及与可见盐痕区域相关的土壤盐度空间分布 (Zielinski et al., 2003)。2001 年 9 月进行了地面电磁 (EM) 和直流 (DC) 电阻率地球物理勘测; 这些数据被用来解释两个地点的盐碱土、水和基岩的地下分布情况 (Smith et al., 2003)。

2002 年 2 月和 3 月, 在这两个地点共钻探了 60 口地质探针井、螺旋钻井和旋转井 (深 1 至 71 米), 并进行了取芯、完井和取样工作。在附近未受影响的地区钻了三口深旋转井作为地层孔。其他水井的位置是根据以下三个标准确定的:

是否存在盐痕、过度的土壤和岩石侵蚀、盐水坑和沥青坑、退化的油、枯树和灌木, 以及其他可见的地表特征;

对浅层土壤 (0 至 15 厘米) 和选定土壤剖面 (0.5 至 1.7 米) 样本的水浸出物进行电导、Cl、Br 和 SO₄ 测量的结果;

浅层渗漏 (< 10 米) 电磁 (EM) 和深层 (30 至 60 米) 直流电阻率勘测的结果。2002 年 11 月以及 2003 年 3 月和 4 月, 在这两个场址又钻了几口 Geoprobe 井和螺旋钻井; Kharaka & Otton (2007) 以及该出版物中列出的参考文献讨论了这些钻井和其他钻井的结果。

浅井（0.5 至 4 米）的钻探不使用水，使用的是 EPA Geoprobe（直推）钻机，该钻机无法穿透未风化的砂岩。深井（71 米）BR-01 和（38 米）BR-02 使用旋转钻机钻探，需要用水（可能是污染物）冷却；其他深井使用螺旋钻机钻探，不需要用水。Geoprobe 井使用 2.5 厘米 PVC 管完成钻探，一般有 0.61 米的屏蔽间隔，从总深度开始有一个底盖。较深的旋转钻井和螺旋钻井使用 5.1 厘米 PVC 管完成两次钻井，通常根据钻井时发现的含水区选择 1.5 米的筛分间隔。在筛分层周围铺设清洁的分级砂，在有多个完井的油井中使用膨润土颗粒和碎屑来隔离筛分层。

对受影响地区和原始地区的岩心样本进行了研究（Rice et al., 2003），使用了目视和显微描述、块状土壤和粘土大小部分的 X 射线粉末衍射、粒度分析、阳离子交换容量和铁物种的选择性萃取等方法，以确定受盐水影响的土壤与未受影响地区的土壤在矿物学、Na 和其他化学品的吸附以及地球化学行为方面的差异。Kampbell et al. (2003) 还使用受影响地区和参照地区的抓取样本和岩心样本来确定关键参数，包括硝酸盐、有机物、总石油碳氢化合物 (TPH)、电导率、氯化物和脱氢酶活性 (DHA: 衡量可存活生物量的指标)，这些参数对于制定稳定或恢复受影响地区的指导方针至关重要。对一系列油、水、盐水和土壤样本进行了表征，并分析了表明微生物活动的地球化学参数（McIntosh et al., 2017）。

对其中一些样本中的常驻微生物种群以及油类风化和生物降解的不同阶段进行了表征，Godsy et al. (2003) 对此进行了报告。对 OSPER 场址的三口石油井和一口地下水监测井中产出水中的离散（如有机酸阴离子、BTEX、酚类等）和非离散有机基质 (NOM) 的特征进行了调查，Sirivedhin & Dallbauman (2004) 对此进行了讨论。

Herkelrath & Kharaka (2003) 以及 Herkelrath et al. (2007) 根据对水井地下水位反复测量、水样的化学分析以及实地调查，建立了奥斯帕尔 A 和 B 地块主要机制。一种机制是含盐地下水在近地表含水层中相对缓慢而稳定地从废坑流向湖泊。另一种机制是降雨期间含盐径流相对较快的陆上流动。他们利用美国地质调查局的 SUTRA 模型模拟了从废坑到湖泊的稳态地下水流和溶质迁移。初步建模结果表明，含盐地下水从矿坑（OSPER B）到湖泊的溶质迁移时间为 2 到 4 年。

2002 年 6 月和 7 月，使用高精度实时运动（RTK）GPS 设备对所有水井、其他取样点和地貌进行了勘测。这种差分校正测量方法需要一个全球定位系统基站、一个全球定位系统漫游车装置和各装置之间的无线电链路。所达到的精度在水平和垂直方向上均优于 ± 10 厘米（Abbott, 2003）。

所有这些调查的详细情况, 包括所使用的实地和实验室方法以及所取得的结果, 都以单独报告的形式出现在三本主要出版物中 (Kharaka & Otton, 2003, 2007; Kharaka & Dorsey, 2005)。

10.2.3 案例研究 2A: 活跃油田的地下水污染

奥斯伯尔 B 场址位于 T22N、R10E 的第 29 和 32 区块的布兰斯特特石油租赁区内。Wikipedia 上描述了美国使用的镇-区-范围定位系统。该矿址正在积极生产石油, 碳氢化合物不断释放, 盐痕影响面积约为一公顷。该矿址包括一个活跃的生产罐区和相邻的大盐水坑 (图 57), 以及两个注水井点, 即一个是相邻的小坑, 另一个是旧的罐区。大坑距离斯基亚图克湖 (Skiatook Lake) 海岸线约 15 米 (图 58); 所有其他地点距离湖面均在 45 米以内。三个盐痕 (2000 年通过清除盐碱土、翻耕和土壤改良进行了部分修复) 从使用中的油罐电池、注水井/坑和旧油罐电池地点向下延伸至湖边。两条小溪穿过该地的北部和南部。场地上部的特点是有一层薄薄的表层, 由风化页岩和未风化页岩构成的风化砂和砂岩碎屑冲积层混合而成, 而场地下部的表层则由风化页岩和未风化页岩构成。

表层为风化沙 (20 至 70 厘米厚);

由砂岩卵石、鹅卵石和巨石组成的厚度不等的冲积层和冲积层, 基质为细砂质至粘土质;

风化页岩;

未风化基岩 (Otton et al., 2007; Otton & Zielinski, 2003)。

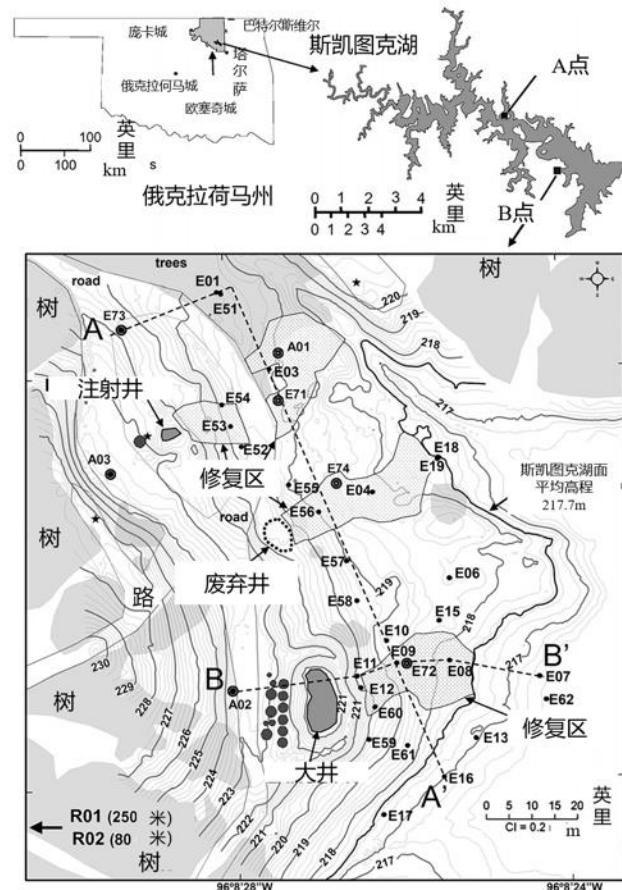


图 57 概览图显示了美国俄克拉荷马州奥萨吉县 Skiatook 湖上的 OSOPER A 和 B 矿址。OSOPER B 场址的扩展地表高程图（等高线单位为米）显示了卤水坑、其他生产特征、钻水井、树木区轮廓、受影响和修复区域以及横断面线的位置（摘自 Kharaka et al., 2007）。



图 58 OSOPER B 部分场地的航拍照片，显示了 Skiatook 湖附近的液体储罐和活动盐水坑。石油作业造成了盐水坑和水库之间的疤痕和部分修复区域（照片由俄克拉荷马州艾达市 US EPA 的 Ken Jewell 提供；摘自 Kharaka & Dorsey, 2005）。

Branstetter 租借地最初于 1938 年进行钻探, 1947 年至 1951 年期间钻探活动有所增加。在 1953 年开始采用水驱法提高采收率之前, 该油田共生产了约 110,000 桶石油 (约 17,488.60 立方米)。2006 年, 十口油井的石油产量为 1 至 3 桶/天 (0.16 至 0.48 立方米/天), 盐水产量为 50 至 100 桶/天; 所有产出的液体都被收集并分离到大盐水坑旁边的储油罐中。该矿区的两个盐水坑没有内衬, 会接收到管道破裂和储罐泄漏释放出的盐水和碳氢化合物。它们还接收大量降水带来的地表水流。这些盐水坑中的盐水通常由潜水泵抽入收集罐, 但这些泵偶尔也会发生故障, 导致盐水坑被填满和溢出, 2001 年 11 月和 12 月, 大盐水坑就发生了这种情况。

结果与讨论

表 45 列出了从 OSPER B 现场和邻近地区采集的部分地表水和地下水样本中的无机和有机化学组分的浓度。所列数据一般是 2005 年 2 月采集的水样, 也就是最后一次实地采样。对于该地点的 41 口井, 尤其是较深的旋转井 (BR) 和螺旋井 (BA), 报告了 2005 年 2 月重复采样 (最多八次) 收集的水样的化学和水同位素数据 (Thordsen et al., 2007)。由于钻井作业通常会将污染物带入孔隙水中, 因此有必要对所有水井进行重复取样, 尤其是在使用淡水钻探的旋转井以及多次完井的旋转井和螺旋井中, 这些水井在完井之前可能会受到向下流动和跨地层流动的影响。最后一个样本最能代表未受扰动的情況。

表 45 来自分离器、Skiatook 湖和 OSPER B 站点选定钻孔的水的化学成分 (mg/L) (摘自 Kharaka et al., 2007)。日期为月/日/年
(TDS = 总溶解固体)

Site	Separator	Skiatook Lake	BR-01 deep	BA-01 deep	BA-03 shallow	BA-03deep	BE-55	BE-62	BE-71	BE-72	BE-73	BE-74
Sample	02OS-314	02OS-310	04OS-241	05OS-107	05OS-105	05OS-104	04OS-245	03OS-152	05OS-109	05OS-108	05OS-111	05OS-110
Date	2/24/02	2/22/02	5/24/04	2/4/05	2/3/05	2/3/05	5/25/04	4/2/03	2/4/05	2/4/05	2/4/05	2/4/05
TDS	133,600	165	1,260	6,560	12,900	6,590	26,600	15,700	11,600	11,400	14,300	18,600
pH	6.50	8.14	6.67	7.03	6.45	6.58	6.40	6.66	6.60	6.64	6.89	6.49
Na	40,400	16	109	901	2,120	792	5,270	3,720	1,210	1,290	1,740	2,120
K	232	2.5	2.2	14	19	12	12	12.0	19	22	20	32
Mg	1,580	5.7	60.7	396	1,180	475	2,320	756	1,210	1,190	1,480	2,140
Ca	7,640	22	142	464	775	447	997	751	656	569	665	949
Cl	82,100	29.1	94.7	963	7110	1230	13,600	7640	2850	2550	4270	7630
SO ₄	2.5	11.3	271	3190	792	2780	3620	2150	4680	4710	4740	4700
HCO ₃	139	76	558	571	861	791	653	480	949	1,010	1,280	978
Li	8.5	0.0017	0.04	0.08	0.14	0.11	0.06	0.18	0.19	0.23	0.19	0.31
Sr	472	0.21	0.92	16	13	12	30	31	15	11	10.0	23
Ba	460	0.06	0.04	0.016	0.130	0.012	0.068	0.093	0.013	0.013	0.016	0.013
Mn	0.84	0.032	0.33	2.3	10.4	0.24	5.6	71	0.96	0.27	0.39	0.42
Fe	36	< 0.006	1.96	2.2	2.8	1.4	0.4	59	3.0	< 0.5	2.8	1.6
Br	338	0.14	0.36	3.1	31	4.2	53	33	10.3	9.7	18	30
NO ₃	< 0.5	0.7	0.18	< 0.2	< 0.4	< 0.2	< 2	< 1	< 0.25	< 0.25	< 0.25	< 0.4
SiO ₂	< 32	1.4	22	15	16	15	10	9	14	12	14	13
B	2.9	0.03	0.34	4.4	0.8	4.9	< 0.8	0.41	2.4	2.3	0.9	2.2
DOC	5	4	0.6	0.5	5	0.4	7	32	1	1	4	1
Formate	0.26	-	0.02	< 0.06	< 0.06	< 0.1	< 0.16	0.4	< 0.2	< 0.16	0.17	< 0.3
Acetate	0.7	-	0.06	< 0.1	< 0.06	< 0.1	0.6	0.13	< 0.1	< 0.1	0.27	0.3
C ₆ H ₆	4.0	-	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	0.058	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005

从 BR-01d（深穿孔）井中重复采集的样本结果（图 59a）显示，钻井水最初被淡水稀释，随后来自上覆区域的高盐度水（Na 和 Cl 含量也很高）被稀释。在第四个样本和随后的样本中，盐度和化学成分达到了合理的恒定，从而推测出该井穿孔段钻井前的地下水成分。结果还表明，由于每次取样前都从这口井和其他井中抽取了三个或更多的井孔容积，而且这些井孔附近的地下水化学成分相似，因此这些井孔附近的地下水成分是一致的。

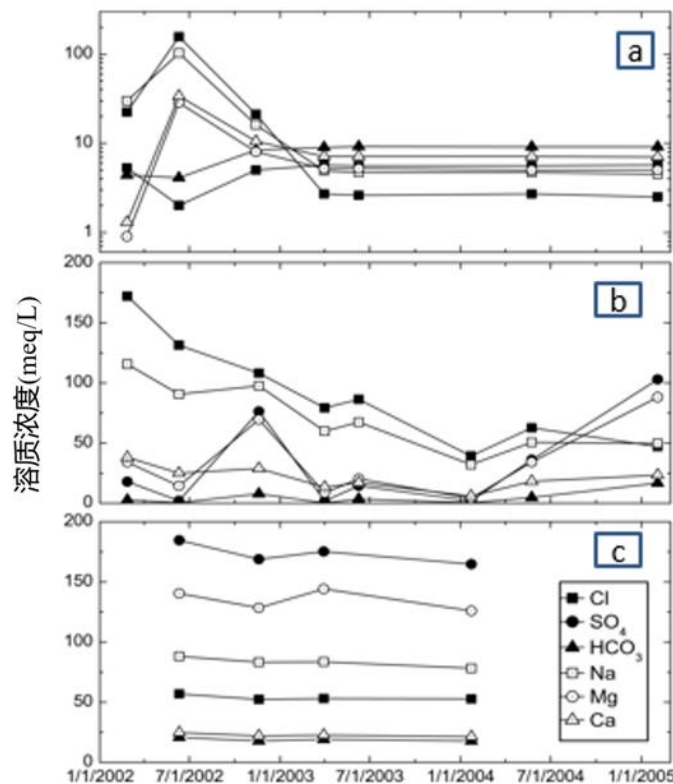


图 59 从 OSPER B 站点选定钻孔中获得的水中主要阳离子和阴离子浓度的时间变化，显示 a) 由于 BR-01d 井的钻井作业，最初发生了重大变化；b) 可能是由于 BA-01s 井附近含水层中水成分的变化而导致的持续变化；以及 c) BE-71 的水成分相对稳定（摘自 Kharaka et al., 2007）。

另一方面，BA-01s 井（浅射孔）的重复取样结果显示，盐度和化学成分浓度有不同程度的增减（图 59b）。表 46 列出了导致这些变化的可能反应，但这些变化并非由钻井作业引起。它们可能代表了该井穿孔段附近地下水化学成分的空间变化。

表 46 OSPER 观测点重要的水-矿物相互作用（摘自 Kharaka et al., 2007a）

Reactions	
$2\text{FeS}_2 + 7\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{Fe}^{++} + 4\text{SO}_4^{+} + 4\text{H}^{+}$	(1)
$\text{FeS}_2 + 2\text{NO}_3^{-} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}^{++} + 2\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^{+}\text{N}_2$	(2)
$4\text{Fe}^{++} + \text{O}_2 + 10\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 4\text{Fe}(\text{OH})_3 + 8\text{H}^{+}$	(3)
$8\text{Fe}^{+++} + \text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 8\text{Fe}^{++} + 2\text{CO}_2 + \text{H}^{+}$	(4)
$\text{Fe}^{++} + \text{HS}^{-} \leftrightarrow \text{FeS} + \text{H}^{+}$	(5)
$2\text{H}^{+} + \text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 \leftrightarrow \text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++} + 2\text{HCO}_3^{-}$	(6)
$\text{Ca}^{++} + \text{HCO}_3^{-} \leftrightarrow \text{H}^{+} + \text{CaCO}_3$	(7)
$4.8\text{H}^{+} + 0.2\text{Ca} \ 0.8\text{Na}^{+} \ 2\text{Al} \ 2.8\text{Si} \ 8\text{O} + 3.2\text{H}_2\text{O}$ $\leftrightarrow 0.2\text{Ca}^{++} + 0.8\text{Na}^{+} + 1.2\text{Al}^{+++} + 2.8\text{H}_4\text{SiO}_4$	(8)
$\text{Ca}^{++} + \text{SO}_4^{-} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(9)

与其他油井相比, 浅层单完井 (BE-71) 的结果在水盐度 (15,000 至 16,700 mg/L) 和包括 DOC 值 (6 至 9 mg/L) 在内的化学成分浓度方面要均匀得多 (图 59c)。活动油罐电池分离器出水的盐度 (134,000 mg/L) 和化学成分 (表 45) 与 Kharaka et al. (2003) 报告的七口油井出水的盐度 (115,000 至 185,000 mg/L) 相似。高盐度盐水属于 Na-Ca-Cl 类型, 其中 Mg、Sr、Ba 和 NH_4 的浓度明显较高, 但 H_2S (<0.4 mg/L, 未展示)、 SO_4 和 HCO_3 的含量非常低 (表 45)。除铁外, 产出水中的金属浓度较低, 有机酸阴离子和其他溶解有机物的含量也相对较低 (表 45, 分离器样本)。图 60 显示了 Skiatook 湖、BR01d、储罐电池和 OSPER B 现场钻孔产水中主要离子的相对浓度。

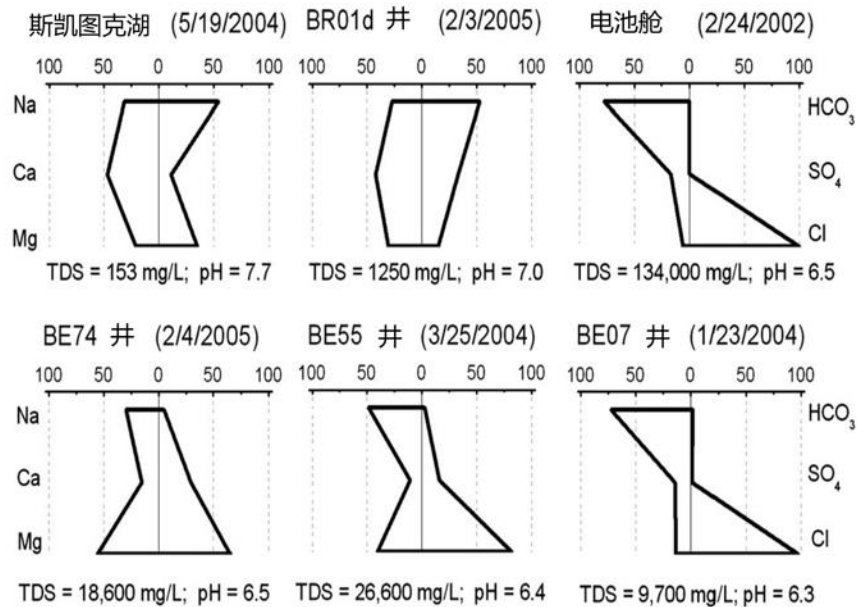


图 60 修改后的 Stiff 图显示了 Skiatook 湖水、当地 BR01d 井水、储罐电池生产的水以及 OSPER B 站点选定钻孔中水的盐度以及主要阳离子和阴离子的相对浓度（单位：eq/L，归一化为 100%）（摘自 Kharaka et al., 2007）。

两个盐水池中水的盐度和化学成分（图 57）随时间变化很大，主要反映了生产的盐水与降水和径流进入盐水池的稀释水的混合情况；蒸发也起着重要作用，尤其是在炎热的夏季。在两个盐坑中测得的水盐度范围为 1000 到 >40,000 mg/L 总溶解固体 (TDS)，变化发生的时间相对较短。例如，2001 年 12 月 11 日，与注水井相邻的盐水坑中的盐度为 13,000 mg/L，2002 年 2 月 25 日为 42,000 mg/L。盐水坑样品中主要阴离子和阳离子的比例一般与生产水相似，但浓度降低了 3 到 100 倍。

斯基亚图克湖水（表 45 和图 60）和当地农民使用的两口可饮用地下水井的化学成分与生产用水的化学成分形成了巨大反差（Kharaka et al., 2003）。这些水的盐度较低（150 至 1,000 mg/L），Na、Mg 和 Ca 的当量浓度以及 Cl、SO₄ 和 HCO₃ 的当量浓度值与未受污染的地下水一般相当（Hem, 1985; Kharaka & Hanor, 2014; Richter & Kreitler, 1993）。Kharaka et al. (2003) 报告的当地地下水成分与 BR01d 样本中的成分相似，但盐度更低（图 60，表 45）。因此，与产出水相比，当地地下水的镁和钙浓度要比 Na 高得多，而 HCO₃ 和 SO₄ 要比 Cl 高得多（图 60，表 45）。

原始地下水中 DOC 的平均浓度为 0.7 mg/L，因此高于 1 mg/L 的值以及有机酸阴离子和 BTEX 的存在被认为是产出水和/或石油污染的良好指标（Kharaka et al., 2000; Thurman, 1985）。

未受污染的地下水通常也是富氧的, 溶解氧值大于 2 mg/L, 导致铁 (小于 3 mg/L)、锰和其他金属的浓度较低 (Hem, 1985)。在缺氧环境中 (存在于 OSPER B 的产出水和受石油污染的地下水中), 铁和锰会从沉积物中释放出来, 并达到很高的值, 一般大于 2 mg/L, 铁的值最高可达 59 mg/L (表 45)。

根据这些标准, 再加上水的 δD 和 $\delta^{18}O$ 值 (相对于产出水而言, 原始地下水的同位素较轻) (Kharaka et al., 2003), 只有 BR-01d 这一口井 (表 45) 的穿孔部分的地下水似乎未受到石油作业的污染, 该井位于大型盐水坑西侧 330 米处。

在该地点受污染的地下水中未观察到大量油类, 但在水中观察到了油类球状物、强烈的油类气味, 以及由现场 PID 仪器测量到的相对较高的挥发性有机化合物气体值 (不包括 CH_4 和 C_2H_6), 这些气体主要出现在位于大型盐水坑下游的 E-07 井 (总挥发性有机化合物含量为 3 ppm) 和 E-09 井 (24 ppm) 中 (图 57)。在 R-02d 井 (图 57 中标注为 R02) 的水中也观察到了强烈的石油气味和石油球状物, 该井位于大卤水坑以西 150 米的斜上方, 毗邻一口活跃的油井。在 E-71 井中发现了 CH_4 和其他可燃挥发性有机化合物气体的证据, 因为在井口点燃了正在演化的气体, 这表明污染程度相对较低。图 61 提供了现场的横截面图。

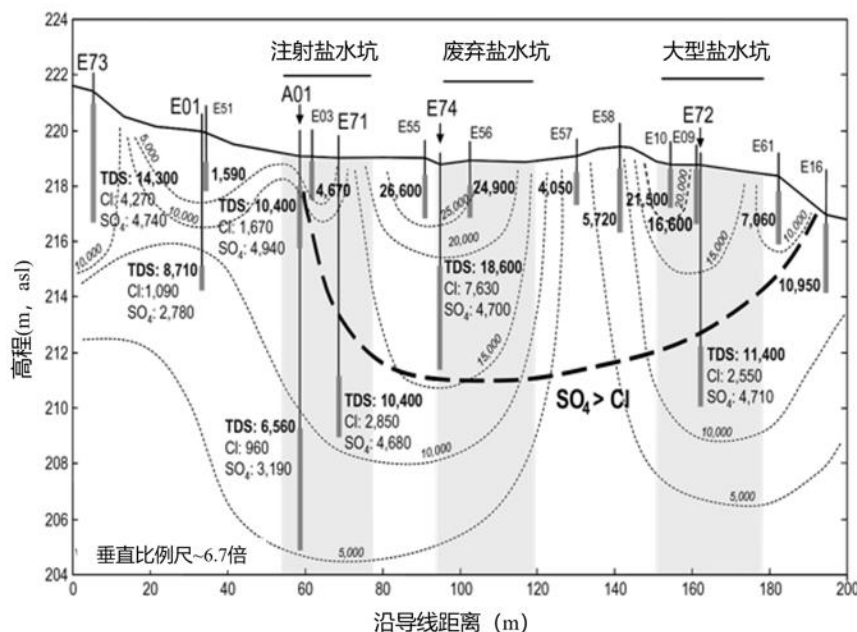


图 61 OSPER B 地块沿南北横断面 A-A (图 57, 垂直放大 6.7 倍) 水井穿孔部分样本中的水的盐度以及 Cl 和 SO_4 的浓度。在小注水坑、废弃盐水坑 (最高盐度达 30,000 mg/L) 和大盐水坑 (摘自 Kharaka et al., 2007) 下方存在三个相互连接的高盐度水羽流。阴影区代表盐坑下方的部分。

原始地下水中 DOC 的平均浓度为 0.7 mg/L。一般来说, 有机酸阴离子和 BTEX 的 DOC 值高于 1 mg/L, 被认为是产出水和/或石油污染的良好指标 (Thurman, 1985; Kharaka et al., 2000; Sirivedhin & Dallbauman, 2004)。OSPER B 站点的所有水井都有 DOC 值和其他溶解有机化合物, 表明受到了污染, 但在最近采集的样本中, 少数水井 (如 A-01d) 较深部分的 DOC 值低于 1 mg/L。DOC 值较高的水井 (如 E-7、8、9 井) 位于大盐水坑的斜下方, DOC 值最高可达 83 mg/L。2004 年 5 月钻探的 BE 深井 (E-71、72、73 和 74) 中的 DOC 浓度相对较低 (1 至 4 mg/L)。观察到的较高 DOC 值表明, 最近受到了来自盐坑的盐水污染。随着时间的推移, DOC 值会因生物降解和稀释而降低。

OSPER B 站点的羧酸阴离子浓度远低于 OSPER A 站点, 从 0 到 4 mg/L 不等, 一般与 DOC 值呈正相关。阴离子主要是醋酸盐, 偶尔也有琥珀酸盐。BTEX 化合物的浓度一般在 0 至 1 mg/L 之间, 苯是主要成分。在 BA03s 的第一个样本中, BTEX 值特别高, 达到 10 mg/L, 但在随后的样本中, BTEX 值有所下降, 在 2005 年采集的最后一个样本中, BTEX 浓度低于 5 µg/L 的检测限; 在其他 BA 井中也观察到类似的情况。

从 OSPER B 现场的水池、渗流和钻孔中获得的所有水样都显示出生产用水作业造成的不同影响。盐水坑外含盐量最高 (82,000 mg/L TDS) 的水样是 2001 年 12 月从一口井 (EPA-1; Kharaka et al., 2003, 表 3) 中获得的, 这口井位于大型盐水坑向下约 15 米的坡度处, 在盐水坑的东面。该盐水坑中的盐水通常由潜水泵抽入收集池, 但泵偶尔会发生故障, 导致盐水坑充盈和溢出, 2001 年 11 月和 12 月就发生过这种情况, 导致高盐度的水流入位于下坡的水井中。2002 年 2 月从同一水井中获得的水的盐度仅为 17,400 mg/L, 但主要阳离子和阴离子的比例与生产用水相似。

该大坑的盐水泄漏和溢出很可能是该大坑下方高盐度地下水羽流的来源 (图 61)。图中显示的最新数据 (主要是 2005 年 2 月的数据) 显示最高盐度接近 30,000 mg/L, 但如上所述, 2001 年 12 月测得的盐度为 82,000 mg/L。从其他水井, 尤其是浅井 (图 62) 获得的水样也显示出盐度和化学成分的重大变化。BE-07 井位于 Skiatook 湖的沿岸带, 距离大型卤水坑向下倾斜约 65 米, 在其东面, 2002 年的水盐度为 20,000 至 24,000 mg/L, 2003 年和 2004 年分别降至 9,000 和 10,000 mg/L。这口井的水的化学成分与产出水的化学成分相似, 再加上水中存在油球、强烈的石油气味以及碳氢化合物气体和其他挥发性有机化合物的高测量值 (Godsy et al., 2003; Kharaka et al., 2003), 表明来自大型盐水坑的盐水和少量碳氢化合物到达了 Skiatook 湖。

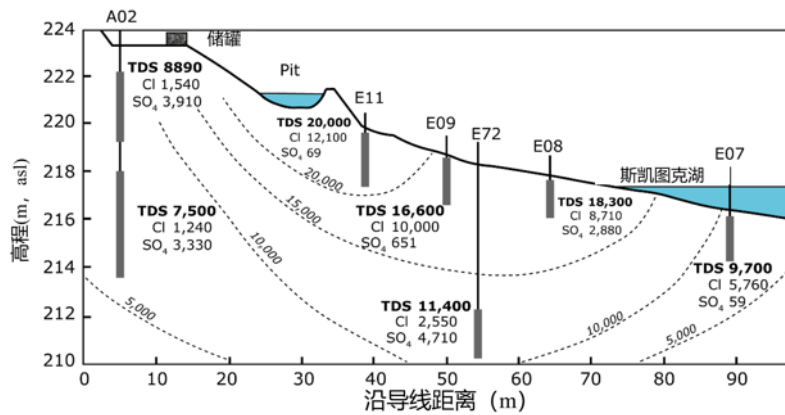


图 62 奥斯巴尔 B 地块沿西东横断面 B-B 井穿孔部分的水盐度及 Cl 和 SO₄ (图 57)。高盐度 (高达 20,000 mg/L) 的受污染地下水羽流位于大型活动盐水坑下方 (摘自 Kharaka et al., 2007)。

图 62 所示较高盐度 (26,600 mg/L) 地下水羽流的主要来源可能是废弃盐水坑和储罐电池的盐水泄漏和溢出。盐水注入坑的泄漏物向北流向 BE-73 井, 向西流向 BA03 井, 大部分顺着梯度流向 BA-01 和北部小溪 (图 61)。相邻的两股水流以废弃盐坑为中心汇聚成一股较大的水流, 盐度随着深度的增加而降低。

大量的产出水 (但没有油类) 继续流入油井、水池, 甚至是溪流, 这些水池毗邻从回注坑向下倾斜的伤痕累累但经过 "修复" 的区域 (图 61)。来自 BE-03 和其他油井、小水池以及靠近小溪的一个大水池的水的盐度变化很大 (2,500 到 13,000 mg/L), 这是由蒸发以及与降水和 Skiatook 湖水的混合造成的, 但化学成分是稀释的产出水。

溪水的比电导曲线显示有两个盐水排放区。第一个区域位于 E-19 号井附近, 电导值高达 8,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$; 第二个区域位于 A-01 号井以东, 电导值更高 (高达 20,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$)。从该地点采集的复合样本的盐度为 2,500 mg/L, 化学特性为稀释的产出水。

从 2004 年 5 月完成的四口相对较深的螺旋钻井 (BE71 至 74) 中获得的数据可以绘制出横截面图 (图 61 和图 62), 显示盐度随深度的增加而普遍降低。这些井水的有机和无机成分以及 ³H 值表明, 这些井水受到了含 Na 和 Cl 较高的产出水的污染。不过, 这些水井和其他水井的 SO₄ 浓度非常高 (高达 10,000 mg/L), 比位于大盐水坑南面相对较浅 (1.5 至 2 米) 的水井 (BE-16、17、18) 和许多较深井段水井样本的 Cl 浓度还要高 (表 45)。在 SO₄ 值大于 4,000 mg/L 的样本中, 镁的浓度也非常高, 一般 (按当量计算) 高于 Na。与产出水中 Cl 的浓度相比, 该水 HCO₃ 的浓度较高 (图 60); 与产出水中 Na 的浓度相比, Ca 的浓度大致相同或仅略有升高 (图 60)。

一般来说, 地下水的化学成分, 特别是高浓度的 SO_4 和镁, 不能用简单地将采出水与当地低盐度地下水和/或降水按比例混合来解释。除了可以从混合水中保守溶质 (如 Cl 、 Na) 的浓度确定混合情况外, 还需要几种导致矿物溶解和沉淀的重要水-矿物-细菌相互作用来解释观测到的成分。从 OSPER A 站点获得的 SO_4 的 $\delta^{34}\text{S}$ 值很低 (一般为 -10 permil 到 -30 permil), 这表明黄铁矿被氧化 (表 46; 反应 5 和 9), 而黄铁矿在未风化页岩中无处不在 (Otton & Zielinski, 2003), 这可能是高 SO_4 的主要来源。相对较浅的水井 (如 BE-16、17) 中的 SO_4 值最高, 需要大量的氧化剂 O_2 , 这可能表明在非饱和区发生了反应, 而且反应时间相对较长。深井水中的 SO_4 值较高, 可能是上覆地段的水向下流动的结果, 水中存在污染物无机和有机化合物就说明了这一点; 这也可能说明, 1987 年作为水库的 Skiatook 湖建成后, 该地区的地下水位显著上升 (Herkelrath & Kharaka, 2003)。

Mg 浓度的增加与 SO_4^{2-} 和 HCO_3^- 的增加呈正相关, 可能主要来自砂岩中白云石的溶解 (表 46; 反应 6), H^+ 来自黄铁矿的氧化。由于方解石的沉淀 (表 46; 反应 7), HCO_3^- 的浓度也降低到白云石溶解所产生浓度的一半, 因此 Mg 值升高时 Ca 的浓度没有明显增加。

使用最新版 SOLMINEQ (Kharaka et al., 1988) 进行地球化学建模的结果表明, 地下水 (和产出水) 样本中的方解石一般处于饱和状态 (图 63), 加入任何 Ca 和/或 HCO_3^- , 都会导致方解石过饱和和沉淀。建模还显示, SO_4 含量高的地下水, 石膏处于饱和状态, 但产出水和大多数其他地下水的石膏未到饱和 (图 63)。该模型表明, 由于石膏的矿物溶解和沉淀速度比白云石和方解石快, 因此石膏可能是 SO_4 和 Ca 浓度的最终控制因素, 但任何沉淀的石膏 (例如, 通过浅层地段的蒸发) 都会很快在盐度较低的地表水和/或地下水中重新溶解。

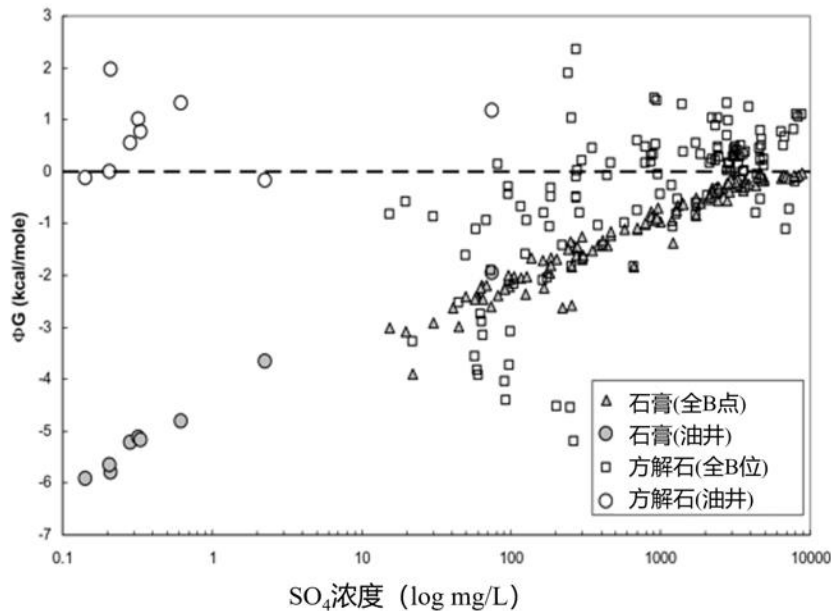


图 63 来自 Branstetter 租借地内和附近油井以及 OSPER B 场址钻孔的产出水中方解石和石膏的饱和状态。包括油井在内的大多数水样都聚集在方解石饱和线（虚线）附近，但石膏未达到饱和，除非 SO_4 浓度高于 $\sim 4,000 \text{ mg/L}$ （摘自 Kharaka et al., 2007）。

这三个羽流（图 61）相互连接，但中间的羽流位于较旧且现已废弃的盐坑下方，盐度较高，高盐度等值线延伸到更深的位置，表明盐水渗透更深，停留时间可能更长。较大羽流的横向边界没有确定，因为该地点的所有水井都受到了产出水的影响。由于作者认为 BA-01d 井较深部分的数据表明受到了影响，因此也没有确定羽流的底部。从该井深层采集的八个样本可以解释为，在钻井过程中，来自上覆区域的高盐度水（Na 和 Cl 含量也很高）最初与该井混合。后来的样本显示出相对较高的（高达 3 mg/L ）DOC 值、有机酸阴离子（高达 0.5 mg/L ）和 BTEX（ 0.5 mg/L ），这些都是污染指标。在 2004-2005 年采集的三个盐度相对较高且稳定的样本中，其中一些有机物的浓度也相对较高（ $6,600$ 至 $6,700 \text{ mg/L}$ ，表 45）。

10.2.4 案例研究 2B：遗留场地的地下水污染

奥斯皮尔 A 场地（位于 T22N、R10E 第 13 区块内）面积约为 1.5 公顷。Wikipedia 上介绍了美国使用的 "镇-区-范围" 定位系统。该场址主要受到 75 至 100 年前的产出水和碳氢化合物排放的影响。如图 64 所示，该地点的地层如下：

- 表层为厚度不等（最厚约 80 厘米）的风积沙；
- 冲积层从大块的砂岩到薄层状砾石不等；
- 风化页岩、粉砂岩和砂岩；
- 底层未经风化的基岩。

该地点的大部分似乎受到了早期盐水释放的影响，导致原有的橡树林枯死。受盐分影响的土壤随后阻止了年轻的橡树在该场址的大部分地区生根发芽，只有一棵树或一丛树发现了有利条件。场地上部的缓坡有些地方受到轻微侵蚀，大部分已经重新植被，种上了草、草本植物、苏木和几棵树。该地区的水从地图（图 57）西南方流入斯基亚图克湖（Skiatook Lake）的主臂。

盐水从浅层砂岩含水层中不断渗出，并持续形成活跃的盐痕。该地区的水排入斯基亚图克湖北面的雪松溪支流（图 65）。

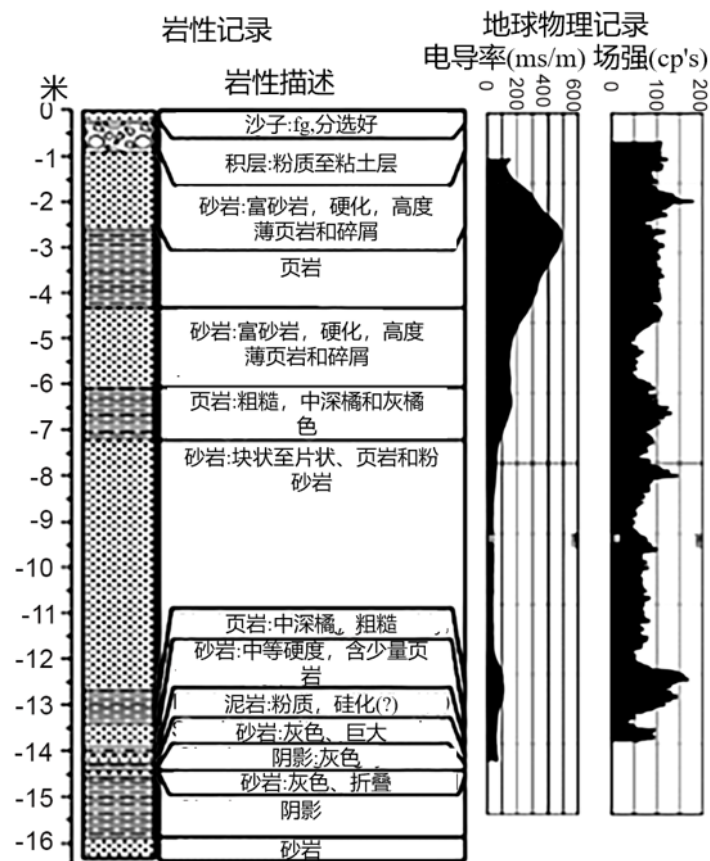


图 64 OSPA A 场址 AA02 井的岩性和地球物理测井数据。符号: Fg = 碎片; ss = 砂岩; ox = 含氧; weath = 风化; frac = 断裂; med = 中等; dk = 深色; gry = 灰色; mott = 斑驳; lt = 浅色; irreg = 不规则; ptgs = 分块; lam = 层状; grn = 绿色 (摘自 Kharaka et al., 2005)。

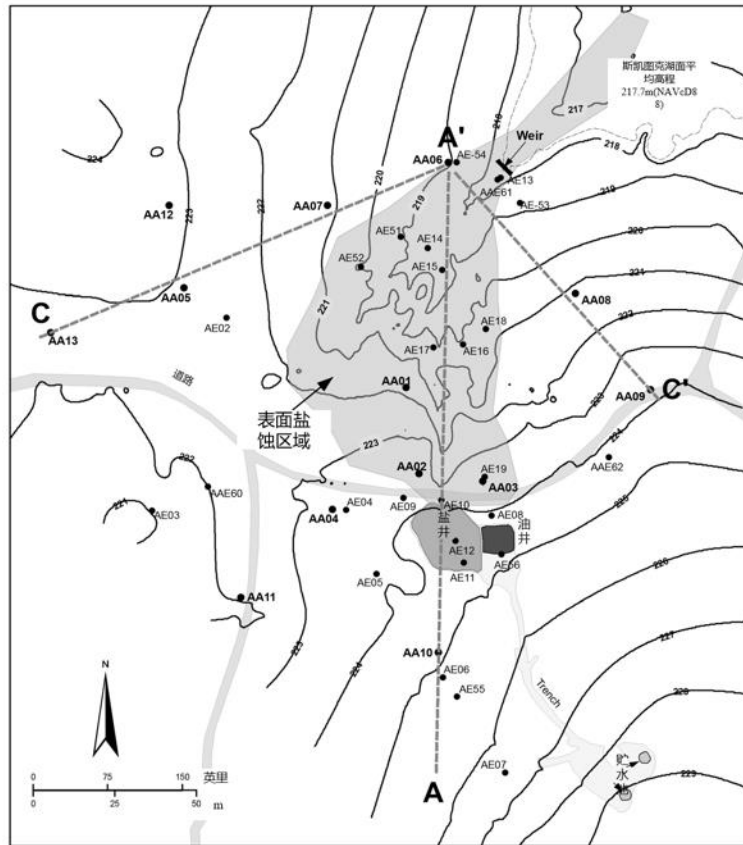


图 65 显示钻井位置的 OSEPER A 地形图(AA)。Geoprobe (直推)井、石油和盐水坑、红木储罐 (东南角)、靠近 Skiatook 湖的堰塞湖以及该地点的其他主要特征。还标出了横断面 C-A'-C' (摘自 Herkelrath et al., 2005)。

莱斯特租约的钻探始于 1912 年, 生产的 10 万多桶石油大部分是在 1937 年之前获得的。石油生产全部来自 450 米至 524 米深处的巴特尔斯维尔沙地, 于 1973 年结束。石油和产出水被收集到位于矿区顶部的两个红木储油罐中, 并通过一条沟渠输送到矿区中部的两个路边采油坑 (图 65)。几十年前的产出水和碳氢化合物泄漏残留物 (现在已高度降解和风化的油类) 散落在场址周围。该地点的一个坑中含有相对新鲜的沥青油和高盐度盐水 (Godsy et al., 2003)。

结果与讨论

图 66 和图 67 显示了俄克拉荷马州奥萨奇县的油井、地表水和地下水样本以及邻近地区的部分无机和有机化学物浓度, 表 47 则列出了这些组分的浓度。与 OSEPER B 场址一样, 结果显示, 从 Lebow 8 号油井 (图 67) 和 Kharaka et al. (2003) 报告的其他七口油井获得的产出水具有相似的化学成分: 这些水是以 Na 和 Cl 为主的 Na-Ca-Cl 盐水 (115,000 至 185,000 mg/L), Ca、Mg、Sr、Ba 和 NH₄ 的浓度相对较高, 但 SO₄、HCO₃ 和 H₂S 的含量很低 (图 67)。除铁和锰外, 痕量金属的浓度较低, 有机酸阴离子和其他溶解有机物的含量也相对较低。

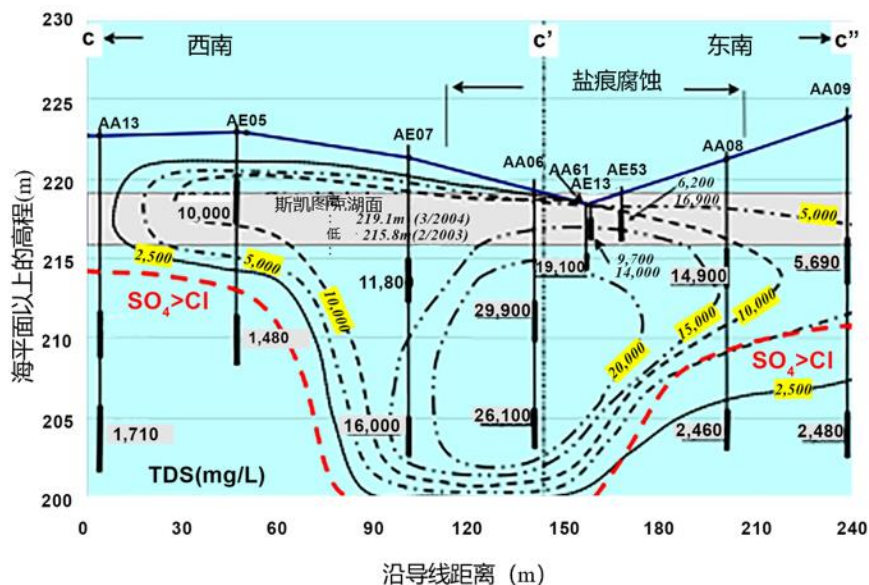


图 66 显示沿横断面 C-A-C' 的 OSPERA 场址地下水的盐度 (图 65)。图中标出了 SO_4 浓度大于 Cl 的深度 (红色虚线) 以及 Skiatook 湖的高水位和低水位。受污染地下水的高盐度 (30,000 mg/L) 羽流以 AA06 井的中间深度为中心 (摘自 Kharaka et al., 2005)。

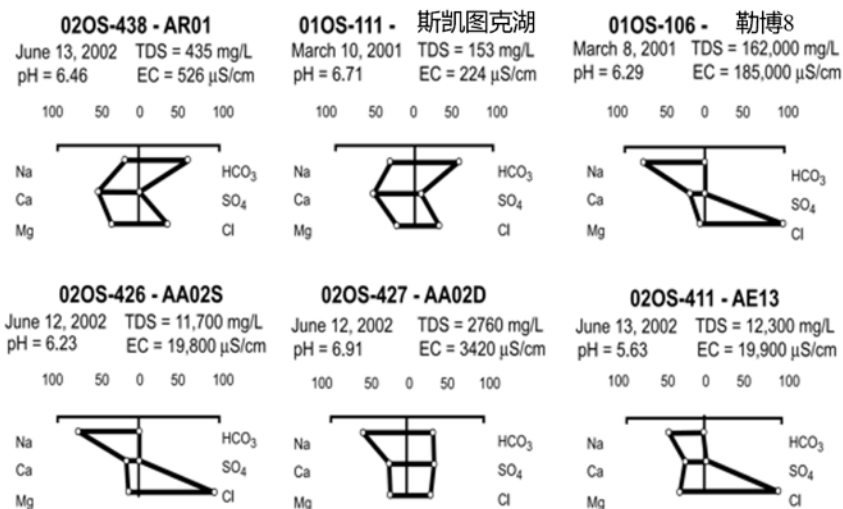


图 67 修改后的 Stiff 图, 显示了 Skiatook 湖中的水盐度以及主要阳离子和阴离子的相对浓度 (以等效单位表示, 归一化为 100%), 以及来自 OSPERA 场址或附近选定油水井的产出水 (摘自 Kharaka et al., 2005)。

表 47 从 OSPER A 场址钻井中提取水样的化学成分 (mg/L)。日期为月/日/年 (摘自 Kharaka et al., 2003)。

Well Name	AA-01d	AA-02d	AA-02s	AA-03d	AA-03s	AA-04d	AA-04s	AE-04	AE-05	AE-06
Sample No.	02OS-430	02OS-427	02OS-42	02OS-429	02OS-428	02OS-425	02OS-424	02OS-434	02OS-332	2OS-435
Date	06/13/02	06/12/02	06/12/02	06/12/02	06/12/02	06/12/02	06/12/02	06/13/02	03/03/02	06/13/02
pH	6.5	6.9	6.2	6.7	6.6	7.0	5.7	-	-	-
T (°C)	16	18	19	16	19	-	-	22	-	23
Li	0.16	0.05	0.07	0.13	0.04	0.08	0.04	0.001	0.001	0.002
Na	2,180	525	3,400	3,250	1,110	1,150	1,670	60	11.8	4
K	27	6.8	16	25	3.2	28	5.3	1.0	0.03	0.8
Mg	2,520	102	272	166	41	234	63	0.4	0.03	1.1
Ca	3,460	176	564	419	98	567	202	2.1	0.18	5.9
Sr	8.6	2.9	8.4	5.2	3.4	4.9	7.7	0.07	0.004	0.26
Ba	0.3	0.1	0.6	1.2	1.9	1.3	6.3	0.026	0.003	0.25
Mn	5.1	0.49	1.7	14.5	2.2	4.3	12.5	0.013	0.001	0.23
Fe	< 10	3	< 5	6	6.5	< 2.5	< 2.5	0.1	0.07	0.2
Cl	16,100	436	7,020	5,630	1,860	3,410	3,240	76.7	3.3	2.2
Br	56	1.5	23	19.3	6.4	11.6	11.7	0.27	0.08	0.12
SO ₄	696	668	137	23.4	5.7	56.8	5.9	10.2	14.2	6.0
HCO ₃	445	824	255	894	301	279	54	ND	ND	ND
NO ₃	< 1	< 0.2	< 1	< 0.2	< 0.2	< 0.5	1.8	1.2	1.1	0.32
SiO ₂	< 43	24	< 21	< 21	19	18	29	11	10	16
B	-	0.4	-	-	0.1	-	-	0.04	0.023	0.033
TDS	25,500	2,760	11,700	10,500	3,450	5,760	5,310	180	50	62
DOC	99	113	2	203	53	2	4	-	-	-
Acetate	171	200	0.08	517	101	< 0.04	< 0.04	-	-	-
Formate	< 0.08	< 0.08	0.09	< 0.08	< 0.08	< 0.08	< 0.04	-	-	-
Propionate	< 0.2	< 0.2	< 0.2	0.7	3.3	< 0.1	< 0.05	-	-	-
Butyrate	< 0.2	< 0.2	< 0.2	0.5	< 0.2	< 0.1	< 0.05	-	-	-

从油坑（AP01；表 47）获得的水样的盐度（110,000 mg/L）和化学成分与附近油井（如 Lebow 8；表 47）的产出水相当。从邻近油坑的钻孔中获得的水的盐度（ $\leq 1,000$ mg/L）表明，油坑中的盐水体积和范围有限，而邻近油坑的钻孔中的石油风化和降解程度更高（Godsy et al., 2003），以及从靠近两个油坑的钻孔中获得的水的盐度均为淡水（ $\leq 1,000$ mg/L）。此外，位于两个油坑南面和西面的所有浅井（ < 2 米，即 < 6.6 英尺）直推井都有淡水，其成分表明没有与产出水混合（Kharaka et al., 2003, 2007）。这些浅井中可能存在产出水，因为它们位于红木储罐盐水源的下游（图 65）。如果是这样的话，那么盐水随后会被降水事件产生的大气水冲刷和取代。土壤分析（Zielinski et al., 2003）和地球物理勘测（Smith et al., 2003）的结果与这一解释基本一致。

除 AA-13 井外，位于 A 地块盐渍区两个油坑北面和西面的钻井（编号为 AA）和直推井（编号为 AE）所取水的盐度和化学成分（图 65、图 66 和图 68）都显示了产出水作业的重大影响。以 Na 和 Cl 为主的高盐度水（2,000 至 30,000 mg/L）的三维（3-D）羽流与 AE-13 井附近的 Skiatook 湖相交，该湖的水盐度约为 10,000mg/L。该羽流并不局限于盐渍区（ ~ 0.5 公顷； ~ 1.2 英亩）和该地明显受影响的区域（ ~ 1.2 公顷； ~ 2.9 英亩）；它延伸至总面积约 3 公顷（7.4 英亩）的下方。外围区域的树木、灌木和草地没有受到油类作业的明显影响（图 68）。

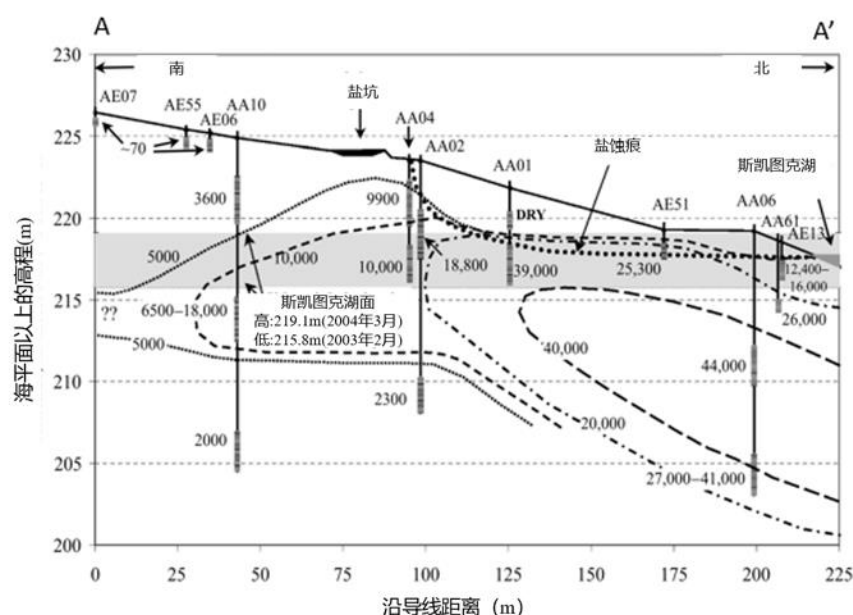


图 68 从 AE-07 井向北至 AE-13 井沿南-北横断面 A-A'（图 65）的水位和盐度（2004 年 1 月），该剖面位于 OSPER A 区块的 Skiatook 湖沿岸地区。在中间深度存在高盐度水羽流，尤其是在盐水坑下方的水井中。图中用阴影显示了斯基亚图克湖的最高和最低水位（摘自 Kharaka et al., 2003）。

斯基亚图克湖的水位和沿南北横断面 A-A' (图 65) 从 AE-07 井向北至 AE-13 (位于该地点的斯基亚图克湖沿岸带) 的水井中的水盐度 (2004 年 1 月) 显示, 在中间深度存在高盐度水羽流, 特别是在盐水坑下方的水井中。在同样靠近斯基亚图克湖的 AA-06 号井 (图 66、图 68) 的中间深度, 发现了该羽流中盐度最高的水, ~30,000 mg/L。由于我们没有在那里钻井, 因此目前尚不清楚 AA-06 号井 (图 68) 以北 Skiatook 湖地下的羽流延伸情况, 但现有水井的数据显示, 水盐度从这口井向各个方向都在下降。受污染的地下水中未发现液态石油。但存在可溶性石油副产品, 包括有机酸阴离子、BTEX 和其他挥发性有机化合物 (表 47)。

AA-06 井以东的盐度下降更快 (图 67), 这与我们的概念模型一致, 即水沿着砂岩含水层的倾角 (西 1°至 2°) 以更高的速度向西移动。羽流的形状表明来自位于矿址中部的盐水坑的补给 (图 67 和图 68), 这也与当地的地形和该矿址的生产实践相一致, 在该矿址南端 (AE-07 附近, 图 66) 的红木储油罐中收集的大量盐水和油类被允许通过一条沟渠流向位于矿址中部的两个石油和盐水坑。

在石油生产高峰期 (1913 年至 1937 年), 由于斯基亚图克水库直到 1987 年才完工, 因此大部分产出水很可能顺着一条溪沟流到场址北部被侵蚀的地方, 然后流到场址之外。由于密度较高, 很大一部分产出水通过矿坑底部和渠道渗入下层砂岩床。溶解、沉淀反应, 特别是与沉淀水、地下水和/或最近与斯基亚图克湖水的混合, 改变了盐水的成分 (图 68), 包括将盐水的盐度从约 150,000 mg/L TDS 降至与砂岩床中的水相同 (高达 30,000 mg/L)。

2004 年 1 月完成的深层钻探划定了羽流的边界。从 AA-13 号井的两个穿孔区 (图 66) 以及钻井时从 6.4 米深处采集的水样的化学成分表明, 地下水没有受到产出水的影响, 从而划定了羽流的西部界限。尽管存在问题, 但从几口井中获得的 1,200 mg/L 盐度等值线初步确定了羽流的底部。通过研究 AA-02 号井较深穿孔段 (地下 13.8 米至 15.2 米) 水的化学数据, 可以了解确定羽流下边界的难度。该段水 (AA-02D, 表 47; 图 68) 的盐度以及主要阳离子和阴离子的浓度表明, 地下水没有受到富含 NaCl 的产出水污染。不过, DOC、乙酸盐和其它挥发性有机化合物以及铁和锰 (表 47) 的浓度表明, 地下水处于还原状态, 并受到油源降解产物的污染。

确定产出水和相关碳氢化合物对最浅地层的影响也很困难, 这些地层可能是非饱和地层, 也可能是非封闭地层、封闭地层或含有栖水的地层。在位于盐水坑和油坑北部的油井中, 产出水的污染表现为高盐度以及 Na 和 Cl 的浓度高于其他阳离子和阴离子 (图 68)。在位于盐水坑南面的浅井 (< 2 米; < 6.6 英尺) 中, 最浅的砂岩通常是干燥的, 但在降水后会出现栖水区; 水的盐度很低 (~70 mg/L), 主要是 Na 和 Cl, Na 可能是产出水的残留物。

石油及其降解产物的污染在 OSPER A 场址西北面 0.6 千米 (0.4 英里) 下游的一口背景井中更为明显。最初 (2002 年 3 月), 这口井中的地下水很淡 (盐度 450 mg/L), DOC 值很低, 具有当地原始地下水的其他特征 (AR-01, 表 47)。多次取样并没有明显改变这口井水的无机成分, 但 DOC 浓度持续上升。2003 年 6 月从这口井采集的样本显示, 水的无机成分没有明显变化, 但观察到了小油球以及相对较高的 DOC 和 BTEX 浓度。石油污染的来源起初并不清楚, 因为在该地点附近没有绘制堵塞油井的地图。不过, 经过进一步搜索, 在地下水井东南约 10 米处发现了一些混凝土和其他废弃旧油井的痕迹。

Herkelrath et al. (2007) 对 OSPER A 场址 (1973 年废弃) 的水文和盐水运移进行了调查。根据从 41 个钻孔中获得的详细地质 (Otton et al., 2007) 和水化学 (Kharaka et al., 2005) 数据, 绘制了一个巨大的 (约 200 米 × 200 米 × 20 米) 含盐地下水羽流图, 该羽流在地下的延伸范围远远超过了该矿址的地表盐痕区域。如上所述, 羽流中的主要溶解物是 Na 和 Cl, 盐度高达 30,000 mg/L。

连续监测显示, 水井中的水位对气压变化反应迅速。采用多元回归解卷积分析来过滤气压影响。气压响应函数表明, 水井是在承压含水层中打成的; 对水井进行的弹头测试与承压含水层模型一致。水力传导性较低, 介于 0.3 至 7.0 厘米/天之间。水位随时间变化的数据表明, 水位随降雨量变化不大, 说明补给量有限。另一方面, 水位以年为周期上下波动, 表明存在一些长期补给。只有一口靠近斯基亚图克湖的水井对湖面变化做出了反应。

为了探索、比较和说明该地点的概念模型, 使用了有限差分模型 STOMP (White & Oostrom, 2000) 来模拟地表下盐羽流的演变过程。一个简单的二维模型合理地模拟了 2005 年测量到的盐度分布 (Kharaka et al., 2005)。建模结果支持这样的假设, 即虽然补给量和水力传导性较低, 但该矿址的生产时间足够长 (约 60 年), 以至于有足够量的盐水从矿坑中渗出, 填充了矿坑下方的孔隙空间并形成羽流。根据该模型, 该矿址被废弃后, 盐水羽流因与地下淡水补给混合而造成的扩散和自然衰减是有限的。模型显示, 部分原因是由于 1987 年 Skiatook 湖的填满, 该羽流在很大程度上已经停滞。

结果表明, 在目前的条件下, 盐水羽流将存在 100 年或更长时间, 并对地下水排放点的环境造成持续的有害影响。由于水力传导性较低, 通过冲洗或注入流体进行补救在该地可能不切实际。该地点的情况可能是俄克拉荷马州石油生产地点的典型情况, 那里的下层岩石相对不透水。

通过测量流经斯基亚图克水库附近围堰的水量和化学成分, 确定了地表径流从该地带走盐分的速度, 该围堰安装在一个位置, 可以捕捉到降水后该地的大部分地表流和基本流 (图 65)。在斯基亚图克湖附近安装了堰塞湖和自动降水测量仪, 通

过测量从降水事件中流经 1.7 公顷 (4.2 英亩) 区域的地表径流的水量和化学成分, 研究盐分从该地点的自然陆上迁移情况。结果表明, 沥滤先前沉淀的地表盐分的初始径流盐度相对较高 (高达 3,000 mg/L), 但这一过程只去除少量的总盐分 (500 至 1,000 kg/yr) (Kharaka et al., 2005)。这也表明, 该场址的自然衰减将非常缓慢。

10.3 案例研究 3: 阳离子交换对产出水成分和运移的潜在影响

油田废物排放到近地表环境中, 首先受到影响的地质材料往往是粘土和粉砂床。这些硅质沉积物中的粘土矿物有可能改变产出水的成分, 并通过阳离子交换影响环境敏感成分 (如溶解钡和镭) 的相对流动性。在对美国路易斯安那州南部一个受产出水污染的地点进行调查期间产生的土壤数据的解释, 为这些过程提供了一个实例。

10.3.1 场地历史

研究场地位于美国路易斯安那州东南部拿破仑维尔盐丘东侧的拿破仑维尔油气田内。现场地面设施位于密西西比河前支流的细粒天然堤坝沉积层内。拿破仑维尔油田于 1958 年首次生产原油和天然气。

1962 年安装了一口废水注入井, 但产出水在注入之前仍储存在池塘中。1970 年, 最终在池塘附近安装了一个封闭的产出水处理系统, 用于在注入前将产出水储存在储水罐中。1970 年以前, 储水池中的含盐废物泄漏以及油田内其他地点的土壤污染导致了 1998 年开始的诉讼。在这场诉讼中, 环境和工程咨询公司进行了各种实地研究和采样计划, 为原告和现场运营商提供支持。

尽管受污染的沉积物与图 69 中标示为 "Pit" 的主要产水储藏地存在明显的空间联系, 但该矿区运营商的一名顾问却提出, 盐碱污染实际上是由于 "古老的、被掩埋的沼泽" 的自然存在造成的 (Hanor, 2007, 195 页)。虽然该顾问对现场的土壤特性进行了广泛研究, 但没有对地下水进行化学分析。此外, 也没有对相关水井的产水进行分析。问题由此产生: 仅从土壤分析中能否确定可能的污染源?

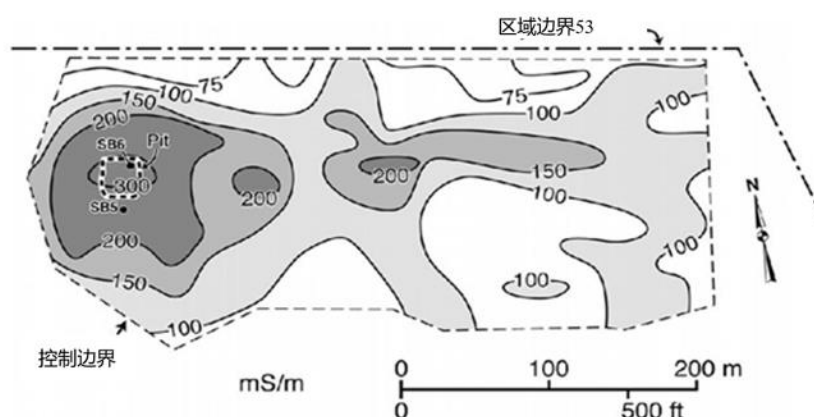


图 69 显示前产出水储水坑和两个土壤钻孔 (SB-5 和 6) 位置的地图。等值线为沉积物电导率, 单位为 mS/m, 由 Geonics EM31 电导率仪以垂直模式测量得出, 据报告其穿透深度约为 6 米 (摘自 Hanor, 2007)。

10.3.2 场地技术

1998 年, 诉讼顾问在首次遇到产出水 40 年后对该场址进行了电磁勘测 (图 69)。电磁勘测显示, 在盐水储存坑旧址周围存在导电的、受盐水污染的沉积物。受盐水污染的地下水流向矿坑以东几百米处。

10.3.3 土壤数据

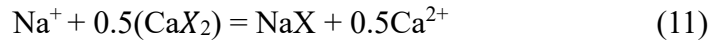
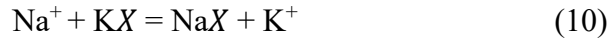
现场运营顾问在产出水储存池现场进行了两次土壤钻探, 总深度分别约为 8 米和 6 米 (图 69)。没有采集或分析地下水样本。不过, 运营商顾问对这些钻孔中的样本进行了土壤分析, 包括单位重量干沉积物中的可交换阳离子 Na、K、Mg 和 Ca; 沉积物交换容量; 单位重量沉积物中的水溶性阴离子氯化物、硫酸盐和碳酸氢盐; 以及土壤总湿度。根据这些数据, Hanor (2007) 假定阴离子的吸附作用可以忽略不计, 计算出了所报告的每种阴离子的水溶液浓度以及总溶解阴离子电荷的浓度。在绝大多数样本中, 氯化物占阴离子总电荷的 90% 以上。孔隙水盐度 (以氯化钠计算) 从近地表沉积物的不到 1,200 mg/L (可能是被地下淡水稀释) 到深层的超过 53,000 mg/L 不等。

10.3.4 多组分阳离子交换

作为主要的溶解阳离子成分, 产出水通常按相对丰度递减的顺序含有 Na、Ca、Mg、K 和 Sr (Kharaka & Hanor, 2014)。产出水与沉积物之间的阳离子交换涉及一个复杂的多组分系统。目前已经制定了几种常规方法来量化涉及混合电荷阳离子的多组分交换 (Appelo, 1996; Appelo & Postma, 1993)。现在, 即使在盐度很高的水中, 计算溶解溶质的热力学活度也是一件相当简单的事情 (Kharaka & Hanor, 2014)。不过, 在计算吸附物种的热力学标准状态和活性时, 人们采用了不同的惯例 (Appelo & Postma, 1993; Drever, 1997)。这里采用的方法是 Gaines-Thomas 模型, 即假定吸附阳离子的活度与吸附阳离子的等效分数成正比 (Appelo & Postma, 1993, 第 156-159 页)。Gaines-Thomas 模型是平衡建模程序 PHREEQM (Appelo & Postma, 1993) 和 PHREEQC (Parkhurst & Appelo, 1999) 的默认方法。

根据 Appelo & Postma (1993) 的成果, 但使用的符号略有不同, 让等效分数, 即以当量为单位, $\beta(CX_i)$ (吸附在沉积物上的交换位点 X_i 上的电荷为 $i+$ 的可交换阳离子 C^{i+} 的分数), 定义为 $\beta(CX_i) = [(meq CX_i \text{ per } 100 \text{ g 沉积物}) / CEC]$, 其中, CEC 是沉积物的阳离子交换容量 (单位: meq/100 g 沉积物), CX_i 表示交换位点 X_i 上吸附的

阳离子 C。正如本书前文所述, 根据 Gaines-Thomas 模型, 假定吸附阳离子的热力学活度 $\alpha(CX_i)$ 与吸附阳离子的当量分数 $\beta(CX_i)$ 成正比。因此, Na 和 K 之间以及 Na 和 Ca 之间的交换反应的化学计量式分别如式 (10) 和式 (11) 所示。



交换系数分别由公式 (12) 和公式 (13) 所示的反应定义。

$$K_{\text{Na-K}} = \frac{(\beta(\text{NaX}))(\alpha(\text{K}^+))}{(\beta(\text{KX}))(\alpha(\text{Na}^+))} \quad (12)$$

$$K_{\text{Na-Ca}} = \frac{\left((\beta(\text{NaX}))(\alpha(\text{Ca}^{2+}))^{0.5} \right)}{(\beta(\text{CaX}_2))(\alpha(\text{Na}^+))} \quad (13)$$

其中 α 为活度。

在多组分交换系统中, 涉及 Na、K、Mg 和 Ca 的等价组分和阳离子交换反应在等式 (14) 所示的反应中耦合在一起。

$$\beta(\text{NaX}) + \beta(\text{KX}) + \beta(\text{MgX}_2) + \beta(\text{CaX}_2) = 1 \quad (14)$$

溶解阳离子的摩尔值 (m) 通过化学计量活性系数 x_{tot} 与活度 (α) 相关, 对于含 Na 水溶液来说, 化学计量活性系数 x_{tot} 由公式 (15) 所示的反应定义。

$$\alpha(\text{Na}^+) = (x_{\text{tot}}(\text{Na}^+)) (m(\text{Na}_{\text{tot}})) \quad (15)$$

式中: $\alpha(\text{Na}^+)$ 为 Na 的化学计量活性系数; $x_{\text{tot}}(\text{Na}^+)$ 为化学计量活性系数; $m(\text{Na}_{\text{tot}})$ 为溶液中每种 Na 的摩尔浓度之和。

Appelo & Postma (1993, 第 61 页) 指出, 如果已知自由溶液中可交换阳离子的活度, 可交换阳离子的组成可以通过重写交换系数方程来计算, 例如方程 (12) 和方程 (13), 以 $\beta(\text{NaX})$ 作为未知变量, 将其代入方程 (14), 并求解得到的 $\beta(\text{NaX})$ 二次方程。一旦知道了 $\beta(\text{NaX})$, 其他阳离子的等效分数就可以通过在交换系数方程中进行回代来计算。虽然 Appelo & Postma 没有讨论过, 但如果已知可交换阳离子的等效分数, 则可以反转上述计算方案, 计算与沉积物交换平衡的水相的组成。在这种情况下, 可以使用电荷平衡方程来代替等式 (14), 将所有交换反应联系起来, 如等式 (16) 所示。

$$m\text{Na}^+ + m\text{K}^+ + 2m\text{Ca}^{2+} + 2m\text{Mg}^{2+} = A \quad (16)$$

其中: A 为溶液中阴离子电荷的总浓度, 单位为 meq/kg H₂O。

此时, 交换系数方程以 $\alpha(\text{Na}^+)$ 作为未知变量进行重写, 并代入方程 (16)。Morse et al. (1997) 使用 Pitzer 方法计算了 25 °C 时典型产出水成分的化学计量活度系数, 并将其作为 Cl⁻ 浓度的函数, 从而实现了水活性和模式之间的近似转换。求解 $\alpha(\text{Na}^+)$ 所得到的二次方程, 并通过反代法计算出其他阳离子的活度。作为 Napoleonville 研

究 (Hanor, 2007) 的一部分, 在计算间隙水化学性质时使用了以下 Gaines-Thomas 模型交换系数值: Na-K (0.20)、Na-Mg (0.50)、Na-Ca (0.40) 和 Na-Ba (0.35) (Appelo & Postman, 1993, 表 5.5)。

由于可以获得沉积物孔隙率的计算值, 因此还可以计算出吸附相和间隙水相中每单位质量水饱和沉积物中每种阳离子的总质量。然后利用这些信息计算出每个沉积物样本中作为吸附阳离子存在的吸附和溶解阳离子总量的比例。在估算钡的分配情况时, 如果没有化学分析数据, 则将 Ba^{2+} 的任意浓度定为 100 mg/L, 并通过本节所述的技术计算出吸附钡的等效分数 $\beta(\text{BaX}_2)$ 。

10.3.5 计算孔隙水成分

在所有计算出的孔隙水成分中, 除一个样本外, 钠都是数量级最大的阳离子; 在该样本中, 钾的含量更高 (图 70)。钙和钾通常是其次含量最高的两种阳离子; 在盐度较高的水体中, 钙一直是含量第二高的阳离子。

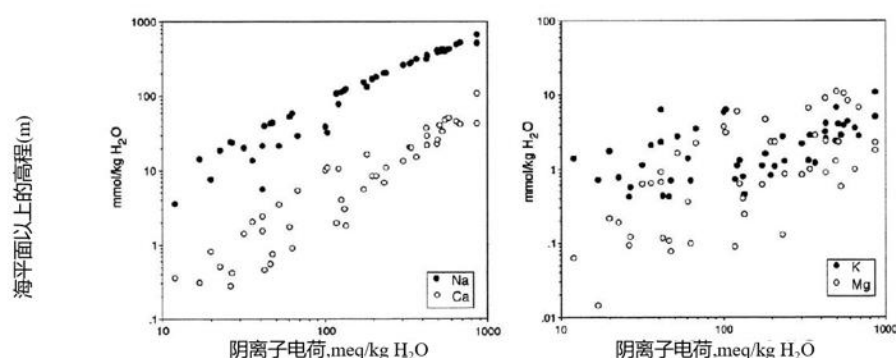


图 70 假设交换平衡, 根据吸附的阳离子成分计算出的流体成分。钠是流体中含量最高的阳离子, 其次是大多数样本中的钙 (摘自 Hanor, 2007)。

10.3.6 作为阴离子电荷和盐度函数的吸附阳离子组成

在盐度最低的水域, 溶解阴离子总电荷 A^- 小于 20 meq/kg H_2O (盐度 $\leq 1,200$ mg/L), Ca 是主要的吸附阳离子, 其次是 Mg, 然后是 K (图 71)。在总阴离子电荷为 20 meq 到 100 meq/kg H_2O (盐度 = 5,800 mg/L) 之间, 吸附阳离子的组成发生了转变, Na 取代 Ca 成为主要的吸附阳离子。在每公斤 H_2O 含 100 至 900 meq 阴离子电荷之间 (盐度约为 53,000 mg/L), 吸附的 Na 没有进一步系统性增加, 吸附的 Ca 也没有减少。吸附 Na 的当量分数大约在 0.60 到 0.75 之间变化, 吸附 Ca 的当量分数在 0.2 到 0.35 之间变化。

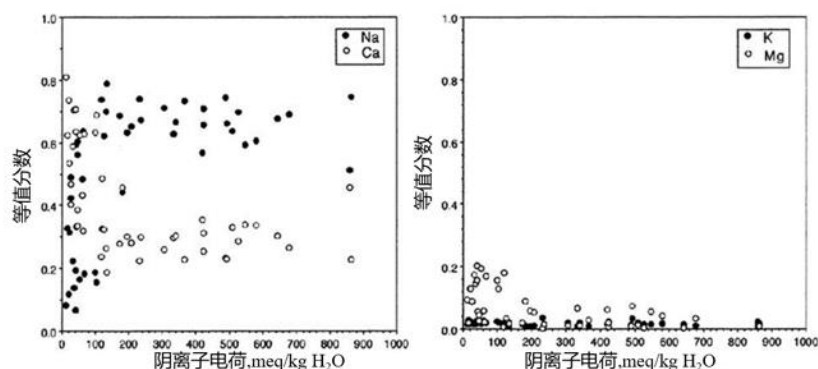


图 71 以当量表示的吸附阳离子比例与水溶液中阴离子电荷的关系。请注意，吸附镁和钾的丰度远低于 Na 和 Ca（摘自 Hanor, 2007）。

镁的当量分数也有差异。随着阴离子电荷的增加，吸附镁的当量分数从 $A^- < 100 \text{ meq/kg H}_2\text{O}$ 时的约 0.20 降至 0.01 以下。K 的当量分数在 0.01 和 0.04 之间波动，阴离子电荷的增加没有明显的趋势。

计算得出的 Na、Ca 和 Ba 作为吸附阳离子的比例随着阴离子电荷和盐度的增加而降低（图 72）。当 A^- 的值小于 $100 \text{ meq/kg H}_2\text{O}$ （盐度小于 5800 mg/L ）时，钡的吸附分数超过 0.95。然后，随着阴离子电荷的增加，钡的吸附率会系统地降低（图 72），当阴离子电荷值接近 $900 \text{ meq/H}_2\text{O}$ 时，吸附率约为 0.55 至 0.86，对应的盐度约为 $53,000 \text{ mg/L}$ 。因此，在盐度较高的条件下，钡会优先分配到流动性更强的水相中。

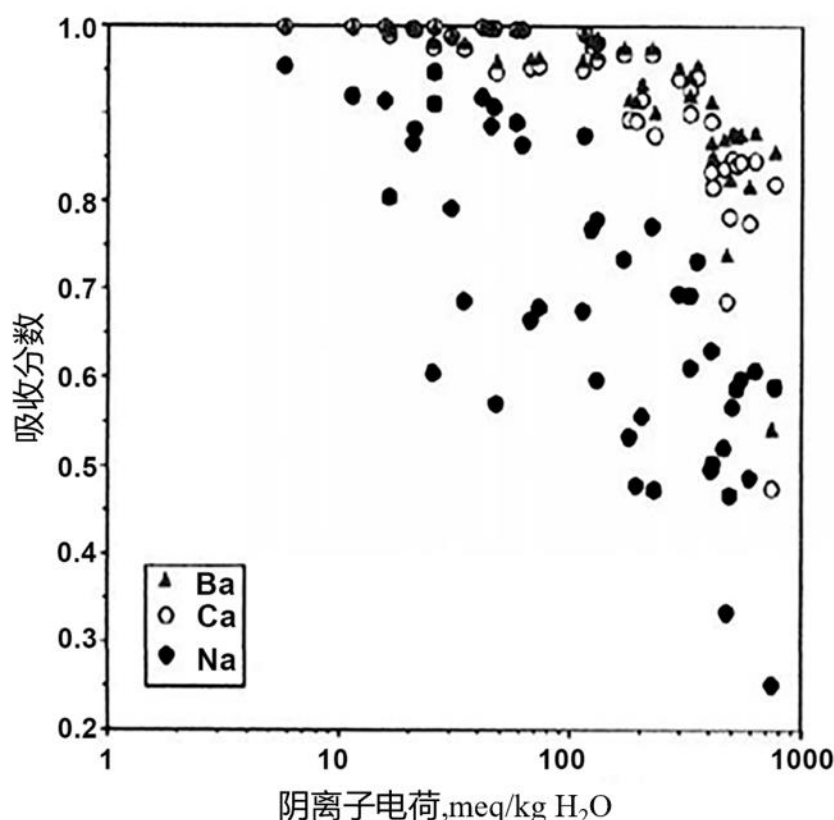


图 72 Ba、Ca 和 Na 的计算分区与水阴离子电荷的函数关系。分区用单位体积沉积物中吸附阳离子和溶解阳离子的吸附分数来表示。当阴离子电荷值接近 900 meq/kg H₂O（盐度= 53,000 mg/L）时，吸附的 Ba 部分（三角形）随着阴离子电荷的增加而系统地减少到大约 0.55 到 0.86 之间。溶解阴离子电荷以对数刻度表示（摘自 Hanor, 2007）。

10.3.7 讨论

拿破仑维尔（Napoleonville）油气生产设施污染样本中吸附阳离子的组成与盐度之间的一般关系与以前对不同盐度的天然地下水系统中的多组分交换进行的研究相一致（例如，Appelo, 1994, 1996; Appelo & Postma, 1993）。这些研究表明，二价阳离子 Ca 和 Mg 在低盐度条件下作为吸附阳离子占主导地位，因此溶解阳离子总浓度较低，但 Na 在中高盐度条件下是主要的吸附阳离子。交换是盐度的非线性函数，从 Ca 主导吸附到 Na 主导吸附的转变发生在相当狭窄的盐度范围内。

没有关于该油井产出水分析的报告。不过，对拿破仑维尔油田其他地方油井的产出水进行了分析（Blondes et al., 2019），结果表明 Na > Ca > Mg 的浓度较高。

未列出这些油井的 K 浓度。因此，计算得出的拿破仑维尔受污染地点的间隙水成分与路易斯安那州墨西哥湾沿岸典型的产水原始来源一致（Hanor & McIntosh, 2007; Kharaka & Hanor, 2014），其中 Na 是主要的溶解阳离子，其次是 Ca > Mg，而不是其他类型的盐类污染，如纯 NaCl 盐水、Mg > Ca 的海水或 CaCl₂ 钻井液。

该地点沉积物导电率的空间变化（图 70）与以前的产出水储存坑曾是盐水污染源相吻合。两个钻孔样本中的最大孔隙水盐度约为 53,000 mg/L。这一数值低于路易斯安那州南部大多数产出水的典型值 100,000 至 150,000 mg/L（Hanor, 1997），也低于 Blondes et al.（2019）报告的拿破仑维尔产出水的盐度值。这可能反映了大气水对产出水的稀释作用。

计算得出的钡的分馏结果表明，在中低盐度样本中，钡以及镭几乎完全吸附在粘土上，因此在低盐度的平流地下水系统中流动性较低。不过，当阴离子电荷大于约 100 meq/kg H₂O 时，钡和镭可能会保持流动性。大多数产水的盐度都很高（Fisher, 1998），超过了阴离子电荷的这一临界值；因此，钡和镭不会被优先吸附。

硫酸盐的存在也会影响钡和镭的去向，硫酸盐会导致放射性重晶石沉淀，(Ba, Ra) SO₄（Hanor, 2000）。研究该场址阳离子吸附情况的下一个合理步骤是利用本节提供的信息和概念，研究在产出水渗入和迁移到该矿址沉积物的过程中，以及随后可能与陨石水混合稀释产出水污染物的过程中，阳离子的色谱分离情况。在这种研究中，有必要考虑沉积物岩性的垂直和横向变化。有必要确定废物需要通过这些沉积物多远的距离才能大量去除溶解的钠，以及通过陨石水的自然衰减进行补救在该地点是否可行。

研究开始时提出了以下问题：仅通过土壤分析就能确定可能的污染源吗？是的，大量土壤分析中的信息足以确定污染源是生产用水，而不是天然海水。

10.4 案例研究 4：利用水位推断变密度地下水系统流体流动方向的局限性

在美国路易斯安那州南部 Pointe Coupee 教区 Fordoche 镇附近的一口旧油气井附近，开采出的盐水和其他可能的油田流体渗透了 220 万立方米的浅层沉积物（Hanor, 1997）。在四十五年的时间里，盐水从以前的盐水储存坑区域向四面八方辐射，距离从 150 米到 900 米不等。20 世纪 90 年代末，污染延伸到地表以下至少 14 米的浅层沉积物中，并伴有地下水淡水。该场址提供了一个具有启发性的例子，说明了传统地下水监测和取样技术的局限性，以及水头概念在描述由不同密度、单相的已生产盐水和本地淡水地下水混合液渗透的沉积物特征时的不适用性。以下讨论修改自 Hanor (1997)。

10.4.1 场址位置和历史

研究场址位于美国路易斯安那州南部 Pointe Coupee 教区 Fordoche 油气田内的三个原产出水储水坑及其周围。20 世纪 40 年代末，该油气田的油井开始生产咸水，之后的一段时间，该油气田的一口油井重新完工，用于处理产出水。在这口油井附近

挖掘了三个坑, 深度约为地表下 1.2 米, 用于储存地下注入前的产出水。由于井坑附近植被枯死, 井坑于 1984-1985 年关闭。关闭程序包括用粉煤灰覆盖矿坑。

1986 年, 现场作业人员聘请的一家工程咨询公司开始对现场进行岩土工程特征描述。1986 年至 1989 年以及 1990 年至 1995 年期间, 这些顾问和其他顾问断断续续地收集了有关现场地质、水文和水质的数据。20 世纪 90 年代末, 沿着前矿坑的南缘铺设了一条法式排水沟, 目的是拦截和排除受污染的地下水。

10.4.2 场地地质

该场址位于密西西比河冲积洪积平原。深度为 30 米的沉积物由三层粘土质淤泥和淤泥质砂土床层组成, 被运营商顾问指定为透水区, 由以粘土为主的沉积物床层分隔 (图 73)。

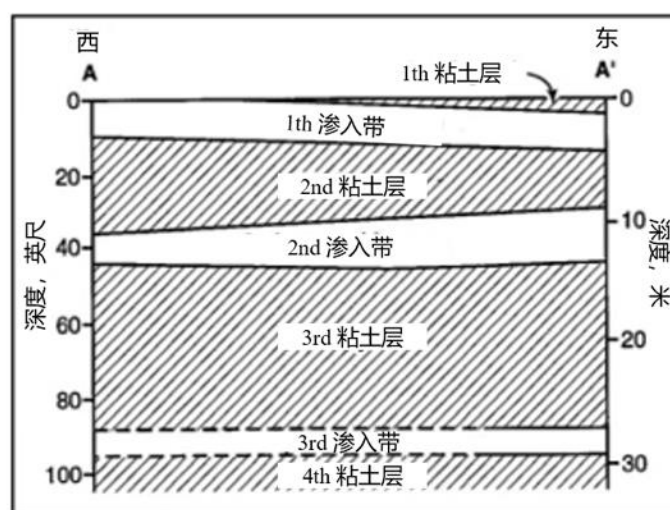


图 73 根据土壤钻孔记录绘制的 Fordoche 场址总体横截面图 (摘自 Hanor, 2007)。

10.4.3 废水池附近的盐水污染程度

在 1986 年 8 月采集第一批样品时, 从废水池坑附近第一渗透带筛选的水井中收集到的受污染地下水的盐度从不到 20,000 mg/L 到超过 50,000 mg/L 不等 (图 74)。地下水盐度自西向东系统地增加。从第二渗透带采集的水样盐度从 1,000 mg/L 到 10,000 mg/L 以上不等, 并从南向西北递增。到 1992 年 6 月, 即 1995 年之前的最后一次综合或全面采样期间, 从第一渗透带采集的地下水盐度略有下降, 而第二渗透带的地下水盐度则有所上升。

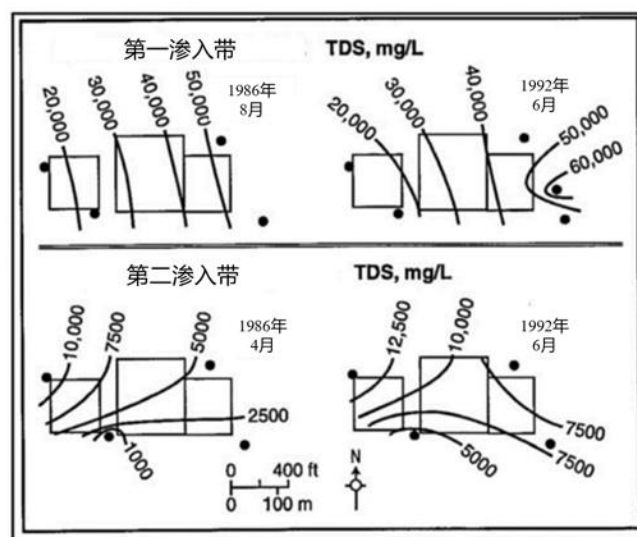


图 74 三个前蒸发池（矩形）附近 1 号和 2 号渗透单元地下水盐度的区域变化。黑点代表地下水取样钻孔的位置（摘自 Hanor, 1997）。

10.4.4 盐水污染的侧向总范围

在第一渗透带，现场调查人员根据地球物理地形传导性勘测和在浅层钻孔地下水位或附近收集的地下水化学分析，划定了盐水坑附近区域以外的大致横向污染范围。两次地球物理地形传导性勘测都是使用 Geonics EM-31 TC 测量仪以垂直偶极模式进行的，据调查人员称，该测量仪记录了从地表到约 6 米深处的平均加权传导性。1992 年至 1993 年期间，对地球物理测量结果进行了地面实况验证，方法是使用手钻钻至地下水位顶端，即地表以下约 1.2 米处，收集和分析地下水样本。

图 75 显示了根据总结报告中的地图得出的地形传导性勘测结果。高电导率值反映了从地表到 6.1 米深度的垂直区间内存在盐类污染物。将 100 mmho/m 等值线（mmho/m 表示毫 mho/米；mho 是欧姆的倒数，是当时常用的电导率单位，现在已被西门子取代）作为污染的横向界限。该等值线是一个边界，用于界定电导率读数高于背景读数的区域。在场址的许多区域，特别是 1986 年勘测的西部和 1992 年勘测的南部，盐碱污染一直延伸到地形电导率勘测的边界，而且可能超出了边界。

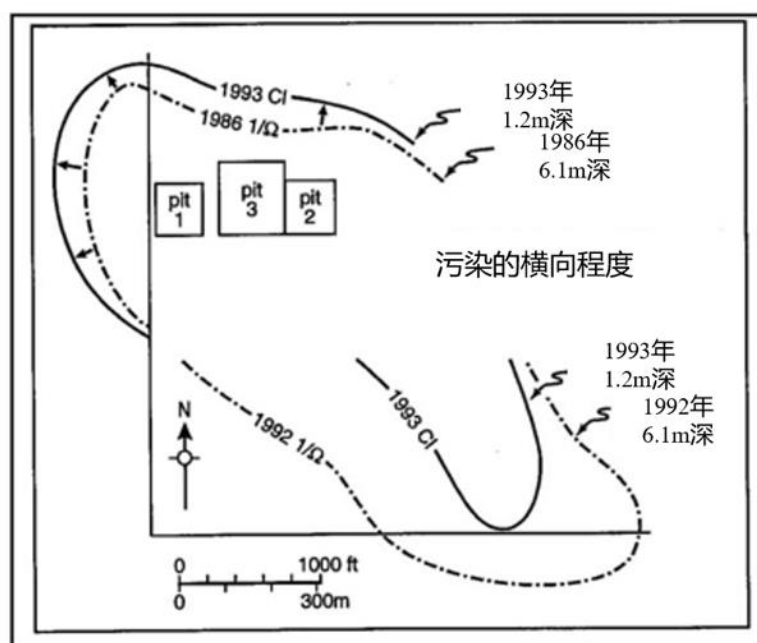


图 75 根据氯化物分析结果（实线）和地层电导率测量结果（点画线）绘制的 Fordoche 场址不同时间和地表下不同深度的盐水污染横向范围图。标有 1 号至 3 号坑的区域显示了用于储存生产废水的蒸发池的位置（摘自 Hanor, 1997）。

利用一张显示 1992 年和 1993 年在地下水位采集的浅层地下水样本中溶解氯化物空间变化的图件上，确定了第一渗透带顶部附近的横向污染范围（图 75）。影响区域外的浅层地下水的溶解氯含量通常低于 20 mg/L。近地表污染范围的区域界限被认为是 100 mg/L 溶解氯等值线。

1992 年和 1993 年，在第一渗透带顶部附近 1.2 米深处的地下水污染区，其横向范围小于总深度为 6.1 米的地形传导污染区（图 75）。这与较深钻孔的观察结果一致，即第一渗透带内的流体是盐度分层的，最咸的水出现在该单元的底部。1992-1993 年，第一渗透带污染的横向范围为：矿坑边界以西、以北和以东 150 米至 250 米，以南和东南 300 米至 900 多米。污染向南延伸的最远轴线与现场地图上标明的“潜在预埋管道”位置大致吻合（Hanor, 1997，第 198 页）。

除了地下水污染范围肯定超出了矿坑附近的水井和钻孔控制范围之外，无法对第一渗透带以下的总横向污染范围做出结论。在矿坑区域西北 430 米处钻了一个钻孔，其明确目的是对推断地下水流方向上游的第二渗透带进行取样。但是，这个钻孔的总深度只有 11 米，因此未穿透第二透水层的下部和底部，而第二透水层在矿坑附近的深度为 14 米。

10.4.5 场地水文：恒定流体密度模型

从该地受污染地下水的流向和流速可以推断出什么？一种常规的地下水处理方法是根据水位测量结果和测量或假定的水力传导性来计算水流方向和流速。顾问们

在第一和第二渗透带的水井中以半固定间隔测量了水位。1995 年 1 月的水位见图 76 (Hanor, 1997)。水力传导系数由现场顾问通过在第一和第二渗透带的四口井中的每一口井中进行的微水试验计算得出。据报告, 第一渗透带的水力传导几何平均值为 1.2×10^{-3} cm/s, 第二渗透带的水力传导几何平均值为 2.6×10^{-4} cm/s。这些数值都在报告的未固结砂和淤泥质砂的范围之内 (例如, Woessner & Poeter, 2020, 图 32)。沉积物孔隙度显然没有测量, 但在报告中被假定为 30%, 这也是一个合理的值 (例如, Woessner & Poeter, 2020, 表 2)。如果现场地下水可被模拟为密度恒定的流体系统这一假设是正确的, 那么就可以根据达西定律计算出这些区域内水平方向和垂直方向的流体流动速率和方向, 如公式 (17) 所示。

$$v = -K / n \Delta h \quad (17)$$

其中, v 为流体速度 (LT^{-1}), K 为水利传导系数 (LT^{-1}), n 为孔隙度率 (无量纲), Δh 为水头梯度 (无量纲)。

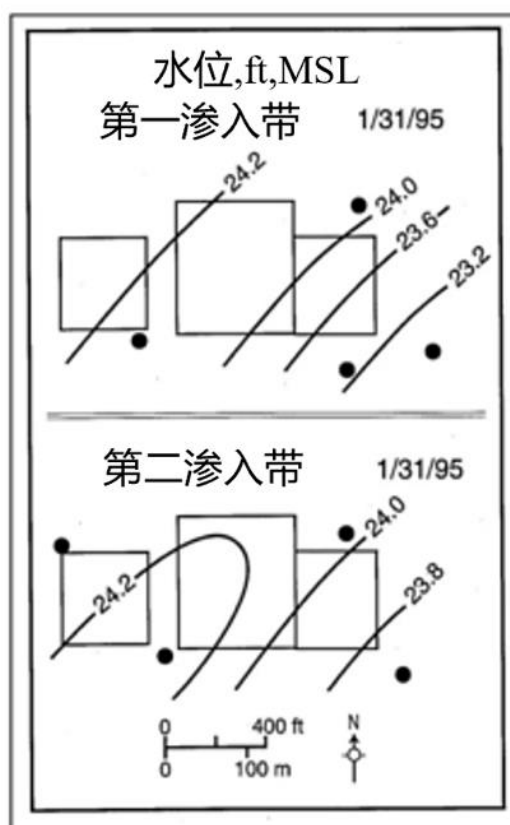


图 76 1995 年初在第一和第二渗透带打下的水井水位 (摘自 Hanor, 1997)。

根据评估报告, 1986 年至 1995 年期间, 在第一和第二渗透带不同时间测得的平均水位梯度为 9×10^{-3} 。这些梯度的大小与图 76 所示 1995 年 1 月的水位分布图中的梯度相似 (Hanor, 1997)。根据水力传导性的参考值和设定孔隙度 0.30, 地下水的流速在第一透水层为 1.1 米/年, 在第二透水层为 0.3 米/年。只在两个渗透带各打了四口井, 测量了水位。根据 1995 年 1 月的这些稀少数据, 可以推断出当时两个渗透带

的流体流动方向一般都是向东南方向（图 76）。第二个渗透带的测量水位通常高于较浅的第一个渗透带（图 76）。因此，流体应该是通过第二粘土从第二渗透带向上移动到第一渗透带的。

通过观察受污染地下水的实际空间分布情况，可以很容易地检验使用公式(17)评估现场溶质迁移率和方向的有效性。根据等式(17)，从 1950 年首次建立污染场地到 1992 年（图 75 所示的绘图年份）的 42 年间，第一渗透带的受污染地下水向东南方向迁移了约 50 米的距离。然而，该区域内溶质横向迁移的总距离要大得多（图 75）。此外，受污染的地下水不仅向东南方向迁移，而且从矿坑区域向所有径向方向迁移。另外，根据水位可以得出结论，流体从矿坑东南部的第二渗透带垂直向上迁移到第一渗透带。但是，从第二渗透带盐度随时间的增加（图 74）可以明显看出，盐的垂直迁移净方向实际上是向下的。

10.4.6 场地水文：考虑不同密度

研究区域测量到的地下水含盐量从 100 mg/L 到超过 60,000 mg/L 不等，这相当于水的流体密度约为 997 至 1040 kg/m³。在盐度和流体密度空间变化的流体系统中，静态水位并不能提供可用的水力指示。等式(17)中以水头表示的达西定律不再有效（McWhorter et al., 2020）。因此，有必要用流体压力和流体比重来表示水力，如公式 (18) 所示。

$$\mathbf{v} = -k/n\eta(\nabla P - \rho\mathbf{g}) \quad (18)$$

其中： $\mathbf{v}$ = 流体速度（LT⁻¹）， k = 渗透率（L²）， n = 沉积物孔隙率（无量纲）， η = 流体动力粘度系数（MLT⁻¹）， ∇P = 流体压力梯度（无量纲）， $\rho\mathbf{g}$ = 流体比重（ML⁻²T⁻²）， ρ = 密度（ML⁻³）， $\mathbf{g}$ = 重力（LT⁻²）。

水位的测量和水位梯度的计算不能作为水力的可靠指标，也不能独立确定或计算流体压力梯度。必须使用密度来代替。可以对该地点的流体压力和流体密度场进行假设，从而对复杂的变密度流问题进行分析。

10.4.7 场地水文：场地概念模型

根据传统的水位测量、孔隙度和水力传导性数值以及公式(17)描述的达西定律，现场受污染地下水的流速和流向与预测值相差甚远。第一渗透带内的流体呈盐度分层，盐度最高，因此密度也最大，位于该单元的底部（图 77）。废弃物还通过底层粘土向下迁移到盐水坑附近的第二渗透带，也可能迁移到场址的其他地方。

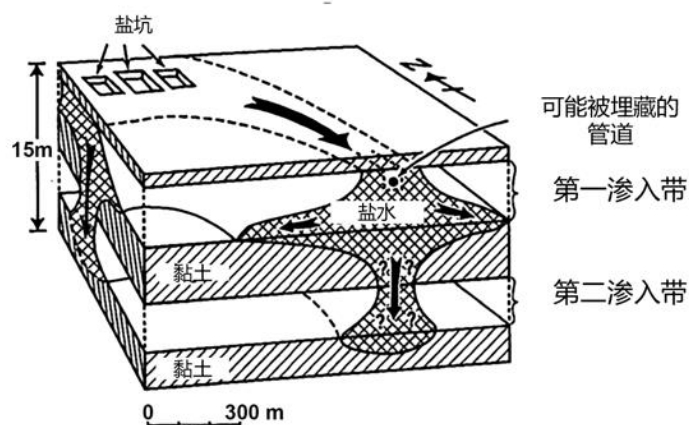


图 77 1992-1993 年福特奇场地产出废水的输送和扩散概念模型。箭头表示推断的盐水流向（摘自 Hanor, 1997）。

在原矿坑南缘的第一渗透带浅层埋设法式排水沟或水平井，不太可能有效修复该矿址。第一渗透带下的粘土并没有起到封闭层的作用，排水沟中收集的盐水部分会垂直向下迁移，从而绕过浅层修复工作。这些粘土明显具有相对较高的水力传导系数，这与海湾沿岸其他浅层粘土层的水力传导系数测量结果一致，在这些地点，以裂缝和蠕虫洞穴形式存在的次生多孔性增强了垂直渗透性（Hanor, 1993; Capuano & Jan, 1996）。

10.5 练习题

链接到练习 19

链接到练习 20

链接到练习 21

链接到练习 22

链接到练习 23

链接到练习 24

11 二氧化碳地质封存：对饮用地下水的环境影响

11.1 引言

碳氢化合物形式的化石燃料（煤炭、石油和天然气）在带来明显效益的同时，也对健康和环境造成了重大的不利影响，这些影响可能是地方性的、区域性的，也可能是全球性的（Kharaka & Dorsey, 2005; US EPA, 2020）。全球影响包括空气污染和相互关联的、来自于大气中持续增加的 CO₂ 量导致的全球变暖（2019 年新增 401 亿吨 CO₂，而 2011 年为 310 亿吨，1991 年为 200 亿吨），这些 CO₂ 主要来自化石燃料的燃烧（Friedlingstein et al., 2020; Kharaka et al., 2013）。人为排放使地球大气二氧化碳浓度从工业化前的约 280 ppmv 上升到 2024 年 1 月 23 日的约 423 ppmv（National Oceanic and Atmospheric Administration, NOAA, 2024）。根据几种确定的情景，预计到 2100 年，二氧化碳浓度将增加到 1,100 ppmv（政府间气候变化专门委员会（IPCC），2007; NRC, 2020）。

2023 年美国来源的二氧化碳排放的初步结果可能表明，全球二氧化碳水平可能稳定在低于上述水平（King et al., 2024）。2023 年，美国的温室气体排放量比 2022 年低 1.9%，尽管经济增长了 2.4%。美国的排放量仍低于疫情前的水平，比 2005 年的水平下降了 17.2%。2023 年排放量的下降是朝着正确方向迈出的一步。但是，根据《巴黎协定》，美国 2030 年气候目标的最后期限即将到来，即温室气体排放量比 2005 年水平减少 50%至 52%，实现这一目标需要美国从 2024 年到 2030 年每年平均减少 6.9%的排放量，是 2023 年 1.9%下降量的三倍多（King et al., 2024）。

目前，科学界已达成广泛共识，当前的全球变暖（平均气温比工业化前时期高 1.2 °C）和相关气候变化与主要由人类活动造成的大气 CO₂ 增加有关（图 78）。根据哥白尼气候变化服务（the Copernicus Climate Change Service）的新数据，2023 年的地球平均温度是人类历史上最热的，比工业化前的平均温度高 1.48°C（2.66°F），危险地接近 2016 年《巴黎协定》中列出的长期担忧的升温阈值 1.5°C（Dance et al., 2024）。预计到 2100 年，全球平均气温将上升 2 至 5 °C（图 79）（IPCC, 2017、2021a、2021b、2023; NRC, 2020）。

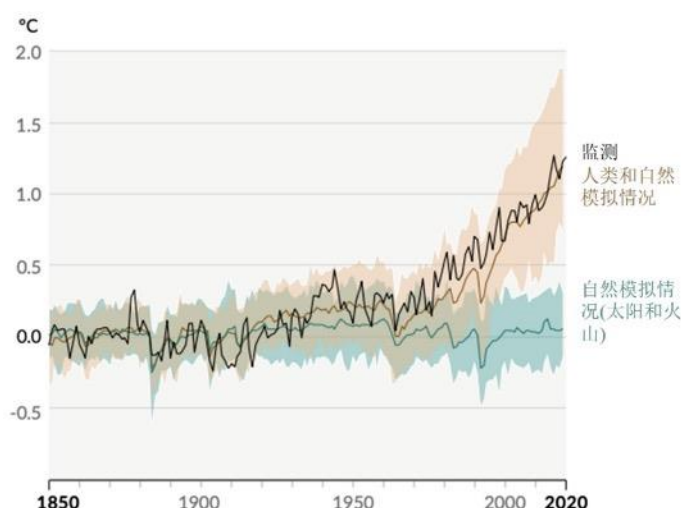


图 78 1850 年至 2020 年全球地表平均温度的变化，观测结果和仅使用自然因素（蓝色曲线）和综合使用人类与自然因素（米色曲线）的模拟结果（IPCC，2021）。

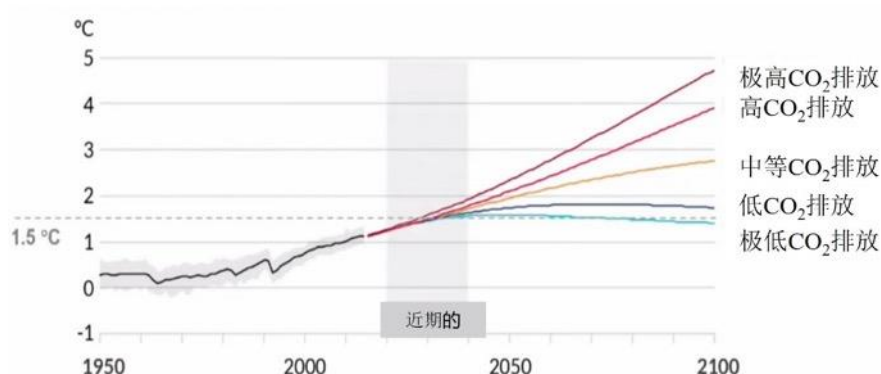


图 79 预计全球气温上升与 CO₂ 排放量的函数关系。注意，只有两种排放情景会使本世纪的升温幅度低于 2 °C，只有一种情景会使升温幅度低于 1.5 °C（摘自 IPCC，2021）。

可能产生不利影响的相关气候变化包括：高山冰川和极地冰盖融化以及海洋变暖导致海平面上升；野火、洪水、干旱和热带风暴的频率和强度增加；雨、雪和径流的数量、时间和分布发生变化。大气中不断上升的 CO₂ 也增加了溶解在海水中的 CO₂，增加了海水的酸度（即 pH 值从 8.1 降至 8.0），可能会对珊瑚礁、海洋浮游生物和一些海洋生态系统造成破坏性影响（Kharaka & Hanor, 2014; NRC, 2020; Sundquis et al., 2009）。

11.2 全球变暖导致海平面上升

美国国家海洋和大气管理局（NOAA）、美国国家航空航天局（NASA）、美国地质调查局（USGS）等多个美国政府机构的科学家在一份新报告中详细讨论了美国的海平面上升和沿海洪水灾害问题（Sweet et al., 2022）。报告提出了以下要点：

(1) 据预测, 未来三十年 (2020 -2050) 美国沿海海平面将平均上升 25 至 30 厘米, 与过去 100 年测量到的海平面上升幅度相当。大约 40% 的海平面上升是由于海水的热膨胀, 其余则是由于格陵兰岛和南极洲的高山冰川和极地冰盖的融化, 这些冰川和冰盖的减少速度超过了自然系统所能替代的速度 (图 80)。



图 80 热膨胀和陆地冰融化导致海平面随时间上升曲线图。黑线是自 1993 年卫星高度计记录开始以来观测到的海平面 (Sweet et al., 2022)。

(2) 美国沿海地区的海平面上升幅度因地区而异, 东海岸为 25-35 cm, 墨西哥湾为 35-45 cm, 而西海岸仅为 10-20 cm。墨西哥湾和东海岸地区的海平面将上升得更高, 因为这些海岸线由于地质因素正在下沉, 而且格陵兰岛融化的冰已经在改变大西洋的洋流。

(3) 在未来三十年里, 海平面上升将导致潮汐和风暴潮高度增加, 并进一步向内陆蔓延, 从而使沿海洪水发生深刻变化。到 2050 年, 所谓的 "中度" 洪水平均发生频率预计将是现在的十倍以上, 并可能因降水事件等当地因素而加剧。预计到 2050 年, "大" 洪水 (通常具有破坏性) 的发生频率将是现在的五倍 (图 81)。如果不采取额外措施降低风险, 沿海基础设施、社区和生态系统将面临更大的影响。

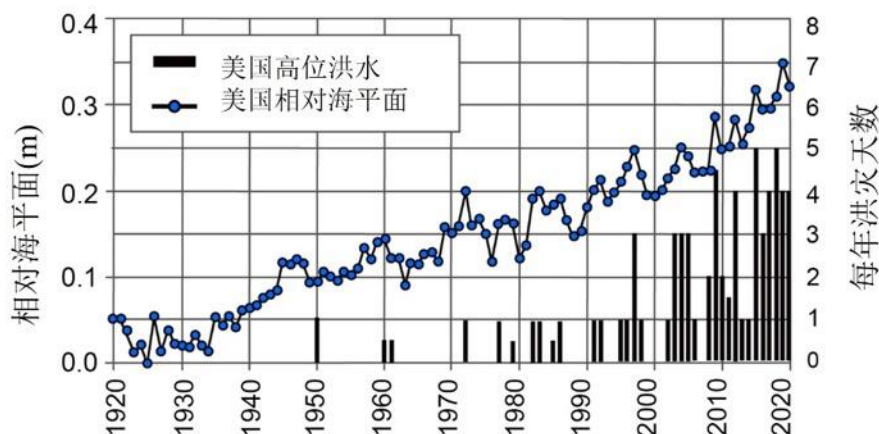


图 81 阿拉斯加州以外美国海岸线上 98 个 NOAA 验潮仪显示的小潮汛和海平面上升速度（单位：米）（Sweet et al., 2022）。

（4）当前和未来温室气体排放将决定美国沿海乃至全球海平面的上升幅度。如果目前的排放速度持续下去，预计 2020 年到 2100 年间海平面将额外上升约 60 cm。如果不控制未来的排放，到 2100 年，海平面可能会再上升 1.5 m，总计 2.1 m。如果全球气温上升超过 3 °C，由于格陵兰岛和南极洲的冰原可能迅速融化，美国和海平面的上升幅度可能更大。

（5）适应海平面上升的应对方案需要跟踪海平面变化的方式和原因。美国联邦机构正在对影响海岸线的主要海平面上升源进行持续监测和评估。这些因素包括海洋温度、格陵兰岛和南极洲的冰量损失、地质因素引起的陆地垂直运动以及湾流的变化。可以分别跟踪这些影响因素，并与利用卫星测量的全球海平面和冰盖厚度进行比较（图 80）。这些测量结果可提供海平面上升趋势的早期迹象，从而用于改变应对方案。

在未来三十年里，海平面上升将给美国沿海大部分地区-尤其是墨西哥湾和大西洋沿岸带来巨大的洪水风险。如果不做出重大调整，大的潮汐作用将更频繁使海水地涌入街道，破坏沿海基础设施，包括对供应链和经济至关重要的港口。更高的海平面还将把海水带到更远的内陆地区，污染地表水和地下水。

洪水有可能传播垃圾填埋场、炼油厂、油井、危险废物场和其他有毒设施中的有毒物质。根据这份被称为 "毒潮 "的报告，到本世纪末，加利福尼亚沿海低洼地区的 400 个危险设施可能会经常遭受洪水侵袭。旧金山海湾地区已经绘制了 2050 年和 2100 年可能受到这些毒潮影响的地点图（图 82），并计划对其中一些地点采取补救措施。这些毒潮可能会影响基础设施以及地表水和地下水。

为应对气候变化及其对全球的诸多负面影响，来自 196 个国家的世界领导人在巴黎联合国气候变化大会（COP21）上于 2015 年 12 月 12 日达成了具有历史意义的《巴黎协定》。各方承诺大幅减少本国的温室气体排放，将 2100 年的全球气温升幅限制在远低于 2 °C 的范围内，并努力将相对于工业化前的气温升幅限制在 1.5 °C 的范围内。各国还承诺每五年审查并加强其排放承诺，从而为几十年的全球努力提供一个持久的指导框架（联合国，2015）。

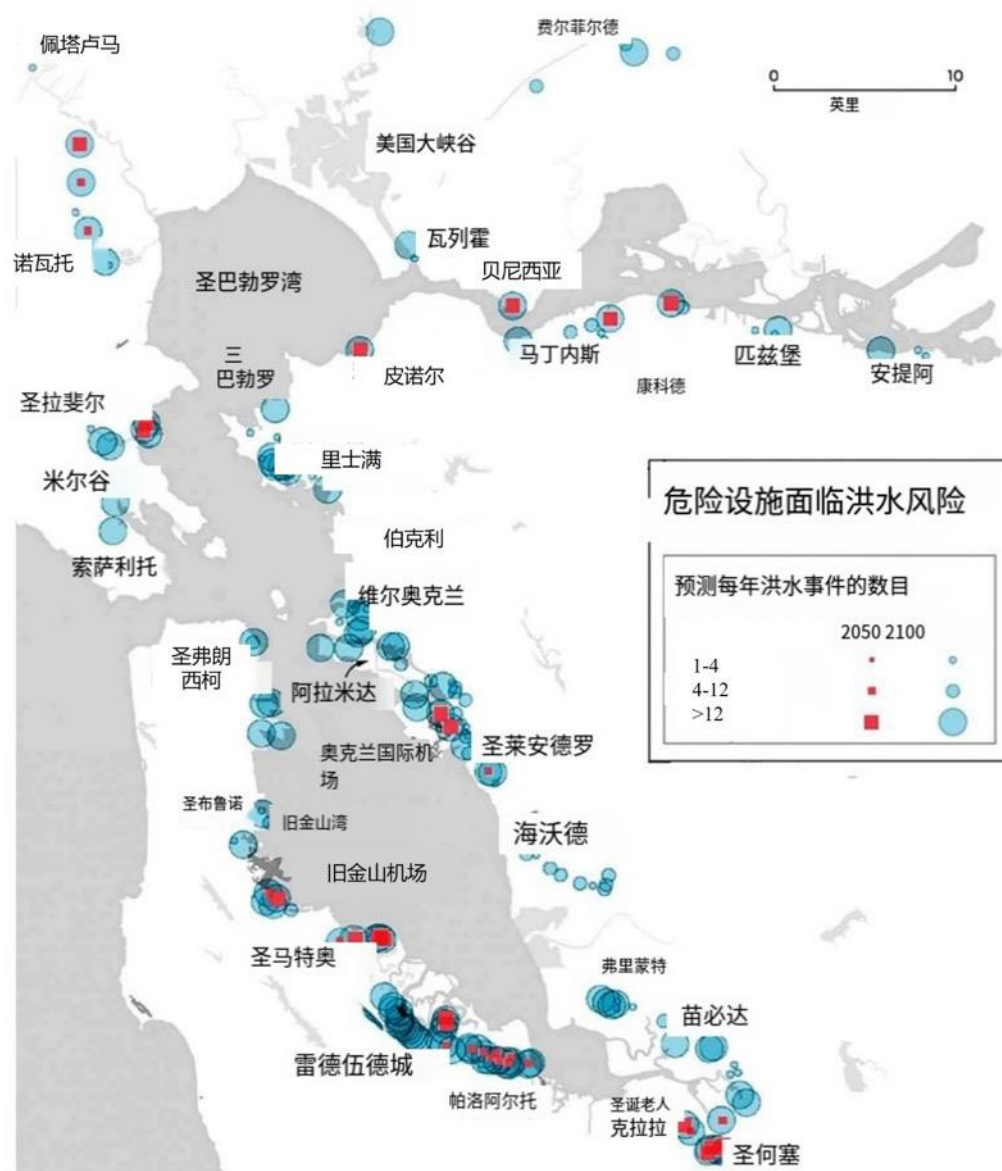


图 82 2050 年和 2100 年加利福尼亚州旧金山湾区面临洪水风险的危险设施分布图 (John Blanchard / 《旧金山纪事报》，2022)。

2021 年，联合国政府间气候变化专门委员会 (IPCC) 发布了自 2013 年以来第一份关于人为全球变暖的重要评估报告。报告显示，世界在八年间发生了翻天覆地的变化，比工业化前水平 (1885-1900 年) 升温超过 $0.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，接近 $1.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。天气变得更加恶劣，海平面明显升高，高山冰川和极地冰川急剧缩小。在多年的有限行动之后，许多国家在公众和企业的推动下，似乎愿意抑制碳排放 (IPCC, 2021a)。

过去，IPCC 团队依靠一些拥有超级计算机的国家中心提供的气温数据来预测 2100 年的平均气温升幅。但近期来自于这些计算机的结果给出了不太可能的增温数

据, 因此, IPCC 团队 (IPCC, 2021a) 现在使用对过去几十年气候变暖的实际测量数据来限制对 2100 年的温度预测 (图 83)。

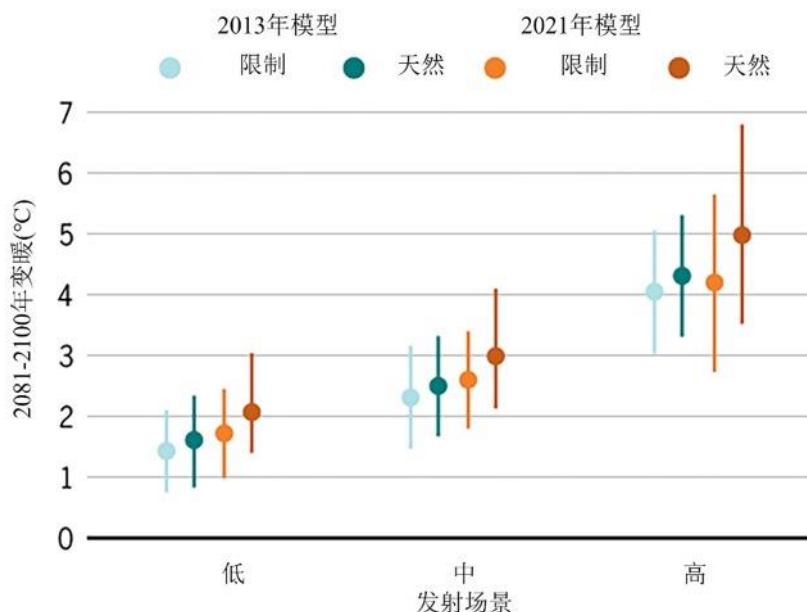


图 83 IPCC 使用的气候模型给出的超过调整后的 1850-1900 年基线温度的幅度较 2013 年报告中给出的更高, 如图中标注为原始的点所示。科学家们随后使用实际观测的变暖数据来限制未来气温升高的计算结果, 从而得出了标注为受限的点。从这些点延伸出来的线是 95% 的置信区间, 表示与预测值相关的不确定性 (摘自 IPCC, 2021a)。

化石燃料仍然是美国能源系统的主导 (图 84), 约占当前能源的 80%。除了部署清洁能源外, 还必须大幅减少化石燃料的开采和使用, 才能将全球气温升幅控制在 1.5 °C 以下, 即《巴黎协定》规定的下限 (Luderer et al., 2018; MacDowell et al., 2017; Rogelj et al., 2018, 2020)。

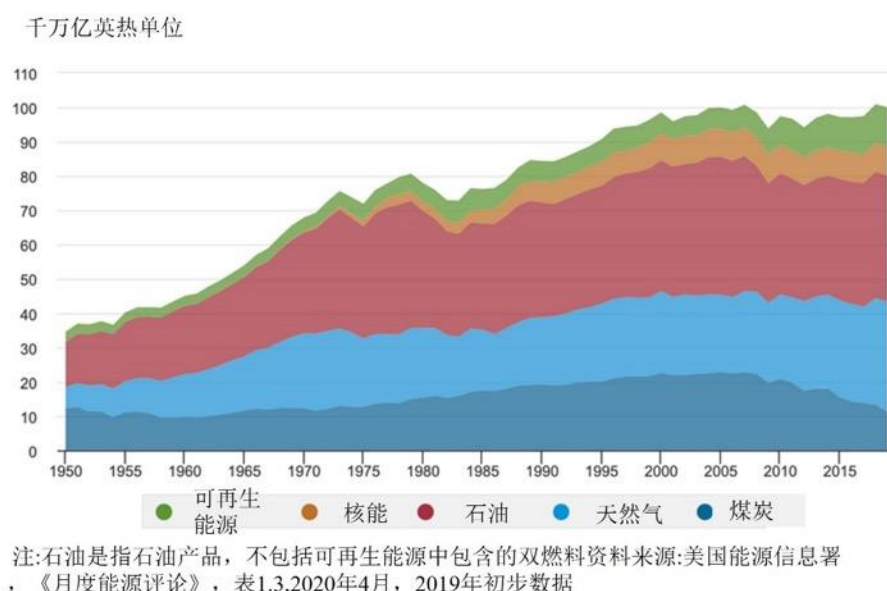


图 84 美国 1950-2019 年按主要来源划分的一次能源消耗量表明在过去 15 年中, 煤炭能源消耗量大幅下降, 天然气和可再生能源消耗量增加 (摘自美国能源信息署 (EIA), 2020)

Welsby et al.最近 (2021) 进行了一项模拟研究, 为了实现 50% 的可能性将升温限制在 1.5 °C 以内, 地区和全球范围内需要留在地下的化石燃料数量。他们的研究表明, 到 2050 年, 不可开采的石油、天然气和煤炭储量占其 2018 年储量基础的百分比估计分别为 58%、59% 和 89%。这意味着, 在全球 1.5 °C 的目标下, 目前被认为具有经济价值的储量将有很高比例无法开采。他们还估计, 要实现这一目标, 全球石油和天然气产量必须在 2050 年前每年下降 3%。

正如我们在第一部分中提到的, 在 2021 年 11 月于苏格兰格拉斯哥举行的 COP26 峰会上, 来自近 200 个国家的外交官达成了一项重要协议, 旨在加强应对气候变化的努力, 将全球气温升幅限制在比工业化前水平仅高 1.5 °C。科学家们警告说, 超过这个门槛, 致命热浪、水资源短缺和生态系统崩溃等灾难的风险就会大大增加。

11.3 碳捕获与封存 (CCS)

政府间气候变化专门委员会 (IPCC) 和其他专家一致认为, 如果美国和其他国家要实现 2015 年《巴黎协定》(US EPA, 2020) 中规定的减排目标, 碳捕集与封存技术 (CCS) 将发挥关键作用。目前, 在深层地质构造中封存二氧化碳被认为是减少温室气体 (GHG) 排放备选方案组合中的一个重要组成部分, 目的是将大气中这些气体的浓度和全球温度稳定在可接受的值, 从而不会严重影响全球经济增长

(Benson & Cook, 2005; Hitchon, 1996a; Holloway, 1996, 2001; IPCC, 2017; Knauss et al., 2005; Pang et al., 2010; US EPA, 2020)。

沉积盆地, 尤其是深层咸水层, 被认为是大量人为 CO₂ 的可能储库, 为减缓全球变暖和气候相关变化, 必须对这些 CO₂ 进行封存 (Benson & Cole, 2008; Hitchon, 1996a, 2009; Kharaka et al., 2006c, 2013)。这些盆地的碳封存潜力巨大, 估计全球咸水层的碳封存潜力为 3500 亿-11 万亿吨, 且有靠近主要的二氧化碳排放源的优势 (Bradshaw et al., 2007; Hitchon et al., 1999a; NRC, 2020)。此外, 大量相关的地质、地球化学和水文信息可以从为石油和天然气开采而钻探的大量油井 (美国有 500 万口) 中获得 (Kharaka 和 Dorsey, 2005; Kharaka et al., 2020)。

2011 年, 全球仅有五个商业项目在运行, CO₂ 年捕集和封存量约为 700 万吨, 这为评估 CCS 的有效性提供了宝贵的经验 (Kharaka et al., 2013)。其中三个分别是挪威近海的斯莱普纳项目 (Sleipner Project)、加拿大萨斯喀彻温省威利斯顿盆地的韦伯恩-米德尔强化采油项目 (Weyburn-Midale enhanced oil recovery (EOR) project) 和阿尔及利亚的萨拉赫气田项目 (In Salah gas field project)。另外两个项目始于 2008 年: 挪威近海巴伦支海的 Snøhvit 油田和密西西比州的 Cranfield 油田封存-EOR 项目 (Kharaka & Hanor, 2014; Lu et al., 2012)。

斯莱普纳项目自 1996 年起由挪威国家石油公司水力公司运营, 是世界上首个工业规模的运营项目。该项目每年从生产的天然气中提取约 100 万吨 CO₂, 其中约 10% 的 CO₂ 符合质量标准, 并储存在海平面以下约 1000 米的乌齐拉地层中 (Chadwick et al., 2004, 2009; Hermanrud et al., 2009)。乌齐拉地层由较厚、固结差的砂岩组成, 具有高孔隙度 (35% 到 40%) 和高渗透性 (1-3 D), 上覆厚实的诺德兰页岩 (Bickle, 2009)。

正如美国能源部 (US DOE) NETL (2018) 数据库所报告的那样, 碳捕集与封存项目的数量急剧增加, 该数据库列出了全球 305 个 CCS 项目, 确定了 299 个地点。这 299 个现场项目包括 76 个捕集项目、76 个封存项目和 147 个用于捕集和封存的项目, 分布在六大洲的三十多个国家。虽然其中一些项目仍处于规划和开发阶段, 但有 37 个项目已经完成, 并正在积极捕集和/或注入 CO₂。位于美国怀俄明州拉巴格的舒特溪天然气加工厂是世界上最大的二氧化碳捕集与封存设施。CO₂ 来自怀俄明州富含 CO₂ 的天然气田。它每年的储存能力为 700 万吨, 还为怀俄明州和科罗拉多州的 EOR 项目提供 CO₂ (Madhumitha, 2021)。全球其他大型 CCS 运营机构 (全球 CCS 研究所, 2020) 包括以下机构:

- (1) 位于美国西得克萨斯州佩科斯县的世纪工厂: 每年 500 万吨 (美国);
- (2) 巴西 Petrobras Santos 盆地 Pre-Salt 油田的碳捕集与封存项目: 每年 460 万吨;

- (3) 澳大利亚 Gorgon 二氧化碳注入项目：每年 400 万吨；
- (4) 卡塔尔液化天然气碳捕集与封存项目：每年 210 万吨；
- (5) 加拿大-美国大平原合成燃料厂和韦伯恩-米代尔项目：每年 200 万吨；
- (6) 美国 Petra Nova 碳捕集项目：每年 140 万吨；
- (7) 加拿大阿尔伯塔碳干线与西北红水合伙公司的 Sturgeon Refinery CO₂ Stream：每年 140 万吨；
- (8) 加拿大 Quest 项目：每年 120 万吨；
- (9) 美国伊利诺伊州工业碳捕集与封存项目：每年 100 万吨；
- (10) Sleipner CO₂ 存储项目：每年 100 万吨。

二氧化碳捕集与封存技术在很大程度上没有达到预期目标：几十年来，人们已经认识到它在减缓气候变化方面的潜力，但其应用进展缓慢，因此对全球 CO₂ 排放的影响有限。鉴于所有地区和部门都迫切需要减少排放，以尽快实现全球净零排放，这种缓慢的进展令人十分担忧。然而，有明显的迹象表明，尽管 COVID-19 疫情给经济带来了不确定性，但随着更多项目的上线，更多建设新项目的计划，以及政策雄心和行动的增强，CCS 和碳捕集、利用和封存（CCUS）可能正在获得重视。未来十年对于扩大开发和部署 CCUS 的投资以及实现 2050 年净零排放方面的巨大潜力至关重要。

为了迅速减少温室气体排放，我们需要彻底改变生产和消费能源的方式，从而实现《巴黎协定》的目标，将全球平均气温的升幅控制在远低于工业化前水平 2 °C，并继续努力将气温升幅限制在以下水平比工业化前水平高 1.5 °C。《巴黎协定》还力求在本世纪下半叶实现人为源排放量和汇清除量之间的平衡（IPCC，2018）。

实际上，这就是净零排放。净零排放要求通过基于自然的解决方案（包括植树造林、重新造林和其他土地利用方式的改变）或永久储存（直接或间接）从大气中捕获的 CO₂ 的技术解决方案，将人类活动释放到大气中的任何 CO₂ 与被清除的同数量相平衡。越早实现净零排放，就越有可能实现最宏伟的气候目标。

国际原子能机构的《2020 年能源技术展望》报告强调，CCUS 必须与基于可再生能源的电气化、生物能源和氢气一起，作为全球能源转型的四大支柱之一，发挥核心作用（US EPA，2020）。CCUS 可以通过多种方式减少大型固定污染源（主要是发电站和工业厂房）的排放，并通过与生物能源结合或直接空气捕集产生负排放。由于消除某些行业（包括某些类型的工业，特别是钢铁、化工和水泥、航空、公路货运和海运）的排放存在实际和技术上的困难，因此几乎肯定需要碳清除技术。CO₂ 捕集技术的另一个优势在于，它可以改造现有的发电厂和工业厂房，使其可以在未来运行多年。在拥有低成本资源的国家，CCUS 还能为生产低碳氢（基于天然

气或煤) 提供成本最低的途径。捕获的 CO₂ 可用于多种用途, 包括生产清洁航空燃料 (US EPA, 2020)。

在全球范围内, IPCC 和 IEA 都指出, 要在 2050 年前将 CO₂ 排放量减少到净零, 并在经济上实现长期气候目标, 就需要大量部署 CCS (IES, 2022; IPCC, 2023)。IPCC 的气候路径包括到 2100 年累计储存多达 12 亿吨的 CO₂。在符合《巴黎协定》目标的 IEA 可持续发展情景中, 到 2050 年, 全球 CO₂ 储存量将增加到 2.8 Gt/年 (全球 CCS 研究院, 2020)。

除了进行中的注入场地外, 美国的许多地质封存现场示范项目也处于不同的规划和部署阶段, 其他国家也正在实施大量试验, 采用不同的注入方案、监测方法、危害评估规程和缓解策略, 研究在不同岩层 (碎屑岩、碳酸盐岩或玄武岩) 中封存 CO₂ (Gislason et al., 2010; IEA, 2022; Kharaka & Hanor, 2014; NRC, 2020)。

11.3.1 枢纽的概念

迄今为止, CCUS 并未实现其承诺。尽管人们早已认识到, CCUS 对减少 CO₂ 排放以实现全球气候目标具有重要意义, 但其实际应用却进展缓慢。CCUS 的年度投资一般不到全球清洁能源和效率技术投资的 0.5% (US EPA, 2020)。然而, 更强大的气候目标 (如到 2100 年气温上升 1.5 °C) 和政府投资激励措施正在为 CCUS 注入新的动力。自 2017 年以来, 已经宣布了三十多个新的 CCUS 综合设施计划, 主要集中在美国和欧洲, 但澳大利亚、中国、韩国、中东和新西兰也有项目计划。处于后期规划阶段的项目预计总投资超过 270 亿美元, 几乎是 2010 年以来已投产项目投资的两倍 (US EPA, 2020)。

为加快 CCUS 的发展, 目前正在对枢纽的概念进行研究, 结果证明这一概念很有前途 (Meckel et al., 2021; 石油和天然气气候倡议 (OGCI), 2021; US EPA, 2020)。CCUS 枢纽是将 CO₂ 的多个工业点源汇集并连接到共享运输和存储网络的地点。该地点将拥有一个大型地质储存区, 其大容量可将来自不同来源的 CO₂ 永久、安全地储存数百年。由于规模经济, CO₂ 储存的单位成本将保持在较低水平, 因此该项目在商业上是可行的。该枢纽共享的现有和新增基础设施可能会吸引新的清洁产业以及创新和负排放技术。

2019 年, 石油和天然气气候协会 (OGCI) 启动了 CCUS KickStarter 枢纽, 以帮助降低 CO₂ 捕集与封存的成本, 展示 CCUS 扶持政策的影响, 并吸引广泛的商业投资。表 48 列出了石油和天然气气候协会确定的全球首批九个 KickStarter 枢纽。在北美、欧洲、沙特阿拉伯、澳大利亚和南美, 还有许多潜在的枢纽已被确定。

表 48 石油和天然气气候协会 (OGCI) 首批启动的九个 CCUS KickStarter 枢纽的全球名单, 以帮助降低 CO₂ 捕集与封存成本。

OGCI 气候倡议 KickStarter 枢纽	到 2030 年的潜在影响
枢纽 1: 零净值提赛德, 英国	每年超过 1 千万吨 CO ₂
枢纽 2: 北极光, 挪威	每年 5 百万吨 CO ₂
枢纽 3: 荷兰鹿特丹	每年 1000 万吨 CO ₂
枢纽 4: 中国新疆	每年超过 300 万吨 CO ₂
枢纽 5-7: 美国墨西哥湾、得克萨斯州、路易斯安那州	每年超过 2 亿吨 CO ₂
枢纽 8: 加拿大艾伯塔省埃德蒙顿	每年近 200 万吨 CO ₂
枢纽 9: 亚得里亚海蓝, 意大利	规划阶段

墨西哥湾中北部是美国工业化程度最高的地区之一，东起密西西比河下游的路易斯安那州工业走廊，西至科普斯克里斯蒂，全长约 1600 公里。该地区拥有北美目前和规划中的一些最大的能源和成品油生产设施；其作为未来能源开发和 CO₂ 管理的领导者，与几个 CCUS 枢纽非常契合。例如，得克萨斯州休斯顿地区的几个特点使其成为 CCUS 枢纽的理想选址。

- 这里有许多大型工业排放源，包括石化、制造和发电设施等。
- 它靠近墨西哥湾的地质构造，可以安全、可靠和永久地储存大量的 CO₂
- 捕获的大部分 CO₂ 可用于多种用途，特别是用于附近枯竭油田的 CO₂-EOR。

据美国能源部估计，美国得克萨斯州和路易斯安那州墨西哥湾沿岸的储存能力足以容纳 5000 亿吨 CO₂；根据 2018 年的数据，这超过了美国 130 年的工业和发电排放总量。CO₂ 将从所有工业源捕获，并通过管道输送到海底数千英尺深的地质构造中。休斯顿地区和墨西哥湾的近海储存尤其具有吸引力，因为它对地下饮用水源（USDW）和人口稠密地区的风险最小，而且其储量和质量已得到证实（Bump & Hovorka, 2023; Meckel et al., 2021; Smyth & Hovorka, 2018）。

发展 CCUS 枢纽可在加速部署 CCUS 方面发挥关键作用。全球至少有 12 个地方（表 48 列出了 9 个）已开始努力开发 CCUS 枢纽。这些枢纽最初的 CO₂ 捕集能力约为 2,500 万吨/年，但可扩大到 5,000 万吨/年以上。

2019 年，《伦敦议定书》修正案获得批准，允许跨境运输 CO₂，从而解决了发展 CCUS 的一个主要法律障碍。采用枢纽方式部署 CCUS 的主要好处是可以共享 CO₂ 运输和储存基础设施。这可以支持规模经济并降低单位成本，包括在基础设施规划和开发阶段提高效率和减少重复。基础设施初期规模过大会增加项目的资本成本，因此会增加融资难度，但从长远来看，也可大幅降低单位运输和储存成本。开

发具有共享基础设施的 CCUS 枢纽还可使在较小的工业设施中捕获 CO₂, 因为对于这些设施而言, 专用的 CO₂ 运输和储存基础设施可能既不现实也不经济。

政府的领导和协调对于 CCUS 枢纽的早期发展至关重要, 特别是在支持或承保新的 CO₂ 运输和储存基础设施投资方面。在加拿大, 2020 年 6 月投产的 ACTL 是政府大力支持 CO₂ 运输基础设施的一个范例, 这也是未来扩大 CCUS 所必需的。这条 240 千米长的管道已经超大, 其近 90% 的容量可用于容纳未来的 CO₂ 来源 (ACTL, 2022)。

在美国, 国内税收署 (IRS) 税法第 45Q 节介绍了目前可用的税收抵免, 为部署 CCUS (<https://www.irs.gov/pub/irs-pdf/f8933.pdf>) 提供了强大的商业激励。这些用于永久性地下封存 CO₂ 的联邦税收抵免自 2009 年起就已存在, 但在 2019 年显著扩大。对于利用二氧化碳生产石油或其他产品的项目, 每吨 CO₂ 税收抵免额为 22 美元; 对于将 CO₂ 永久封存于深层咸水的项目, 每吨 CO₂ 税收抵免额为 31 美元。随着时间的推移, 这两种价值都会逐步增加, 从而创造可预测的财务前景。这些项目的最低净税收抵免价值为: 利用项目约 1000 万美元, EOR 项目约 4000 万美元, 地质封存项目约 5700 万美元。

欧洲联盟 (欧盟) 采用碳价格的排放交易系统形式, 该系统以总量控制和交易原则为基础。它覆盖了欧盟 45% 的温室气体排放 (电力、制造和航空部门)。准确反映温室气体排放真实成本的碳定价系统可以提高煤炭、石油和天然气的相对成本, 以反映它们对环境造成的危害。这也可以降低绿色技术和燃料相对于化石燃料的总体成本。目前, 许多工业设施都获得了免费排放配额, 并将持续到至少 2030 年。为确保欧洲工业持续去碳化, 应逐步取消所有行业的免费排放配额, 转而采用其他政策来应对碳泄漏风险, 从而使未来的碳价格达到足够高的水平, 以推动清洁能源投资。

11.3.2 CO₂ 地质封存的场地尺度描述项目

多个项目对碳捕集与 CO₂ 封存进行了研究 (国际能源机构, 2022)。最早的研究计划之一是由欧洲共同体委员会资助的 JOULE 计划 (Holloway, 1996, 2001)。同年, 根据阿尔伯塔盆地的研究成果出版了一本书 (Hitchon, 1996a), 其评估了在下白垩统青铜砂岩和上泥盆统碳酸盐岩中封存 CO₂ 的可能咸水层。CO₂ 的来源是加拿大艾伯塔省埃德蒙顿附近的一家燃煤发电厂。截至 2012 年, 加拿大的电力公司仍认为封存 CO₂ 的概念不经济。到 2021 年末, 艾伯塔省的所有燃煤发电厂实际上不仅都已改用天然气, 而且许多发电厂还将在氢气变得经济实惠时使用氢气。

在这十年间, 第一个 CO₂ 封存场址于 2015 年在加拿大艾伯塔省埃德蒙顿附近开始运行。这就是 Quest 碳捕集与封存项目, 每年从埃德蒙顿东北部的 Scotford 油砂

沥青提炼厂捕集超过 100 万吨的 CO₂, 通过管道输送 65 km, 并封存在高渗透性的寒武纪基底砂岩中。多种测量、监测和验证的技术表明 CO₂ 在预想的位置。此外, 微地震监测显示地震震级很低, 不会对封存造成风险 (国际能源机构, 2022; Quest CCS, 2022)。

在澳大利亚, CO₂ CRC 奥特威项目开展了大量的现场、实验室和模拟试验, 在 2008-2020 年间该项目进行了几次大规模的 CO₂ 封存试验, 将超过 95,000 吨的 CO₂ 注入到枯竭气田和咸水层 (Cook, 2014; Enis-King et al., 2017; 奥特威国际测试中心, 2022; Underschultz et al., 2011)。这些 CO₂ 目前正在利用一项国际知名的计划进行监测, 主要用于测试地球化学和地球物理技术与工艺。该监测项目是世界上同类项目中最全面的, 旨在展示如何大幅降低封存和羽流监测的成本 (Jenkins, 2013; 奥特威国际测试中心, 2022)。

另一个重要的 CCS 项目是位于西澳大利亚西北海岸的戈尔贡天然气开发项目。巨大的戈尔贡天然气田的天然气中含有约 14% 的 CO₂, 从 2019 年开始, 这些 CO₂ 被捕获并以每年约 400 万吨的速度注入。该注入项目预计寿命超过四十年, 有望成为世界上最大的 CO₂ 封存项目。矿产工业监管和安全部 (DMIRS, 2022) 将对该项目进行长期监测 (online@dmirs.wa.gov.au)。

Frio 储层 CO₂ 封存项目

如前所述, 美国有几个项目每年捕获并注入大量的 CO₂。为了研究咸水层 CO₂ 封存潜力, 2004 - 2008 年期间进行了一项名为 Frio Brine I 和 II 现场试验的多实验室实验, 以研究咸水层 CO₂ 封存潜力 (图 85)。在 Frio I 试验中, 约 1,600 吨炼油厂的 CO₂ 被注入到渐新世 Frio 地层中 24 m 厚的砂岩中-该地层是美国墨西哥湾沿岸广泛的区域性石油和咸水储层 (Hovorka et al., 2006; Meckel et al., 2021)。使用各种取样工具和方法, 从注入井和一口在注入井上方 30 米处完成的观察井中获取了地层水和气体的井下和地面样品 (Kharaka et al., 2006 b, 2009)。在注入 CO₂ 之前, 从这两口井中采集样品获得背景值。

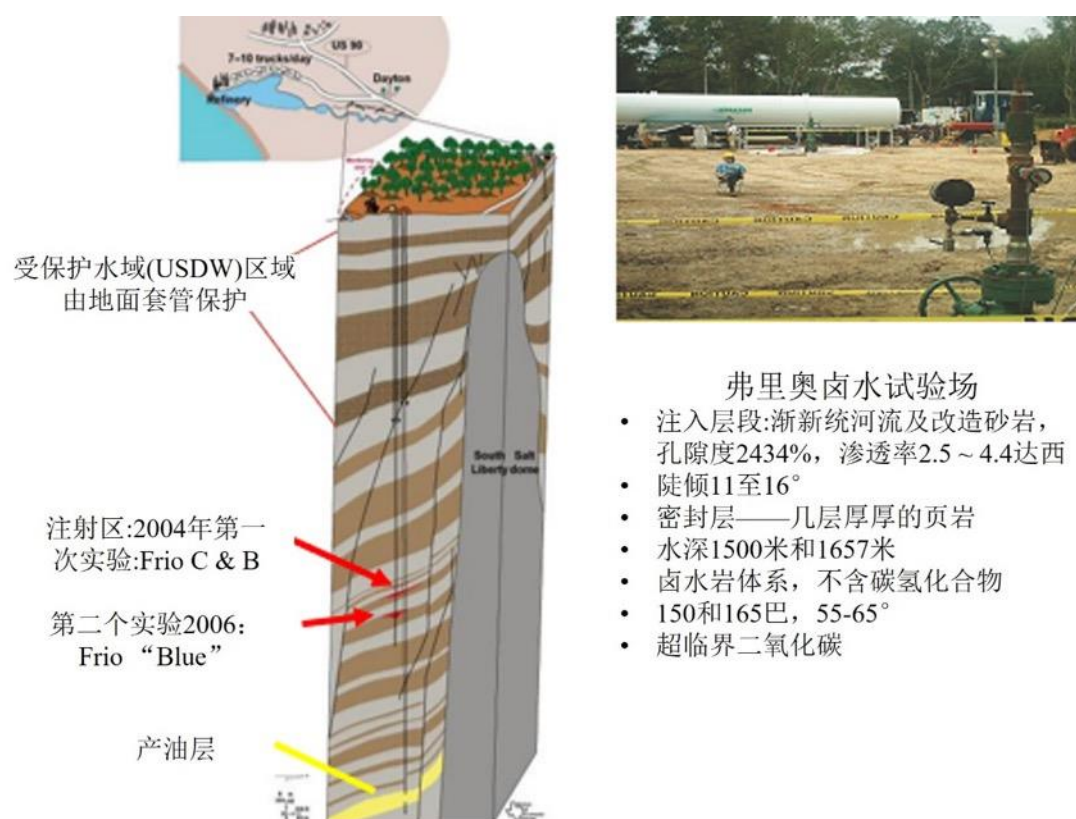


图 85 德克萨斯州休斯顿附近 Frio I 和 II 现场测试的地面和地质剖面简图, 该测试于 2004-2008 年进行, 旨在研究咸水层 CO₂ 封存潜力。在 Frio I 试验中, 约 1,600 吨炼油厂 CO₂ 被注入到渐新世 Frio 地层的 24m 厚砂岩层。利用多种取样工具和分析方法, 从注入井和上倾约 30 米的观察井获取了地层水和气体的井下和地表样品 (Kharaka et al., 2006b, 2009)。

注入过程中从观测井中采集了大量样品来示踪 CO₂ 的突破情况并分析流体成分随时间的变化; 注入后也采集了样品来调查 "残余" CO₂ (Hovorka et al., 2006) 及其可能渗漏到上覆 "B" 砂岩的情况 (Kharaka et al., 2006a, 2009)。此外, 还使用电法、地震法和斯伦贝谢储层饱和度工具进行了地表和井筒地球物理测井, 以提供背景值特征, 并调查 CO₂ 羽流的组成和分布变化 (Daley et al., 2007, 2008; Hovorka et al., 2006a, 2013)。

在注入 CO₂ 之前, 对 Frio I 样品的化学分析结果表明, 地层水是 Na-Ca-Cl 型, 矿化度为 93,000 mg/L (图 86), 镁和钡的浓度相对较高, 但 SO₄、HCO₃、DOC 和有机酸阴离子的含量较低。相对于海水的高盐度和低 Br/Cl 比值 (0.0013) 表明, 附近的盐穹顶溶解了卤化物 (Kharaka et al., 2006a)。咸水中溶解的 CH₄ 为 40 -45 mmol, 接近储层条件下的饱和状态 (60 °C 和 150 bar。CH₄ 占总气体的 95%, 但 CO₂ 含量较低, 仅为 0.3% (表 49)。

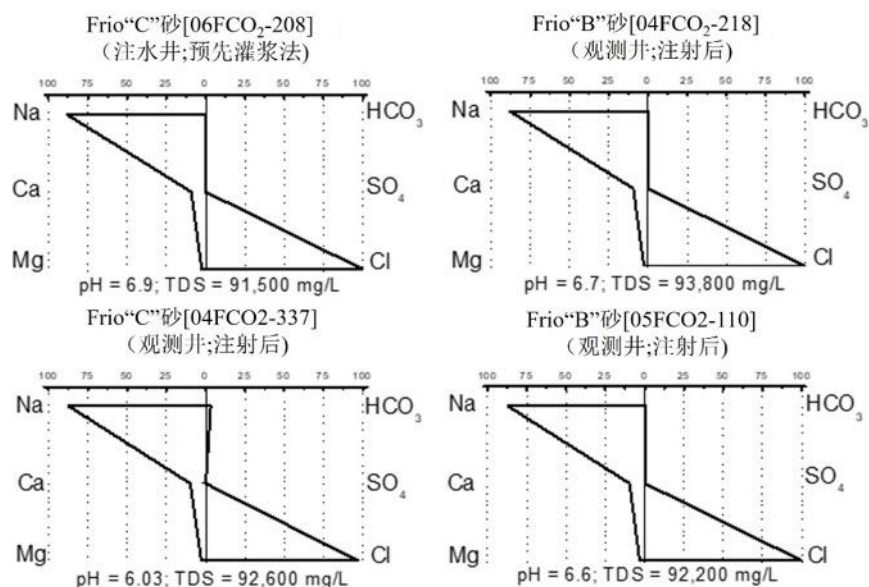


图 86 修改后的 Stiff 图，显示了主要阳离子和阴离子的浓度（等效单位归一化为 100%），以及 CO₂ 注入前后来自 "Blue"、"C" 和 "B" 砂岩的 Frio I 和 II 咸水的矿化度和 pH 值（Kharaka et al., 2009）。

表 49 Frio I "C" 和 "B" 砂岩的气体化学成分（摩尔百分比）。B "中的 CO₂ 浓度相对较高，这表明下层注入区有泄漏。

气体	"C" ^a	"C" ^b	"B" ^c	"B" ^d
He	0.008	0	0.001	0.011
H ₂	0.040	0.19	0.92	0.012
Ar	0.041	0	0.13	0.010
CO ₂	0.31	96.8	2.86	0.28
N ₂	3.87	0.037	1.51	1.12
CH ₄	93.7	2.94	94.3	98.3
C ₂ H ₆ ⁺	1.95	0.005	0.12	0.11

a- CO₂ 注入前注入井的背景样本; b -CO₂ 突破后观察井的背景样本

c-从观察井注入，注入完成后 6 个月;d-从观察井注入，注入完成后 15 个月

在 2004 年 10 月 4 日至 14 日注入 CO₂ 期间，现场测量的电导率（EC）与注入前的 120 mS/cm（温度为 22 °C）相比仅有小幅上升。然而，当 CO₂ 到达观测井时，一些化学参数发生了重大变化（图 87），包括 pH 值从 6.5 急剧下降到 5.7（在地面条件下对 150 mL 瓶子中的水进行测量），碱度从 100 mg/L 到 3,000 mg/L（以 HCO₃ 计）（Kharaka et al., 2006a）。此外，实验室测定结果表明，溶解铁（从 30 mg/L 增加到 1,100 mg/L），锰的浓度大幅增加，钙的浓度也显著增加。最显著的化学变化发生在 CO₂ 突破时，即注入后 51 小时（图 87）。通过测定全氟示踪剂 (PFT) 气体和现场分

析 U 型管系统的气体样本，也发现了类似的重要变化（Freifeld et al., 2005；Kharaka et al., 2006a），显示 CO₂ 浓度从 0.3% 增加到 3.6%，然后迅速增加到占总气体的 97%（表 49）。

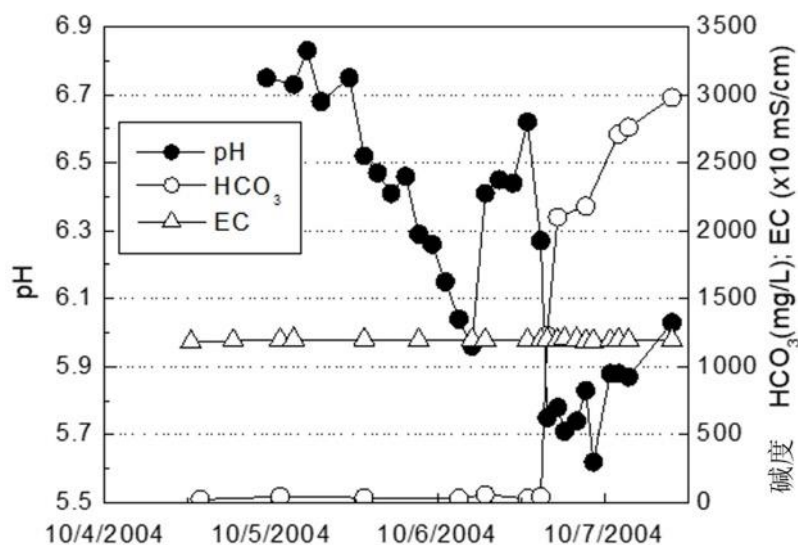


图 87 CO₂ 注入期间现场测定的观察井 Frio I 咸水的电导率 (EC)、pH 值和碱度。pH 值的急剧下降和碱度的大幅上升表明 CO₂ 已突破 (Kharak et al., 2006b)

现场实测的 pH 值的变化是示踪 CO₂ 到达观测井最灵敏、最快速的参数，特别是在 Frio II 期成功部署了在线 pH 值探头之后。通过在线 pH 值探针获得的 pH 值，以及在室温条件下测量的 pH 值，也可用于指示溶解的 CO₂ 的到达时间，溶解的 CO₂ 在超临界 CO₂ 之前到达观测井。2004 年 10 月 6 日 15:45 采集的样品 pH 值急剧下降，碱度、溶解铁、测得的 CO₂ (Freifeld et al., 2005) 和其他成分增加，代表了超临界 CO₂ 羽流突破的确切时间 (Kharaka et al., 2009)。

DOC 的浓度也在增加，在 CO₂ 注入结束约 20 天后达到近 1,000 mg/L（图 88）。铁的浓度约为 20 mg/L，起初增长缓慢，但在 Frio II 开始注入 CO₂ 约 48 小时后，铁的浓度急剧上升，达到 1,200 mg/L。δ⁵⁶Fe 值介于碳钢管道和注入前咸水的铁值之间，再加上地球化学模拟，Kharaka et al.（2010a）确信，注入 CO₂ 后的高铁值是由铁的氢氧化物和碳钢管道的溶解的混合作用导致的（图 89）。

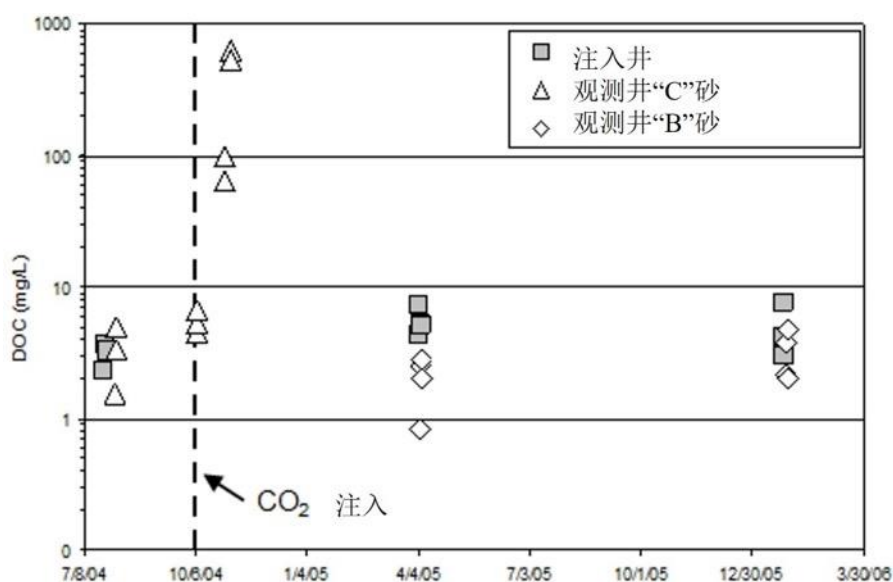


图 88 Frio I 咸水溶解有机碳 (DOC) 浓度随时间变化图。2004 年 11 月, 在 CO_2 注入结束二十天后测得的 DOC 高值, 这也表明 CO_2 的存在 (Kharaka et al., 2009)

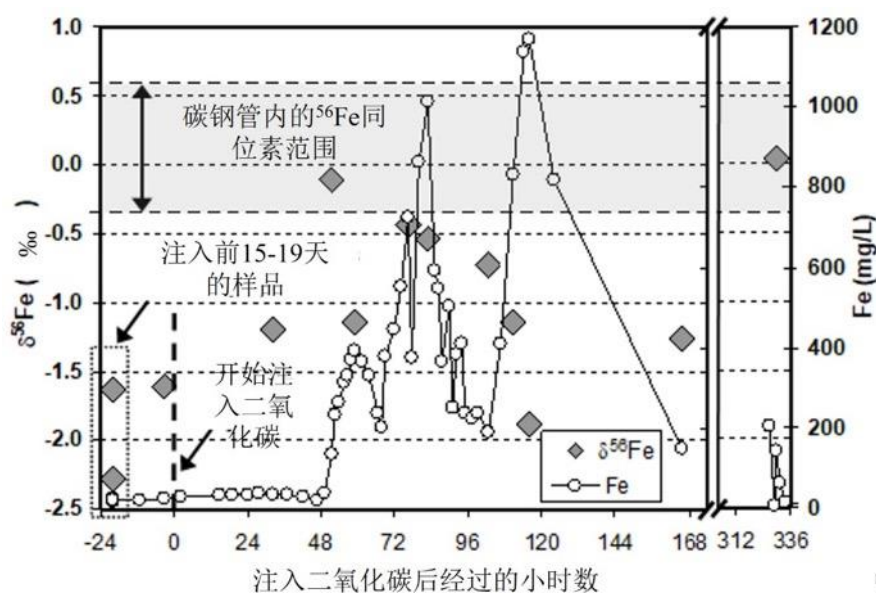


图 89 Frio II 试验部分咸水样品的铁浓度和 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值。在注入 CO_2 后, 铁浓度高的样品的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值介于碳钢管道和注入前咸水之间, 表明溶解铁的来源是混合的 (Kharaka et al., 2010a)。

11.4 用于 EOR 和其他用途的二氧化碳

将 CO_2 注入到油田以提高石油采收率的方法已实行多年。在利用 CO_2 进行采油的大型项目中, 加拿大西部一直走在前列。有完整记录的项目持续时间最长的是加

拿大的 Weyburn-Midale 油田。CO₂ 购自北达科他州 Beulah 的达科他气化公司大平原合成燃料厂, 含量约 95%, 通过一条长达 320 公里的管道输送到韦伯恩和米德尔气田。整个项目期间向密西西比碳酸盐岩储层中注入总计约 3000 万吨 CO₂。该项目许多方面的研究都是由萨斯喀彻温省里贾纳石油技术研究中心领导的国际合作项目开展的。该项目于 2000 年启动, Wilson 和 Monea (2004) 对前五年的情况进行了总结。随后又对 2012 年之前的研究进行了更新 (Hitchon, 2012)。

另一个大型 EOR 研究项目涉及向阿尔伯塔省 Pembina 油田的上白垩统 Cardium 地层注入 CO₂。该项目得到了阿尔伯塔省政府的支持, 参与人员来自阿尔伯塔省研究委员会、阿尔伯塔省地质调查局、阿尔伯塔大学和卡尔加里大学。该项目从 2004 年持续到 2008 年, 耗资约 425 万加元。总结报告涵盖了区域和地方地质学、水文地质学、地震分析、储层建模、流体和岩石地球化学、环境监测以及为该项目开发的工具和技术等各个方面 (Hitchon, 2009)。

美国的 EOR 项目始于 1972 年。目前 6% 的石油产量来自 EOR 技术, 2008 年用于 EOR 的 CO₂ 销售量达到 30 亿 cf/d (美国能源部, NETL, 2009; Moritis, 2009; Warwick et al., 2022)。全球商业化的 CO₂-EOR 项目不断增加。截至 2017 年, 全球共有 166 个 EOR 项目, 其中约 80% 在美国, 主要位于得克萨斯州和新墨西哥州的二叠纪盆地 (Kharaka et al., 2013; US EPA, 2019)。研究表明, CO₂-EOR 是一项成熟且具有成本吸引力的技术, 可提高成熟油田的石油产量。最初的 CO₂ 注入是向枯竭的储油层注入水和 CO₂ 可以获得额外 10% 到 15% 的原位石油 (图 90)。

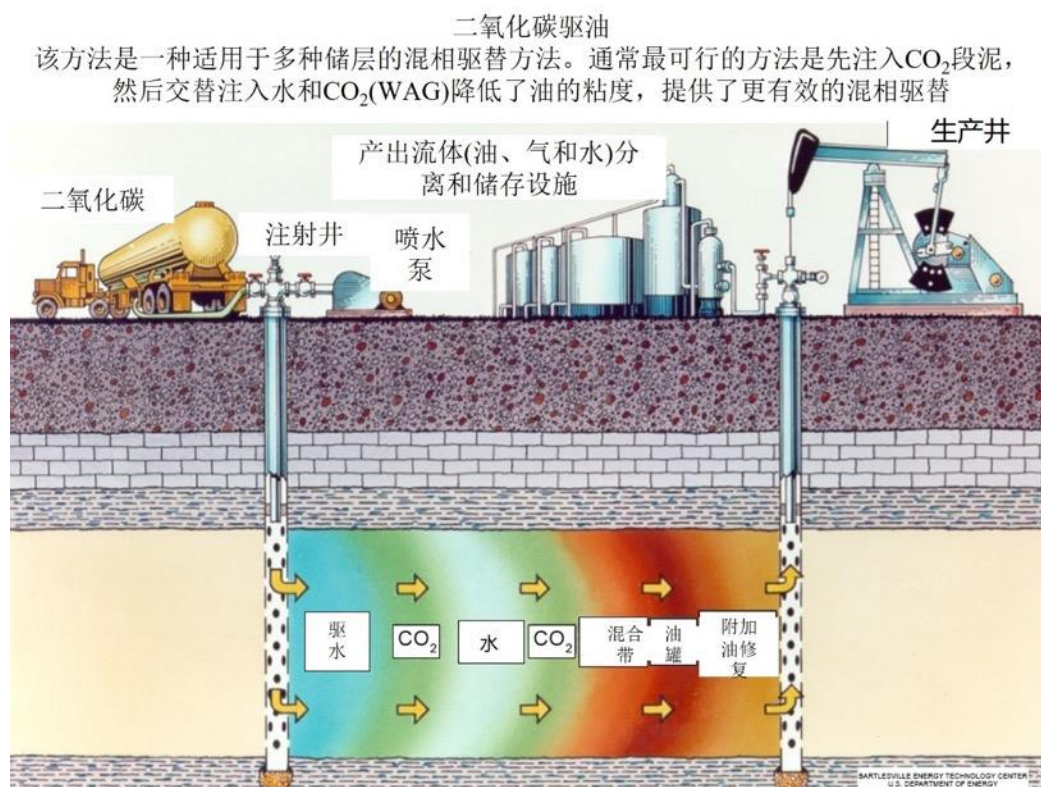


图 90 CO₂ 驱替可降低石油粘度, 为提高石油采收率 (EOR) 提供更高效的混溶置换工艺, 适用于许多油藏。最可行的方法是在注入井中注入最初的 CO₂, 然后交替注入水和 CO₂。然后从生产井中获得石油、生产水和天然气 (摘自美国能源部, 2020)。

Nichols 等 (2014) 总结了美国用于 EOR 作业的 CO₂ 的来源, 2010 年的 CO₂ 供应量为 5,800 万吨。其中来自天然 CO₂ 气田中的 CO₂ 占 85%, 来自天然气的占 13%。2015 年 CO₂ 供应量为 9300 万吨, 比 2010 年增加了 60%。2010 年至 2015 年间, 采用 CO₂ 捕集技术的碳氢化合物转化占增长量的 36%。美国毗连的 21 个 CO₂ 气田估计蕴藏 311 Tcf 的 CO₂ 气体。据估计, 其中 168 Tcf (54%) 在技术上可以开采。根据 CO₂ 在气田入口处 1.06 美元/立方英尺 (20 美元/吨) 的价格, 估计经济可采资源量 (ERR) 为 96.4 立方英尺。迄今为止的累计产量为 18.9 Tcf, 剩余 77.5 Tcf 或净 ERR。怀俄明州的 Big Piney-LaBarge 油田的净 ERR 估计为 52 Tcf, 占美国总量的 67%。剩余的 ERR 位于二叠纪盆地和墨西哥湾沿岸的储油层中, 相当于 10 到 20 年的供应量 (Nichols et al., 2014)。

尽管 CO₂ 在全球范围内都有富集, 但美国西部, 特别是科罗拉多高原和邻近的落基山地区的富集, 在应用各种地球化学工具评估 CO₂ 的来源及其与围岩的相互作用方面, 引起了人们的极大兴趣 (例如, Gilfillan et al., 2008; Moore et al., 2005; Nichols et al., 2014)。高原地区或附近至少有九个正在生产或已废弃的气田, 蕴藏着近 100 Tcf 的天然气; 其中一些气田被用于 EOR (Allis et al., 2005)。该地区的主要产气岩为石灰岩或砂岩。从矿物学角度来看, 值得注意的是, Moore 等 (2005) 在亚利桑那州与新墨西哥州交界处的 Springerville-St. Johns CO₂ 油田发现了来自碳酸盐胶结物和陆源碎屑长石溶解形成的晚期片钠铝石和高岭石。片钠铝石 (NaAlCO₃(OH)₂) 是多种热力学水-岩石相互作用程序 (如 Johnson et al., 2004) 预测的一种矿物相, 被认为是 CO₂ 注入含长石砂岩过程中形成的关键碳酸盐矿物之一 (Bénézech et al., 2007; Palandri et al., 2005)。

国家能源技术实验室管理的碳捕集与封存计划指出, 除了将捕集的 CO₂ 用于驱油, 还可用于转化成产品, 如化学试剂、塑料、燃料、建筑材料和其他商品。这种方法对于无法利用二氧化碳地质封存减少国内碳排的地区尤为重要。将 CO₂ 用于工业用途可为 CCUS 设施提供潜在的收入来源 (国家能源技术实验室, 2013)。到目前为止, 绝大多数 CCUS 项目都依赖于将 CO₂ 出售给石油公司用于 EOR 的收入, 但 CO₂ 还有许多其他潜在用途, 包括作为生产合成燃料、化学品和建筑材料的原料。

CCUS 技术可提供一种从大气中去除 CO₂ (即负排放) 的方法, 以抵消那些在经济上或技术上无法实现零排放的行业的排放 (Fujikawa et al., 2020)。生物能源与碳捕集与封存 (BECCS), 包括捕集和永久封存生物质 (在生物质生长过程中从大

气中提取 CO_2) 燃烧产生能源过程中产生的 CO_2 。以生物质为燃料并配备 CCUS 的发电站就是一种 BECCS 技术。直接空气捕集是指直接从环境空气中捕集 CO_2 (而不是点源)。例如, CO_2 可用作合成燃料中的原料, 也可永久储存以实现负排放。这些基于技术的碳减排方法可以补充和完善基于自然的解决方案, 如植树造林和重新造林。

有人建议将 CO_2 的地下注入和封存作为一种解决方案, 以减少燃烧化石燃料的固定来源向大气中排放 CO_2 。在这一过程中, CO_2 被压缩成超临界流体, 注入地下用于采油或地质封存。这两种操作都使用井将 CO_2 注入地下深层地质构造, 但 US EPA 和各州对它们的监管方式不同 (Jones, 2020)。美国国会最近关于地下碳封存的讨论--包括关于地质封存和 EOR CO_2 注入的税收减免的辩论--引起了人们对这些操作和相关法规之间异同的关注。

EOE 是石油工业自 20 世纪 70 年代以来使用的一种工艺, 通过向地下注入流体来提高部分枯竭油藏的产量, 其中 CO_2 是 EOR 项目中最常用的注入流体。 CO_2 可在注入后抽出重新使用, 但部分 CO_2 仍被封存在地下。美国有超过 134,000 口二级 EOR 井, 每年注入 6,800 万吨 CO_2 (截至 2014 年)。它们主要位于加利福尼亚、得克萨斯、堪萨斯、伊利诺伊和俄克拉荷马。遗憾的是, 大部分用于 EOR 的 CO_2 来自自然形成的 CO_2 储层, 大约 20% 来自工业来源。

CO_2 通常利用原始石油生产过程中现有的油井基础设施注入到部分枯竭的油藏。根据 2019 年美国国家能源技术实验室的一份报告, 在每个注入周期后, 一般认为 30% 到 40% 的 CO_2 会被储存起来, 具体取决于储油层的特性。 CO_2 地质封存被认为是长期封存。

然而, 由于超临界 CO_2 具有浮力, 可置换大量地层水, 溶解于地层水后会产生反应 (Benson 和 Cole, 2008; Kharaka et al., 2009), 因此在了解储层条件下 CO_2 与水-矿物的相互作用方面还存在不确定性和科学空白。溶解的 CO_2 可能会与储层和盖层岩石发生反应, 导致溶解、沉淀和矿物转化, 从而改变储层的孔隙度、渗透率和注入率, 影响 CO_2 和咸水泄漏的程度, 正如 Kharaka 等 (2009) 以及 Benson 和 Cole (2008) 所指出的那样, 可能会污染美国地下水。储层的容量、性能和完整性受到四种可能的 CO_2 捕集机制的强烈影响 (Benson & Cole, 2008; Benson & Cook, 2005; Friedmann, 2007):

- [1] 结构和地层捕获, 即注入的 CO_2 以超临界浮力流体的形式储存在盖层下方或不透水屏障附近;
- [2] 残余气捕获, 在远离超临界羽流的储层岩石孔隙中的毛细力作用下被捕集;
- [3] 溶解捕获, CO_2 溶解在地层水中, 形成 H_2CO_3 , HCO_3^- , 和 CO_3^{2-} 等水溶液物种;

[4] 矿物捕获, CO₂ 以方解石、菱镁矿、菱铁矿和片钠铝石的形式沉淀 (Gunter et al., 1993; Palandri & Kharaka, 2005; Xu et al., 2010)。

最初, 注入的大部分 CO₂ 将作为超临界流体储存, 因为目标储层的温度和压力可能高于 31 °C 和 74 bar (CO₂ 的临界值)。注入的 CO₂ 将迅速溶解在与流体接触的地层水中, 但矿物捕获取决于地层水或储层岩石中是否存在活性钙、镁、铁和其他二价阳离子--可能会比较缓慢, 但却更加持久, 因为许多碳酸盐相在地质学上可以保持稳定相当长的时间 (Gunter et al., 1993; Hitchon, 1996a; Palandri & Kharaka, 2005)。

了解沉积盆地中气体-水-矿物之间的相互作用有助于将人为排放的 CO₂ 在地下隔离数千年, 从而减缓大气中 CO₂ 浓度的快速增长, 减缓全球变暖 (Kharaka 和 Hanor, 2014; White et al., 2005)。鉴于其经济效益和 30 多年的商业应用, 注入枯竭油田进行 EOR 将是最早的 CO₂ 处置方法。然而, 随着需要封存的 CO₂ 量的增加, 深层咸水层将可能成为首选的封存地点, 因为它们具有巨大的封存潜力和靠近 CO₂ 源的有利位置 (Hitchon et al., 1999a; Holloway, 2001)。除封存潜力外, 关键的环境问题还包括与封存完整性相关的 CO₂ 泄漏以及将 CO₂ 注入地下所引发的物理和化学过程 (Hepple & Benson, 2005; Kharaka & Cole, 2011)。

11.5 监测封存场址 CO₂ 和咸水的泄露

在封存潜力大的地质体中开展 CCS 已成为稳定大气中 CO₂ 浓度和全球温度的一种可行方法 (Bachu, 2003; Benson & Cook, 2005; White et al., 2003)。尽管地质构造的非常潜力很乐观, 但相关的环境问题和可能存在的风险也必须明确。CO₂ 通过断层、裂缝或废弃不当的钻孔从储层中发生泄露是主要问题。CO₂ 泄漏到浅层地下水的途径还可能是地层水与注入 CO₂ 接触后产生低 pH 值导致的矿物溶解 (Hepple & Benson, 2005; Kharaka et al., 2009; Wells et al., 2007; White et al., 2005)。

实验和现场研究表明, 在这种情况下, 酸度的增加将导致岩石中的硫化物、碳酸盐和铁氧氢氧化物溶解。CO₂ 泄漏到地下水中可能会引发吸附和解吸反应, 从而将铁、铅、铀、砷和镉等有害微量元素释放到地下水中, 其中一些元素可能会超过 US EPA 规定的 MCL (Apps et al., 2011; Kharaka et al., 2009; Smyth et al., 2008; Wang & Jaffe, 2004)。

11.5.1 得克萨斯州 Frio 场址的监测

在 Frio 场址, 受注入作业造成的扰动影响, 在地面和接近地面的位置监测 CO₂ 以及咸水泄漏到土壤气体和浅层 (约 30 米深) 地下水并不有效 (Kharaka et al., 2009; Everett et al., 2020)。由于存在这些困难, 而且潜在的 CO₂ 和/或咸水泄漏到

达地表需要很长的时间, 实施了一项严格的深层地下监测计划。在 CO_2 注入 6 个月后, 对 "B" 砂岩层进行了取样, 咸水和气体分析结果如下:

碳酸氢根、铁和锰的浓度略有升高;

溶解无机碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 值 ($-17.5 \sim -5.9 \text{‰}$ 对 $\sim -4 \text{‰}$) 明显减少 (图 91);

与 "C" 地层注入前的值相比, 咸水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值有所降低 (图 92)。

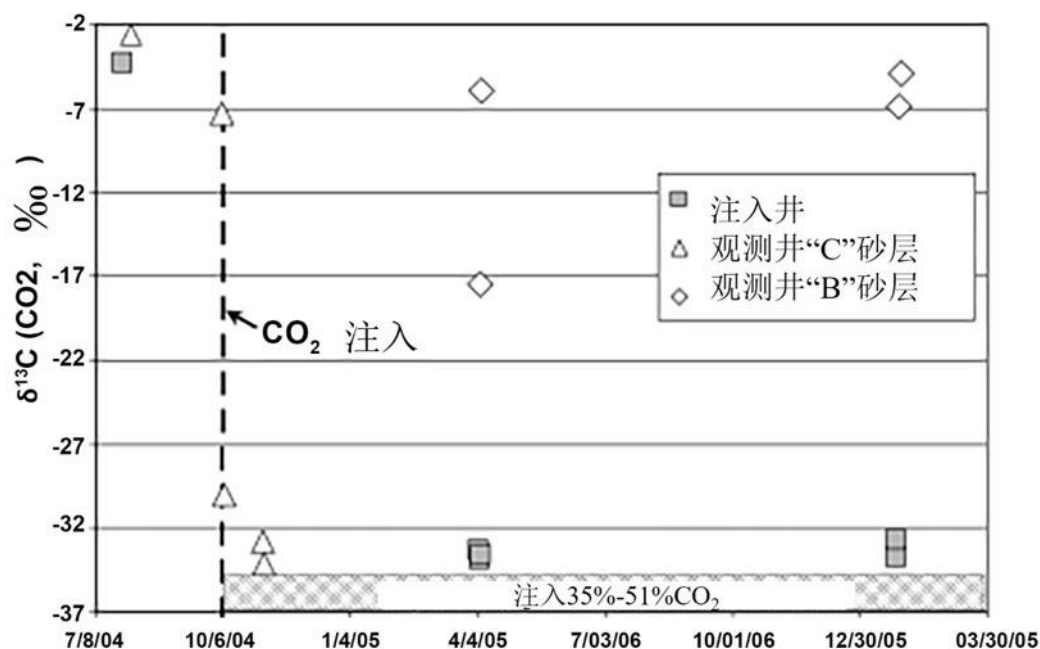


图 91 在 CO_2 注入之前、期间和之后获得的 Frio I 水样中溶解无机碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 值。与注入 CO_2 之后从 "C" 砂岩中获得的数值相比, 注入 CO_2 之前的值非常低。从 "B" 砂岩获得的 $\delta^{13}\text{C}$ 值显示出一定程度的贫化, 尤其是在注入完成六个月后采集的水样中 (Kharaka et al., 2009)。

注入 CO_2 中添加的两种全氟碳示踪剂 PFT (PMCH 和 PTCH) 与 CO_2 一起运移并在监测井中发现突破证明注入的 CO_2 迁移到了 "B" 砂岩中 (Phelps et al., 2006)。从两个井下 Kuster 样品之一获得的溶解气体中 CO_2 的浓度很高 (2.9 % 对 0.3%) (表 49) 也进一步证明了注入的 CO_2 运移到了 "B" 砂岩中。

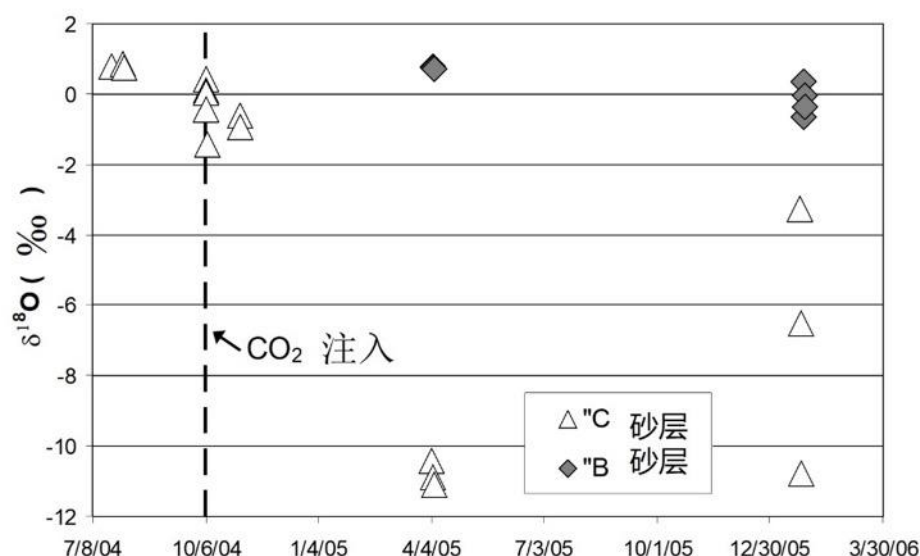


图 92 CO₂注入前、期间和之后采集的 Frio I 水样的 $\delta^{18}\text{O}$ 值。CO₂注入后从 "C" 砂岩获得的值与注入前相比有所减少。从 "B" 砂岩获得的 $\delta^{18}\text{O}$ 值表现出贫化趋势，尤其是在注入完成 15 个月后采集的水样 (Kharaka et al., 2009)。

从 Frio "B" 砂岩层采集的水样在注入 CO₂ 后约 15 个月的结果显示，咸水和气体成分与注入 CO₂ 前从 "C" 砂岩层获得的成分相似 (图 86)。溶解无机碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 值 (图 91) 和咸水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值 (图 92) 与 "C" 储层注入前的值相比，重同位素略有减少。这些结果表明 "B" 砂岩层中的流体中没有大量注入的 CO₂。

然而，由于 PFT 示踪剂进行分析的六个样品中也测到了 PMCH 和 PTCH (Phelps et al., 2006)，同时给出了一个相反的结论。2006 年 1 月测到的 PMCH 和 PTCH 有可能是早期进入 "B" 砂岩层的 PFT 示踪剂解吸附导致的，它们的存在并不要求注入的 CO₂ 运移到 "B" 砂岩中。

来自 "B" 砂岩层的结果显示注入约六个月后，一些 CO₂ 来源于 "C" 砂岩。这些结果既不能用来估算运移到 "B" 砂岩层的 CO₂ 的体积，也不能用来估算运移路径，但它们强调了地下监测对于检测早期泄漏的重要性 (Kharaka et al., 2009)。这些结果与在 Sleipner 观察到的结果具有可比性，在 Sleipner，CO₂ 被注入到 Utsira 砂岩的底部，但已通过中间的页岩层 (其中一个页岩层面积较大，厚度约为 5 米) 迁移到九个不同的砂岩层中。地震勘探结果表明，没有 CO₂ 从 Sleipner 的盖层中泄漏出来 (Bickle, 2009; Chadwick et al., 2004)。在一项与 Frio 类似的试点研究中，在新墨西哥州西珍珠皇后油田的地表检测到了注入沙塔克砂岩 (二叠纪) 的 CO₂ 的泄漏，该油田在 1,400 米深处注入了 2,090 吨 CO₂，利用全氟碳化物 (PFTs) 进行了示踪。Wells 等 (2007) 利用放置在地下 2 米深处的 PFTs 毛细吸收管，测得每年注入的 CO₂ 的泄漏率为 0.009%。

11.5.2 蒙大拿州波兹曼 ZERT 场址的近地表监测

ZERT 项目是在美国蒙大拿州波兹曼附近的一个野外场址基础上开发的, 目的是对近地表 CO₂ 运移和探测技术进行可控研究。ZERT 场址位于蒙大拿州立大学校园附近一块相对平坦的 12 公顷农田上。该地点的表层土壤为富含有机质的粉土和粘土, 其中含有一些砂子, 厚度在 0.2 - 1.2 m 之间, 在 0.5 - 0.8 m 深处有一层钙钛矿层, 其中方解石含量较高 (约 15%)。

表层土下是无粘性的粗砂砾石沉积层, 最大深度达 5 米 (Spangler et al., 2009)。砾石占岩石体积的 70%; 安山岩是砾石和粗砂中的主要岩石碎块, 但也有少量的碎屑石灰岩和白云石。这种沉积物中的砂质和泥质部分由大约 40% 的石英、40% 的磁铁矿和磁性岩石碎片以及 20% 的闪石、生物橄榄石/绿泥石和长石颗粒组成。

在 2.0 - 2.3 m 深处水平方向上安装了一个分为六个区域的槽式水平管道 (井)。2007 年、2008 年和 2009 年夏季, 通过水平管道有控制地释放了带有 PFT 和其他示踪剂的 CO₂。来自多个机构的许多合作者采用了多种探测技术进行了监测, 包括土壤气体通量、成分和同位素、涡度协方差测量、植物的高光谱和多光谱成像, 以及利用激光仪器进行的差分吸收测量。即使在 CO₂ 通量相对较低的情况下, 大多数技术也能检测到土壤或大气中 CO₂ 浓度的升高。此外, 还成功地对饱和土壤和渗流带中的 CO₂ 运移和浓度进行了模拟。Spangler 等 (2009) 提供了研究计划的详细信息。

作为这项多学科研究的一部分, 美国地质调查局的团队开展了一项研究, 主要目的是查明 CO₂ 注入期间和之后主要、次要和痕量无机和有机化合物浓度的变化 (Kharaka et al., 2010b)。Kharaka 及其同事在 2008 年夏季从距离注入管道 1 - 6 米的 10 口浅层监测井 (1.5 或 3.0 米深) 和两口远距离监测井 (图 93) 中采集了 80 个水样。2008 年 7 月 9 日至 8 月 7 日期间, 通过滤水管在现场试验点注入了约 300 kg/d 的食品级 CO₂。在注入 CO₂ 之前、期间和之后都采集了样品。注入的 CO₂ 主要向上和向右流动, 与地下水流向一致 (图 94)。

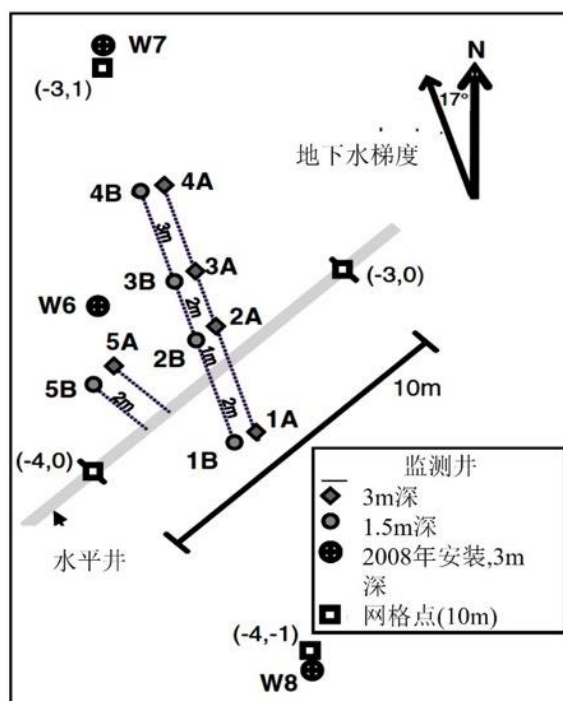


图 93 ZERT 场址 VI 区水质监测井与水平 CO₂ 注入管道地表关系图 (Kharaka et al., 2010)。

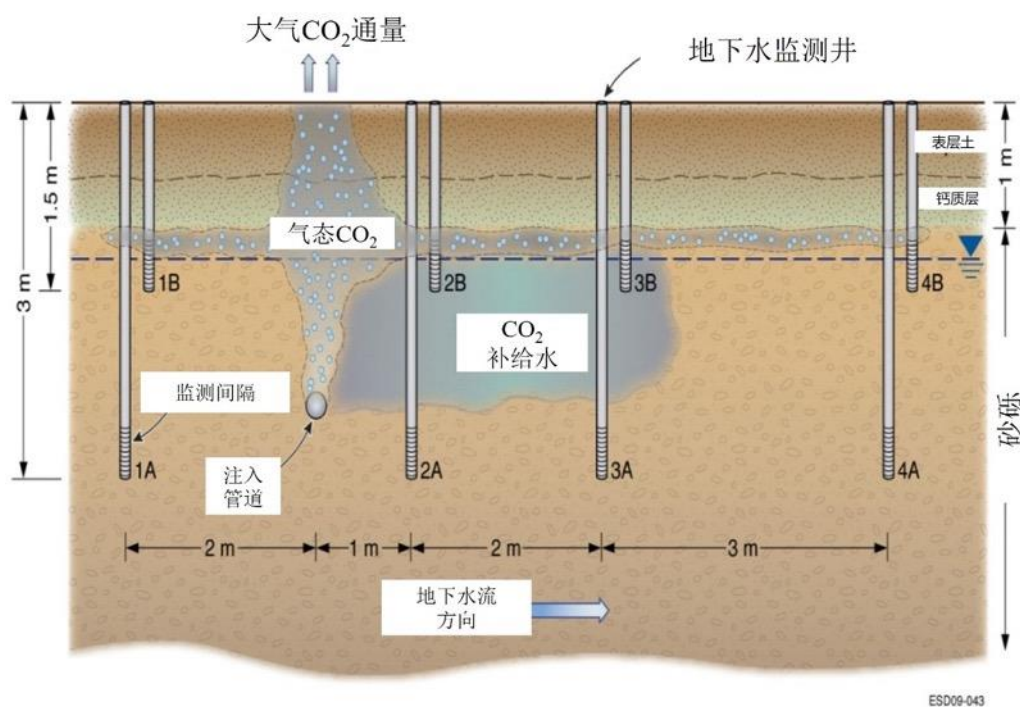


图 94 ZERT 场址选定水监测井中的 CO₂ 羽流示意图 (Kharaka et al., 2010)

11.5.3 溶解无机化学

CO₂ 注入前采集的样品化学数据显示, ZERT 场址地下水为 Ca-Mg-Na-HCO₃ 型, 淡水矿化度约为 600 mg/L (2008 年 8 月 7 日采集的样品, 表 50)。地下水的 pH 值约

为 7, HCO_3^- 是主要的阴离子, 但 Cl^- 和 SO_4^{2-} 的浓度相对较低。铁、锰、锌、铅和其他痕量金属的浓度较低, 仅为 ppb 级。

表 50 - 2008 年从 ZERT 监测井 2B 获取的水样在释放 CO_2 之前和之后的化学成分
(摘自 Kharaka et al., 2010b)。

样品编号	ZRT-2B	ZRT-2B	ZRT-2B	ZRT-2B	ZRT-2B
日期(m/dd/yyyy)	7/8/2008	7/12/2008	7/17/2008	7/19/2008	7/23/2008
~1.5 m深度					
EC ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	651	952	1,193	1,342	1,424
pH	7.04	6.4	5.91	5.97	5.96
主要溶质 (mg/L)					
HCO_3^-	434	664	924	1120	1150
Na	9.1	9.7	9.5	9.9	10.2
K	5.4	7.1	8.0	7.4	7.4
Mg	28.0	40.8	48.8	54.6	54.9
Ca	91.9	141.9	191.0	223.0	239.0
Sr	0.30	0.45	0.63	0.57	0.69
Ba	0.10	0.19	0.27	0.26	0.23
Mn	0.0	0.2	0.13	0.14	0.01
Fe	0.0	0.08	0.39	0.5	0.0
F	0.01	0.08	0.39	0.53	0.03
Cl	5.35	5.31	5.47	5.55	5.54
Br	0.04	0.05	0.05	0.05	0.06
NO_3^-	0.26	0.12	0.20	0.20	0.25
PO_4^{3-}	0.10	0.05	0.02	0.02	0.24
SO_4^{2-}	7.17	7.39	7.69	7.77	8.35
SiO_2	32.3	40.3	43.7	37.3	38.1
TDS	614	917	1,234	1,468	1,516
微量组分 ($\mu\text{g}/\text{L}$)					
Al	3.3	5.2	6.8	5.8	6.0
As	1.32	1.05	1.32	0.42	0.88
B	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Cd	0.29	0.45	0.61	0.4	0.2
Co	0.38	1.18	1.24	1.17	0.45
Cr	11.58	53.88	71.55	21.15	7.16
Cu	2.48	2.27	2.65	2.17	2.37
Li	7.0	9.1	8.2	7.7	7.5
Mo	0.66	0.51	0.54	0.51	0.50
Pb	0.06	0.08	0.1	0.1	0.1
U	4.28	3.83	4.52	4.28	4.12
Zn	3.80	8.96	3.24	2.34	2.84

CO₂注入后, 现场测量的 pH 值降至 6.0 左右; 距离注入管道仅 1 米且位于地下水流动方向的 2B 井中地下水最早出现响应 (一天之内), pH 值降至 5.7 (图 95)。4B 井 (距离管道 6 米) 的水样 pH 值在注入 CO₂ 三天后开始下降, 但 pH 值仍高于 6.0 (图 95)。测得的地下水 pH 值主要受 pCO₂ 控制, 该值由 Strazisar (2008) 在有盖子水井中测得, 并通过 SOLMINEQ (Kharaka et al., 1988) 利用测得的温度、pH 值、碱度和其他化学参数计算得出。CO₂ 注入前, ZERT 场址水样的 pCO₂ 测量值和计算值为 0.035bar; CO₂ 注入后, pCO₂ 值增加到接近 1.0 bar。这些结果表明, pH 值是检测 CO₂ 早期进入到地下水的优质指标。

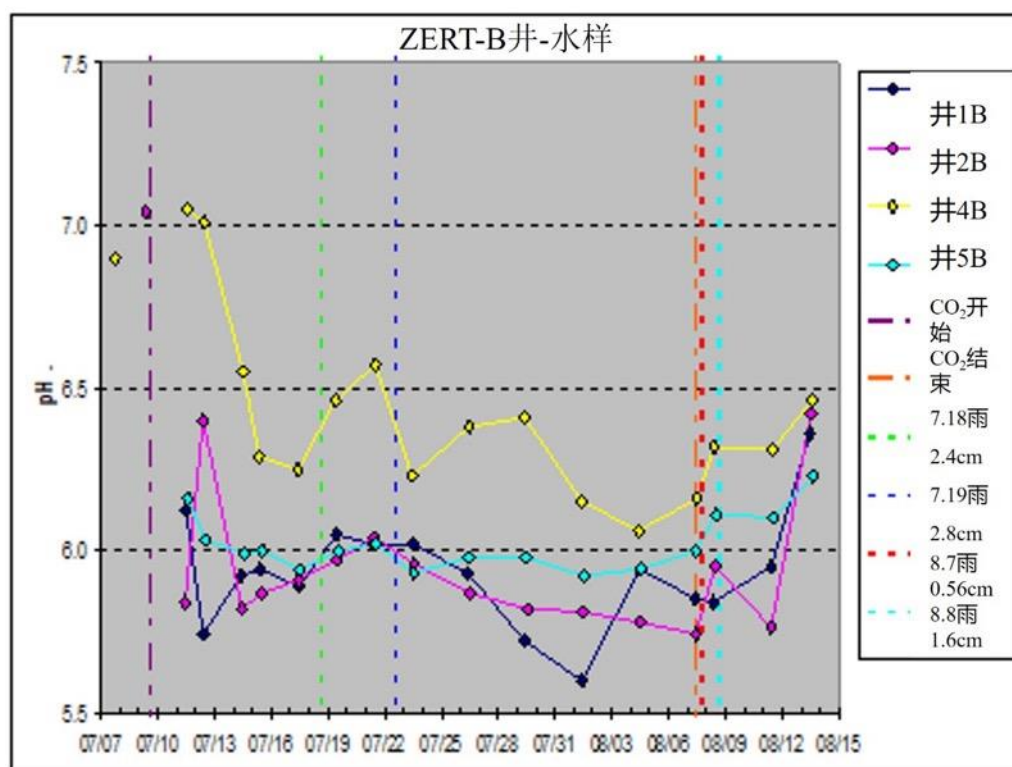


图 95 CO₂ 注入前后从 ZERT 场址浅层监测井 (B) 采集的水样 pH 值 (Kharaka et al., 2010)

CO₂ 注入后, 地下水的碱度 (以 HCO₃⁻ 形式) 从约 400 mg/L 增加到 1330 mg/L (图 96)。不同水井的碱度值与 pH 值一样, 呈现出不同的趋势, 反映了与 CO₂ 注入管道的距离、降水事件的影响以及土壤和沉积物矿物成分的可能局部变化。电导率值的变化趋势与碱度值相似, 从 CO₂ 注入前的 600 μS/cm 到 CO₂ 注入后的 1,800 μS/cm (图 97)。电导率和碱度与 pH 值一样, 都是很容易测量的现场参数, 可以及早发现 CO₂ 从深部储层泄漏到浅层地下水的情况。



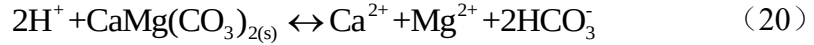
图 96 CO₂ 注入前后 ZERT 场址浅层监测井 (B) 水样的碱度变化 (Kharaka et al., 2010)



图 97 CO₂ 注入前后 ZERT 场址浅层监测井 (B) 水样的导电率变化 (Kharaka et al., 2010)。

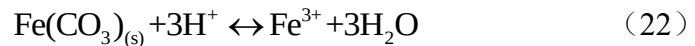
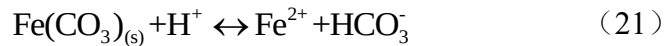
CO₂ 注入后碱度的增加主要通过 Ca 和 Mg 浓度的增加来平衡, 而 Na 的浓度 (10 ± 2 mg/L) 则相对稳定。Ca 的浓度从 80 mg/L 增加到 240 mg/L, Mg 的浓度从 25 mg/L 增加到 70 mg/L。碱度以及 Ca 和 Mg 浓度的变化可用方程 (19) 所示的方解石溶解和方程 (20) 所示的白云石溶解来解释 (表 50)。





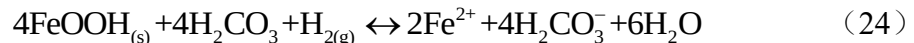
这些结论得到了来自 0.5 -0.8 m 深的钙钛矿层中观察到大量方解石。在约埋深小于 2.5 米的细粒中也观察到微量碳酸盐；在砾石段也观察到少量碎屑石灰石和白云石。使用 SOLMINEQ (Kharaka et al., 1988) 进行地球化学模拟的结果也支持方解石和无序白云石的溶解，认为在所有 pH 值条件下都可能发生反应。粘土矿物上的解吸-离子交换反应被认为是 Ca 和 Mg 浓度增加的另一种解释 (Zheng et al., 2009)。

铁和锰是地下水中含量最高的两种痕量金属，它们的浓度在 CO₂ 注入后也有所增加。铁的浓度增加可能反映了铁 (II) 和铁 (III) 矿物的溶解，包括菱铁矿和铁酸盐，分别见公式 (21) 和 (22)。地下水中铁的浓度与 Eh 关系密切，在未受 CO₂ 注入影响的深井中测得的 Eh 值 (150-200 mV) 表明，氧化条件下溶解的铁浓度较低；在还原条件下，由于铁 (II) 矿物的溶解度较高，铁的浓度值可能更高 (Hem, 1985)。铁的浓度从约 5 ppb 增加到 1200 ppb，但在 2008 年 7 月 20 日至 7 月 26 日期间因下雨即使 pH 值较低，铁的浓度也不高。



稀释作用无法解释铁的低浓度，但可归因于氧化条件，这可能是由于降水事件产生的渗流水导致地下水中溶解 O₂ 含量增加所致。粘土表面发生的 H⁺ 和主要溶解阳离子 (如 Ca、Mg 和 Na) 的离子交换反应也可能是铁浓度的控制因素 (Jenne, 1968; Zheng et al., 2009)。

地球化学模拟表明观测到的铁浓度的大幅增加可能是由于式 (21) 中菱铁矿的溶解造成的，但最有可能是由于铁氧氢氧化物的溶解造成的，如氧化还原反应式 (23) 和 (24) 所示。



锰的浓度变化趋势与铁相似，在 CO₂ 注入后从约 5 ppb 增加到 1,400 ppb，但在 7 月 20 日至 7 月 26 日期间也出现了低值。

CO₂ 注入后，铅、砷、锌和其他痕量金属的浓度 (表 50) 随着碱度 (pH 值降低) 的增加而增加。不过报告的数值接近检出限时具有很高的不确定性。浓度增加可能是由于 pH 值降低导致 H⁺、Ca 和 Mg 的解吸-离子交换反应造成的 (Zheng et al., 2011)。应该指出的是，这些浓度都大大低于相应痕量金属的 MCL (例如，Pb 为 15 ppb, As 为 6 ppb; US EPA, 2009)。这些痕量金属的初始值和浓度增长虽然很小，但很容易通过本研究使用的采样和分析方法测量出来。

ZER 场址地下水中观察到的化学组分的变化与本节前面讨论的 Frio 咸水层试点测试中观察到的变化趋势相似, 但浓度要低得多。Frio 的 pH 值 (pH 值低至 3) 与 ZERT 结果之间的差异与多个地球化学参数有关, 但造成差异的一个重要原因是 Frio 场址的地下 $p\text{CO}_2$ 值约为 150 bar (Kharaka et al., 2009), 而 ZERT 场址地下水的 $p\text{CO}_2$ 值为 0.035~1 bar (Stratizar et al., 2008)。

水中 CO_2 最大溶解量与流体压力密切相关。现场测定结果显示, pH 值 (7.0 至 5.6)、碱度 (400 至 1300 mg/L, 以 HCO_3^- 计) 和 EC 值 (600 ~ 1800 $\mu\text{S}/\text{cm}$) 都发生了快速而系统的变化。这些易于监测且灵敏的化学指标可以及早发现深部储层 CO_2 向浅层地下水的泄漏。实验结果可用于确认此类泄漏。

11.5.4 碳同位素

Fessenden 等 (2009, 2010) 对优势植物、土壤岩心 (0~70 cm)、地下水溶解无机碳以及当地和区域 CO_2 的碳同位素进行了测量。 $\delta^{13}\text{C}$ 值是在 CO_2 注入之前和期间的几个季节测量的。结果表明, 主要植被具有典型的 C3 植物的 C 同位素特征, 禾本科植物和紫花苜蓿的 C 同位素值低至 -25 ‰ 和 -29 ‰。在 2007 年的试验中, CO_2 注入后, 生长在管道上方和管道以北 7 米处的植被经历了 $\delta^{13}\text{C}$ 信号的变化。水箱中释放的 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 为 -52 ‰, 而叶片组织的 $\delta^{13}\text{C}$ 在实验过程中变得越来越贫化。

土壤在实验中都保持不变, 但土壤柱的 $\delta^{13}\text{C}$ 值随深度的增加而富集。地下水显示出有来自储罐的 CO_2 , 其溶解无机碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 值贫化在 CO_2 释放后一天内就被观测到, 最远在管道以北 6 米处和下坡处。当地空气在 CO_2 释放后一天内显示出储罐 CO_2 的特征。该实验表明, 储库的碳同位素分析是释放后数天或数周内检测 CO_2 泄漏的有效工具 (Fessenden et al., 2010; Spangler et al., 2009)。

11.6 潜在的环境影响和健康风险

CO_2 封存场址相关的潜在主要环境风险包括易受影响地段的诱发地震以及 CO_2 和咸水的泄漏, 这些泄漏可能会影响地下水和其他自然资源, 或对人类、动物和生态系统造成危害 (Meckel et al., 2023; US EPA, 2020)。流体泄漏可能会沿着未画出的断裂系统和断层、密封不当的废弃和无主井 (Nordbotten et al., 2009; Celia et al., 2006)、腐蚀的井壳和水泥 (Carey et al., 2007) 发生, 甚至通过 CO_2 -咸水-岩石相互作用 (图 98) 在岩石中形成的通道发生 (Kharaka et al., 2006a; 2009)。保持储层完整性, 将 CO_2 泄漏限制在非常低的水平 (低于 0.01%), 对于注入作业的长期成功至关重要 (Hepple & Benson, 2005)。防止咸水运移到上覆饮用水源也同样重要, 因为在注入 CO_2 后, 矿物的溶解会使铁、锰和其他金属以及有毒有机物发生运移, 包括在 Frio 场址试验中观察到的 BTEX、酚和其他有毒化合物 (Kharaka et al., 2009)。

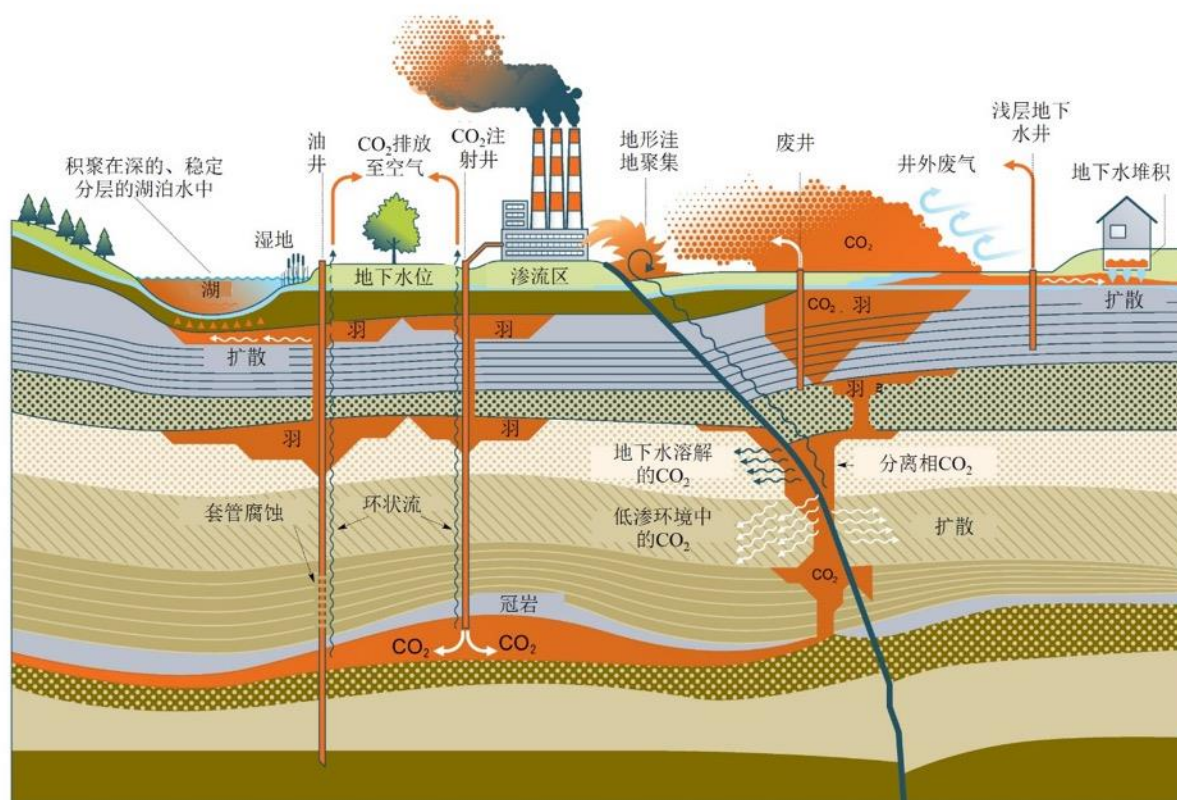


图 98 注入的 CO₂ 通过附近未堵塞和废弃的油井以及天然断层和裂缝系统泄漏到。CO₂ 羽流为红色（改编自 Rochon et al., 2008）。

对这些风险进行评估需要对现场进行详细的地质特征描述，进一步了解地层特性以及注入的 CO₂ 如何扩散、并与岩石和储层流体发生相互作用（Bachu, 2003; Friedmann, 2007）。地质构造通常由具有不同孔隙度、厚度以及咸水和矿物成分的岩层组成。所有这些因素，加上断层和裂缝系统的存在，都会影响地层作为 CO₂ 封存场所的适宜性。孔隙度和厚度决定了地层的封存能力，而化学成分则决定了 CO₂ 与矿物的相互作用。此外，不透水的盖层和高渗透断层的缺失也是防止封存的漂浮的 CO₂ 向地表迁移的必要条件。最后，如果地质剖面由一系列含水层组成，则有必要确保储存在咸水层中的 CO₂ 不会运移到含有饮用水的含水层中。

11.6.1 环境影响

从环境角度来看，储层中 CO₂ 通过断层、裂缝系统或不当废弃的钻孔泄漏是最严重的问题。泄露到大气中会抵消原来封存 CO₂ 所带来的环境效益和经济效益（Friedman, 2007; Stenhouse et al., 2009）。另一个潜在问题是 CO₂ 在土壤和地球表层的积累，可能对人类、动物和生态系统的健康造成危害。

此外, CO₂ 可能会运移到其他地层, 有可能污染可饮用的地下水或造成其他问题。如果注入 CO₂ 的地层位于海底以下, CO₂ 泄漏到海洋环境中可能会影响海洋的 pH 值和化学性质, 并可能对海洋生物造成严重后果。

Frio 场址咸水层封存试验的结果表明, 注入的超临界 CO₂ 是一种非常有效的有机化合物溶剂 (Kolak & Burruss, 2006), 可移动和迁移有机物, 包括 BTEX、苯酚、多环芳烃和其他有毒有机化合物。据报道, 这些有机物在油田咸水中的浓度相对较高 (10~60 mg/L) (Kharaka & Hanor, 2014; Kharaka et al., 2009)。防止咸水运移到上覆的可饮用地下水中同样重要, 因为在注入 CO₂ 后, 矿物的溶解会移动铁、锰和其他金属, 此外, 在矿化度为 5,000 至 200,000 mg/L 以上的原始咸水中还存在高浓度的其他化学物质 (Kharaka & Hanor, 2014)。

注入 CO₂ 形成的流体驱替对附近碳氢资源的潜在破坏可能会产生其他风险。最后, 如果一个项目没有按照规定的注入率和压力运行, 就有可能引发地震活动 (Friedmann, 2007)。这意味着注入点不应位于主要活动断层 (如加利福尼亚州的圣安德烈亚斯断层) 附近。因为最近的模拟结果表明, 沿这些断层发生的大地震会引起强烈的地表运动, 导致岩石破裂, 并可能造成大面积 (长达 300 x 50 千米) 的 CO₂ 泄漏 (美国地质调查局, 2008)。

11.6.2 健康与安全问题

Deel 等人 (2006)、美国国家职业安全与健康研究所 (NIOSH/OSHA, 1981) 和美国环保署 (US EPA, 2020) 提供了有关人类、动物和植物对高浓度和潜在危险浓度的 CO₂ 以及相关低浓度氧气的信息。他们认为, 人体暴露于 1% 浓度的 CO₂ (10,000 ppm) 的加权时间平均值 (8 小时 TWA), 短期接触限值 3% 浓度 (15 分钟 STEL) 是最大值 (NIOSH/OSHA, 1981, 1989)。人体接触高于这些限制值的 CO₂ 可能通过两种方式造成危害: 降低环境空气中的氧含量造成缺氧, 或直接接触 CO₂ 造成中毒。

在大多数 CO₂ 暴露的危险情况下, 这种气体被认为是一种简单的窒息剂。然而, 大量研究表明, 接触浓度超过 3% 的高浓度 CO₂ 会产生重大影响, 包括在氧气稀释变得具有生理意义之前对肾脏造成损害。浓度高于 10% 会导致呼吸困难、听力受损、恶心、呕吐、窒息感、出汗, 并在 15 分钟内失去知觉。当 O₂ 浓度降至 17% 以下时, 生理影响会越来越严重, 直到 O₂ 浓度低于 6% 时, 意识会迅速丧失, 几分钟内就会死亡。

另一个潜在的安全问题可能来源于捕获、冷凝、运输和注入 CO₂ 所需的设施发生事故。如果 H₂S 与 CO₂ 一起被封存, 健康风险将大大增加, 因为 H₂S 具有剧毒。

此外, 如果大量的 BTEX、PAHs 和其他流动的有机物随泄漏的 CO₂ 一起, 也会大大影响健康 (Kharaka et al., 2009)。

为了最大限度地降低与 CO₂ 封存相关的环境危害和风险, 应该对注入的 CO₂ 和相关咸水层实施严格的测量、监测和验证 (MMV) 计划 (Benson & Cook, 2005; Doughty et al., 2008; Friedmann, 2007)。MMV 关注的是测定特定封存地点储存的 CO₂ 量、绘制其空间分布时间图、开发地表和地下监测技术用来尽可能早的发现泄漏, 以及验证 CO₂ 是否封存或隔离在预想的位置, 并且不会对包括饮用地下水在内的生态系统造成不利影响。地质封存的 MMV 包括三个部分:

- [1] 注入前, 对整个注入系统的地质和水文地质进行建模和分析
- [2] 跟踪和监测 CO₂ 羽流的运移
- [3] 地面测量结果可用于验证 CO₂ 仍被封存 (US EPA, 2020)。

需要对 MMV 技术进行优化, 以确保其覆盖全部空间和时间尺度。中试尺度实验研究的结果表明使用更敏感的地球化学指标的重要性 (Kharaka et al., 2006a, 2009; Wells et al., 2007), 以及地下监测对于检测注入的 CO₂ 和咸水的任何早期泄漏以尽量减少对地下水和当地环境的破坏的重要性。

11.7 练习题

[链接到练习题 25](#)

[链接到练习题 26](#)

12 小结与总结

水是全世界不可或缺的资源, 保持良好的水质对保障公众健康和环境至关重要。目前, 有 20 多亿人没有足够的安全饮用水, 由于人口增加、水资源管理不善和气候变化, 这一数字在未来可能还会增加 (UN, 2021)。地下水是全球约一半人口的生活用水来源。在地球上的所有淡水 (不包括极地冰盖) 中, 95% 是地下水。因此, 地下水势必在缓解当前和未来的全球水资源压力方面发挥重要作用。这就需要对地下水进行科学评估、管理和保护, 使其免受各种污染源的影响。

能源也是为不断扩大的全球经济提供动力的基本商品。从 20 世纪 50 年代开始, 石油和天然气成为迅速增长的世界人口的主要能源来源; 它们的主导地位持续至今, 并可能在不久的将来继续保持。与含水层不同的是, 石油和天然气储藏通常位于地下数千米处, 需要在一个或多个含水层中钻深井才能开采资源。长期以来, 地下水保护技术在油气生产过程中保护环境和人类健康方面发挥着至关重要的作用 (Allison & Mandler, 2018)。

然而, 碳氢化合物、煤炭、石油和天然气消费带来明显益处的同时也带来了重大的有害健康和环境影响, 影响范围从地方到全球 (Kharaka & Otton, 2007; US EPA, 2019)。全球影响包括空气污染和相互关联的全球变暖, 这是因为大气中持续增加了大量且不断增加的 CO_2 , 而这些 CO_2 主要来自化石燃料的燃烧。本书对此进行了讨论, 但没有详细论述, 也没有详细论述大规模石油泄漏或大型油井井喷造成的重大污染, 如 2010 年墨西哥湾的深水地平线灾难 (NOAA, 2020)。

本书主要介绍石油和天然气 (包括煤层天然气) 勘探和生产过程中对地下水造成的环境影响。这些作业对美国和世界各地的空气、土壤、地表水、地下水和生态系统造成了有害影响 (如 Kharaka & Hanor, 2014)。这些影响主要源于对石油和天然气生产过程中产生的大量盐水的不当处理、石油井喷、碳氢化合物和生产用水的意外排放, 以及废弃油井的无主或未正确堵塞 (Kharaka & Otton, 2007; Veil, 2020)。在过去二十年中, 美国页岩和致密储层的石油和天然气生产所造成的影响急剧增加, 这些储层需要在流体压力足够高的情况下注入大量添加了支撑剂和化学品的水, 以压裂岩石 (US EPA, 2021)。

为钻探和生产油井以及建设生产设施 (尤其是在 "敏感" 地区) 而进行的相关活动, 如场地清理、道路建设、储油罐建设、盐水坑建设、管道建设以及其他必要的土地改造, 都会对地表造成影响和扰动, 每口油井的影响和扰动面积约为几公顷。这些活动的累积影响很大, 例如, 美国已钻探了约 500 万口油气井, 但目前只有约 90 万口在生产 (IHS, 2021)。

12.1 本书三大部分概述

本书的前三部分包括第 1 部分的引言, 随后是对石油和天然气行业的介绍, 介绍了石油和天然气行业的历史, 以及如何通过钻探常规和非常规能源的油井将石油和产出水引入地表。我们总结了美国石油生产和产出水管理的历史。虽然石油和天然气本身可能会污染可饮用的地下水, 但我们强调的是产出水对地下水的污染。

在第 4 节至第 9 节中, 我们将通过对两组综合地球化学数据的讨论, 描述主要从常规能源中获取的产出水的化学成分和同位素组成。其中一组数据集来自阿尔伯特盆地 (Hitchon, 2023); 另一组数据集来自美国的油田和盆地 (Blondes et al., 2019; Kharaka & Hanor, 2014)。这些信息与来自平均地下水的化学和同位素数据进行了比较和对比, 显示了平均地下水化学与产出水化学之间的差异有多大。我们讨论了对人类健康和环境有毒的有机和无机化学物质及同位素, 以及可为区分石油污染源提供独特标准的化学物质和同位素。我们将在第 9 部分介绍有主要盐丘的盆地中的地层水地球化学。这些盆地遍布全球, 是控制地层水成分和流动的主要因素, 而地层水是当地地下水的重要潜在污染物。

本书的第三部分, 即第 10 节和第 11 节最为重要, 因为它描述了地下水可能受到产出水和石油污染的途径。第 10 节提供了几个现有油田以及多年前结束石油生产的遗留地点地下水受产出水和石油污染的案例研究 (Hanor, 2007; Kharaka & Otton, 2007)。我们还讨论了明尼苏达州贝米吉的地下水受输油管道原油污染的情况, 在那里, 大量的修复工作都未能完全清除地下水中的石油和有毒化学品 (Delin et al., 2020)。第 11 节涉及 CCUS 这一重要主题。我们提供了 Frio (得克萨斯州) 注入现场研究和 ZERT (蒙大拿州) 监测案例研究的结果 (Kharaka & Hanor, 2014)。我们还讨论了与 CO₂ 储存地点相关的主要环境风险, 这些风险可能包括易受影响地点的诱发地震以及 CO₂ 和盐水的泄漏, 这些泄漏可能会破坏地下水和其他自然资源, 或对人类、动物和生态系统造成危害 (Kharaka & Hanor, 2014; US EPA, 2020)。

12.2 产出水的重要性

油田作业产生的含石油碳氢化合物的产出水一直是美国 and 全球数千个区块地下水污染的主要来源 (如 Kharaka & Otton, 2007)。从 1859 年到 20 世纪 50 年代左右, 美国的石油生产商处理含盐产出水的方式很简单, 就是让废水顺着天然渠道自由流入溪流、河流和湖泊。部分废水渗入并污染了地下水 (Gorman, 1999)。

一般来说, 直到 20 世纪 60 年代, 随着石油产量的增加, 产出水的总量也随之增加, 这些盐水的处理才成为人们关注的主要问题。到 1965 年, 2300 万桶/天 (365 万立方米/天) 的产油量产生了 767 万桶/天 (122 万立方米/天) 的水, 水/油比率为

3.0 (Gorman, 1999)。不出所料, 今天的水/油比约为 10, 因为随着生产年限的增加, 特定油田的水/油比通常会增加。

沙特阿拉伯和其他国家油田的水/油比通常比美国的数值低得多, 因为这些国家的油田通常没有那么多年的生产来耗尽储层。例如, 2015 年, 全球产水量为 3.1 亿桶/天 (约 5000 万立方米/天), 而水/油比仅为 3.8 (Fakhru'l-Razi et al., 2014)。

美国各州甚至同一州的油田的油水比差异很大。拥有长期生产石油的油田且非常规石油产量有限的州的油气比最高。例如, 堪萨斯州 2017 年的 W/O 比率高达 33.6; 加利福尼亚州从 1865 年开始产量不断增加, 2017 年的 W/O 比率为 18 (Kharaka et al., 2019; Veil, 2020)。科罗拉多州的 W/O 比率较低, 2017 年仅为 2.34。

从非常规油井获得的石油和天然气的 W/O 比率要低得多, 因为非常规油井通常生产更多原油, 产出的水量较少。因此, 科罗拉多州韦尔德县的水/油比仅为 0.47, 该县主要生产非常规石油, 但没有非常规石油生产的加菲尔德县 (皮森斯盆地) 的水/油比却要高得多 (18.2) (Kharaka et al., 2019)。

目前, 美国约 60% 的产出水被注入同一石油储层, 用于压力维持和驱油 (EOR), 约 30% 注入较浅的储层。其余的则排入地表水、海水和其他用途, 如道路应用和牲畜饲养。由于直到 20 世纪 50 年代左右才有地方、州或联邦法规来控制盐水废水的处理, 因此造成了严重的地表水和地下水污染。直到 20 世纪 80 年代, 人们才普遍认识到, 遵守明确的联邦法规是保持广大社会所期望的环境质量水平的合理方式。

20 世纪 70 年代颁布的污染控制立法浪潮赋予了环保局执行污染控制立法的权力。环保局要求经营者通过定期压力测试监控所有注水井的完整性, 并每五年检查一次注水井的完整性。此外, 还要求钻探新注水井的运营商寻找并修复位于新注水井四分之一英里范围内的任何渗漏井。

我们从两个大型数据集中研究了产出水的化学成分。第一个是美国地质调查局 (USGS) 国家产出水地球化学数据库, 其中的数据来自美国主要沉积盆地 10 万多口油气井的常规和非常规能源, 数据来源于公开发表的文献以及石油公司和州立石油天然气组织 (Blondes et al., 2019)。第二组主要数据来自阿尔伯塔盆地的油井, 该盆地是世界上最大的石油盆地之一。阿尔伯塔盆地的地球化学数据集比其他盆地更全面、更公开、更精选, 而且还拥有一个新的数据集, 其中包括其他盆地很少报告的潜在有毒元素信息 (Hitchon, 2023)。

12.2.1 产出水的成分

这些数据集显示, 产出水的盐度一般在 3,000 至 300,000 mg/L 之间, 以 Na 和 Cl 为主, Ca、K 和 Sr 浓度较高, 尤其是在高盐度盐水中。一些产出水的 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、DOC 和 CH_3COO^- 浓度相对较高。铁和锰的浓度通常适中 (50 至 100 mg/L), 但铅、

锌、铜、汞、镉和其他几种有毒金属的浓度几乎总是很低 ($< 1 \text{ mg/L}$), 因为它们受到各自硫化物矿物极低溶解度的控制。

据报道, 世界上包括密西西比盐丘盆地中部在内的少数地区含有异常高浓度的金属 (例如, 铅值高达数百毫克/升) (Kharaka et al., 1987)。产出水还可能含有高浓度的单羧酸和二羧酸阴离子、酚、BTEX、PAHs 及其他活性和毒性有机物 (高达 $10,000 \text{ mg/L}$)。

据报道, 对世界各地许多沉积盆地的产出水进行了详细的无机和有机化学分析, 并对水中的氧和氢同位素以及其他各种稳定和放射性同位素进行了测量。这些数据的应用, 加上当地和区域地质以及古水文学方面的信息, 表明这些流体的流动性更强, 其来源以及与岩石和沉积物的相互作用也比以前认识到的更为复杂 (Hitchon, 2023; Kharaka & Hanor, 2014)。

数据显示, 沉积盆地的地层水主要来自当地的大气水或海洋衍生水。不过, 在许多沉积盆地中, (残余) 苦咸水、地质上古老的大气水, 特别是混合水也是重要的组成部分。原始水通过以下几个主要过程的组合演变成 Na-Cl 、 $\text{Na-Cl-CH}_3\text{COO}$ 或 Na-Ca-Cl 类型的水:

盐岩溶解;

卤水混入;

盐岩以外的矿物溶解和沉淀;

水与沉积岩中有机物的相互作用;

与岩石 (主要是粘土、粉砂岩和页岩) 相互作用, 形成地质过滤膜;

扩散作用, 这种作用似乎比以前认为的更为重要。

利用化学指标和同位素可以确定每个盆地中水的化学演变和矿物成岩的重要过程。

在第 4 章中讨论的饮用水地下水的盐度和化学成分与产出水截然不同。在美国, 饮用水盐度的 MCL 值仅为 500 mg/L , 而几乎所有生产用水的盐度都要高出 1 到 3 个数量级。美国受保护的地下水 (也称为 USDW) 是指盐度小于 $10,000 \text{ mg/L}$ 的水, 现在或将来可用于饮用或灌溉。地下水中 Na 、 Mg 和 Ca 的浓度通常大致相同, 但一般 $\text{HCO}_3 > \text{SO}_4 > \text{Cl}$ 。金属浓度、有机酸阴离子和 DOC 值都很低。

地下水和产出水之间的盐度对比 (很容易用电导率电极测量) 可能是检测产出水污染的第一个工具。从 Cl 、 Br 、 B 和 Li 等单个保守离子的浓度对比或比值对比中可以获得更明确的答案。高 DOC 值、有机酸阴离子、BTEX, 尤其是长寿命 PAHs 的存在也可能是表明受到油类或产出水污染的明确诊断化合物。利用水的同位素, 尤其是较为保守的 δD 值, 以及许多溶质 (如 B 、 Li 、 Sr) 的同位素进行进一步确认, 应该可以确认污染源。

我们的结论是, 可以利用详细的水文、化学和同位素数据来评估石油工业活动对地下水可能造成的污染。这项研究有助于准确确定或追踪特定水中污染物的来源, 并有助于设计适当的修复方案。

12.3 研究展望

沉积盆地中水与岩石之间的相互作用是并将继续是深入研究的主题。以下领域因其科学、环境或经济重要性或新分析设备和技术的出现而受到特别关注:

- [1] 大量稳定同位素和放射性同位素数据被用于研究沉积盆地的矿物成因、水的起源和年龄以及溶质的源汇, 重点是 CO_2 封存和废物处理的注入场地。为了更好地解释同位素数据, 需要为沉积盆地的原位条件确定准确的分馏系数以及水和矿物之间的同位素交换率 (Bullen, 2011)。
- [2] 自 20 世纪 90 年代初以来, 在记录反应性有机物的性质、分布以及有机和无机相互作用方面取得了突破性进展。还需要进行更多的调查, 特别是确定有机-无机复合物的毒性和稳定性、场地条件下脱羧和其他转化的速率, 以及溶解的有机硫和氮化合物的重要性。
- [3] 目前正在将地球化学、水文和溶质运移计算机代码应用于沉积盆地。为了从这项工作中获得可靠的信息, 必须获得有关水相和固相的准确而详细的数据, 以及有关黏土矿物、成分变化很大的矿物和盐水的更准确的热力学数据。还需要有关场地条件下溶解/沉淀动力学的数据。
- [4] 通过采用定量流体运移模型, 将流体成分空间变化的实测数据与沉积物矿物学空间变化的结合起来, 以改进反应动力学。
- [5] 要回答“从已知的地层水成分和相互作用中, 如何推断这些污染物的混合和归宿”这个问题, 就需要了解溶解组分 (包括注入水和地层水) 成分的化学和同位素演化规律。
- [6] 了解地下水-矿物- CO_2 的相互作用对于驱油 (EOR) 成功实施以及在枯竭油田和含盐含水层中安全地质封存大量人为产生的 CO_2 以减缓全球变暖至关重要, 而全球变暖可以说是当今世界面临的最重要的环境问题 (IPCC, 2021)。
- [7] 开发大规模勘测技术方法, 以确定现有油气井的位置, 这些油气井如果堵塞不当, 可能会为注入的产出水和 CO_2 的快速垂直迁移提供通道, 造成地下水污染和环境破坏。

有几个重要问题需要进一步调查, 以加深对页岩和致密储层中天然地层水地球化学的了解, 并最大限度地减少与石油勘探和生产作业有关的潜在环境影响, 特别是地下水污染。这些调查包括:

- [1] 利用天然和人工化学和同位素示踪剂, 确定页岩和致密储层孔隙水在空间和时间上受到钻井液和压裂液污染的情况;
- [2] 确定在可比温压条件下, 同一盆地/次盆地内从页岩和邻近常规储层中获取的产出水的化学成分和同位素成分的差异;
- [3] 研究离子选择性和膜效率, 因为地质膜在控制溶质流经页岩和流出页岩方面非常重要;
- [4] 探索溶解有机物和有机质(数量、类型、成熟度和转化)在改变孔隙水化学成分以及页岩和致密储层总体行为方面的作用;
- [5] 确定添加到压裂液中的化学品清单及其毒性、转化以及与天然流体和岩石的相互作用。

将更多的研究成果用于修复成千上万的枯竭油田, 即全球范围内已被产出水和石油污染的场地。Kerry Sublette et al. (2007) 对俄克拉荷马州东北部高草草原受盐分和碳氢化合物破坏的土壤进行了数年的修复研究, 发现了许多简化修复过程和降低成本的技术。

- [1] 在一段时间内逐步添加肥料比同时大量施肥更有效。前者通过改善氮的循环和微生物的多样性, 提高并保持生物修复率;
- [2] 线虫群落结构的测量成本低廉, 可以对修复过程中恢复土壤的健康状况进行简要评估;
- [3] 在盐碱地上, 翻耕干草比使用更昂贵的石膏更能有效地重建植被;
- [4] 在某些坡度较低和盐度过高的情况下, 可能需要地下排水系统, 并可能需要重新注入回收的流体。

在许多老化和枯竭的油田中, 尤其需要这种以科学为基础的补救计划, 这些油田不仅存在于美国, 也存在于世界各地, 在这些油田中, 土地用途正在从石油生产转变为住宅、农业或娱乐用途 (Kharaka & Dorsey, 2005)。

13 练习题

练习题 1

化石燃料、石油、天然气和煤炭是重要的商品，100 多年来为快速增长的世界人口提供了主要的一次能源。然而，化石燃料的消费对健康和环境造成了重大的有害影响，这些影响可能是地方性的、区域性的，也可能是全球性的。请列出化石燃料对健康和/或环境的五种影响。

[单击以返回至链接到练习题1的文本所在位置](#)

[单击查看练习题 1 的答案](#)

练习题 2

如今，石油和天然气业务已成为价值数十亿美元的产业，其起步始于 1850 年前后，当时一些国家挖掘或钻探了商业油井，以获取主要用于煤油和油灯原油。第一口商业油井是在何时何地开凿的，这个问题很难回答。不过，1859 年埃德温-L-德雷克（Edwin L. Drake）在宾夕法尼亚州泰特斯维尔附近的油溪河谷打出的油井被普遍认为是第一口现代油井。请给出德雷克油井获此殊荣的四个原因。

[单击以返回至链接到练习题2的文本所在位置](#)

[单击查看练习题 2 的答案](#)

练习题 3

如今，人们对化石燃料使用的主要担忧与全球变暖和相关气候问题有关，这些问题是由于大气中不断增加的大量的化石燃料燃烧所产生的 CO₂。与工业化前相比，全球气温已经升高了 1.2 °C，预计到 2100 年将升高到 2.7 °C。请说出气候变暖和大气中 CO₂ 浓度上升可能对全球产生的四种不利影响。

[单击以返回至链接到练习题3的文本所在位置](#)

[单击查看练习题 3 的答案](#)

练习题 4

今天美国生产的每桶原油在井口的水油比（W/O）是多少？1965 年美国的水油比是多少？推测 2050 年的这一比率。

[单击以返回至链接到练习题4的文本所在位置](#)

[单击查看练习题 4 的答案](#)

练习题 5

页岩水力压裂是指将压裂液以高压方式注入以压裂页岩，压裂液包括了大量的淡水、支撑剂以及已公开和未公开的有机和无机化学品，支撑剂用于撑开裂隙保证裂隙畅通。

在美国，平均每口页岩水平井需要多少水进行压裂以开采石油？

用于压裂页岩或致密储层的流体成分是什么？

[单击以返回至链接到练习题5的文本所在位置](#)

[单击查看练习题 5 的答案](#)

练习题 6

从油田的油井中进行产出水化学和同位素分析可能有如下三个目的：

研究生产区原始地层水的化学性质，以更好地了解水岩相互作用

确定不同生产区或含水层的地层水渗漏位置

产出水的安全环保处置。

要实现第一个目标，对油井进行取样以获得准确的地球化学数据很具挑战。请说出为实现这一目标，在选择油井以获取产出水时应采用的四项标准。

[单击以返回至链接到练习题6的文本所在位置](#)

[单击查看练习题 6 的答案](#)

练习题 7

从石油公司获得的地球化学数据库可用且有用，但往往不完整，尤其是在产出水的化学成分和同位素值方面。Blondes 等（2019）报告的化学清单经过了一些基本的筛选，包括删除许多不包括特定位置、有效射孔区、所有主要阳离子和阴离子以

及阴阳离子电荷平衡大于 10% 的油井数据。Hitchon 和 Brulotte (1994) 讨论了更详细的剔除标准。

列出使石油公司提供的数据库更有用且更容易接受而需要增加的五项筛选标准。

[单击以返回至链接到练习题7的文本所在位置](#)

[单击查看练习题 7 的答案](#)

练习题 8

由于 Cl 和 Br 在地层水中相对保守, Cl/Br 比值可作为盐度来源的指标。现代海水的 Cl/Br 质量比约为 300。受盐丘中盐岩溶解影响的地层水中其值要高得多。产出水的 Cl/Br 比值较低, 它来源于是海水经过盐岩沉淀点后在大气中蒸发形成的苦咸水。请查看表 40 和表 41 所示样本中的产出水 75-WR-5、84-MS-11 和 77-GG-55 的成分, 并确定每个样品盐度的来源。

[单击以返回至链接到练习题8的文本所在位置](#)

[单击查看练习题 8 的答案](#)

练习题 9

什么是化学地温计, 为什么它们在产出水研究中很重要?

[单击以返回至链接到练习题9的文本所在位置](#)

[单击查看练习题9的答案](#)

练习题 10

脂肪族酸阴离子 (如乙酸盐) 在产出水中的浓度可能高达 10,000 mg/L。从石油公司获得的化学数据通常不会识别这些有机组分, 但会将其列为碳酸氢盐, 并将其添加到测得的碱度中, 因为是通过 H_2SO_4 滴定来测量现场碱度的。在某些产水中, 95% 以上的测量碱度都是来自这些有机组分。因此, 计算获得了产出水中的方解石具有异常高的饱和度, 超出饱和值 3 千卡/摩尔或更高。

讨论这些有机酸阴离子浓度的主要控制因素。

[单击以返回至链接到练习题10的文本所在位置](#)

[单击查看练习题10的答案](#)

练习题 11

什么是多环芳烃（PAHs）？描述它们在产出水中的分布和毒性。

[单击以返回至链接到练习题11的文本所在位置](#)

[单击查看练习题 11的答案](#)

练习题 12

硼是人类和生物群健康所必需的元素。然而，如果土壤或灌溉水中含有过量的硼，则会对许多果树和蔬菜产生剧毒。说明硼对果树和蔬菜的毒性，以及为什么受生产水污染的灌溉水对这些果树和蔬菜有剧毒。

[单击以返回至链接到练习题12的文本所在位置](#)

[单击查看练习题12的答案](#)

练习题 13

可饮用地下水的盐度和化学成分与产出水截然不同。请列出地下水中可能存在的五种化学参数，这些参数表明地下水受到了产出水的污染。仍需进行详细的水文地质调查，以确认污染源。

[单击以返回至链接到练习题13的文本所在位置](#)

[单击查看练习题 13的答案](#)

练习题 14

地层水的锶同位素组成在识别锶的来源、水岩交换的程度、区域流体流动路径上混合的程度以及受污染地下水程度等方面表现出极大的实用性。地质体的锶同位素组成以 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 的比值表示，可以精确测量。请描述产出水中高 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 和低 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值的来源。

[单击以返回至链接到练习题14的文本所在位置](#)

[单击查看练习题14的答案](#)

练习题 15

给产出水定年最有用的同位素是什么？

[单击以返回至链接到练习题15的文本所在位置](#)

[单击查看练习题 15的答案](#)

练习题 16

从字面上以及从盐岩在沉积盆地中的位置来看，"allochthonous "和 "autochthonous "是什么意思？墨西哥湾的哪些盐岩分别属于这两种情况？

[单击以返回至链接到练习题16的文本所在位置](#)

[单击查看练习题 16的答案](#)

练习题 17

以下问题涉及到图 42。发现一份生产水样品中含有 4,000 mmol/kg 的溶解氯化物。根据图 42 中的信息，即使该水样被部分稀释与淡水地下水混合，可以使用哪些地球化学参数来确定这个水样更有可能来自侏罗纪还是古新世-中新世-更新世的主储层？盆地卤水的组成是否反映了古代海水或蒸发过的古代海水的组成？

[单击以返回至链接到练习题17的文本所在位置](#)

[单击查看练习题 17的答案](#)

练习题 18

根据第 9 节中讨论的盐构造和周围沉积物的实例，您会将墨西哥湾沿岸的沉积物中的地层水流和溶质迁移描述为长期以来基本静止（无流体流动）还是动态（活跃的流体流动）？有哪些证据支持这两种情况？如果是动态的，是什么力量推动流体流动？请给出示例。

[单击以返回至链接到练习题18的文本所在位置](#)

[单击查看练习题 18的答案](#)

练习题 19

美国明尼苏达州贝米吉（Bemidji）的污染始于 1979 年的一次输油管道破裂，约 11,000 桶（170 万升）原油撒漏在 6500 m² 的区域内。石油渗入土壤，漂浮在冲积含水层的地下水位上。美国地质调查局、大学和石油公司的科学家们经过 40 多年的广泛研究，终于有了重大发现。请讨论这项研究中四个最重要的发现。

[单击以返回至链接到练习题19的文本所在位置](#)

[单击查看练习题19的答案](#)

练习题 20

检查表 45 中报告的斯基亚图克湖（Skiatook Lake）湖水和 BE-62 井水的溶质浓度。斯基亚图克湖的水是否适合人类饮用？BE-62 井的地下水受到油田作业的严重污染。就每种污染物而言，要使 BE-62 井的地下水适合人类饮用，您需要采用哪些不同的稀释比例？

[单击以返回至链接到练习题20的文本所在位置](#)

[单击查看练习题 20 的答案](#)

练习题 21

OSPER A 场地位于俄克拉荷马州奥萨奇县，面积约为 1.5 公顷，主要受到 75 至 100 年前产出水和碳氢化合物排放的影响。以 Na 和 Cl 为主的高盐度水（TDS 为 2,000 至 30,000 mg/L）的三维羽流延伸至总面积约 3 公顷的地下，并与 Skiatook 湖相交。请讨论根据该场地地表盐分去除率和自然衰减得出的主要结论。

[单击以返回至链接到练习题21的文本所在位置](#)

[单击查看练习题 21 的答案](#)

练习题 22

OSPER B 场地位于俄克拉荷马州奥萨奇县，目前正在生产石油，碳氢化合物持续释放，盐痕影响面积约 1 公顷。该场地包括一个正在生产的油罐和邻近的大盐水坑、两个注水井地点（其中一个有邻近的小坑）以及一个旧油罐。大盐水坑一般含有 0.2 到 2 米深的产出水和薄薄的一层油。该盐水坑中的盐水通常由潜水泵抽入收集罐，但潜水泵偶尔会出现故障，导致盐水坑充盈和溢出，污染土壤、地下水和

Skiatook 湖。您将如何调查从盐水坑下方靠近 Skiatook 湖的钻孔中获取的样品中的盐水来源？如何确认该来源？

[单击以返回至链接到练习题22的文本所在位置](#)

[单击查看练习题22的答案](#)

练习题 23

图 70 显示了根据油田废水处理场沉积物上的可交换阳离子成分计算得出的废水成分。假设图 70 所示的阴离子电荷浓度主要是溶解的氯化物，请将计算出的油田废水成分与图 42 所示的地层水成分进行比较。

[单击以返回至链接到练习题23的文本所在位置](#)

[单击查看练习题 23 的答案](#)

练习题 24

在密度可变的条件下，油田废物的迁移可能很复杂。打印或目测图 74 和图 76。在图 74 中的 1986 年 8 月第一渗透带地图上，沿着 TDS（或盐度）递减的方向，画一个与 TDS（或盐度）等值线垂直的箭头，或将其形象化。可以得出结论，盐分污染源在地图上矩形坑的东面。现在，在图 76 中的地图上为第一个渗透带画一个箭头，箭头垂直于水位等值线，并沿着水位下降的方向。在淡水地下水系统中，我们可以假定第二个箭头代表地下水的流动方向。简要讨论您的发现。在 1986 年到 1992 年这 6 年间，地下水污染是在增加、减少还是保持不变？

[单击以返回至链接到练习题24的文本所在位置](#)

[单击查看练习题 24 的答案](#)

练习题 25

人为增加的二氧化碳排放，使其在大气中的浓度从工业化前的约 275 ppmv（百万分之一；按体积计算为 106）上升到今天的约 420 ppmv。迄今为止，CCUS 并未兑现其减少 CO₂ 排放以实现全球气候目标的承诺。为了加快 CCUS 的利用，目前正在研究枢纽的概念，结果证明其很有希望。什么是 CCUS 枢纽以及为什么枢纽被认为是实现全球气候目标的重要工具？

[单击以返回至链接到练习题25的文本所在位置](#)

[单击查看练习题 25 的答案](#)

练习题 26

ZERT 场址是在美国蒙大拿州波兹曼附近的一个野外地点开发的，目的是对近地表 CO₂ 运移和探测技术进行可控条件下的研究。在 2.0 至 2.3 米深处处水平安装了一个分为六个区域的开槽水平管道（井）。2007 年、2008 年和 2009 年夏季，在受控条件下释放了有全氟碳化物和其他示踪剂标记的 CO₂。作为这项多学科研究的一部分，美国地质调查局团队开展了一项研究，主要目的是调查 CO₂ 注入期间和之后主要、次要和痕量无机和有机化合物浓度的变化。2008 年期间，从十口浅层监测井（1.5 或 3.0 米深，安装在距离注入管道 1 至 6 米处）和两口远距离监测井中采集了 80 个水样。2008 年 7 月 9 日至 8 月 7 日期间，通过滤水管注入了约 300 kg/d 的食品级 CO₂。在 CO₂ 注入前、期间和之后都采集了样品。

请说明注入 CO₂ 后地下水成分的三大变化。ZERT 现场的 pH 值变化与 Frio 咸水层测试有何不同，为什么？

[单击以返回至链接到练习题26的文本所在位置](#)[单击查看练习题 26 的答案](#)

14 参考文献

- Abbott, M. M. (2000). *Water quality of the Quaternary and Ada Vamoosa aquifers on the Osage reservation. Osage County, Oklahoma, 1997* (Water Resources Investigation Report number 99-4231). US Geological Survey. <https://doi.org/10.3133/wri994231>.
- Abbott, M. M. (2003). *Real-time kinematic (RTK) surveying at the Osage Skiatook Petroleum Environmental Research sites, Osage County, Oklahoma* (Water Resources Investigations number 03-4260) (pp. 147–155). US Geological Survey. pubs.er.usgs.gov/publication/70216521.
- ACTL (Alberta Carbon Trunk Line). (2022). Alberta carbon capture, utilization and storage-funded projects and reports. [Alberta CCUS projects & reports](#).
- Aggarwal, J. K., Palmer, M. R., Bullen, T. D., Ragnarsdottir, K. V., & Arnorsson, S. (2000). The boron isotope systematics of Icelandic geothermal water. 1: Meteoric water charged systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(4), 579–585. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00300-2](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00300-2).
- Aggarwal, P. K. (2013). Introduction. In A. Suckow, P. K. Aggarwal, & L. Araguas-Araguas (Eds.), *Isotope methods for dating old groundwater* (pp. 1–4). International Atomic Energy Agency.
- Ajemigbitse, M. A., Cannon, F. S., & Warner, N. R. (2020). A rapid method to determine ^{226}Ra concentrations in Marcellus Shale Produced water using liquid scintillation counting. *Journal of Environmental Radioactivity*, 220–221, 106300. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2020.106300>.
- Akob, D. M., Cozzarelli, I. M., Dunlap, D. S., Rowan, E. L., & Lorah, M. M. (2015). Organic and inorganic composition and microbiology of Produced water from Pennsylvania shale gas wells. *Applied Geochemistry*, 60, 116–125. <https://doi.org/j.apgeochem.2015.04.011>.
- Alberta Energy and Utilities Board. (2004). Alberta's reserves 2003 and supply/demand outlook 2004–2013: Bitumen, crude oil and natural gas basic reserve data tables: Statistical Series 2004–98 (CD-ROM). eub.gov.ab.ca.
- Alley, B., Beebe, A., Rodgers J., & Castle J. W. (2011). Chemical and physical characterization of Produced water from conventional and unconventional fossil fuel resources. *Chemosphere*, 85(1), 74–82. [j.chemosphere.2011.05.043](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.05.043).
- Allis, R., Bergfeld, D., Moore, J., McClure, K., Morgan, C., Chidsey, T., Heath, J., & Macpherson, B. (2005). Implications of results from CO₂ flux surveys over known CO₂ systems for long-term monitoring. *Proceedings. Fourth Annual Conference on Carbon Capture and Sequestration DOE/NETL, May 2–5, 2005* (pp. 1367–1388). (CD-ROM).
- Allison, E., & Mandler, B. (2018). Groundwater protection in oil and gas production: Identifying and mitigating contamination of groundwater from oil and gas activity. In *Petroleum and the Environment, Part 6/24 of American Geosciences Institute*

- Critical Issues Program as supported by the American Association of Petroleum Geologists (AAPG) Foundation.* www.americangeosciences.org/geoscience-currents/groundwater-protection-oil-and-gas-production.
- Anderson, C. E., Hanor, J. S., & Tsai, F. T. C. (2013). Sources of salinization of the Baton Rouge aquifer system, southeastern Louisiana. *Gulf Coast Association of Geological Societies Transactions*, 63, 3–12.
semanticscholar.org/paper/Sources-of-Salinization-of-the-Baton-Rouge-Aquifer-Anderson-Hanor.
- Andrews, J. N., Edmunds, W. M., Smedley, P. L., Fontes, J. C., Fifield, L. K., & Allan, G. L. (1994). Chlorine-36 in groundwater as a palaeoclimatic indicator: The East Midlands Triassic sandstone aquifer (United Kingdom). *Earth and Planetary Science Letters*, 122, 159–177. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(94\)90057-4](https://doi.org/10.1016/0012-821X(94)90057-4).
- Appelo, C. A. J. (1994). Some calculations on multicomponent transport with cation exchange in aquifers. *Ground Water*, 32, 968–975. go.gale.com/ps/i.do?id=.
- Appelo, C. A. J. (1996). Multicomponent ion exchange and chromatography in natural systems. *Reviews in Mineralogy*, 34, 193–227.
<https://doi.org/10.1515/9781501509797-007>.
- Appelo, C. A. J., & Postma, D. (1993). Geochemistry, groundwater and pollution. *Applied Geochemistry*, 131(5), 479–480. <https://doi.org/10.1002/esp.3290200510>.
- Apps, J. A., Zheng, L., Spycher, N., Birkholzer, J., Kharaka, Y. K., Thordsen, J., Kakouros, E., & Trautz, R. C. (2011). Transient changes in shallow groundwater chemistry during the MSU ZERT CO₂ injection experiment. *Energy Procedia*, 4, 3231–3238.
<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2011.02.241>.
- Armstrong, S. C., Sturchio, N. C., & Hendry, M. J. (1998). Strontium isotopic evidence on the chemical evolution of pore water in the Milk River aquifer, Alberta, Canada. *Applied Geochemistry*, 13, 463–475.
- Arthur, M. A., & Cole, D. R. (2014). Unconventional hydrocarbon resources: Prospects and problems. *Elements*, 10, 257–264. <https://doi.org/10.2113/gselements.10.4.257>.
- Ausburn, M. E. (2013). *Controls on the composition of saline formation water from coastal and offshore Louisiana* (Identifier No. etd-05302013-141118) [Masters' thesis, Department of Geology and Geophysics, Louisiana State University]. LSU Digital Commons. digitalcommons.lsu.edu/gradschool_theses/2149/h.
- Ayers, A. S., & Westcot, D. W. (1976). *Paper Number 9: Water quality for agriculture, irrigation and drainage*. Food and Agriculture Organization of the United Nations.
- Bachu, S. (1995). Synthesis and model of formation-water flow, Alberta Basin, Canada. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 79, 1159–1178.
<https://doi.org/10.1306/8D2B2209-171E-11D7-8645000102C1865D>.
- Bachu, S. (2003). Screening and ranking of sedimentary basins for sequestration of CO₂ in geological media in response to climate change. *Environmental Geology*, 44, pages 277–289. <https://doi.org/10.1007/s00254-003-0762-9>.

- Baedecker, M. J., Cozzarelli, I. M., Eganhouse, R. P., Siegel, D. I., & Bennett, P. C. (1993). Crude oil in a shallow sand and gravel aquifer – III. Biogeochemical reactions and mass balance modeling in anoxic groundwater. *Applied Geochemistry*, 8, 569–586. [https://doi.org/10.1016/0883-2927\(93\)90014-8](https://doi.org/10.1016/0883-2927(93)90014-8).
- Baedecker, M. J., Eganhouse, R. P., Haiping, Q. I., Cozzarelli, I. M., Trost, J. J., & Bekins, B. A. (2018). Weathering of oil in a surficial aquifer. *Groundwater*, 56, 797–809. <https://doi.org/10.1111/gwat.12619>.
- Bagheri, R., Nadri, A., Raeisi, E., Eggenkamp, H. G. M., Kazemi, G. A., & Montaseri, A. (2014). Hydrochemical and isotopic ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$, $\delta^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{37}\text{Cl}$, and $\delta^{81}\text{Br}$) evidence for the origin of saline formation water in a gas reservoir. *Chemical Geology*, 384, 62–75. [j.chemgeo.2014.06.017](https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.06.017).
- Baldwin, H. (1959). Oil strategy in World War II. *American Petroleum Institute Quarterly-Centennial Issue, Archive 2009-08-15*, 10–11.
- Ball, L., Deszcz-Pan, M., Thamke, J. & Smith, B. (2019). Monitoring brine contamination using time-lapse airborne electromagnetic surveys, East Poplar Oil Field, Montana. In *Proceedings of the 7th annual conference on airborne electromagnetics*, June 17–20, 2018, Kolding, Denmark. <https://pubs.er.usgs.gov/publication/70203035h>.
- Ball, L. B., Gillespie, J. M., Minsley, B., Davis, T., & Landon, M. K. (2019). Mapping protected groundwater adjacent to oil and gas fields, San Joaquin Valley, California. In *Proceedings of the 7th annual conference on airborne electromagnetics*, June 17–20, 2018, Kolding, Denmark. <https://pubs.er.usgs.gov/publication/70203036>.
- Banga, T., Capuano, R. M., & van Nieuwenhuise, D. S. (2002). Fluid flow, stratigraphy and structure in the vicinity of the South Liberty salt dome, Texas. *Gulf Coast Association of Geological Societies Transactions*, 52, 25–36. https://researchgate.net/publication/285700215_Fluid_flow_stratigraphy_and_structure_in_the_vicinity_of_the_South_Liberty_salt_dome_Texas.
- Banks, D. A., Gleeson, S. A., & Green, R. (2000). Determination of the origin of salinity in granite-related fluids; evidence from chloride isotopes in fluid inclusions. *Journal of Geochemical Exploration*, 69–70, 309–312. [https://doi.org/10.1016/S0375-6742\(00\)00076-5](https://doi.org/10.1016/S0375-6742(00)00076-5).
- Barnes, H. L. (1979). Solubilities of ore minerals. In H. L. Barnes (Ed.), *Geochemistry of hydrothermal ore deposits* (pp. 404–460). John Wiley & Sons.
- Barnes, I., O’Neil, J. R., Rapp, J. B., & White, D. E. (1973). Silica-carbonate alteration of serpentine: Wall rock alteration in mercury deposits of the California Coast Ranges. *Economic Geology*, 68, 388–398. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.68.3.388>.
- Barth, T. (1987). Quantitative determination of volatile carboxylic acids in formation water by isotachopheresis. *Analytical Chemistry*, 59, 2232–2237. <https://doi.org/10.1021/ac00145a004>.

- Barth, S. (1998). Application of boron isotopes for tracing sources of anthropogenic contamination in groundwater. *Water Research*, 32, 685–690.
[https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(97\)00251-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00251-0).
- Barth, T., Borgund, A. E., & Hopland, A.L. (1989). Generation of organic compounds by hydrous pyrolysis of Kimmeridge oil shale-bulk results and activation energy calculations. *Organic Geochemistry*, 14, 69–76. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(89\)90020-X](https://doi.org/10.1016/0146-6380(89)90020-X).
- Bassett, R. L. (1977). *The geochemistry of boron in thermal water* [Unpublished doctoral dissertation]. Stanford University.
- Bateman, R. M., & Konen, C. E. (1977). Wellsite log analysis and the programmable pocket calculator. *Transactions of the Society of Professional Well Log Analysts (Annual Logging Symposium)*, 18, B.1–B.35.
<https://onepetro.org/SPWLAALS/proceedings-abstract>.
- Bath, A., Edmunds, W. M., & Andrews, J. N. (1978). Paleoclimatic trends deduced from the hydrochemistry of Triassic sandstone aquifer, United Kingdom. *Isotope Hydrology*, 2, 545–568.
https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:10462983.
- Bauder, T. A., Waskom, R. M., Sutherland, P. L., & Davis, J. G. (2014). *Fact Sheet Number 0.506: Irrigation water quality criteria*. Colorado State University.
- Bazin, B., Brosse, E., & Sommer, F. (1997a). Chemistry of oil-field brines in relation to diagenesis of reservoirs. 1: Use of mineral stability fields to reconstruct in situ water composition, example of the Mahakam basin. *Marine and Petroleum Geology*, 14, 481–495. [https://doi.org/10.1016/S0264-8172\(97\)00004-4](https://doi.org/10.1016/S0264-8172(97)00004-4).
- Bazin, B., E. Brosse, & Sommer, F. (1997b). Chemistry of oil-field brines in relation to diagenesis of reservoirs: 2. Reconstruction of paleo-water composition for modeling illite diagenesis in the Greater Alwyn area (North Sea). *Marine and Petroleum Geology*, 14, 497–511. [https://doi.org/10.1016/S0264-8172\(97\)00005-6](https://doi.org/10.1016/S0264-8172(97)00005-6).
- Bekins, B. A., Hostetter, F. D., Herkelrath, W. N., Delin, G. N., Warren, E., & Essaid, H. I. (2005). Progression of methanogenic degradation of crude oil in the subsurface. *Environmental Geosciences*, 12(2), 139–152. <https://doi.org/10.1306/eg.11160404036>.
- Bekins, B. A., Cozzarelli, I. M., Erickson, M. L., Steenson, R. A., & Thorn, K. A. (2016). Crude oil metabolites in groundwater at two spill sites. *Groundwater*, 54, 681–691. <https://doi.org/10.1111/gwat.12419>.
- Bekins, B. E., Brennan, J., Tillitt, D. E., Illig, J. M., Cozzarelli, I. M., & Martinovic-Weigelt, D. (2020). Biological Effects of hydrocarbon degradation intermediates: Is the total petroleum hydrocarbon analytical method adequate for risk assessment? *Environmental Science and Technology*, 54, 11396–11404.
<https://doi.org/10.1021/acs.est.0c02220>.
- Bekins, B. E., Podgorski, D. C., Wagner, S., Thorn, K. A., Cozzarelli, I. M., Tillitt, D. E., & Leet, J. K. (2021). New approaches for characterization of petroleum hydrocarbon

- partial transformation products [abstract id. H44C-01]. In *Proceedings of the American Geophysical Union Fall Meeting 2021, December 13–17, 2021, New Orleans, LA*. <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/2021AGUFM.H44C..01B/abstract>.
- Beloe, W. (1830). *Herodotus*. H. Colburn and R. Bentley.
- Bénézech, P., Palmer, A. D., Anovitz, L. M., & Horita, J. (2007). Dawsonite synthesis and re-evaluation of its thermodynamic properties from solubility measurements: Implications for mineral trapping of CO₂. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71, 4438–4455. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.07.003>.
- Bennett, S. C., & Hanor, J. S. (1987). Dynamics of subsurface salt dissolution at the Welsh Dome, Louisiana Gulf Coast. In I. Lerche & J. J. O'Brien (Eds.), *Dynamical geology of salt and related structures* (pp. 653–677). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-444170-5.50021-X>.
- Benson, S. M., & Cole, D. R. (2008). CO₂ sequestration in deep sedimentary formations. *Elements*, 4(5), 325–331. <https://doi.org/10.2113/gselements.4.5.325>.
- Benson, S. M., & Cook P. (Coordinating Lead Authors). (2005). Underground geological storage. In O. Davidson, H.C. de Coninck, M. Loos, & L. A. Meyer (Eds.), *Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) special report on carbon dioxide capture and storage* (pp. 195–276). Cambridge University Press. researchgate.net/publication/264453028.
- Berner, R. A. (1980). *Early diagenesis: A theoretical approach*. Princeton University Press.
- Berner, Z. A., Stüben, D., Leosson, M. A., & Klinge H. (2002). S- and O-isotopic character of dissolved sulphate in the cover rock aquifers of a Zechstein salt dome. *Applied Geochemistry*, 17(12), 1515–1528. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(02\)00046-X](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00046-X).
- Berry, F. A. F. (1973). High fluid-potentials in the California coast ranges and their tectonic significance. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 57, 1229–1249. <https://doi.org/10.1306/83D90E8A-16C7-11D7-8645000102C1865D>.
- Bethke, C. M., Torgersen, T., & Park, J. (2000). The “age” of very old groundwater: Insights from reactive transport models. *Journal of Geochemical Exploration*, 69–70, 1–4. [https://doi.org/10.1016/S0375-6742\(00\)00115-1](https://doi.org/10.1016/S0375-6742(00)00115-1).
- Bethke, C. M., Zhao, X., & Torgersen, T. J. (1999). Groundwater flow and the ⁴He distribution in the Great Artesian Basin of Australia. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 104, 12999–13011. <https://doi.org/10.1029/1999JB900085>.
- Bethke, C. M., & Johnson, T. C. (2002). Paradox of groundwater age: correction. *Geology*, 30, 385–388. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(2002\)030<0386:POGAC>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(2002)030<0386:POGAC>2.0.CO;2).
- Bethke, C. (2015). *The geochemist's workbench* (Version 10.0.3) [Computer software]. Aqueous Solutions LLC.
- Bickle, M. J. (2009). Geological carbon storage. *Nature Geoscience*, 2(12), 815–818.
- Birdwell, J. E., Bowker, K., Burke, B., Chidsey, T., Hammes, U., Henk, B., Hollon, Z., Jiang, S., Li, P., Marra, K. R., McCracken, J., Nyahay, R., Seyedolali, A., Schmid, K., Tinnin, B., & Whidden, K. J. (2020). *Energy and minerals division tight oil and gas*

- committee: *Activities and commodity report for 2019–2020*. American Association of Petroleum Geologists (AAPG) Energy Minerals Division Tight Oil and Gas Committee. <https://pubs.er.usgs.gov/publication/70217638>.
- Birkle, P., García, B. M., & Padrón, C. M. M. (2009). Origin and evolution of formation water at the Jujo-Tecominoacán oil reservoir, Gulf of Mexico. Part 1: chemical evolution and water-rock interaction. *Applied Geochemistry*, 24, 543–554. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2008.12.009>.
- Birkle, P., García, B. M., Padrón, C. M. M., & Eglington, B. M. (2010). Origin and evolution of formation water at the Jujo-Tecominoacán oil reservoir, Gulf of Mexico. Part 2: Isotopic and field-production evidence for fluid connectivity. *Applied Geochemistry*, 24, 555–573. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2008.12.010>.
- Birkle, P., Aragón, J. J. R., Portugal, E., & Fong Aguilar, J. L. (2002). Evolution and origin of deep reservoir water at the Activo Luna oil field, Gulf of Mexico, Mexico. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 86, 457–484. <https://doi.org/10.1306/61EEDB0C-173E-11D7-8645000102C1865D>.
- Bjørlykke, K. (1988). Sandstone diagenesis in relation to preservation, destruction and creation of porosity in diagenesis. *Developments in Sedimentology*, 41(1988), 555–588. [https://doi.org/10.1016/S0070-4571\(08\)70180-8](https://doi.org/10.1016/S0070-4571(08)70180-8).
- Bjørlykke, K. (1994). Fluid-flow processes and diagenesis in sedimentary basins in Geofluids: Origin, Migration and Evolution of fluids in sedimentary basins. *Geological Society London Special Publication*, 78, 127–140, <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1994.078.01.11>.
- Bjørlykke, K. (2010). *Petroleum geoscience: From sedimentary environments to rock physics*. Springer. imash.ru/netcat_files/file/BIBLIO/GEOLOG/Bjorlykke%20K_%20-%20Petroleum%20Geoscience%20-%202011.pdf.
- Bjørlykke, K., Jahren, J., Aagaard, P., & Fisher, Q. (2010). Role of effective permeability distribution in estimating overpressure using basin modeling. *Marine and Petroleum Geology*, 27, 1684–1691. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2010.05.003>.
- Black, B. C. (2012). *Crude reality: Petroleum in world history*. Rowman & Littlefield. <https://rowman.com/ISBN/9781538142479>.
- Blättler, C. L., Miller, N. R., & Higgins, J. (2015). Mg and Ca isotope signatures of authigenic dolomite in siliceous deep-sea sediments. *Earth and Planetary Science Letters*, 419, 32–42. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2015.03.006>.
- Blondes, M. S., Gans, K. D., Thordsen, J. J., Reidy, M. E., Engle, M. A., Kharaka, Y. K., & Rowan, E. L. (2019). *National Produced waters geochemical database* (Version 2.3) (Provisional). US Geological Survey. <https://www.usgs.gov/programs/energy-resources-program>.
- Blondes, M. S., Shelton, J. L., Engle, M. A., Tremblay, J., Doolan, C. A., Jubb, A. M., Chenault, J., Rowan, E. L., Haefner, R. J., & Mailot, B. E. (2020). Utica shale play oil

- and gas brines: Geochemistry and factors influencing wastewater management. *Environmental Science & Technology*, 54(21), 13917–13925.
<https://doi.org/10.1021/acs.est.0c02461>.
- Blondes, M. S., Gans, K. D., Engle, M. A., Kharaka, Y. K., Reidy, M. E., Saraswathula, V., Thordsen, J. J., Rowan, E. L., & Morrissey, E. A. (2016). *National Produced waters geochemical database* (Version 2.3) (Provisional). US Geological Survey.
archive.org/stream/USGSProducedWaterV2.2c/USGSProducedWaterDatabasev2.2.Documentation_djvu.txt.
- Boles, J. R. (1978). Active ankerite cementation in the subsurface Eocene of southwest Texas. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 68, 13–22.
<https://link.springer.com/article/10.1007/BF00375443>.
- Boles, J. R., & Franks, S. G. (1979). Clay diagenesis in Wilcox sandstones of southwest Texas: implications of smectite diagenesis on sandstone cementation. *Journal of Sedimentary Petrology*, 49, 55–70. <https://doi.org/10.1306/212F76BC-2B24-11D7-8648000102C1865D>.
- Bonetti, P., Leuz, C., & Michelon, G. (2021). Large-sample evidence on the impact of unconventional oil and gas development on surface water. *Science*, 373, 896–899.
<https://doi.org/10.1126/science.aaz2185>.
- Böttcher, M. E., Geprägs, P., Neubert, N., von Allmen, K., Pretet, C., Samankassou, E., & Nägler, T. F. (2012). Barium isotope fractionation during experimental formation of the double carbonate BaMn(CO₃)₂ at ambient temperature. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 48(3), 457–463.
<https://doi.org/10.1080/10256016.2012.673489>.
- Boverton, R. (1911). Petroleum. In H. Chisholm (Ed.), *Encyclopædia britannica*, volume 21 (11th ed.). (pp. 316–323). Cambridge University Press.
- BP. (2020). *Statistical review of world energy 2020* (69th ed.). BP. [BP Statistical Review of World Energy 2020](https://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/statistical-review/bp-statistical-review-of-world-energy-2020.pdf).
- Bradshaw, J., Bachu, S., Bonijoly, D., Burruss, R., Holloway, S., Christensen, N. P., & Magne Mathiassen, O. (2007). CO₂ storage capacity estimation: issues and development of standards. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 1, 62–68.
[https://doi.org/10.1016/S1750-5836\(07\)00027-8](https://doi.org/10.1016/S1750-5836(07)00027-8).
- Bray, R. B., & Hanor, J. S. (1990). Spatial variations in subsurface pore fluid properties in a portion of southeast Louisiana: Implications for regional fluid flow and solute transport. *Gulf Coast Association of Geological Societies Transactions*, 40, 53–64.
doi.org/10.1306/20B22F8F-170D-11D7-8645000102C1865D?sid=semanticscholar.
- Breit, G. N., Kharaka, Y. K., & Rice, C. A. (2001). National database on the chemical composition of formation water from petroleum wells. In K. L. Sublette (Ed.), *Proceedings of the 7th IPEC Meeting: Environmental issues and solutions in petroleum exploration, production, and refining*, November 2000, Albuquerque, NM.

- Brice, W. R. (2009). *Myth, legend, reality: Edwin Laurentine Drake and the early oil industry*. Oil Region Alliance of Business, Industry and Tourism.
worldcat.org/title/myth-legend-reality-edwin-laurentine-drake-and-the-early-oil-i-ndustry/oclc/501813103.
- Briggins, D. R., & Cross, H. J. (1995). *Well contamination by road salt: Problems and possible solutions in Nova Scotia* (Preprint). Proceedings XXVI International Association of Hydrogeologists Congress, Edmonton, Alberta, Canada.
- Bruno, R. S., & Hanor, J. S. (2003). Large-scale fluid migration driven by salt dissolution, Bay Marchand dome, offshore Louisiana. *Gulf Coast Association of Geological Societies Transactions*, 53, 97–107.
- Bryant, E. A. (1997). *Climate processes and change*. Cambridge University Press.
- Bullen, T. D. (2011). Stable isotopes of transition and post-transition metals as tracers in environmental studies. In M. Baskaran (Ed.), *Advances in isotope geochemistry: Handbook of environmental isotope geochemistry* (pp. 177–203). Springer-Verlag.
https://doi.org/10.1007/978-3-642-10637-8_10.
- Bullen, T. D., & Eisenhauer, A. (2009). Metal stable isotopes in low-temperature systems: A primer. *Elements*, 5(6), 349–352. <https://doi.org/10.2113/gselements.5.6.349>.
- Bullen, T. D., White, A. F., Childs, C.W., & Horita, J. (2001). Reducing ambiguity in isotope studies using a multi-tracer approach. In R. Cidu (Ed.), *Proceedings of the 10th International Symposium on the Water Rock Interaction* (pp. 19–28).
- Bullen, T. D., & Walczyk T. R. (2009). Environmental and biomedical applications of metal stable isotopes. *Elements*, 5, 381–385. <https://doi.org/10.2113/gselements.5.6.381>.
- Bump, A. P., and Hovorka, S. D., (2023), Fetch-trap pairs: exploring definition of carbon storage prospects to increase capacity and flexibility in areas with competing uses: *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 122, no. 103817, 10 pages.
<http://doi.org/10.1016/j.ijggc.2022.103817>
- Capo, R. C., Stewart, B. W., Rowan, E. L., Kolesar, C. A., Wall, A. J., Chapman, E. C., & Hammack, R. W. (2014). The strontium isotopic evolution of Marcellus Formation Produced water, southwestern Pennsylvania. *International Journal of Coal Geology*, 26, 57–63 <https://doi.org/10.1016/j.coal.2013.12.010>.
- Capuano, R. M., & Jan, R. Z. (1996). In situ hydraulic conductivity of clay and silt-clay fluvial-deltaic sediments, Texas Gulf Coast. *Groundwater*, 34, 545–555.
<https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.1996.tb02036.x>.
- Carey, J. W., Wigand, M., Chipera, S. J., Wolde, G., Pawar, R., Lichtner, P. C., Wehner, S. C., Raines, M. A., & Guthrie, G. D. (2007). Analysis and performance of oil well cement with 30 years of CO₂ exposure from the SACROC Unit, West Texas, USA. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 1, 75–85.
[https://doi.org/10.1016/S1750-5836\(06\)00004-1](https://doi.org/10.1016/S1750-5836(06)00004-1).
- Carothers, W. W., & Kharaka, Y. K. (1978). Aliphatic acid anions in oil-field water. Implications for origin of natural gas. *American Association of Petroleum Geologists*

- Bulletin*, 62, 2441–2453.
<https://doi.org/10.1306/C1EA5521-16C9-11D7-8645000102C1865D>.
- Carothers, W. W., & Kharaka, Y. K. (1980). Stable carbon isotopes of HCO_3 in oil-field water. Implications for the origin of CO_2 . *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44, 323–333. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(80\)90140-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(80)90140-4).
- Carpenter, A. B. (1978). Origin and chemical evolution of brines in sedimentary basins. *Oklahoma Geological Survey Circular*, 79, 60–77. <https://doi.org/10.2118/7504-MS>.
- Carpenter, A. B., Trout, M. L., & Pickett, E. E. (1974). Preliminary report on the origin and chemical evolution of lead- and zinc-rich brines in central Mississippi. *Economic Geology*, 52, 1191–1206. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.69.8.1191>.
- Case, L. C. (1955). Origin and current usage of the term, “connate water.” *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 39, 1879–1882.
- Cassidy, D. P., & Ranganathan, V. (1992). Groundwater upwelling near Bay St. Elaine salt dome in southeastern Louisiana, as inferred from fluid property variations. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 76, 1560–1568.
<https://doi.org/10.1306/BDFF8A4C-1718-11D7-8645000102C1865D>.
- Celia, M. A., Kavetski, D., Nordbotten, J. M., Bachu, S., & Gasda, S. E. (2006). Implications of abandoned wells for site selection. In *Proceedings of the CO2SC 2006 International Symposium on Site Characterization for CO₂ Geological Storage*, Berkeley, CA (pp. 157–159). Lawrence Berkeley National Laboratory.
- Chadwick, R. A., Noy, D., Arts, R., & Eiken, O. (2009). Latest time-lapse seismic data from Sleipner yield new insights into CO_2 plume development. *Energy Procedia*, 1, 2103–2110. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2009.01.274>.
- Chadwick, R. A., Zweigel, P., Gregersen, U., Kirby, G. A., Holloway, S., & Johannessen, P. N. (2004). Geological reservoir characterization of a CO_2 storage site: The Utsira Sand, Sleipner, northern North Sea. *Energy*, 9, 1371–1381.
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2004.03.071>.
- Chan, L. H., Starinsky, A., & Katz, A. (2002). The behavior of lithium and its isotopes in oilfield brines: Evidence from the Heletz-Kokhav Field, Israel. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66, 615–623. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00800-6](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00800-6).
- Chaudhary, B. K., Sabie, R., Engle, M. A., Xu, P., Willman, S., & Carroll, K. C. (2019). Spatial variability of produced-water quality and alternative-source water analysis applied to the Permian Basin, USA. *Hydrogeology Journal*, 27(8), 2889–2905.
<https://doi.org/10.1007/s10040-019-02054-4>.
- Clark, C. E., & Veil, J. A. (2009). *Produced water volumes and management practices in the United States*. Argonne National Laboratory Report ANL/EVS/R-09/1. US Department of Energy. <https://doi.org/10.2172/1007397>.
- Clark, I. D. (2015). *Groundwater geochemistry and isotopes*. CRC.
<https://doi.org/10.1201/b18347>.

- Clark, I. D., & Fritz, P. (2013). *Environmental isotopes in hydrogeology*. CRC.
<https://doi.org/10.1201/9781482242911>.
- Collins, A. G. (1974). *Geochemistry of liquids, gases, and rocks from the Smackover Formation: Report of investigations number 7897*. US Department of Energy, Office of Scientific and Technical Information. <https://www.osti.gov/biblio/7258153>.
- Collins, A. G. (1975). *Geochemistry of oil field water*. Elsevier.
- Collins, A. G., & Egleson, G. C. (1967). Iodide abundance in oilfield brines in Oklahoma. *Science*, 156(3777), 934–935. <https://doi.org/10.1126/science.156.3777.934>.
- Conaway, C. H., Thordsen, J. J., Manning, M. A., Cook, P. J., Trautz, R. C., Thomas, R. B., & Kharaka, Y. K. (2016). Comparison of geochemical data obtained using four brine sampling methods at the SECARB phase III anthropogenic test CO₂ injection site, Citronelle oil field, Alabama. *International Journal of Coal Geology*, 162, 85–95. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2016.06.001>.
- Connor, B. F., Rose, D. L., Noriega, M. C., Murtaugh, L. K., & Abney, S. R. (1997). *Methods of analysis by the US Geological Survey National Water Quality Laboratory — Determination of 86 volatile organic compounds in water by gas chromatography/mass spectrometry, including detections less than reporting limits (Open-File Report)* (pp. 97–829). US Geological Survey. <https://pubs.er.usgs.gov/publication/ofr97829>.
- Cook, P. G., & Herczeg, A. L. (2000). *Environmental tracers in hydrology*. Kluwer Academic.
- Cozzarelli, I. M., Bekins, B. A., Eganhouse, R. P., Warren, E., & Essaid, H. I. (2010). In situ measurements of volatile aromatic hydrocarbon biodegradation rates in groundwater. *Journal of Contaminant Hydrology*, 111(1–4), 48–64. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2009.12.001>.
- Cozzarelli, I. M., Schreiber, M. E., Erickson, M. L., & Ziegler, B. A. (2015). Arsenic cycling in hydrocarbon plumes: Secondary effects of natural attenuation. *Groundwater*, 54(1), 35–45. <https://doi.org/10.1111/gwat.12316>.
- Craig, H. (1961). Isotopic variations in meteoric water. *Science*, 133, 1702–1703.
- Cramer, B. D., & Jarvis, I. (2020). Carbon isotope stratigraphy. In F. M. Gradstein, J. G. Ogg, M. D. Schmitz, & G. M. Ogg (Eds.), *Geologic time scale 2020, Vol 1*, 309–343. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824360-2.00011-5>.
- Crossey, L. J. (1991). Thermal degradation of aqueous oxalate species. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 1515–1527.
- Crossey, L. J., Surdam, R. C., & Lahann, R. (1985). Application of organic/inorganic diagenesis to porosity prediction. D. L. Gautier (Ed.), *Relationship of organic matter and mineral diagenesis, Special Publication*, 38, 147–156. <https://doi.org/10.2110/pec.86.38.0147>.
- Dadrasnia, A., Salmah, I., Emenike, C. U., & Shahsavari, N. (2015). Remediation of oil contaminated media using organic material supplementation. *Petroleum Science and Technology*, 33, 1030–1037. <https://doi.org/10.1080/10916466.2014.925920>.

- Daley, T. M., Myer, L. R., Peterson, J. E., Majer, E. L., & Hoversten, G. M. (2008). Time-lapse cross-well seismic and VSP monitoring of injected CO₂ in a brine aquifer. *Environmental Geology*, 54, 1657–1665. <https://doi.org/10.1007/s00254-007-0943-z>.
- Daley, T. M., Solbau, R. D., Ajo-Franklin, J. B., & Benson, S. M. (2007). Continuous active-source monitoring of CO₂ injection in a brine aquifer. *Geophysics*, 72(5), A57–A61. <https://10.1190/1.2754716>.
- Dance, S., Kaplan, S., & Penney, V. (2024). Scientists knew 2023's heat would be historic — but not by this much. *Washington Post*, January 9, 2024.
- Dansgaard, W. (1964). Stable isotopes in precipitation. *Tellus*, 16, 436–468.
- Darrah, T. H., Vengosh, A., Jackson, R. B., Warner, N. R., & Poreda, R. J. (2014). Noble gases identify the mechanisms of fugitive gas contamination in drinking-water wells overlying the Marcellus and Barnett Shales. In *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 111(39), 14076–14081. <https://doi.org/10.1073/pnas.1322107111>.
- Das, N., Horita, J., & Holland, H. D. (1990). Chemistry of fluid inclusions in halite from the Salina Group of the Michigan Basin: Implication for Late Silurian seawater and the origin of sedimentary brines. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54, 319–327. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(90\)90321-B](https://doi.org/10.1016/0016-7037(90)90321-B).
- Davis, S. N. (1964). The chemistry of saline water by R.A. Krieger. Discussion. *Groundwater*, 2, 51.
- Davisson, M. K., & Criss, R. E. (1996). Na–Ca–Cl relations in basinal fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 2743–2752. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(96\)00143-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(96)00143-3).
- Deel, D., Mahajan, K., Mahoney, C. R., McIlvried, H. G., & Srivastava, R. D. (2006). Risk assessment and management for long-term storage of CO₂ in geologic formations. *Journal of Systemics, Cybernetics and Informatics*, 5, 79–85. <https://www.iiisci.org/journal/pdv/sci/pdfs/P807791.pdf>.
- Degens, E. T., Hunt, I. M., Reuter, J. H., & Reed, W. E. (1964). Data on the distribution of amino acids and oxygen isotopes in petroleum brine water of various geologic ages. *Sedimentology*, 3, 199–225. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3091.1964.tb00460.x>.
- Delin, G. N., & Herkelrath, W. N. (2014). Effects if a dual-pump crude-oil recovery system, Bemidji, Minnesota, USA. *Groundwater Monitoring & Remediation*, 34(1), 57–67. <https://ngwa.onlinelibrary.wiley.com/toc/17456592/2014/34/1>.
- Delin, G. N., Essaid, H. I., Cozzarelli, I. M., Lahvis, M. H., & Bekins, B. A. (1998). *Ground-water contamination by crude oil near Bemidji, Minnesota (Fact sheet number 084-98)*. US Geological Survey. <https://doi.org/10.3133/fs08498>.
- Delin, G. N., Herkelrath, W. N., & Trost, J. J. (2020). *Effects of a crude-oil recovery remediation system operated 1999–2003 on groundwater plumes and unsaturated-zone vapor concentrations at a crude-oil spill site near Bemidji, Minnesota (Scientific investigations report 2020-5111)*. US Geological Survey. <https://doi.org/10.3133/sir20205111>.

- Demir, I. (1988). Studies of smectite membrane behavior: electrokinetic, osmotic, and isotopic fractionation processes at elevated pressures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52, 727–737. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(88\)90333-X](https://doi.org/10.1016/0016-7037(88)90333-X).
- DeSimone, L. A., McMahon, P. B., & Rosen, M. R. (2014). *The quality of our nation's water: Water quality in principle aquifers of the United States, 1991–2010* (Circular number 1360). US Geological Survey. <https://doi.org/10.3133/cir1360>.
- Deutsch, W. J. (1997). *Groundwater geochemistry: Fundamentals and applications to contamination*. Lewis. <https://doi.org/10.1201/9781003069942>.
- Dieter, C. A., Maupin, M. A., Caldwell, R. R., Harris, M. A., Ivahnenko, T. I., Lovelace, J. K., Barber, N. L., & Linsey, K. S. (2018). *Estimated use of water in the United States in 2015* (Circular number 1441). US Geological Survey. <https://doi.org/10.3133/cir1441>.
- Doughty, C., Freifeld, B. M., & Trautz, R. C. (2008). Site characterization for CO₂ geologic storage and vice versa: the Frio brine pilot, Texas, USA, as a case study. *Environmental Earth Sciences*, 54(8), 1635–1656. <https://doi.org/10.1007/s00254-007-0942-0>.
- Drever, J. I. (1997). *The geochemistry of natural water* (3rd ed.). Prentice Hall. <https://agris.fao.org/agris-search/search.do?recordID=XF2016034002>.
- Drummond, S. E., & Palmer, D. A. (1986). Thermal decarboxylation of acetate. II: Boundary conditions for the role of acetate in the primary migration of natural gas. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50, 813–824. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(86\)90358-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(86)90358-3).
- Dusseault, M. B. (2001). *Comparing Venezuelan and Canadian heavy oil and tar sands* [Paper presentation]. In Proceedings of Petroleum Society's Canadian International Conference, Calgary, AB, June 2001. <https://doi.org/10.2118/2001-061>.
- Dworkin, S. I., & Land, L. S. (1996). The origin of aqueous sulfate in Frio pore fluids and its implication for the origin of oil-field brines. *Applied Geochemistry*, 11, 403–408.
- East Texas Salt Water Disposal Corporation. (1953). *Salt water disposal in the East Texas Field, Report*. Austin, Texas, USA.
- Eastoe, C. J., Long, A., Land, L. S., & Kyle, J. R. (2001). Stable chloride isotopes in halite and brine from the Gulf Coast Basin: Brine genesis and evolution. *Chemical Geology*, 176, 343–360.
- Editor. (1993). Editorial: EPA drafts tougher injection well rules. *Oil and Gas Journal*, 91.
- Edmunds, W. M., & Smedley, P. L. (1996). Groundwater geochemistry and health: An overview. *Geological Society Special Publication* 113, 91–105. <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1996.113.01.08>.
- Eganhouse, R. P., Baedecker, M. J., Cozzarelli, I. M., Aiken, G. R., Thorn, K. A., & Dorsey, T. F. (1993). Crude oil in a shallow sand and gravel aquifer-II. Organic geochemistry. *Applied Geochemistry*, 8(6), 551–567. [https://doi.org/10.1016/0883-2927\(93\)90013-7](https://doi.org/10.1016/0883-2927(93)90013-7).

- Eganhouse, R. P., Dorsey, T. F., Phinney, C. S., & Westcott, A. M. (1996). Processes affecting the fate of monoaromatic hydrocarbons in an aquifer contaminated by crude oil. *Environmental Science and Technology*, 30, 3304–3312.
<https://doi.org/10.1021/es960073b>.
- Egeberg, P. K., & Aagaard, P. (1989). Origin and evolution of formation water from oil fields on the Norwegian shelf. *Applied Geochemistry*, 4, 131–142.
[https://doi.org/10.1016/0883-2927\(89\)90044-9](https://doi.org/10.1016/0883-2927(89)90044-9).
- Eggenkamp, H. G. M. (1998). The stable isotope geochemistry of the halogens Cl and Br: A review of 15 years development. *Mineralogical Magazine*, 62-A(1), 411–412.
- Eggenkamp, H. G. M., & Coleman, M. L. (2000). Rediscovery of classical methods and their application to the measurement of stable bromide isotopes in natural samples. *Chemical Geology*, 167, 393–402.
[https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(99\)00234-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00234-X).
- Ellsworth, W. L. (2013). Injection-induced earthquakes. *Science*, 341(6142).
<https://www.science.org/doi/10.1126/science.1225942>.
- Ellsworth, W., Hickman, S., Llenos, E., McGarr, A., Michael, A., & Rubinstein, J. (2012). Are seismicity rate changes in the midcontinent natural or manmade? *Seismological Research Letters*, 83(2), 403. <https://disaster-sts-network.org/content/are-seismicity-rate-changes-midcontinent-natural-or-manmade-1>.
- Emery, D., & Robinson, A. (1993). *Inorganic geochemistry: Applications to petroleum geology*. Blackwell Scientific.
- Engelder, T. (2012). Capillary tension and imbibition sequester frack fluid in Marcellus gas shale. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 109(52), E3625.
<https://doi.org/10.1073/pnas.1216133110>.
- Engle, M. A., & Rowan, E. L. (2014). Geochemical evolution of Produced water from hydraulic fracturing of the Marcellus Shale, northern Appalachian Basin: A multivariate compositional data analysis approach. *International Journal of Coal Geology*, 126, 45–56. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2013.11.010>.
- Engle, M. A., Reyes, F. R., Varonka, M. S., Orem, W. H., Ma, L., Ianno, A. J., Schell, T. M., Xu, P., & Carroll, K. C. (2016). Geochemistry of formation water from the Wolfcamp and “Cline” shales: Insights into brine origin, reservoir connectivity, fluid flow in the Permian Basin, USA. *Chemical Geology*, 425, 76–92.
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.01.025>.
- Engle, M. A., Doolan, C. A., Pitman, J. A., Varonka, M. S., Chenault, J., Orem, W. H., McMahon, P. B., & Jubb, A. M. (2020). Origin and geochemistry of formation water from the Lower Eagle Ford group, Gulf Coast Basin, south central Texas. *Chemical Geology*, 550(119754), 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2020.119754>.
- Erickson, M. L., Elliott, S. M., Brown, C. J., Stackelberg, P., Ransom, K. M., Reddy, J. E., & Cravotta, C. A. (2021). Machine-learning predictions of high arsenic and high manganese at drinking water depths of the glacial aquifer system, northern

- continental United States. *Environmental Science & Technology*, 55(9), 5791–5805.
<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.est.0c06740>.
- Ennis-King, J., LaForce, T., Paterson, L., Black, J., Vu, H., Haese, R., Sernod, S., Gilfilland, S., Johnson, G., Freifeld, B., & Singh, R. (2017). Stepping into the same river twice: Field evidence for the repeatability of a CO₂ injection test. *Energy Procedia*, 114, 2760–2771. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1392>.
- Esch, W. L., & Hanor, J. S. (1995). Fault and fracture control of fluid flow and diagenesis around the Iberia salt dome, Iberia Parish, Louisiana. *Gulf Coast Association of Geological Societies Transactions*, 45, 181–187. <https://www.osti.gov/biblio/150551>.
- Esposito, R. A., Rhudy, R., Trautz, R. C., Koperna, G. J., & Hill, G. (2011). Integrating carbon capture with transportation and storage. *Energy Procedia*, 4, 5512–5519. <https://10.1016/j.egypro.2011.02.537>.
- Essaid, H. I., Bekins, B. A., Herkelrath, W. N., & Delin, G. N. (2011). Crude oil at the Bemidji site-25 years of monitoring, modeling and understanding. *Groundwater*, 49, 706–726. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.2009.00654.x>.
- Evans, D. G., Nunn J. A., & Hanor, J. S. (1991). Mechanisms driving groundwater flow near salt domes. *Geophysical Research Letters*, 18, 927–930.
<https://doi.org/10.1029/91GL00908>.
- Everett, R. R., Brown, A. A., Gillespie, J. M., Kjos, A., & Fenton, N. C. (2020). *Multiple-well monitoring site adjacent to the North and South Belridge Oil Fields, Kern County, California (Open-File Report 2020-1116)*. US Geological Survey.
<https://doi.org/10.3133/ofr20201116>.
- Fabryka-Martin, J. (2000). Iodine-129 as a groundwater tracer. In P. Cook & A. L. Herczeg (Eds.), *Environmental tracers in subsurface hydrogeology* (pp. 504–510). Kluwer Academic.
- Fakhru'l-Razi, A., Pendashteh, A., Abdullah, L. C., Biak, D. R. A., & Madae, S. S. (2009). Review of technologies for oil and gas Produced water treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 170(2–3), 530–551.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.044>.
- Fantle, M. S., & Bullen, T. D. (2009). Essentials of iron, chromium and calcium isotope analysis of natural materials by thermal ionization mass spectrometry. *Chemical Geology*, 258, 50–64. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.06.018>.
- Farkäs, J., Chakrabarti, R., Jacobsen, S., Kump, L. R., & Melezhik, V. A. (2012). Ca and Mg isotopes in sedimentary carbonates. *Frontiers in Earth Sciences, Springer*, 8,
https://doi.org/10.1007/978-3-642-29670-3_10.
- Kump, L. R., Kuznetsov, A. B., Gorokhov, I. M., Melezhik, V. A., Farkäs, J., Chakrabarti, R., Jacobsen, S. B., Reinhard, C. T., Lyons, T. W., Rouxel, O., Asael, D., Dauphas, N., van Zuilen, M., Schoenberg, R., Tissot, F. L. H., Hannah, J. L., & Stein, H. J. (2013). 7.10 Chemical Characteristics of Sediments and Seawater. In V. A. Melezhik, L. R. Kump, H. Strauss, E. J. Hanski, A. R. Prave, & A. Lepland

- (Eds.), *Reading the archive of earth's oxygenation (Volume 3: Global events and the Fennoscandian Arctic Russia–Drilling early earth project)* (pp. 1457–1514). Springer.
https://doi.org/10.1007/978-3-642-29670-3_10.
- Faure, G. (1986). *Principles of isotope geology* (2nd ed.). Wiley.
<https://www.osti.gov/biblio/7100564>.
- Faure, G., & Mensing, T. M. (2005). *Isotopes: Principles and applications* (3rd ed.). Wiley.
[Faure & Mensing 2005 \(pdf\)](#).
- Fessenden, J. E., Clegg, S. M. Rahn, T. A., Humphries, S. D., & Baldrige, W. S. (2010). Novel MVA tools to track CO₂ seepage, tested at the ZERT controlled release site in Bozeman, MT. *Environmental Earth Sciences*, 60, 325–334.
<https://link.springer.com/article/10.1007/s12665-010-0489-3>.
- Fessenden, J. E., Stauffer, P. H., & Viswanathan, H. S. (2009). Natural analogs of geologic CO₂ sequestration: Some general implications for engineered sequestration. In B. J. McPherson & E. T. Sundquist (Eds.), *Carbon sequestration and its role in the global carbon cycle* (Geophysical Monograph Series, 183, 135–146). American Geophysical Union.
https://ui.adsabs.harvard.edu/link_gateway/2009GMS...183..135F/doi:10.1029/2006GM000384.
- Fipps, G. (2021). Irrigation water quality standards and salinity management. *Texas Cooperative Extension*, EB-1667. The Texas A&M University System.
<https://gfipps.tamu.edu/files/2021/11/EB-1667-Salinity.pdf>.
- Fisher, R. S. (1998). Geologic and geochemical controls on naturally occurring radioactive materials (NORM) in Produced water from oil, gas and geothermal operations. *Environmental Geosciences*, 5, 139–150. doi.org/10.1046/j.1526-0984.1998.08018.x.
- Fisher, J. B., & Boles, J. R. (1990). Water rock interaction in Tertiary sandstones, San Joaquin Basin, California, USA: Diagenetic controls on water composition. *Chemical Geology*, 82, 83–101. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(90\)90076-J](https://doi.org/10.1016/0009-2541(90)90076-J).
- Forbes, R. J. (1958). *Studies in early petroleum history*. Brill.
<https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id>.
- Fournier, R. O., White, D. E., & Truesdell, A. H. (1974). Geochemical indicators of subsurface temperature. I: Basic assumptions. *Journal of Research of the US Geological Survey*, 2, 259–262, <https://doi.org/10.3133/ofr741033>.
- FracFocus. (2021). *Chemical disclosure registry*. <https://fracfocus.org>.
- Franks, K. A., & Lambert, P. F. (1985). *Early California oil: A photographic history, 1865–1940*. Texas A& M University Press.
<https://www.tamupress.com/book/9780890969892/early-california-oil/>.
- Freeze, R. A., & Cherry, J. A. (1979). *Groundwater*. Prentice Hall. <https://gw-project.org/books/groundwater/>.
- Freifeld, B. M., Trautz, R. C., Kharaka, Y. K., Phelps, T. J., Myer, L. R., Hovorka, S. D., & Collins, D. J. (2005). The U-tube: A novel system for acquiring borehole fluid

- samples from a deep geologic CO₂ sequestration experiment. *Journal of Geophysical Research*, 110, B10203. <https://doi.org/10.1029/2005JB003735>.
- Friedlingstein, P., O'Sullivan, M., Jones, M. W. (2020). Global carbon budget 2020. *Earth System Science Data*, 12, 3269–3340. <https://doi.org/10.5194/essd-12-3269-2020>.
- Friedmann, S. J. (2007). Geological carbon dioxide sequestration. *Elements*, 3, 179–184. <https://education.aapg.org/carbonsequestration/friedmann.pdf>.
- Fritz, S. J., & Marine, I. W. (1983). Experimental support for a predictive osmotic model of clay membranes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47, 1515–1522. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(83\)90310-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(83)90310-1).
- Fritz, P., & Fontes, J. C. (1986). *Handbook of environmental isotope geochemistry. The Terrestrial Environment*, 2. Elsevier. https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:20059224https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:20059224.
- Froehlich, K., Ivanovich, M., Hendry, M. J., Andrews, J. N., Davis, S. N., Drimmie, R. J., Fabryka-Martin, J., Florkowski, T., Fritz, P., Lehmann, B. E., Loosli, H. H., & Nolte, E. (1991). Application of isotopic methods to dating of very old groundwater: Milk River aquifer, Alberta, Canada. *Applied Geochemistry*, 6, 465–472. [https://doi.org/10.1016/0883-2927\(91\)90045-Q](https://doi.org/10.1016/0883-2927(91)90045-Q).
- Fromkin, D. (1989). *A peace to end all peace: The fall of the Ottoman empire and the creation of the modern Middle East*. Macmillan. <https://us.macmillan.com/books/9780805088090/apeace-to-end-all-peace>.
- Fu, B. (1998). *A study of pore fluids and barite deposits from hydrocarbon seeps: Deepwater Gulf of Mexico* [Unpublished doctoral dissertation]. Louisiana State University.
- Fuge, R., & Johnson, C. C. (2015). Iodine and human health, the role of environmental geochemistry and diet, a review. *Applied Geochemistry*, 63, 282–302. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.09.013>.
- Fujikawa, S., Selyanchyn, R., & Kunitake, T. (2020). A new strategy for membrane-based direct air capture. *Polymer Journal*, 53, 111–119. <https://doi.org/10.1038/s41428-020-00429-z>.
- Gallegos, T. J., Varela, B. A., Haines, S. S., & Engle, M. A. (2015). Hydraulic fracturing water use variability in the United States and potential environmental implications. *Water Resources Research*, 51(7). <https://doi.org/10.1002/2015WR017278>.
- Gans, K. D., Kharaka, Y. K., Conaway, C. H., Blondes, M. S., Reidy, M. E., Thordsen, J. J., Rowan, E. L., & Engle, M. (2015). *Management of reclaimed Produced water in California, enhanced with the expanded United States Geological Survey Produced water Geochemical Database* [Poster presentation]. Groundwater Resources Association of California, October 2015.
- Gavrieli, I., Starinsky, A., Spiro, B., Aizenshat, Z., & Nielsen, H. (1995). Mechanisms of sulfate removal from subsurface chloride brines: Heletz-Kokhav oilfields, Israel.

- Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 3525–3533. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00229-S](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00229-S).
- Gilfillan, S. M. V., Ballentine, C. J., Holland, G., Blagburn, D., Sherwood-Lollar, B., Stevens, S., Schoell, M., & Cassidy, M. (2008). The noble gas geochemistry of natural CO₂ gas reservoirs from the Colorado Plateau and Rocky Mountain provinces, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72, 1174–1198. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.10.009>.
- Gillespie, J. M., Davis, T., Stephens, M. J., Ball, L. B., & Landon, M. K. (2019). Groundwater salinity and the effects of Produced water disposal in the Lost Hills-Belridge oilfields, Kern County, California. *Environmental Geosciences*, 36, pages 73–96. <https://doi.org/10.1306/eg.02271918009>.
- Giordano, T. H. (2000). Organic matter as transport agent in ore-forming systems. *Reviews in Economic Geology*, 9, 133–156. <https://doi.org/10.5382/Rev.09.07>.
- Giordano, T. H., & Barnes, H. L. (1981). Lead transport in Mississippi Valley-type ore solutions. *Economic Geology*, 76, 2200–2211. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.76.8.2200>.
- Giordano, T. H., & Kharaka, Y. K. (1994). Organic ligand distribution and speciation in sedimentary basin brines, diagenetic fluids, and related ore solutions. In J. Palmer (Ed.), *Geofluids: Origin, migration, and evolution of fluids in sedimentary basins. Special Publication Number 78* (pp. 175–202). Geological Society of London. <https://www.lyellcollection.org/doi/abs/10.1144/GSL.SP.1994.078.01.14?download=true>.
- Gislason, S. R., Boenisch, D. W., Stefansson, A., Oelkers, E. H., Gunnlaugsson, E., Sigurdardottir, H., Sigfusson, B., Broecker, W. S., Matter, J. M., Stute, M., Axelsson, G., & Fridriksson, T. (2010). Mineral sequestration of carbon dioxide in basalt: A pre-injection overview of the CarbFix project. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 4, 537–545. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2009.11.013>.
- Global CCS Institute. (2020). *Capacity of operational large-scale carbon capture and storage facilities worldwide as of 2020 (in million metric tons per year)*. Statista. <https://www.statista.com/statistics/1108355/largest-carbon-capture-and-storage-projects-worldwide-capacity/><https://www.statista.com/statistics/1108355/largest-carbon-capture-and-storage-projects-worldwide-capacity/>.
- Godsy, E. M., Hostettler, F. D., Warren, E., Paganelli, V. V., & Kharaka, Y. K. (2003). The fate of petroleum and other organics associated with Produced water from the Osage-Skiatook petroleum environmental research site, Osage County, Oklahoma. In Kharaka, Y. K., & Otton, J. K. (Eds.), *Environmental impacts of petroleum production: Initial results from the Osage-Skiatook petroleum environmental research (OPER) sites, Osage County, Oklahoma* (pp. 84–102). US Geological Survey Water-Resources Investigations Report 03-4260

- Gorman, H. S. (1999). Efficiency, environmental quality and oil field brines: The success and failure of pollution control by self-regulation. *Business History Review*, 73(4), 601–640. <https://doi.org/10.2307/3116128>.
- Government Accountability Office (GAO). (1989). GAO finds brine still contaminate aquifers. *Oil and Gas Journal*, 87(16 October 1989), 38.
- Government Accountability Office (GAO). (2014). *Freshwater: Supply concerns continue and uncertainties complicate planning*. US Government Report to Congressional Requesters 14–430. <https://www.gao.gov/assets/gao-14-430.pdf>.
- Government of Canada. (2020). *Oil sands: A strategic resource for Canada, North America and the global market*. Water Management. https://natural-resources.canada.ca/sites/www.nrcan.gc.ca/files/energy/pdf/oilsands-sablesbitumineux/14-0704%20Oil%20Sands%20-%20Water%20Management_e.pdf.
- Government of Canada. (2021). *Environment and natural resources/ energy*. <https://www.canada.ca/en/services/environment.html>.
- Graf, D. L. (1982). Chemical osmosis and the origin of subsurface brines. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46, 1431–1448. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(82\)90277-0](https://doi.org/10.1016/0016-7037(82)90277-0).
- Graf, D. L., Meents, W.F., Friedman, I., & Shimp, N.F. (1966). *The origin of saline formation waters, III. Calcium chloride waters*. Illinois State Geological Survey Circular 397.
- Gregory, K. B., Vidic, R. D., & Dzombak, D. A. (2011). Water management challenges associated with the production of shale gas by hydraulic fracturing. *Elements*, 7, 181–186. <https://doi.org/10.2113/gselements.7.3.181>.
- Ground Water Protection Council and ALL Consulting. (2009). *Modern shale gas development in the United States: A primer*. US Department of Energy, National Energy Technology Laboratory, DE-FG26-04NT15455. <https://www.energy.gov/fecm/articles/modern-shale-gas-development-united-states-primer>.
- Ground Water Protection Council. (2019). *Produced water report: Regulations, current practices and research needs*. Groundwater Protection Council. https://www.gwpc.org/wp-content/uploads/2019/06/Produced_Water_Full_Report_Digital_Use.pdf.
- Ground Water Protection Council, (2023), *Produced Water Report: update*. Groundwater Protection Council, 95 pages. <https://gwpc.org>
- Gunter, W. D., & Bird, G. W. (1988). CO₂-production in tar sand reservoirs under in situ steam temperatures: reactive calcite dissolution. *Chemical Geology*, 70, 301–331.
- Gunter, W. D., & Perkins, E. H.. (1991). Use of calcite as a CO₂geobarometer for estimation of reservoir pressures in thermally assisted oil recovery. *The Canadian Mineralogist*, 29, 755–765.
- Gunter, W. D., Perkins, E. H., & McCann T. J. (1993). Aquifer disposal of CO₂-rich gases: Reaction design for added capacity. *Energy Conversion and Management*, 34, 941–948. [https://doi.org/10.1016/0196-8904\(93\)90040-H](https://doi.org/10.1016/0196-8904(93)90040-H).

- Gunter, W. D., Perkins, E. H., & Hutcheon, I. (2000). Aquifer disposal of acid gases: Modeling of water rock reactions for trapping of acid wastes. *Applied Geochemistry*, 15, 1085–1095.
- Gussone, N., & Dietzel, M. (2016). Calcium isotope fractionation during mineral precipitation from aqueous solution. In N. Gussone, A.-D. Schmitt, A. Heuser, F. Wombacher, M. Dietzel, E. Tipper, & M. Schiller (Eds.), *Calcium stable isotope geochemistry* (pp. 75–110). https://doi.org/10.1007/978-3-540-68953-9_3.
- Haines, S. S., Varela, B. A., Hawkins, S. J., Gianoutsos, N. J., Thamke, J. N., Engle, M. A., Tennyson, M. E., Schenk, C. J., Gaswirth, S. B., Marra, K. R., Kinney, S. A., Mercier, T. J., & Martinez, C. D. (2017). *Assessment of water and proppant quantities associated with petroleum production from the Bakken and Three Forks Formations, Williston Basin Province, Montana and North Dakota, 2016 (Fact Sheet 2017-3044)*. US Geological Survey. <https://doi.org/10.3133/fs20173044>.
- Haluszczak, L. O., Rose, A. W., & Kump, L. R. (2013). Geochemical evaluation of flowback brine from Marcellus gas wells in Pennsylvania, USA. *Applied Geochemistry*, 28, 55–61. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.10.002>.
- Hamlin, H. S. (2006). Salt domes in the Gulf Coast aquifer. In R. E Mace, S. C. Davidson, E. S. Angle, & W. F. Mullican (Eds.), *Aquifers of the Gulf Coast of Texas: Report*, 365 (pp. 217–230). Texas Water Development Board. http://www.twdb.texas.gov/publications/reports/numbered_reports/doc/r365/r365_composite.pdf.
- Hanor, J. S. (1987). *Origin and migration of subsurface sedimentary brines*. Short Course 21. Society for Sedimentary Geology. <https://doi.org/10.2110/scn.87.21>.
- Hanor, J. S. (1993). Effective hydraulic conductivity of fractured clay beds at a hazardous waste landfill, Louisiana Gulf Coast. *Water Resources Research*, 29, 3691–3698. <https://doi.org/10.1029/93WR01913>.
- Hanor, J. S. (1994). Origin of saline fluids in sedimentary basins. *Geological Society Special Publications*, 78(1), 151–174. <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1994.078.01.13>.
- Hanor, J. S. (1996). Variations in chloride as a driving force in siliciclastic diagenesis. In L. J. Crossey, R. Loucks, & M. W. Totten (Eds.), *Diagenesis and fluid flow: Concepts and applications*. Society for Sedimentary Geology (SEPM) Special Publication 55 (pp. 3–12). <https://doi.org/10.2110/pec.96.55.0003>.
- Hanor, J. S. (1997). Limitations on the use of conventional ground water techniques in characterizing the fate of Produced water in on-shore Gulf Coast sediments. *Gulf Coast Association of Geological Societies Transactions*, 47, 193–199.
- Hanor, J. S. (2000). Barite-celestine geochemistry and environments of formation. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 40, 193–275. <https://doi.org/10.2138/rmg.2000.40.4>.
- Hanor, J. S. (2001). Reactive transport involving rock-buffered fluids of varying salinity. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, 3721–3732. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00703-7](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00703-7).

- Hanor, J. S. (2004). The role of salt dissolution in the geologic, hydrologic and diagenetic evolution of the northern Gulf Coast sedimentary basin. In P. J. Post, D. L. Olson, K. T. Lyons, D. L. Palmer, P. F. Harrison, & N. C. Rosen (Eds.), *Salt sediment interactions and hydrocarbon prosperity: Concepts, applications, and case studies for the 21st century* (pp. 464–501). Society for Sedimentary Geology.
<https://doi.org/10.5724/gcs.04.24.0464>.
- Hanor, J. S. (2007). Variation in the composition and partitioning of adsorbed cations at a brine-contaminated crude oil production facility in southeastern Louisiana, USA. *Applied Geochemistry*, 22, 2115–2124.
<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2007.04.003>.
- Hanor, J. S., & McIntosh, J.C. (2006). Are secular variations in seawater chemistry reflected in the compositions of basinal brines? <http://refhub.elsevier.com/B978-0-08-095975-7.00516-7/rf0650> <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2005.11.054>.
- Hanor, J. S., & McIntosh, J.C. (2007). Diverse origins and timing of formation of basinal brines in the Gulf of Mexico sedimentary basin. *Geofluids*, 7, 227–237.
<https://doi.org/10.1111/j.1468-8123.2007.00177.x>.
- Hanor, J. S., & Sassen, R. (1990). Evidence for large-scale vertical and lateral migration of formation water, dissolved salt and crude oil in the Louisiana Gulf Coast. In D. Schumacher & B. F. Perkins (Eds.), *Gulf Coast oils and gases: Their characteristics, origin, distribution, and exploration and production significance* (293–296). Gulf Coast Section Society of Petrologists and Mineralogists Foundation.
<https://doi.org/10.5724/gcs.90.09.0283>.
- Hanor, J. S., & Workman, A. L. (1986). Dissolved fatty acids in Louisiana oil-field brines. *Applied Geochemistry*, 1(9), 37–46.
<https://archives.datapages.com/data/bulletns/1984-85/data/pg/0069/0009/1400/1431c.htm>.
- Hanor J. S., Kharaka, Y. K., & Land, L. S. (1988). Geochemistry of water in deep sedimentary basins. *Geology*, 16(6), 560–561
[https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1988\)016<0560:PCRGOW>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1988)016<0560:PCRGOW>2.3.CO;2).
- Hanor, J. S., Bailey, J. E., Rogers, M. C., & Milner, L. R. (1986). Regional variations in physical and chemical properties of South Louisiana oil field brines. *Gulf Coast Association of Petroleum Geologists Transactions*, 36, 143–149.
- Hanor J. S., Land, L. S., & Macpherson, L. G. (1993). Carboxylic acid anions in formation water, San Joaquin Basin and Louisiana Gulf Coast, USA — Implications for clastic diagenesis: Critical comment. *Applied Geochemistry*, 8, 305–307.
[https://doi.org/10.1016/0883-2927\(93\)90046-J](https://doi.org/10.1016/0883-2927(93)90046-J).
- Hanshaw, B. B., & Hill, G. A. (1969). Geochemistry and hydrodynamics of the Paradox Basin Region, Utah, Colorado and New Mexico. *Chemical Geology*, 4, 264–294.
[https://doi.org/10.1016/0009-2541\(69\)90050-3](https://doi.org/10.1016/0009-2541(69)90050-3).

- Harkness, J. S., Darrah, T. H., Warner, N. R., Whyte, C. J., Moore, M. T., Millot, R., Kloppmann, W., Jackson, R. B., & Vengosh, A. (2017). The geochemistry of naturally occurring methane and saline groundwater in an area of unconventional shale gas development. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 208, 302–334. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.03.039>.
- Harkness, J. S., Warner, N. R., Ulrich, A., Millot, R., Kloppmann, W., Ahad, J. M. E., Savard, M. M., Gammon, P., & Vengosh, P. (2018). A characterization of the boron, lithium, and strontium isotopic variations of oil sands process-affected water in Alberta, Canada. *Applied Geochemistry*, 90, 50–62. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.12.026>.
- Harmon, R. S., & Vannucci, R. (2006). Frontiers in analytical geochemistry—an IGC 2004 perspective. *Applied Geochemistry*, 21, 727–729.
- Harrison, W., & Thyne, G. D. (1992). Predictions of diagenetic reactions in the presence of organic acids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, 565–586.
- Hawkins, M. E., Dietman, W. D., & Seward, J. M. (1963). *Analysis of brines from oil-productive formations in south Arkansas and north Louisiana. Report of Investigations*. US Department of Energy, Office of Scientific and Technical Information. <https://www.osti.gov/biblio/7356250>.
- Haydon, P. R., & Graf, D. L. (1986). Studies of smectite membrane behavior: temperature dependence, 20–1801C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50, 115–122. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(86\)90055-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(86)90055-4).
- Head, I. M., Jones, D. M., & Larter, S. R. (2003). Biological activity in the deep subsurface and the origin of heavy oil. *Nature*, 426(20), 344–352. <https://doi.org/10.1038/nature02134>.
- Healy, R. W., Alley, W. M., Engle, M. A., McMahon, P. B., & Bales, J. D. (2015). *The water-energy nexus—An earth science perspective (Circular 1407)*. US Geological Survey. <https://doi.org/10.3133/cir1407>.
- Hearst, J. R. & Nelson, P. H. (1985). *Well logging for physical properties*. McGraw-Hill. inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:18057914h.
- Helgeson, H. C., Owens, C. E., Knox, A. M., & Richard, L. (1998). Calculation of the standard molal thermodynamic properties of crystalline, liquid, and gas organic molecules at high temperatures and pressures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62, 985–1081. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(97\)00219-6](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00219-6).
- Hem, J. D. (1985). *Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water*. (Water-supply paper 2254) (3rd ed.). US Geological Survey. <https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=>.
- Hepple, R. P., & Benson, S. M. (2005). Geologic storage of carbon dioxide as a climate change mitigation strategy: Performance requirements and the implications of surface seepage. *Environmental Geology*, 47, 576–585. <https://link.springer.com/article/10.1007/s00254-004-1181-2>.

- Herkelrath, W. N., & Kharaka, Y. K. (2003). *Hydrologic controls on the subsurface transport of oil-field brine at the Osage-Skiatook petroleum environmental research "B" site, Oklahoma* (Water Resources Investigations 03-4260) (pp. 111–123). US Geological Survey. <https://pubs.er.usgs.gov/publication/70216512>.
- Herkelrath, W. N., Kharaka, Y. K., Thordsen, J. J., & Abbott, M. M. (2007). Hydrology and subsurface transport of oil-field brine at the US Geological Survey OSPER site "A", Osage County, Oklahoma. *Applied Geochemistry*, 22, 2155–2163. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2007.04.004>.
- Hermanrud, C., Andresen, T., Eiken, O., Hansen, H., Janbu, A., Lippard, J., Bolas, H. N., Simmenes, T. H., Teige, G. M. G., & Ostmo, S. (2009). Storage of CO₂ in saline aquifers: Lessons learned from 10 years of injection into the Utsira Formation in the Sleipner area. *Energy Procedia*, 1, 1997–2004. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2009.01.260>.
- Hesse, R. (1990). Early diagenetic pore water/sediment interaction: Modern offshore basins. In I. A. McIlreath & D. W. Morrow (Eds.), *Diagenesis. Geoscience Canada Reprint Series 4*, 277–316.
- Heydari, E., & Moore, C. H. (1989). Burial diagenesis and thermochemical sulfate reduction, Smackover Formation, southeastern Mississippi Salt Basin. *Geology*, 17, 1080–1084. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1989\)017<1080:BDATSR>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1989)017<1080:BDATSR>2.3.CO;2).
- Hidalgo, K. J., Sierra-Garcia, I. N., Dellagnezze, B. M., & de Oliveira, V. M. (2020). Metagenomic insights into the mechanisms for biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the oil supply chain. *Frontiers in Microbiology*, 11, 2250. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2020.561506>.
- Hitchon, B. (1995). Fluorine in formation water, Alberta Basin, Canada. *Applied Geochemistry*, 10, 357–367. [https://doi.org/10.1016/0883-2927\(95\)00004-4](https://doi.org/10.1016/0883-2927(95)00004-4).
- Hitchon, B. (Ed.). (1996a). *Aquifer disposal of carbon dioxide: Hydrodynamic and mineral trapping – Proof of concept*. Geoscience Publishing. https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:28064116.
- Hitchon, B. (1996b). Rapid evaluation of the hydrochemistry of a sedimentary basin using only "standard" formation water analysis: Example from the Canadian portion of the Williston Basin. *Applied Geochemistry*, 11, 789–795. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(96\)00043-1](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(96)00043-1).
- Hitchon, B. (2000). "Rust" contamination of formation water from producing wells. *Applied Geochemistry*, 15, 1527–1533. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(00\)00006-8](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(00)00006-8).
- Hitchon, B. (Ed.). (2009). *Pembina Cardium CO₂ monitoring pilot: A CO₂-EOR project, Alberta, Canada*. Geoscience Publishing. <https://geosciencepublishing@gmail.com>.
- Hitchon, B. (Ed.). (2012). *Best practices for validating CO₂ geological storage: Observations and guidance from the IEAGHG Weyburn-Midale CO₂ monitoring and storage project*. Geoscience Publishing. <https://geosciencepublishing@gmail.com>

- Hitchon, B. (2023). *Formation water geochemistry: New perspectives*. Geoscience Publishing.
For more details, please contact geosciencepublishing@gmail.com.
- Hitchon, B. & Friedman, I. (1969). Geochemistry and origin of formation water in the western Canada sedimentary basin I: Stable isotopes of hydrogen and oxygen. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 33, 1321–1349.
[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(69\)90178-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(69)90178-1).
- Hitchon, B., & Brulotte, M. (1994). Culling criteria for “standard” formation water analyses. *Applied Geochemistry*, 9, 637–645.
[https://doi.org/10.1016/0883-2927\(94\)90024-8](https://doi.org/10.1016/0883-2927(94)90024-8).
- Hitchon, B., Billings, G. K., & Klován, J. E. (1971). Geochemistry and origin of formation water in the western Canada sedimentary basin III: Factors controlling chemical composition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 35, 567–598.
<https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/1971GeCoA..35..567H/abstract>.
- Hitchon, B., Underschultz, J. R., Bachu, S., & Sauveplane, C. M. (1990). Hydrogeology, geopressures and hydrocarbon occurrences, Beaufort-Mackenzie Basin. *Bulletin of Petroleum Geology*, 38(2), 215–235. <https://doi.org/10.35767/gscpgbull.38.2.215>.
- Hitchon, B., Bachu, S., Underschultz, J. R., & Yuan, L. P. (1995). Industrial mineral potential of Alberta formation water. *Alberta Research Council Bulletin No. 62*.
- Hitchon, B., Gunter, W. D., Gentzis, T., & Bailey, R. T. (1999a). Sedimentary basins and greenhouse gases: A serendipitous association. *Energy Conversion and Management*, 40, 825–843. [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(98\)00146-0](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(98)00146-0).
- Hitchon, B., Perkins, E. H., & Gunter, W. D. (1999b). *Introduction to ground water geochemistry*. Geoscience Publishing.
- Hitchon, B., Perkins, E. H., & Gunter, W. D. (2001). Recovery of trace metals in formation water using acid gases from natural gas. *Applied Geochemistry*, 16, 1481–1497.
[https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(01\)00004-X](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(01)00004-X).
- Hitchon, B., & Bachu, S. (2017). Arsenic and selenium in formation water: Environmental implications for carbon dioxide storage in geological media. *Transactions of Ecology and the Environment*, 224, 477–488. <https://doi.org/10.2495/ESUS170441>.
- Holland, H. D. (2005). Sea level, sediments, and the composition of seawater. *American Journal of Science*, 305, 220–239. <https://doi.org/10.2475/ajs.305.3.220>.
- Holloway, S. (Ed.). (1996). *The underground disposal of carbon dioxide. Final report*. British Geological Survey.
- Holloway, S. (2001). Storage of fossil fuel derived carbon dioxide beneath the surface of the Earth. *Annual Review of Energy and the Environment*, 26, 145–166.
<https://doi.org/10.1146/annurev.energy.26.1.145>.
- Holser, W. T. (1979). Review: Trace elements and isotopes in evaporites. In R. G. Burns (Ed.), *Mineralogy, Marine Minerals* (pp. 295–346). Mineral Society of America.
- Horita, J., Zimmerman, H., & Holland, H. D. (2002). Chemical evolution of seawater during the Phanerozoic: Implications from the records of marine evaporites.

- Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66, 3733–3756. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00884-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00884-5).
- Horner, R. M., Harto, C. B., Jackson, R. B., Lowry, E. R., Brandt, A. R., Yeskoo, T. W., Murphy, D. J., & Clark, C. E. (2016). Water use and management in the Bakken Shale Oil Play in North Dakota. *Environmental Science and Technology*, volume 50(6), 3275–3282. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b04079>.
- Hovorka, S. D., Benson, S. M., Doughty, C. K., Freifeld, B. M., Sakurai, S., Daley, T. M., Kharaka, Y. K., Holtz, M. H., Trautz, R. C., Nance, H. S., Myer, L. R., & Knauss, K. G. (2006). Measuring permanence of CO₂ storage in saline formations—The Frio Experiment. *Environmental Geoscience*, 13, 105–121. <https://doi.org/10.1306/eg.11210505011>.
- Hovorka, S. D., Meckel, T., & Treviño, R. H. (2013). Monitoring a large-volume injection at Cranfield, Mississippi—Project design and recommendations. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 18, 345–360. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2013.03.021>.
- Hower, J., Eslinger, E. V., Hower, M. E., & Perry, E. A. (1976). Mechanism of burial metamorphism of argillaceous sediments. 1: Mineralogical and chemical evidence. *Geological Society of America Bulletin*, 87, 725–737. [https://doi.org/10.1130/0016-7606\(1976\)87<725:MOBMOA>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0016-7606(1976)87<725:MOBMOA>2.0.CO;2).
- Huh, Y., Chan, L. H., Zhang, L., & Edmond, J. M. (1998). Lithium and its isotopes in major world rivers: Implications for weathering and the oceanic budget. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62, 2039–2051. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(98\)00126-4](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00126-4).
- Hunt, J. M. (1996). *Petroleum geochemistry and geology* (2nd ed.). W.H. Freeman.
- Hunt, T. S. (1879). *Chemical and geological essays*. Osgood and Company.
- Igunnu, E. T., & Chen, G. Z. (2014). Produced water treatment technologies, *International Journal of Low-Carbon Technologies*, 9(3), 157–177. <https://doi.org/10.1093/ijlct/cts049>.
- Ilgen, A. G., Heath, J. E., Akkutlu, I. Y., Bryndzia, L. T., Cole, D. R., Kharaka Y. K., Kneafsey, T. J., Milliken, K. L., Pyrak-Nolte, L. J., & Suarez-Rivera, R. (2017). Shales at all scales: Exploring coupled processes in mudrocks. *Earth-Science Reviews*, 166, 132–152. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2016.12.013>.
- Information Handling Service (IHS) Energy Group. (2018). *US production and well data*. [Database]. <https://www.oilandgasonline.com/doc/pidwights-plus-information-database-0001>.
- Information Handling Service (IHS) Energy Group. (2020). *Enerdeq-energy information access and integration platform* [Database]. <https://www.spglobal.com/commodityinsights/en/ci/products/oil-gas-tools-enerdeq-browser.html>.
- Information Handling Service (IHS) & Cambridge Energy Research Associates (CERA). (2010). *Oil Sands, Greenhouse Gases, and US Oil Supply: Getting the Numbers Right, Special Report*. <https://cdn.ihs.com/ihs/cera/Oil-Sands-Greenhouse-Gases-and-European-Oil-Supply.pdf>.

- Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). (2007). Climate change 2007: The physical science basis. In S. Solomon, D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K. B. Averyt, M. Tignor, & H. L. Miller (Eds.), *The fourth assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press.
- Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). (2017). *AR6 scoping meeting, Addis Ababa, Ethiopia, 1-5 May 2017, AR6-SCOP/Document 2*.
- Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). (2018). Summary for policymakers. In V. Masson-Delmotte, P. Zhai, H. O. Pörtner, D. Roberts, J. Skea, P. R. Shukla, A. Pirani, W. Moufouma-Okia, C. Péan, R. Pidcock, S. Connors, J. B. R. Matthews, Y. Chen, X. Zhou, M. I. Gomis, E. Lonnoy, T. Maycock, M. Tignor, & T. Waterfield (Eds.), *Global warming of 1.5 °C*. World Meteorological Organization.
- Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). (2021a). Climate change 2021: The physical science basis. In V. Masson-Delmotte, P. Zhai, A. Pirani, S. L. Connors, C. Péan, S. Berger, N. Caud, Y. Chen, L. Goldfarb, M. I. Gomis, M. Huang, K. Leitzell, E. Lonnoy, J. B. R. Matthews, T. K. Maycock, T. Waterfield, O. Yelekçi, R. Yu, & B. Zhou (Eds.), *Sixth assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press. <https://ipcc.ch/report/ar6/wg1/>.
- Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). (2021b). Summary for policymakers. In V. Masson-Delmotte, P. Zhai, A. Pirani, S. L. Connors, C. Péan, S. Berger, N. Caud, Y. Chen, L. Goldfarb, M. I. Gomis, M. Huang, K. Leitzell, E. Lonnoy, J. B. R. Matthews, T. K. Maycock, T. Waterfield, O. Yelekçi, R. Yu, & B. Zhou (Eds.), *Climate change 2021: The physical science basis: Sixth assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press. ipcc.ch/report/ar6/wg1/.
- International Energy Agency (IEA). (2013). *World energy outlook 2013*. [IEA world energy outlook 2013.pdf](https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2013).
- International Energy Agency (IEA). (2019). *Number of EOR projects in operation globally, 1971-2017*. [IEA # projects globally 1971-2017](https://www.iea.org/reports/number-of-eor-projects-in-operation-globally-1971-2017).
- International Energy Agency (IEA). (2020). *Energy technology perspectives 2020: Special report on carbon capture utilization and storage (CCUS in clean energy transitions)*. [https://iea.org/reports/ccus-in-clean-energy-transitions](https://www.iea.org/reports/ccus-in-clean-energy-transitions).
- International Energy Agency (IEA). (2022). *Greenhouse gases*. <https://www.iea.org/fuels-and-technologies/carbon-capture-utilisation-and-storage>.
- IPCC, (2023). Sixth Assessment report. (AR6)- Final section, Synthesis report. 20 March 2023. <https://www.ipcc.ch/assessment-report/ar6/>
- Ivahnenko, T., Szabo, Z., & Gibbs, J. (2001). Changes in sample collection and analytical techniques and effects on retrospective comparability of low-level concentrations of trace elements in ground water. *Water Research*, 35, 3611–3624. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00094-X](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00094-X).

- Jackson, M. P. A., Roberts, D. G., & Snelson, S. (1995). *Salt tectonics: A global perspective*. Memoir 65. American Association of Petroleum. <https://doi.org/10.1306/M65604>.
- Jackson, R. B., Vengosh, A., Darrah, T. H., Warner, N. R., Down, A., Poreda, R. J., Osborn, S. G., Zhao, K., & Karr, J. D. (2013). Increased stray gas abundance in a subset of drinking water wells near Marcellus shale gas extraction. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 110, 11250–11255.
- Jasechko, S., Seybold, H., Perrone, D. et al. (2024). Rapid groundwater decline and some cases of recovery in aquifers globally. *Nature*, 625, 715–721. <https://doi.org/10.1038/s41586-023-06879-8>
- Jenkins, C. (2013). Statistical aspects of monitoring and verification. *International journal of Greenhouse Gas Control*, 13, 215–229.
- Jenne, E. A. (1968). Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn concentrations in solid and water: The significant role of hydrous Mn and Fe oxides. In R.A. Baker (Ed.), *Trace inorganics in water* (pp. 337–387). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/ac60280a848>.
- Johnson, C., Beard, B., & Weaver, S. (2020). *Iron geochemistry: An isotopic perspective*. Springer International.
- Johnson, J. W., Oelkers, E. H., & Helgeson, H. C. (1992). SUPCTR92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 bar to 5,000 bar and 0 °C to 1,000 °C. *Computer Geosciences*, 7, 899–947.
- Johnson, J. W., Nitao, J. J., & Knauss, K. G. (2004). Reactive transport modeling of CO₂ storage in saline aquifers to elucidate fundamental processes, trapping mechanisms and sequestration partitioning. In S. J. Baines & R. H. Worden (Eds.), *Geological storage of carbon dioxide: Special publication 233* (pp. 107–128). British Geological Society.
- Johnson, K. S., & Gerber, W. R. (1998). Iodide geology and extraction in northwestern Oklahoma. *Oklahoma Geological Survey Circular*, 10, 73–79.
- Jones, A. C. (2020). CO₂ underground injection regulations: Selected differences for enhanced oil recovery and geologic sequestration. *InFocus*, 16 June 2020. Congressional Research Service. <https://crsreports.congress.gov/product/pdf/IF/IF11578>.
- Kampbell, D. H., An, Y. J., Smith, M. W., & Abbott, M. A. (2003). *Impact of oil production releases on some soil chemical properties at the OSPER sites (Water-Resources Investigations number 03-4260)* (pp. 103–110). US Geological Survey. pubs.er.usgs.gov/publication/70216510.
- Kargbo, D. M., Wilhelm, R. G., & Campbell, D. J. (2010). Natural gas plays in the Marcellus Shale: Challenges and potential opportunities. *Environmental Science & Technology*, 44, 5679–5684. <https://doi.org/10.1021/es903811p>.

- Karsten, M., & Bachu, S. (2002). Origin, chemistry and flow of formation water in the Mississippian–Jurassic sedimentary succession in the west-central part of the Alberta Basin, Canada. *Marine and Petroleum Geology*, 19, 289–306.
[https://doi.org/0.1016/S0264-8172\(02\)00018-1](https://doi.org/0.1016/S0264-8172(02)00018-1).
- Kay, R. T., Bayless, E. R., & Solak, R. A. (2002). Use of isotopes to identify sources of ground water, estimate ground-water-flow rates, and assess aquifer vulnerability in the Calumet Region of northwestern Indiana and northeastern Illinois: US Geological Survey Water-Resources Investigations Report 2002–4213.
<https://doi.org/10.3133/wri024213>.
- Kendall, C., & McDonell, J. J. (Eds.). (2012). *Isotope tracers in catchment hydrology*. Elsevier Science. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-10239-8>.
- Kendall, C., & Doctor, D. H. (2014). 5.11 Stable isotope applications in hydrologic studies. In H. D. Holland, & K. K. (Eds.), *Treatise on geochemistry, volume 5* (2nd ed.) (pp. 319–365). US Geological Survey. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/05081-7>.
- Kennedy, V. C., Zellweger, G. W., & Jones, B. F. (1974). Filter pore size effects on the analysis of Al, Fe, Mn, and Ti in water. *Water Resources Research*, 10, 785–789.
<https://doi.org/10.1029/WR010i004p00785>.
- Kesler, S. E., Martini, A. M., Appold, M. S., Walter, L. M., Huston, T. J., & Furman, F. C. (1996). Na–Cl–Br systematics of fluid inclusions from Mississippi Valley-type deposits, Appalachian Basin: Constraints on solute origin and migration paths. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 225–233.
[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00390-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00390-8).
- Khan, N. A., Engle, M., Dungan, B., Holquin, F. O., Xu, P., Carroll, K. C. (2016). Volatile-organic molecular characterization of shale-oil Produced water from the Permian Basin. *Chemosphere*, 148, 126–136. [j.chemosphere.2015.12.116](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.12.116).
- Kharaka, Y. K. (1971). *Simultaneous flow of water and solutes through geological membranes: Experimental and field investigations* (Unpublished doctoral dissertation). University of California, Berkeley.
- Kharaka, Y. K., & Berry, F. A. F. (1973). Simultaneous flow of water and solutes through geological membranes: I. Experimental investigation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 37, 2577–2603. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(73\)90267-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(73)90267-6).
- Kharaka, Y. K., Berry, A. F. A., & Friedman, I. (1973). Isotopic composition of oil-field brines from Kettleman North Dome oil field, California and their geologic implications. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 37, 1899–1908.
[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(73\)90148-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(73)90148-8).
- Kharaka, Y. K., & Berry, F. A. F. (1974). The influence of geological membranes on the geochemistry of subsurface water from Miocene sediments at Kettleman North Dome, California. *Water Resources Research*, 10, 313–327.
<https://doi.org/10.1029/WR010i002p00313>.

- Kharaka, Y. K., & Smalley, W. C. (1976). Flow of water and solutes through compacted clays. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 60, 973–980.
<https://doi.org/10.1306/C1EA35F0-16C9-11D7-8645000102C1865D>.
- Kharaka, Y. K., Brown, P. M., & Carothers, W. W. (1978). Chemistry of water in the geopressured zone from coastal Louisiana-Implications for geothermal development. *Geothermal Resources Council Transactions*, 2, 371–374.
- Kharaka, Y. K., Lico, M. S., Wright, V. A., & Carothers, W. W. (1979). Geochemistry of formation water from Pleasant Bayou number 2 well and adjacent areas in coastal Texas. In W. L. Dorfman & M. H. Fisher (Eds.), *Proceedings of the Fourth United States Gulf Coast Geopressured/Geothermal Energy Conference: Research and Development*. Austin, TX, USA, October 29–31, 1, 168–193.
- Kharaka, Y. K., Berry, F. A. F., & Campbell, A. (1980). Geochemistry of geopressured geothermal water from the northern Gulf of Mexico and California basins. *Proceedings of the Third International Symposium on Water-Rock Interaction*, July 14, 1980, Edmonton, AB, Canada. <https://www.osti.gov/etdeweb/biblio/8473242>.
- Kharaka, Y. K., Lico, M. S., & Carothers, W. W. (1980). Predicted corrosion and scale formation properties of geopressured-geothermal water from the northern Gulf of Mexico Basin. *Journal of Petroleum Technology*, 32, 319–324.
<https://doi.org/10.2118/7866-PA>.
- Kharaka, Y. K., Carothers, W. W., & Rosenbauer, R. J. (1983). Thermal decarboxylation of acetic acid: Implications for origin of natural gas. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47, 397–402. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(83\)90262-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(83)90262-4).
- Kharaka, Y. K., Hull, R. W., & Carothers, W. W. (1985). Water-rock interactions in sedimentary basins. In D. L. Gautier, Y. K. Kharaka, & Surdam, R. C. (Eds.), *Relationship of organic matter and mineral diagenesis. Short course 17* (79–176). Society of Economic Paleontologists and Mineralogists.
sedimentary-geology-store.com/catalog/book/relationship-organic-matter-and-mineral-diagenesis.
- Kharaka, Y. K., Law, L. M., Carothers, W. W., & Goerlitz, D. F. (1986). Role of organic species dissolved in formation water in mineral diagenesis. In D. L. Gautier (Ed.), *Relationship of organic matter and mineral diagenesis. Special issue 38* (pp. 111–122). Society of Economic Paleontologists and Mineralogists.
- Kharaka, Y. K., & Carothers, W. W. (1986). Oxygen and hydrogen isotope geochemistry of deep basin brine. In P. Fritz, & J. C. Fontes (Eds.), *Handbook of environmental isotope geochemistry* (pp. 305–360). International Atomic Energy Agency.
https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:20059224h.
- Kharaka, Y. K. (1986). Origin and evolution of water and solutes in sedimentary basins. In B. Hitchon, S. Bachu, & C. M. Sauveplane (Eds.), *Hydrology of sedimentary basins: Application to exploration and exploitation*. Proceedings of 3rd Canadian/American

- Conference on Hydrogeology, Banff, AB, Canada, June 22–26, 1986. National Water Well Association. <https://searchworks.stanford.edu/view/223135>.
- Kharaka, Y. K., Maest, A. S., Carothers, W. W., Law, L. M., & Fries, T. L. (1987). Geochemistry of metal-rich brines from central Mississippi Salt Dome Basin, USA. *Applied Geochemistry*, 2, 543–561. [https://doi.org/10.1016/0883-2927\(87\)90008-4](https://doi.org/10.1016/0883-2927(87)90008-4).
- Kharaka, Y. K., & Specht, D. J. (1988). The solubility of noble gases in crude oil at 25–100 °C. *Applied Geochemistry*, 3, 137–144. [https://doi.org/10.1016/0883-2927\(88\)90001-7](https://doi.org/10.1016/0883-2927(88)90001-7).
- Kharaka, Y. K., Gunter, W. D., Aggarwal, P. K., Perkins, E. H., & DeBraal, J. D. (1988). SOLMINEQ 88: A computer program for geochemical modeling of water-rock interactions. *Water-Resources Investigations Report 88-4227*. <https://doi.org/10.3133/wri884227>.
- Kharaka, Y. K., & Carothers, W. W. (1988). Geochemistry of oil-field water from the North Slope, Alaska. *United States Geological Survey Professional Paper*, 1399, 551–561, [dggs.alaska.gov/pubs/id/4168](https://pubs.usgs.gov/pubs/id/4168).
- Kharaka, Y. K., & Specht, D. J. (1988). The solubility of noble gases in crude oil at 25–100 °C. *Applied Geochemistry*, 3, 137–144.
- Kharaka, Y. K., & Mariner, R. H. (1989). Chemical geothermometers and their application to formation water from sedimentary basins. In N. D. Naeser, & T. H. McCulloh (Eds.), *Thermal history of sedimentary basins* (pp. 99–117). Springer-Verlag. https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4612-3492-0_6.
- Kharaka, Y. K., & Thordsen, J. J. (1992). Stable isotope geochemistry and origin of water in sedimentary basins. In N. Clauer, & S. Chaudhuri (Eds.), *Isotope signatures and sedimentary records* (pp. 411–466). Springer-Verlag. <http://link.springer.com/book/10.1007/BFb0009858>.
- Kharaka, Y. K., Ambats, G., & Thordsen, J. J. (1993a). Distribution and significance of dicarboxylic acid anions in oil-field water. *Chemical Geology*, 107, 499–501. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(93\)90239-F](https://doi.org/10.1016/0009-2541(93)90239-F).
- Kharaka, Y. K., Lundegard, P. D., Ambats, G., Evans, W. C., & Bischoff, J. L. (1993b). Generation of aliphatic acid anions and carbon dioxide by hydrous pyrolysis of crude oils. *Applied Geochemistry*, 8, 317–324. [https://doi.org/10.1016/0883-2927\(93\)90001-W](https://doi.org/10.1016/0883-2927(93)90001-W).
- Kharaka, Y. K., Thordsen, J. J., & Ambats, G. (1995). Environmental degradation associated with exploration for and production of energy sources in USA. In Y. K. Kharaka, & O. V. Chudaev (Eds.), *WRI-8: Proceedings of the Eighth International Symposium on the Water Rock Interaction, Vladivostok, Russia, August 15–19, 1995*. (pp. 25–30). Balkema. <https://www.worldcat.org/title/water-rock-interaction-proceedings-of-the-8th-international-symposium-on-water-rock-interaction-wri-8-vladivostok-russia-15-19-august-1995/oclc/33452759>.

- Kharaka, Y. K., & Wanty, R. B. (1995). *Water quality degradation associated with natural energy sources* (Circular number 1108, 25–27). US Geological Survey.
- Kharaka, Y. K., & Wanty, R. B. (1997). *United States Geological Survey research on saline water co-produced with energy sources* (Fact Sheet FS-003-97). US Geological Survey. pubs.usgs.gov/fs/1997/fs003-97/FS-003-97.html.
- Kharaka, Y. K., Thordsen, J. J., Evans, W. C., & Kennedy, B. M. (1999). Geochemistry and hydromechanical interactions of fluids associated with the San Andreas fault system, California. In W. C. Haneberg, L. B. Goodwin, P. S. Mozley, & J. C. Moore (Eds.), *Faults and subsurface fluid flow in the shallow crust*. AGU Geophysical Monograph Series, 113, 129–148. American Geophysical Union.
- Kharaka, Y. K., Leong, L. Y. C., Doran, G., & Breit, G. N. (1998, October). Can Produced water be reclaimed? Experience with the Placerita oil field, California. In K. L. Sublette (Ed.), *Environmental issues in petroleum exploration, production and refining. Proceedings of the 5th Integrated Petroleum Environmental Consortium Meeting, Albuquerque, New Mexico*. [CD-ROM].
- Kharaka, Y. K., Lundegard, P. D., & Giordano, T. H. (2000). Distribution and origin of organic ligands in subsurface water from sedimentary basins. *Reviews in Economic Geology*, 9, 119–132. <https://doi.org/10.5382/Rev.09.06>.
- Kharaka, Y. K., & Otton, J. K. (2003). *Environmental impacts of petroleum production: Initial results from the Osage-Skiatook Petroleum Environmental Research Sites, Osage County, Oklahoma* (Water-Resources Investigations Report 03-4260). US Geological Survey. <https://doi.org/10.3133/wri034260>.
- Kharaka, Y. K., Thordsen, J. J., Kakouros, E., & Herkelrath, W. N. (2005). Impact of petroleum production on ground and surface water: Results from the Osage-Skiatook petroleum environmental research site A, Osage County, Oklahoma. *Environmental Geosciences*, 12, 127–138. <https://doi.org/10.1306/eg.11160404038>.
- Kharaka, Y. K., & Dorsey, N. (2005). Environmental issues of petroleum exploration and production. *Environmental Geosciences*, 12(2), 61–63. <https://archives.datapages.com/data/deg/2005/INTRO/INTRO.HTM>.
- Kharaka, Y. K., & Mariner, R. H. (2005). Geothermal systems. In J. K. Aggarwal, & K. Froehlich (Eds.), *Isotopes in the water cycle: Past, present and future of a developing science* (pp. 243–270). Springer-Verlag. <https://ink.springer.com/book/10.1007/1-4020-3023-1>.
- Kharaka, Y. K., Cole, D. R., Hovorka, S. D., Gunter, W. D., Knauss, K. G., & Freifeld, B. M. (2006a). Gas-water-rock interactions in Frio formation following CO₂ injection: Implications to the storage of greenhouse gases in sedimentary basins. *Geology*, 34, 577–580. <https://doi.org/10.1130/G22357.1>.

- Kharaka, Y. K., Cole, D. R., Thordsen, J. J., Kakouros, E., & Nance, H. S. (2006b). Gas-water-rock interactions in sedimentary basins: CO₂ sequestration in the Frio Formation, Texas, USA. *Geology*, 34(7), 577–580. <https://doi.org/10.1130/G22357.1>.
- Kharaka, Y. K., Cole, D. R., Thordsen, J. J., Kakouros, E., & Nance, H. S. (2006c). Gas-water-rock interactions in sedimentary basins: CO₂ sequestration in the Frio Formation, Texas, USA. *Journal of Geochemical Exploration*, 89(1–3), 183–186. [https://doi.org/10.1016/j.jge\(1-3\), plo.2005.11.077](https://doi.org/10.1016/j.jge(1-3), plo.2005.11.077).
- Kharaka, Y. K., & Otton, J. K. (2007). Environmental issues related to oil and gas exploration and production. *Applied Geochemistry*, 22, 2095–2098.
- Kharaka, Y. K., Kakouros, E., Thordsen, J. J., Ambats, G., & Abbott, M. M. (2007a). Fate and groundwater impacts of Produced water releases OSPER "B" site, Osage County, Oklahoma. *Applied Geochemistry*, 22(2), 164–176. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2007.04.005>.
- Kharaka, Y. K., Thordsen, J. J., Hovorka, S. D., Cole, D. R., Phelps, T. J., & Bullen, T. D. (2007b). Potential environmental issues of CO₂ storage in saline aquifers: Geochemical results from the Frio Brine pilot tests, Texas, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71, A481–A481. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2009.02.010>.
- Kharaka, Y. K., Thordsen, J. J., Hovorka, S. D., Nance, H. S., Cole, D. R., Phelps, T. J., & Knauss, K. G. (2009). Potential environmental issues of CO₂ storage in deep saline aquifers: Geochemical results from the Frio-I Brine Pilot test, Texas, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73, 1106–1112. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2009.02.010>.
- Kharaka, Y. K., Thordsen, J., Kakouros, E., Ambats, G., Herkelrath, W. N., Beers, S. R., Birkholzer, J. T., Apps, J. A., Spycher, N. F., Zheng, L., Trautz, R. C., Rauch, H. W., & Gullickson, K. S. (2010a). Changes in the chemistry of shallow groundwater related to the 2008 injection of CO₂ at the ZERT field site, Bozeman, Montana. *Environmental Earth Sciences*, 7, 417–422. <https://doi.org/10.1007/s12665-009-0401-1>.
- Kharaka, Y. K., Thordsen, J. J., Bullen, T. D., Cole, D. R., Phelps, T. J., Birkholzer, & Hovorka, J., S. (2010b). Near surface and deep subsurface monitoring for successful geologic sequestration of CO₂. In P. Birkle, & I. S. Torres-Alvarado (Eds.), *Proceedings of WRI-13* (pp. 867–870). Balkema. <https://www.researchgate.net/publication/328696085>.
- Kharaka, Y. K., & Cole, D. R. (2011). Geochemistry of geologic sequestration of carbon dioxide. In R. S. Harmon, A. Parker (Eds.), *Frontiers in geochemistry: Contribution of geochemistry to the study of the Earth* (pp. 136–174). Blackwell. <https://doi.org/10.2138/am.2012.594>.
- Kharaka, Y. K., Thordsen, J. J., Conaway, C. H., & Thomas, R. B. (2013). The energy-water nexus: Potential groundwater-quality degradation associated with production of

- shale gas. *Procedia Earth and Planetary Science*, 7, 417–422.
<https://doi.org/10.1016/j.proeps.2013.03.132>.
- Kharaka, Y. K., & Hanor, J. S. (2014). 7.14 Deep fluids in sedimentary basins. In H.D. Holland, & K. K. Turekian (Eds.), *Treatise on geochemistry, volume 7* (2nd ed.) (pp. 471–515). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00516-7>.
- Kharaka, Y. K. (2016). *Chemical composition and fate of Produced water and crude releases from the Greka Energy Petroleum Production facilities, Cat Canyon and Zaka oil fields, Santa Barbara County, California. Expert witness report*. US Environmental Protection Agency.
- Kharaka, Y. K., Thordsen, J. J., Bullen, T., Ambats, G., & Fitzpatrick, J. (2017). Iron isotopes used to investigate water-rock interactions and well-pipe corrosion as sources of dissolved Fe in brine from CO₂ storage sites. *Proceedings of the 12th International Symposium on Applied Isotope Geochemistry (AIG-12), September 17-22, Copper Mountain, Colorado*.
- Kharaka, Y. K., Abedini, A. A., Gans, K. D., Thordsen, J. J., Beers, S. R., & Thomas, R. B. (2018). Changes in the chemistry of groundwater reacted with CO₂: Comparison of results from laboratory experiments and the ZERT field site, Bozeman, Montana, USA. *Applied Geochemistry*, 98, 75–81.
<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.08.017>.
- Kharaka, Y. K., Gans, K., Thordsen, J., Blondes, M., & Engle, M. (2019). Geochemical data for Produced water from conventional and unconventional oil and gas wells: Results from Colorado, USA. *E3S Web of Conferences*, 98(03002).
<https://doi.org/10.1051/e3sconf/20199803002>.
- Kharaka, Y. K., Gans, K., Thordsen, J., Rowan, E., Blondes, M., Engle, M., & Conaway, C. (2020). Chemical composition of formation water in shale and tight reservoirs: A basin-scale perspective. In T. Dewers, J. Heath, & M. Sanchez (Eds.), *Shale: Subsurface science and engineering* (pp. 27–44). John Wiley & Sons.
<https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=>.
- Kimball, B. A. (1984). Ground water age determinations, Piceance Creek Basin, Colorado. In B. Hitchon, & E. I. Wallick (Eds.), *Proceedings, First Canadian/American Conference on Hydrogeology: Practical Applications of Ground Water Geochemistry* (pp. 267–283). National Water Well Association.
- King, B., Gaffney, M., & Rivera, A. (2024). Preliminary US Greenhouse Gas Emissions Estimates for 2023. Note: Rhodium Group (rhg.com) January 10, 2024.
- Knauss, K. G., Johnson, J. W., & Steefel, C. I. (2005). Evaluation of the impact of CO₂, co-contaminant gas, aqueous fluid and reservoir-rock interactions on the geologic sequestration of CO₂. *Chemical Geology*, 217(3–4), 339–350.
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.12.017>.
- Knauth L. P. (1988). Origin and mixing history of brines, Palo Duro Basin Texas, U.S.A. *Applied Geochemistry*, 3(5), 455–479. [https://doi.org/10.1016/0883-2927\(88\)90019-4](https://doi.org/10.1016/0883-2927(88)90019-4).

- Knauth, L. P., & Beeunas, M. A. (1986). Isotope geochemistry of fluid inclusions in Permian halite with implications for the isotopic history of ocean water and the origin of saline formation water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50(3), 419–433. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(86\)90195-X](https://doi.org/10.1016/0016-7037(86)90195-X).
- Kolak, J. J., & Burruss, R. C. (2006). Geochemical investigation of the potential for mobilizing non-methane hydrocarbons during carbon dioxide storage in deep coal beds. *Energy Fuels*, 20(2), 566–574. <https://doi.org/10.1021/ef050040u>.
- Kondash, A. J., Redmon, J. H., Lambertini, E., Feinstein, L., Weinthal, E., Cabrales, L., & Vengosh, A. (2020). The impact of using low-saline oilfield Produced water for irrigation on water and soil quality in California. *Science of the Total Environment*, 733, 139392. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.1393920048-9697>.
- Kraemer, T. F., & Reid, D. F. (1984). The occurrence and behavior of radium in saline formation water of the United States Gulf Coast region. *Isotope Geosciences*, 2(2), 153–174. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(84\)90186-4](https://doi.org/10.1016/0009-2541(84)90186-4).
- Kraemer, T. F., & Kharaka, Y. K. (1986). Uranium geochemistry in geopressured geothermal aquifers of the United States Gulf Coast. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50(6), 1233–1238. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(86\)90406-0](https://doi.org/10.1016/0016-7037(86)90406-0).
- Kryukov, P. A., Zhuchkova, A. A., & Rengarten, E. F. (1962). Change in the composition of solutions pressed from clays and ion exchange resins. *Akademiia Nauk SSSR Earth Sciences Section*, 144, 167–169.
- Land, L. S. (1995). The role of saline formation water in crustal cycling. *Aquatic Geochemistry*, 1, 137–145.
- Land, L. S. & Macpherson, G. L. (1992a). Geothermometry from brine analyses: Lessons from the Gulf Coast, U.S.A. *Applied Geochemistry*, 7(4), 333–340. [https://doi.org/10.1016/0883-2927\(92\)90023-V](https://doi.org/10.1016/0883-2927(92)90023-V).
- Land, L. S., & Macpherson, G. L. (1992b). Geochemistry of formation water, Plio-Pleistocene reservoirs, offshore Louisiana. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 100(6), 943–967. [10.1306/02101615027](https://doi.org/10.1306/02101615027).
- Land, L. S., & Prezbindowski, D. R. (1981). The origin and evolution of saline formation water, Lower Cretaceous carbonates, south central Texas, U.S.A. *Journal of Hydrology*, 54(1–3), 51–74. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(81\)90152-9](https://doi.org/10.1016/0022-1694(81)90152-9).
- Land, L. S., & Fisher, R. S. (1987). Wilcox sandstone diagenesis, Texas Gulf Coast: A regional isotopic comparison with the Frio Formation. In J. D. Marshall (Ed.), *Diagenesis of sedimentary sequences. Special publication number 36* (pp. 219–235). Geological Society of America.
- Land, L. S., Macpherson, G. L., & Mack, L. E. (1988). The geochemistry of saline formation water, Miocene offshore Louisiana. *Gulf Coast Association of Geological Societies Transactions*, 38, 503–511. <https://archives.datapages.com/data/gcags/data/038/038001/0503.htm>.

- Land, L. S., Eustice, R. A., Mack, I. E., & Horita, J. (1995). Reactivity of evaporites during burial: an example from the Jurassic of Alabama. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(18), 3765–3778. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00262-X](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00262-X).
- Lane, A. C. (1908). *Annual Report for 1908 / Notes on the Geological Section of Michigan*. Board of Geological Survey.
- Larter, S., Huang, H., Adam, J., Bennett, B., Jokanola, O., Oldenburg, T., Jones, M., Head, I., Riediger, C., & Fowler, M. (2006). The controls in the composition of biodegraded oils in the deep subsurface: Part II. Geological controls on subsurface biodegradation fluxes and constraints on reservoir-fluid property prediction. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 90(6), 921–938. <https://doi.org/10.1306/01270605130>.
- Lattanzio, R. K. (2014). Canadian oil sands: Life-cycle assessments of greenhouse gas emissions. *Congressional Research Service Report for Congress* 7-5700. https://www.everycrsreport.com/files/20130315_R42537.
- Lee, L., & Helsel, D. (2005). Baseline models of trace elements in major aquifers of the United States. *Applied Geochemistry*, 20(8), 1560–1570. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2005.03.008>.
- Leger, W. L. (1988). Salt dome related diagenesis of Miocene sediments, Black Bayou Field, Cameron Parish, Louisiana. *Gulf Coast Association of Geological Societies Transactions*, 38, 525–534. <https://www.osti.gov/biblio/6180778h>.
- Lewan, M. D., & Fisher, J. B. (1994). Organic acids from petroleum source rocks. In E. D. Pittman, & M. D. Lewan (Eds.), *Organic acids in geological processes* (pp. 70–114). Springer.
- Lewis, J. (2022). Carbon capture and storage project in Western Australia only operated at just over half of its stated capacity in the 2021 financial year. *Upstream*, February 16, 2022.
- Lico, M. S., Kharaka, Y. K., Carothers, W. W., & Wright, V. A. (1982). *Methods for collection and analysis of geopressured, geothermal and oil-field water* (Water Supply Paper Report W 2194). US Geological Survey. <https://doi.org/10.2172/5407477>.
- Lin, G., & Nunn, J. A. (1997). Evidence for recent migration of geopressured fluids along faults in Eugene Island, Block 330, offshore Louisiana, from estimates of pore water salinity. *Gulf Coast Association of Geological Societies Transactions*, 47, 419–424. <https://archives.datapages.com/data/gcags/data/047/047001/0419.html>.
- Little, R. E., Jr. (2003). *An investigation of a salt dome environment at South Timbalier 54, Gulf of Mexico* [Unpublished master's thesis]. Louisiana State University.
- Liu, D., Li, J., Zou, C., Cui, H., Ni, Y., Liu, J., Wu, W., Zhang, L., Coyte, R., Kondash, A. J., & Vengosh, A. (2020). Recycling flowback water for hydraulic fracturing in Sichuan Basin, China: Implications for gas production, water footprint, and water quality of regenerated flowback water. *Fuel*, 272, 117621. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117621>.

- Loosli, H. H., & Purtschert, R. (2005). Rare gases. In P. K. Aggarwal, J. R. Gat, & K. F. O. Froehlich (Eds.), *Isotopes in the water cycle: Past, present and future of a developing science* (pp. 91–96). Springer.
- Losh, S., Walter, L., Muelbroek, P., Martini, A., Cathles, L., & Whelan, J. (2002). Reservoir fluids and their migration into the South Eugene Island Block 330 reservoirs, offshore Louisiana. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 86, 1463–1488. <https://doi.org/10.1306/61EEDCCE-173E-11D7-8645000102C1865D>.
- Lowenstein, T. K., & Timofeeff, M. N. (2008). Secular variations in seawater chemistry as a control on the chemistry of basinal brines: A test of the hypothesis. *Geofluids*, 8, 77–92. <https://doi.org/10.1111/j.1468-8123.2007.00206.x>.
- Lowenstein, T. K., Hardie, L. A., Timofeeff, M. N., & Demicco, R. V. (2003). Secular variation in seawater chemistry and the origin of calcium chloride basinal brines. *Geology*, 31, 857–860. <https://doi.org/10.1130/G19728R.1>.
- Lu, J. M., Kharaka, Y. K., Thordsen, J. J., Horita, J., Karamalidis, A., Griffith, C., Hakala, J. A., Ambats, G., Cole, D. R., Phelps, T. J., Manning, M. A., Cook, P. J., & Hovorka, S. D. (2012). CO₂-rock-brine interactions in Lower Tuscaloosa Formation at Cranfield CO₂ sequestration site, Mississippi, U.S.A. *Chemical Geology*, 291, 269–277. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.10.020>.
- Lu, Z., Hummel, S. T., Lautz, L. K., Hoke, G. D., Zhou, X., Leone, J., & Siegel, D. I. (2014). Iodine as a sensitive tracer for detecting influence of organic-rich shale in shallow groundwater. *Applied Geochemistry*, 60, 29–36. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.10.019>.
- Luderer, G., Vrontisi, Z., Bertram, C., Edelenbosch, O. Y., Pietzcker, R. C., Rogelj, J., De Boer, H. S., Drouet, L., Emmerling, J., Fricko, O., Fujimori, S., Havlík, P., Iyer, G., Keramidas, K., Kitous, A., Pehl, M., Krey, V., Riahi, K., Saveyn, B., ... Kriegler, E. (2018). Residual fossil CO₂ emissions in 1.5–2 °C pathways. *Nature Climate Change*, 8, 626–633. <https://doi.org/10.1038/s41558-018-0198-6>.
- Lund, S., & Dvory, N. Z. (2020). Magnitude 5.0 earthquake shakes West Texas, <https://doi.org/10.6084/m9.figshare.12045213>.
- Lundegard, P. D., & Kharaka, Y. K. (1994). Distribution of organic acids in subsurface water. In E. D. Pittman, & M. D. Lewan (Eds.), *Organic acids in geological processes* (pp. 40–69). Springer.
- Lundegard, P. D., & Trevena, A. S. (1990). Sandstone diagenesis in the Pattani Basin (Gulf of Thailand): History of water–rock interaction and comparison with the Gulf of Mexico. *Applied Geochemistry*, 5, 669–685.
- Maas, E. V., & Grattan, S. R. (1999). Crop yields as affected by salinity in agricultural drainage. In R. W. Skaggs, & J. van Schilfgaarde (Eds.), *Agronomy monograph* (volume 38). ASA, CSSA, SSSA.

- MacDowell, N., Fennell, P. S., Shah, N., & Maitland, G. C. (2017). The role of CO₂ capture and utilization in mitigating climate change. *Nature Climate Change*, 7, 243–249. <https://doi.org/10.1038/nclimate3231>.
- Macêdo-Júnior, B. S., Silva, L., Silva, D., & Ruzene, D. (2020). Produced water: an overview of treatment technologies. *International Journal for Innovation Education and Research*, 8(4), 207–224. <https://doi.org/10.31686/ijer.vol8.iss4.2283>.
- MacGowan, D. B., & Surdam, R. C. (1990). Importance of organic–inorganic interactions during progressive clastic diagenesis. In D. C. Melchior, & R. L. Bassett (Eds.), *Chemical modeling of aqueous systems II. Symposium series 416* (pp. 494–507). American Chemical Society.
- Machel, H. G. (2001). Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings: Old and new insights. *Sedimentary Geology*, 140, 143–175. [https://doi.org/10.1016/S0037-0738\(00\)00176-7](https://doi.org/10.1016/S0037-0738(00)00176-7).
- Mackin, J. E. (1987). Boron and silica behavior in salt-marsh sediments: Implications for paleo-boron distributions and the early diagenesis of silica. *American Journal of Science*, 287, 197–241. <https://doi.org/10.2475/ajs.287.3.197>.
- Macpherson, G. L. (1992). Regional variations in formation water chemistry: Major and minor elements, Frio Formation fluids, Texas. *Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 76, 740–757. <https://doi.org/10.1306/BDF88C6-1718-11D7-8645000102C1865D?sid=semanticscholar>.
- Madhumitha, J. (2021). Largest global carbon sequestration projects in operation 2020. *Statista*. [Madjumitha 2021 Largest carbon capture 2020](https://www.statista.com/statistics/1091112/largest-carbon-capture-2020/)
- Maloney, K. O., Baruch-Mordo, S., Patterson, L. A., Nicot, J. P., Entekin, S. A., Fargione, J. E., Kiesecker, J. M., Konschnik, K. E., Ryan, J. N., Trainor, A. M., Saiers, J. E., & Wiseman, H. J. (2017). Unconventional oil and gas spills: Materials, volume s and risks to surface water in four states of the United States. *Science of the Total Environment*, 581–582, 369–377. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.12.142>.
- Manheim, F. T., & Horn, M. K. (1968). Composition of deeper subsurface water along the Atlantic Continental Margin. *Southeastern Geology*, 9(4), 215–231. <https://pubs.er.usgs.gov/publication/70206900>.
- Manheim, F. T., & Bischoff, J. L. (1969). Geochemistry of pore water from the Shell Oil Company drill holes on the continental slope of the northern Gulf of Mexico. *Chemical Geology*, 4, 63–82, [10.1016/0009-2541\(69\)90040-0](https://doi.org/10.1016/0009-2541(69)90040-0).
- Marschall, H., & Foster, G. (2018). *Boron isotopes: The fifth element*. Springer Nature. <https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-319-64666-4>.
- Martin, A., Jr. & Whiteman, Jr., C. D. (1988). *Geohydrology and regional ground-water flow of the coastal lowlands aquifer system in parts of Louisiana, Mississippi, Alabama and Florida-A preliminary analysis* (Water Resources Investigations Report 88-4100). United States Geological Survey. <https://doi.org/10.3133/wri884100>.

- Martinez, C., & Preston, T. M. (2018). Oil and gas development footprint in the Piceance Basin, western Colorado. *Science of the Total Environment*, 616–617, 355–362. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.10.280>.
- Maugeri, L. (2006). *The age of oil: The mythology, history and future of the world's most controversial resource*. Praeger.
- Mazor, E. (1997). *Chemical and isotopic groundwater hydrology: The applied approach*. Dekker.
- Mazor, E., & Kharaka, Y. K. (1981). Atmospheric and radiogenic noble gases in geopressured–geothermal fluids: northern Gulf of Mexico basin. In D. G. Bebout, & A. L. Bachman (Eds.), *Proceeding of the Fifth Conference Geopressured–Geothermal Energy, October 13–15, 1981, Louisiana State University* (pp. 197–200). Department of Energy, Office of Scientific and Technical Information. <https://www.osti.gov/servlets/purl/7369443>.
- Mazurek, M., Oyama, T., Wersin, P., & Alt-Epping, P. (2015). Pore-water squeezing from indurated shales. *Chemical Geology*, 400, 106–121. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.02.008>.
- McCaffrey, M. A., Lazar, B., & Holland, H. D. (1987). The evaporation path of seawater and the coprecipitation of Br⁻ and K⁺ with halite. *Journal of Sedimentary Petrology*, 57, 928–937. <https://doi.org/10.1306/212F8CAB-2B24-11D7-8648000102C1865D>.
- McDevitt, B., A.M. Jubb, M.S. Varonka, M.S. Blondes, M.A. Engle, T.J. Gallegos, & J.L. Shelton (2022). Dissolved organic matter within oil and gas associated wastewaters from U.S. unconventional petroleum plays: Comparisons and consequences for disposal and reuse. *Science of the Total Environment*, 838, 26 Pages. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.156331>
- McFeeley, M. (2012). *State hydraulic fracturing disclosure rules and enforcement: A comparison (Issue Brief 1b:12-06-A)*. Natural Resources Defense Council. <https://nrdc.org/resources/state-hydraulic-fracturing-disclosure-rules-and-enforcement-comparison>.
- McIntosh, J. C., Walter, L. M., & Martini, A. M. (2002). Pleistocene recharge to midcontinent basins: effects on salinity structure and microbial gas generation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66, 1681–1700. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00885-7](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00885-7).
- McIntosh, P., Schulthess, C. P., Kuzovkina, Y. A., Guillard, K. (2017). Bioremediation and phytoremediation of total petroleum hydrocarbons (TPH) under various conditions. *International. Journal of Phytoremediation*, volume 19, 755–764. <https://doi.org/10.1080/15226514.2017.1284753>.
- McMahon, P. B., Barlow, J. R. B., Engle, M. A., Belitz, K., Ging, P. B., Hunt, A. G., Jurgens, B. C., Kharaka, Y. K., Tollett, R. W., & Kresse, T. M. (2017). Methane and benzene in drinking-water wells overlying the Eagle Ford, Fayetteville and Haynesville shale hydrocarbon production areas. *Environmental Science & Technology*, 51(12), 6727–6734. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b00746>.

- McMahon, P. B., Kulongoski, J. T., Vengosh, A., Cozzarelli, I. M., Landon, M. K., Kharaka, Y. K., Gillespie, J. M., & Davis, T. A. (2018). Regional patterns in the geochemistry of oil-field water, southern San Joaquin Valley, California, USA. *Applied Geochemistry*, 98, 127–140. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.09.015>.
- McMahon, P. B., Vengosh, A., Davis, T. A., Landon, M. K., Tyne, R. L., Wright, M. T., Kulongoski, J. T., Hunt, A. G., Barry, P. H., Kondash, A. J., Wang, Z., & Ballentine, C. J. (2019). Occurrence and sources of radium in groundwater associated with oil fields in the southern San Joaquin Valley, California. *Environmental Science & Technology*, 53, 9398–9406. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b02395>.
- McMahon, P. B., Landon, M. K., Davis, T., Wright, M., Rosecrans, C. Z., Anders, R., Land, M., Kulongoski, J. T., & Hunt, A. (2021). Relative risk of groundwater-quality degradation near California (USA) oil fields estimated from ^3H , ^{14}C and ^4He . *Applied Geochemistry*, 131, 105024. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2021.105024>.
- McManus, K. M., & Hanor, J. S. (1993). Diagenetic evidence for massive evaporite dissolution, fluid flow, and mass transfer in the Louisiana Gulf Coast. *Geology*, 21, 727–730. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1993\)021<0727:DEFMED>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1993)021<0727:DEFMED>2.3.CO;2).
- McMillion, L. G. (1965). Hydrological aspects of disposal of oil-field brines in Texas. *Groundwater*, 3(4), 36–42. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.1965.tb01228.x>.
- McNutt, M. K., Camilli, R., Crone, T. J., Guthrie, G. D., Hsieh, P. A., Ryerson, T. B., Savas, O., & Shaffer, F. (2012). Review of flow rate estimates of the Deepwater Horizon oil spill. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 109(5), 20260–20267. <https://doi.org/10.1073/pnas.1112139108>.
- McWhorter, D. B., Poeter, E. P., & Woessner, W. W. (2020). Box 3 Foundation for understanding hydraulic head and hydraulic potential. In W. W. Woessner, & E. P. Poeter, *Hydrogeologic properties of earth materials and principles of groundwater flow* (pp. 142–148). The Groundwater Project. <https://gw-project.org/books/hydrogeologic-properties-of-earth-materials-and-principles-of-groundwater-flow/>.
- Meckel, T. A., Bump, A. P., Hovorka, S. D., & Treviño, R. H. (2021). Carbon capture, utilization, and storage hub development on the Gulf Coast: Greenhouse Gases. *Science and Technology*, 11(4), 619–632. <https://doi.org/10.1002/ghg.2082>.
- Meckel, J., R. H. Treviño, S. Hovorka, & Bump, A. (2023). Mapping existing wellbore locations to compare technical risks between onshore and offshore CCS activities in Texas: Greenhouse Gases. *Science and Technology*, 13, 493–504. <https://doi.org/10.1002/ghg.2220>
- Meisler, H. (1989). *The occurrence and geochemistry of salty ground water in the northern Atlantic coastal plain (Professional Paper 1404-D)*. US Geological Survey. <https://doi.org/10.3133/pp1404D>.
- Meisler, H., Miller, J. A., Knobel, L. L., & Wait, W. (1988). Region 22, Atlantic and eastern gulf coastal plain in the geology of North America. In W. Back, J. S. Rosenshein, &

- P. R. Seaber (Eds.), *Hydrogeology* (pp. 209–218). Geological Society of America.
<https://doi.org/10.1130/DNAG-GNA-O2.209>.
- Merino, E. (1975). Diagenesis in tertiary sandstones from Kettleman North Dome. California—II. Interstitial solutions: Distribution of aqueous species at 100 °C and chemical relation to the diagenetic mineralogy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 39, 1629–1645. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(75\)90085-X](https://doi.org/10.1016/0016-7037(75)90085-X).
- Merino, E., Girard, J. P., & May, M. T. (1997). Diagenetic mineralogy, geochemistry, and dynamics of Mesozoic arkoses, Hartford rift basin, Connecticut, U.S.A. *Journal of Sedimentary Research*, 67, 212–224. <https://doi.org/10.1306/D4268536-2B26-11D7-8648000102C1865D>.
- Merino, E., Canals, À., & Fletcher, R. (2006). Genesis of self-organized zebra textures in burial dolomites: Displacive veins, induced stress, and dolomitization. *Geologica Acta*, 4, 383–393.
https://www.researchgate.net/publication/28118502_Genesis_of_self-organized_zebra_textures_in_burial_dolomites_displacive_veins_induced_stress_and_dolomitization.
- Merino, E., & Canals, À. (2011). Self-accelerating dolomite-for-calcite replacement: Self-organized dynamics of burial dolomitization and associated mineralization. *American Journal of Science*, 311, 573–607. <https://doi.org/10.2475/07.2011.01>.
- Merino, E., & Canals, À. (2018). Reply to Comment by D. W. Morrow on Self-accelerating dolomite-for-calcite replacement: Self-organized dynamics of burial dolomitization and associated mineralization. *American Journal of Science*, 318, 887–892. <https://doi.org/10.2475/07.2011.01>.
- Meyer, R. F., Attanasi, E. D., & Freeman, P.A. (2007). *Heavy oil and natural bitumen resources in geological basins of the world (Open-File Report 2007-1084)*. US Geological Survey.
<https://doi.org/10.3133/ofr20071084>.
- Michel, J. (2011). 1991 Gulf war oil spill. In M. Fingas (Ed.), *Oil spill science and technology* (2nd ed.) (pp. 1127–1132). Elsevier.
<https://sciencedirect.com/book/9780128094136/oil-spill-science-and-technologyht>.
- Michel, J., Owens, E. H., Zengel, S., Graham, A., Nixon, Z., Allard, T., Holton, W., Reimer, P.D., Lamarche, A., White, M., Rutherford, N., Childs, C., Mauseth, G., Challenger, G., & Taylor, E. (2013). Extent and degree of shoreline oiling: Deepwater horizon oil spill, Gulf of Mexico, USA. *PLoS ONE*, 8(6), e65097.
<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0065087>.
- Miller, H., Dias, K., Hare, H., Borton, M. A., Blotevogel, J., Danforth, C., Wrighton, K., Ippolito, J.A., & Borch, T. (2020). Reusing oil and gas Produced water for agricultural irrigation: effects on soil health and the soil microbiome. *Science of the Total Environment*, 722, 137888. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137888>.

- Mir-Babayev, Y. (2021). The Bibi-Heybat oil field: The 175th anniversary of the first oil well in the world. *American Association of Petroleum Geologists Explorer*, 42(8), 16–21. <https://explorer.aapg.org/story/articleid/61005/the-bibi-heybat-oil-field>.
- Moldovanyi, E. P., & Walter, L. M. (1992). Regional trends in water chemistry, Smackover Formation, southwest Arkansas: Geochemical and physical controls. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 76, 864–894, <https://doi.org/10.1306/BDF890C-1718-11D7-8645000102C1865D>.
- Molofsky, L. J., Connor, J. A., Farhat, S. K., Wylie, A. S., & Wagner, T. (2011). Methane in Pennsylvania groundwater unrelated to Marcellus shale hydraulic fracturing. *Oil and Gas Journal*, 109. <https://www.ogj.com/home/article/17298166/methane-in-pennsylvania-water-wells-unrelated-to-marcellus-shale-fracturing>.
- Molofsky, L. J., Connor, J. A., McHugh, T. E., Richardson, S. D., Woroszlyo, C., & Alverez, P. A. (2016). Environmental factors associated with natural methane occurrence in the Appalachian Basin. *Groundwater*, 54(7), 656–668. <https://doi.org/10.1111/gwat.12401>.
- Moore, J., Adams, M., Allis, R., Lutz, S., & Rauzi S. (2005). Mineralogical and geochemical consequences of the long-term presence of CO₂ in natural reservoirs: An example from the Springerville–St. Johns Field, Arizona, and New Mexico, U.S.A. *Chemical Geology*, 217, 365–385. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.12.019>.
- Moran, J. E., Fehn, U., & Hanor, J. S. (1995). Determination of source ages and migration patterns of brines from the US Gulf Coast using ¹²⁹I. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 5055–5069. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00360-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00360-6).
- Moritis, G. (2009). Special Report: More CO₂-EOR projects likely as new CO₂ supply sources become available. *Oil & Gas Journal*, December 2009.
- Morse, J. W., Hanor, J. S., & He, S. (1997). The role of brines in carbonate mineral mass transport in sedimentary basins. *Society of Economic Petrologists and Mineralogists Special Publication*, 57, 41–52.
- Müller, D. W., McKenzie, J. A., & Mueller, P. A. (1990). Abu Dhabi sabkha, Persian Gulf, revisited: Application of strontium isotopes to test an early dolomitization model. *Geology*, 18(7), 618–621. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1990\)018<0618:ADSPGR>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1990)018<0618:ADSPGR>2.3.CO;2).
- Muramatsu, Y., Fehn, U., & Yoshida, U. (2001). Recycling of iodide in fore-arc areas: evidence from the iodide brines in Chiba, Japan. *Earth and Planetary Science Letters*, 192, 583–593. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(01\)00483-6](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(01)00483-6).
- National Academies of Sciences, Engineering, and Medicine. (2018). *Onshore unconventional hydrocarbon development: Induced seismicity and innovations in managing risk—Day 2: Proceedings of a workshop*. The National Academies Press. <https://doi.org/10.17226/25083>.

- National Energy Technology Laboratory (NETL). (2013). *Quality guidelines for energy system studies: Estimating plant costs using retrofit difficulty factors*. US DOE/NETL.
- National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). (1989). *Toxicologic review of selected chemicals: Carbon dioxide*. Centers for Disease Control.
<https://www.cdc.gov/niosh/pel88/124-38.html>.
- National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). (1981). *Occupational health guidelines for chemical hazards (Number 81-123)*. United States Government Printing Office.
- National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA). (2020). Deepwater horizon. National Oceanic and Atmospheric Administration. [Oil spills | National Oceanic and Atmospheric Administration \(noaa.gov\)](https://www.noaa.gov/oil-spills/).
- National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA). (2024). Daily CO₂, Mauna Loa Observatory, Hawaii.
- National Research Council (NRC). (2020). *Climate change: Evidence and causes: Update 2020*. National Academies Press. <https://doi.org/10.17226/25733>.
- National Research Council (NRC). (2014). *Development of unconventional hydrocarbon resources in the Appalachian Basin: Workshop summary*. National Academies Press. <https://doi.org/10.17226/18624>.
- National Research Council. (2012). *Induced seismicity potential in energy technologies (No. 13355)*. National Academies Press. [induced-seismicity-potential-in-energy-technologies](https://doi.org/10.17226/13355).
- Neff, J. M., Lee, K., & DeBlois, E. (2011). *Produced water*: Overview of composition, fates and effects. In J. Neff, K. Lee, and E. M. DeBlois (Eds.), *Produced water* (pp. 3–54). Springer. https://doi.org/10.1007/978-1-4614-0046-2_1.
- New York Times. (1880). The oil wells of Alsace. *New York Times*, 23 February 1880. [PDF]
- Newcomb, W. D., & Rimstidt, J. D. (2002). Trace element distribution in United States groundwater: A probabilistic assessment using public domain data. *Applied Geochemistry*, 17, 49–57. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(01\)00089-0](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(01)00089-0).
- Ng, G. H. C., Bekins, B. A., Cozzarelli, I. M., Baedeker, M. J., Bennett, P. C., & Amos, R. T. (2014). A mass balance approach to investigating geochemical controls on secondary water quality impacts at a crude oil spill site near Bemidji, MN. *Journal of Contaminant Hydrology*, 164, 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2014.04.006>.
- Ni, Y., Liao, F., Chen, J., Yao, L., Wei, J., Sui, J., Gao, J., Coyte, R.M., Lauer, N., & Vengosh, A. (2021). Multiple geochemical and isotopic (Boron, Strontium, Carbon) indicators for reconstruction of the origin and evolution of oilfield water from Jiuquan Basin, Northwestern China. *Applied Geochemistry*, 130. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2021.104962>.
- Nicot, J. P. (2017). Decisions on hydraulic fracturing must be science based. *Groundwater*, 55, 441–442. <https://doi.org/10.1111/gwat.12528>.

- Nicot, J. P., & Scanlon, B. R. (2012). Water use for shale gas production in Texas, U.S.A. *Environmental Science & Technology*, 46, 3580–3586. <https://doi.org/10.1021/es204602>.
- Nicot, J. P., Scanlon, B. R., Reedy, R. C., & Costley, R. (2014). Source and fate of hydraulic fracturing water in the Barnett Shale: A historical perspective. *Environmental Science & Technology*, 48(4), 2464–2471. <https://doi.org/10.1021/es404050r>.
- Nicot, J. P., Larson, T., Darvari, R., Mickler, P., Sloten, M., Aldridge, J., Uhlman, K., & Costley, R. (2017a). Controls on methane occurrences in shallow aquifers overlying the Haynesville shale gas field, east Texas. *Groundwater*, 55(4), 443–454. <https://doi.org/10.1111/gwat.12500>.
- Nicot, J. P., Larson, T., Darvari, R., Mickler, P., Uhlman, K., & Costley, R. (2017b). Controls on methane occurrences in aquifers overlying the Eagle Ford shale play, south Texas. *Groundwater*, 55(4), 455–458. <https://doi.org/10.1111/gwat.12506>.
- Nicot, J. P., Mickler, P., Larson, T., Castro, M. C., Darvari, R., Uhlman, K., & Costley, R. (2017c). Methane occurrences in aquifers overlying the Barnett shale play with a focus on Parker County, Texas. *Groundwater*, 55(4), 469–481. <https://doi.org/10.1111/gwat.12508>.
- Nicot, J. P., Darvari, R., Eichhubl, P., Scanlon, B. R., Elliott, B. A., Bryndzia, L. T., Gale, J. F. W., & Fall, A. (2020). Origin of low salinity, high volume Produced water in the Wolfcamp Shale (Permian), Delaware Basin, USA. *Applied Geochemistry*, 122, 104771. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104771>.
- Nordbotten, J. M., Kavetski, D., Celia, M. A., & Bachu, S. (2009). Model for CO₂ leakage including multiple geological layers and multiple leaky wells. *Environmental Science and Technology*, 43, 743–749.
- Ohmoto, H., & Lasaga, A. C. (1982). Kinetics of reactions between aqueous sulfates and sulfides in hydrothermal systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46, 1727–1745. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(82\)90113-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(82)90113-2).
- Oil and Gas Climate Initiative (OGCI). (2021). OGCI progress report 2021. <https://www.ogci.com/ogci-releases-its-2021-progress-report/>.
- Oil and Gas Journal. (1993). EPA Drafts Tougher Injection Well Rules [Editorial]. *Oil and Gas Journal*, 91.
- O'Neil, J. R., & Kharaka, Y. K. (1976). Hydrogen and oxygen isotope exchange reactions between clay minerals and water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40, 241–246. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(76\)90181-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(76)90181-2).
- Orem, W., Tatu, C., Varonka, M., Lerch, H., Bates, A., Engle, M., Crosby, L., & McIntosh, J. (2014). Organic substances in produced and formation water from unconventional natural gas extraction in coal and shale. *International Journal of Coal Geology*, 126, 20–31. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2014.01.003>.
- Orem, W., Varonka, M., Crosby, L., Haase, K., Loftin, K., Hladik, M., Akob, D.M., Tatu, C., Mumford, A., Jaeschke, J., Bates, A., & Schell, T. (2017). Organic geochemistry and

- toxicology of a stream impacted by unconventional oil and gas wastewater disposal operations. *Applied Geochemistry*, 80, 155–167.
<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.02.016>.
- Ortoleva, P., Al-Shaieb, Z., & Puckette, J. (1995). Genesis and dynamics of basin compartments and seals. *American Journal of Science*, 295(4), 345–427.
<https://sysbio.indiana.edu/publication/genesis-and-dynamics-of-basin-compartments-and-seals/>.
- Osborn, S. G., & McIntosh, J. C. (2010). Chemical and isotopic tracers of the contribution of microbial gas in Devonian organic-rich shales and reservoir sandstones, northern Appalachian Basin. *Applied Geochemistry*, 25, 456–471.
<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2010.01.001>.
- Osborn, S. G., Vengosh, A., Warner, N. R., & Jackson, R. B. (2011). Methane contamination of drinking water accompanying gas-well drilling and hydraulic fracturing. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108, 8172–8176.
<https://doi.org/10.1073/pnas.1100682108>.
- Otton, J. K., & Zielinski, R. A. (2003). *Produced water and hydrocarbon releases at the Osage-Skiatook petroleum environmental research studies, Osage county Oklahoma: introduction and geologic setting* (Water Resources Investments Report 03-4260) (pp. 14–41). US Geologic Survey. <https://pubs.er.usgs.gov/publication/70216506>.
- Otton, J. K., R. A. Zielinski, B. D. Smith, and M. M. Abbott. (2007). Geologic controls on movement of produced-water releases at US geological survey research Site A, Skiatook lake, Osage county, Oklahoma. *Applied Geochemistry*, 22, 2138–2154.
<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2007.04.015>.
- Overton, E. B., Sharp, W. D., & Robert, P. (1994). Toxicity of petroleum. In L. G. Cockerham, & B. S. Shane (Eds.), *Basic environmental toxicology* (pp. 133–156). CRC Press. <https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=>.
- Pačes, T. (1987). Hydrochemical evolution of saline water from crystalline rocks of the Bohemian Massif (Czechoslovakia). In P. Fritz, & S. K. Frapè (Eds.), *Saline water and gases in crystalline rocks (Special Paper, number 33)* (pp. 1451–1456). Geological Association of Canada.
- Saunders, J. A., & Swann, C. T. (1992). Nature and origin of authigenic rhodochrosite and siderite from the Paleozoic aquifer, northeast Mississippi, U.S.A. *Applied Geochemistry*, 7, 375–387. [https://doi.org/10.1016/0883-2927\(92\)90027-Z](https://doi.org/10.1016/0883-2927(92)90027-Z).
- Taylor, S. R., & McLennan, S. M. (1985). *The continental crust: Its composition and evolution*. Blackwell Scientific.
- Palandri, J. L., & Reed, M. H. (2001). Reconstruction of in situ composition of sedimentary formation water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, 1741–1767.
[https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00555-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00555-5).

- Palandri, J. L., & Kharaka, Y. K. (2005). Ferric iron-bearing sediments as a mineral trap for CO₂ sequestration: Iron reduction using sulfur-bearing waste gas. *Chemical Geology*, 217, 351–364. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.12.018>.
- Palandri, J. L., Rosenbauer, R. J. & Kharaka, Y.K. (2005). Ferric iron in sediments as a novel CO₂ mineral trap: CO₂-SO₂ reaction with hematite. *Applied Geochemistry*, 20, 2038–2048. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2005.06.005>.
- Palmer, M. R., & Swihart, G. H. (1996). Boron mineralogy, petrology, and geochemistry. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 33, 709–744. https://books.google.com/books/about/Boron.html?id=10PkjgEACAAJ&redir_esc=ybooks.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=.
- Pang, Z., & Reed, M. (1998). Theoretical chemical thermometry on geothermal water: Problems and methods. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62, 1083–1091. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(98\)00037-4](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00037-4).
- Pang, Z., Yang, F., Li, Y. H., & Duan, Z. (2010). Integrated CO₂ sequestration and geothermal development: Saline aquifers in Beitang depression, Tianjin, North China Basin. In P. Birkle, & I. S. Torres-Alvarado (Eds.), *Water-Rock Interaction: Proceedings of the 13th International Symposium on the Water Rock Interaction WRI-13, Guanajuato, Mexico, 16–20 August, 2010* (pp. 31–36). CRC Press.
- Parkhurst, D. L., & Appelo, C. A. J. (1999). *User's Guide to PHREEQC (version 2): A computer program for speciation, batch-reaction, one dimensional transport and inverse geochemical modeling*. United States Geological Survey Water Resources Investigation Report 99-4259. <https://doi.org/10.3133/wri994259>.
- Parkhurst, D. L., & Appelo, C. A. J. (2015). *PHREEQC Equilibrium (Volume 3.3)* [Computer software]. US Geological Survey.
- Passey, Q. R. (2010). *From oil-prone source rock to gas-producing shale reservoir-Geologic and petrophysical characterization and unconventional shale-gas reservoirs (SPE 131350)*. Society of Petroleum Engineers. <https://doi.org/10.2118/131350-MS>.
- Patterson, L. A., Konschnik, K. E., Wiseman, H., Fargione, J., Maloney, K. O., Kiesecker, J., Nicot, J. P., Baruch-Mordo, S., Entrekin, S., Trainor, A., & Saiers, J. E. (2017). Unconventional oil and gas spills: Risks, mitigation priorities, and state reporting Requirements. *Environmental Science & Technology*, 51(5), 2563–2573.
- Payne, R. D. (1966). Salt water pollution problems in Texas. *Journal of Petroleum Technology*, 18(11), 1401–1410. <https://doi.org/10.2118/1424-PA>.
- Peterman, Z. E., Thamke, J., & Futa, K. (2010). *Use of strontium isotopes to detect produced-water contamination in surface water and groundwater in the Williston Basin, Northeastern Montana (Search and discovery article number 90172)*. American Association of Petroleum Geologists. <https://www.researchgate.net/publication/298127743>.
- Phelps, T. J., McCallum, S. D., Cole, D. R., Kharaka, Y. K., & Hovorka, S. D. (2006, May). Monitoring geological CO₂ sequestration using perfluorocarbon gas tracers and

- isotopes. *Proceedings of the 5th Annual Conference on Carbon Capture and Sequestration, Alexandria, VA., May 8-11, 2006* (pp. 8–11). [CD-ROM].
- Phillips, F. M. (2000). Chlorine-36. In P. Cook, & A. L. Herczeg (Eds.), *Environmental tracers in subsurface hydrology* (pp. 299–348). Kluwer Academic.
- Phillips, F. M., & Castro, M. C. (2014). 5.15 Groundwater dating and residence-time measurements. In J. I. Drever (Ed.), *Treatise on Geochemistry*, 5, 451–499.
- Phillips, S. (2015). *Pennsylvania Department of Environmental Protection (DEP): Unauthorized drilling fluid contaminated Potter County aquifer. DEP's Notice of Violation regarding the Sweden Township incident*. October 1, 2015.
- Plata, D. L., Jackson R. B., Vengosh, A., Mouser, P. J. (2019). More than a decade of hydraulic fracturing and horizontal drilling research. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 21, 193–194.
<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2019/em/c9em90004g>.
- Plummer, L. (2005). Dating of young groundwater. In P. K. Aggarwal., J. R. Gat, & K. F. Froehlich (Eds.), *Isotopes in the water cycle* (pp. 193–218). Springer.
https://doi.org/10.1007/1-4020-3023-1_14.
- Podgorski, D. C., Zito, P., Kellerman, A. M., Bekins, B. A., Cozzarelli, I. M., Smith, D. F., Cao, X., Schmidt-Rohr, K., Wagner, S., Stubbins, A., & Spencer, R. G. M. (2021). Hydrocarbons to carboxyl-rich alicyclic molecules: A continuum model to describe biodegradation of petroleum-derived dissolved organic matter in contaminated groundwater plumes. *Journal of Hazardous Materials*, 402, 123998.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123998>.
- Pokrovsky, O. S., Sergey, V., Schott, J., & Castillo, A. (2009). Calcite, dolomite and magnesite dissolution kinetics in aqueous solutions at acid to circumneutral pH, 25 to 150.C and 1 to 55 atm pCO₂: New constraints on CO₂ sequestration in sedimentary basins. *Chemical Geology*, 265, 20–32.
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.01.013>.
- Porcelli, D., Ballentine, C. J., & Wieler, R. (Eds.) (2002). An overview of noble gas geochemistry and cosmochemistry. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 47, 1–19. <https://doi.org/10.2138/rmg.2002.47.1>.
- Presser, T. S., & Barnes, I. (1984). *Dissolved constituents including selenium in water in the vicinity of the Kesterson National Wildlife Refuge, Fresno and Merced counties, California* (Water Resources Investigations Report 84-4122). US Geological Survey.
<https://doi.org/10.3133/wri854220>.
- Purtschert, R., Yokochi, R., Jiang, W., Lu, Z. T., Mueller, P., Zappala, J., Heerdene, E. Van, Cason, E., Lau, M., Kieft, T. L., Gerber, C., Brennwald, M. S., & Onstott, T. C. (2021). Underground production of ¹⁸K detected in subsurface fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 295, 65–79. <https://pubs.usgs.gov/wri/1984/4122/report.pdf>.
- Quest CCS. (2022). *Quest carbon capture and storage project, Alberta, Canada. (Report)*.

<https://www.hydrocarbons-technology.com/projects/quest-carbon-capture-and-storage-project-alberta/>.

- Ranganathan, V. & Hanor, J. S. (1987). A numerical model for the formation of saline water due to diffusion of dissolved NaCl in subsiding sedimentary basins with evaporites. *Journal of Hydrology*, 92, 97–120. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(87\)90091-6](https://doi.org/10.1016/0022-1694(87)90091-6).
- Rapp, J. B. (1976). Amino acids and gases in some springs and an oil field in California. *Journal of Research of the US Geological Survey*, 4, 227–232.
- Reguly, T. (2019). Reguly: Ørsted's 'black-to-green transformation' shows benefits of rapid decarbonization. *The Energy Mix Climate News Network*, 29 November 2019. <https://www.theenergymix.com/2019/11/29/reguly-orsted-black-to-green-transformation-shows-benefits-of-rapid-decarbonization/>.
- Reilly, T. E., Dennehy, K. F., Alley, W. M., & Cunningham, W. L. (2008). *Ground-water availability in the United States (Circular, 1323)*. United States Geological Survey. <https://water.usgs.gov/watercensus/AdHocComm/Background/Ground-WaterAvailabilityintheUnitedStates.pdf>.
- Revil, A., Cathles, L. M., Losh, S., & Nunn, J. A. (1998). Electrical conductivity in shaly sands with geophysical applications. *Journal of Geophysical Research*, 103, 925–936. <https://doi.org/10.1029/98JB02125>.
- Reyes, F. R., Engle, M. A., Jin, L., Jacobs, M. A., & Konter, J. G. (2018). Hydrogeochemical controls on brackish groundwater and its suitability for use in hydraulic fracturing: The Dockum Aquifer, Midland Basin, Texas, U.S.A. *Environmental Geosciences*, 25(2), 37–63. <https://archives.datapages.com/data/deg/2018/EG022018/eg17017/eg17017.html>.
- Rice, C. A., Ellis, M. S., & Bullock Jr., J. H. (2000). *Water co-produced with coalbed methane in the Powder River Basin, Wyoming: Preliminary compositional data (Open-File Report 00-372)*. US Geological Survey. <https://doi.org/10.3133/ofr00372>.
- Rice, C. A., Cathcart, J. D., Zielinski, R. A., & Otton, J. K. (2003). *Characterization of soils and rock at an active oil production site: Effects of brine and hydrocarbon contamination (Water-Resources Investigations 03-4260)* (pp. 133–146). US Geological Survey.
- Richardson, C. K., & Holland, H. D. (1979). The solubility of fluorite in hydrothermal solutions, an experimental study. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1313–1325. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(79\)90121-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(79)90121-2).
- Richter, B. C., Kreitler, C. W., & Bledsoe, B. E. (Eds.) (1993). *Geochemical techniques for identifying sources of ground-water salinization*. C. K. Smoley. <https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=SF1-SDh>.
- Rider, M. (1996). *The geological interpretation of well logs* (2nd ed.). Gulf Publishing.
- Roberts, S. J., & Nunn, J. A. (1995). Episodic fluid expulsion from geopressed sediments. *Marine and Petroleum Geology*, 12, 195–204. [https://doi.org/10.1016/0264-8172\(95\)92839-O](https://doi.org/10.1016/0264-8172(95)92839-O).

- Rochon, E., Kuper, J., Bjureby, E., Johnston, P., Oakley, R., Santillo, D., & Von Goerne, G. (2008). False hope. Why carbon capture and storage won't save the climate. *Greenpeace International*, 2 May 2008. <https://www.greenpeace.org/usa/research/false-hope-why-carbon-capture/>.
- Rodriguez, A. Z., Wang, H., Hu, L., Zhang, Y., & Xu, P. (2020). Treatment of Produced water in the Permian Basin for hydraulic fracturing: Comparison of different coagulation processes and innovative filter media. *Water*, 12(3), 770. <https://doi.org/10.3390/w12030770>.
- Rogelj, J., Popp, A., Calvin, K. V., Luderer, G., Emmerling, J., Gernaat, D., Fujimori, S., Strefler, J., Hasegawa, T., Marangoni, G., Krey, V., Kriegler, E., Riahi, K., van Vuuren, D. P., Doelman, J., Drouet, L., Edmonds, J., Fricko, O., Harmsen, M., Havlík, P., Humpenöder, F., Stehfest, E., & Tavoni, M. (2018). Scenarios towards limiting global mean temperature increase below 1.5 degrees C. *Nature Climate Change*, 8, 325–332. <https://www.nature.com/articles/s41558-018-0091-3>.
- Rogelj, J., Forster, P. M., Kriegler, E., Smith, C. J., & Séférian, R. (2020). Estimating and tracking the remaining carbon budget for stringent climate targets. *Nature*, 571, 335–342. <https://www.nature.com/articles/s41586-019-1368-z>.
- Rooney-Varga, J. N., Anderson, R. T., Fraga, J. L., Ringelberg, D., & Lovely, D. R. (1999). Microbial communities associated with anaerobic benzene degradation in a petroleum-contaminated aquifer. *Applied and Environmental Microbiology*, volume 65(7), 3056–3063. <https://doi.org/10.1128/AEM.65.7.3056-3063.1999>.
- Rostrom, B., & Arkadaskiy, S. (2014). Fingerprinting “stray” formation fluids associated with hydrocarbon exploration and production. *Elements*, 10, 285–290. <https://doi.org/10.2113/gselements.10.4.285>.
- Rowan, E. L., Engle, M. A., Kirby, C. S., & Kraemer, T. F. (2011). *Radium content of oil-and gas-field Produced water in the northern Appalachian Basin (USA): Summary and discussion of data (Scientific Investigations Report 5135)*. US Geological Survey. <https://doi.org/10.3133/sir20115135>.
- Rowan, E. L., & Kraemer, T. F. (2012). *Radon-222 content of natural gas samples from Upper and Middle Devonian sandstone and shale reservoirs in Pennsylvania: Preliminary data (Open-File Report 2012-159)*. US Geological Survey. <https://doi.org/10.3133/ofr20121159>.
- Rowan, E. L., Engle, M. A., Kraemer, T. F., Schroeder, K. T., Hammack, R. W., & Doughten, M. W. (2015). Geochemical and isotopic evolution of water produced from Middle Devonian Marcellus shale gas wells, Appalachian basin, Pennsylvania. *American Association of Petroleum Geologists, Bulletin*, 99(2), 181–206. <https://doi.org/10.1306/07071413146>.
- Roychaudhuri, B., Tsotsis, T., & Jessen, K. (2011). *An experimental investigation of spontaneous imbibition in gas shales (SPE 147652)*. Society of Petroleum Engineers. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2013.10.002>.

- Rozell, D. J., & Reaven, S. J. (2012). Water pollution risk associated with natural gas extraction from the Marcellus shale. *Risk Analysis*, 32, 1382–1393.
<https://doi.org/10.1111/j.1539-6924.2011.01757.x>.
- Rubinstein, J. L., & Mahani, A. B. (2015). Myths and facts on wastewater injection, hydraulic fracturing, enhanced oil recovery and induced seismicity. *Seismological Research Letters*, 86, 1060–1067. <https://doi.org/10.1785/0220150067>.
- Saeed, W. (2021). *Assessment of saltwater origin in the Rub' al-Khali basin and its relation to the formation of sabkha Matti* [Unpublished doctoral dissertation]. University of Waterloo.
- Salvador, A. (1991). Origin and development of the Gulf of Mexico basin. In A. Salvador (Ed.), *The Gulf of Mexico Basin* (pp. 389–444). Geological Society of America.
<https://doi.org/10.1130/DNAG-GNA-J.389>.
- Sandstrom, M. W., & Wilde, F. D. (2014). Syringe-filter procedure for processing samples for analysis of organic compounds by DAI LC-MS/MS. In *National field manual for the collection of water-quality data techniques (Water-Resources Investigations, 9)*. US Geological Survey.
- Saunders, J. A., & Swann, C. T. (1992). Nature and origin of authigenic rhodochrosite and siderite from the Paleozoic aquifer, northeast Mississippi, U.S.A. *Applied Geochemistry*, 7, 375–387. [https://doi.org/10.1016/0883-2927\(92\)90027-Z](https://doi.org/10.1016/0883-2927(92)90027-Z).
- Savvaidis, A., Lomas, A., & Breton, C. L. (2020). Induced seismicity in the Delaware Basin, West Texas, is caused by hydraulic fracturing and wastewater disposal. *Bulletin of the Seismological Society of America*, 110(5), 2225–2241.
<https://doi.org/10.1785/0120200087>.
- Scanlon, B. R., Weingarten, M. B., Murray, K. E., & Reedy, R. C. (2019). Managing basin-scale fluid budgets to reduce injection-induced seismicity from the recent United States shale oil revolution. *Seismological Research Letters*, 90(1), 171–182.
<https://doi.org/10.1785/0220180223>.
- Scanlon, B. R., Ikonnikova, S., Yang, Q., & Reedy, R. C. (2020a). Will water issues constrain oil and gas production in the United States? *Environmental Science & Technology*, 54(6), 3510–3519. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b06390>.
- Scanlon, B. R., Reedy, R. C., Xu, P., Engle, M., Nicot, J. P., Yoxtheimer, D., Yang, Q., & Ikonnikova, S. (2020b). Can we beneficially reuse Produced water from oil and gas extraction in the United States? *Science of the Total Environment*, 717, 137085.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137085>.
- Scanlon, B. R., Reedy, R. C., & Wolaver, B. D. (2022). Assessing cumulative water impacts from shale oil and gas production: Permian Basin case study. *Science of the Total Environment*, 717, 521–537. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152306>.
- Schenk, C. J., & Pollastro, R. M. (2001). National assessment of oil and gas fact sheet: Natural gas production in the United States. US Geological Survey.
<https://www.energy.cr.usgs.gov/oilgas/noga>.

- Schenk, C. J., Cook, A. T., Charpentier, R. R., Pollastro, R. M., Klett, T. R., Tennyson, M. E., Kirschbaum, M. A., Brownfield, M. E., & Pitman, J. K. (2010). An estimate of recoverable heavy oil resources of the Orinoco oil belt, Venezuela. US Geological Survey. <https://doi.org/10.3133/fs20093028>.
- Schmidt, L. (1928). *Report of inspection trip through west Texas fields, 10 Oct. 1928, box 106, Bartlesville Records (Bureau of Mines, RG 70-4)*. NARS.
- Shock, E. L. (1995). Organic acids in hydrothermal solutions: Standard molal thermodynamic properties of carboxylic acids and estimates of dissociation constants at high temperatures and pressures. *American Journal of Science*, 295, 496–580. <https://doi.org/10.2475/ajs.295.5.496>.
- Schreiber, M., & Cozzarelli, I. M. (2021). Arsenic release to the environment from hydrocarbon production, storage, transportation, use and waste management. *Journal of Hazardous Materials*, 441, 125013. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.125013>.
- Schulz, H. D. (2000). Quantification of early diagenesis: dissolved constituents in marine pore water. In H. D. Schulz, & M. Zabel (Eds.), *Marine geochemistry* (pp. 85–128). Springer-Verlag.
- Seal, R. R., Alpers, C. N., & Rye, R. O. (2000). Stable isotope systematics of sulfate minerals. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 40, 541–602. <https://doi.org/10.2138/rmg.2000.40.12>.
- Seewald, J. S. (2001). Model for the origin of carboxylic acids in basinal brines. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, 3779–3789. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00702-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00702-5).
- Selley, R. C., & Sonnenberg, S. A. (2014). *Elements of petroleum geology*. Academic Press.
- Shaheen, S. W., Wen, T., Herman, A. & Brantley, S. L. (2022). Geochemical evidence of potential groundwater contamination with human health risks where hydraulic fracturing overlaps with extensive legacy hydrocarbon extraction. *Environmental Science & Technology*, 56, 10010–10019. <https://doi.org/10.1021/acs.est.2c00001>.
- Shelton, J. L., Andrews, R. S., Akob, D. M., DeVera, C. A., Mumford, A. C., Engle, M., Plampin, M. R., & Brennan, S. T. (2020). *Compositional analysis of formation water geochemistry and microbiology of commercial and carbon dioxide-rich wells in the southwestern United States (Scientific Investigations Report 2020-5037)*. US Geological Survey. <https://doi.org/10.3133/sir20205037>.
- Sheppard, S. M. F. (1986). Characterization and isotopic variations in natural water. In J. W. Valley, H. P. Taylor Jr., & J. R. O'Neil (Eds.), *Stable isotopes in high-temperature geological processes*. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 16, 165–183.
- Sirivedhin, T., & Dallbauman, L. (2004). Organic matrix in Produced water from the Osage-Skiatook Petroleum Environmental Research site, Osage County, Oklahoma. *Chemosphere*, 57, 463–469.

- Skalak, K. J., Engle, M. A., Rowan, E. L., Jolly, G. D., Conko, K. M., Benthem, A. J., & Kraemer, T. F. (2014). Surface disposal of Produced water in western and southwestern Pennsylvania: Potential for accumulation of alkali-earth elements in sediments. *International Journal of Coal Geology*, 126, 162–170.
<https://doi.org/10.1016/j.coal.2013.12.001>.
- Shouakar-Stash, O. (2008). *Evaluation of stable chlorine and bromine isotopes in sedimentary formation fluids* [Unpublished doctoral dissertation]. University of Waterloo,.
- Shouakar-Stash, O., Frape, S. K., & Wood, W. W. (2006). The role of stable chlorine and bromine stable isotopes in determining the geochemical evolution of the Abu Dhabi coastal sabkha (United Arab Emirates). *Proceedings of the Sixth International Conference on the Geology of the Middle East, United Arab Emirates, March 20–23, 2006*.
<http://www.fsc.uaeu.ac.ae/Geology/c/me.htm>.
- Smith, B. D., Bisdorf, R. J., Horton, R. J., Otton, J. K., & Hutton, R. S. (2003). *Preliminary geophysical characterization of two oil production sites, Osage County, Oklahoma-Osage Skiatook petroleum environmental research project (Water-Resources Investigations, 03-4260, 41–55)*. US Geological Survey.
<https://pubs.er.usgs.gov/publication/70216509>.
- Smyth, R. C., Hovorka, S. D., Lu, J., Romanak, K. D., Partin, J. W., & Wong, C. (2008). Assessing risk to fresh water resources from long term CO₂ injections: Laboratory and field studies. *Energy Procedia*, 1(1), 1957–1964.
<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2009.01.255>.
- Smyth, R. C., & Hovorka, S. D. (2018). *Best management practices for offshore transportation and sub seabed geologic storage of carbon dioxide (OCS Study BOEM 2018-004)*. US Department of the Interior, Bureau of Ocean Energy Management.
https://epis.boem.gov/final_percent_20reports/5663.pdf.
- Soeder, D. J. & Kent, D. B. (2018). When oil and water mix: Understanding the environmental impacts of shale development. *Geological Society of America Today*, 28(9), 4–10. <https://doi.org/10.1130/gsatg361a.1>.
- Sofer, Z., Gat, J. (1972). Activities and concentrations of ¹⁸O in concentrated aqueous salt solutions: analytical and geophysical implications. *Earth and Planetary Science Letters*, 15, 232–238. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(72\)90168-9](https://doi.org/10.1016/0012-821X(72)90168-9).
- Solomon, D. K. (2000). ⁴He in groundwater. In P. Cook, & A. L. Herczeg(Eds.), *Environmental tracers in subsurface hydrology* (pp. 425–440). Kluwer Academic.
- Solomon, S. (2021). *Benefits to safely managing orphaned oil and gas wells (Fact Sheet, April 2021)*. AAAS Center for Scientific Evidence in Public Issues (EPI Center).
- Sorkhabi, R. (2010). The king of giant fields. *GEO ExPro*, 7(4).
- Spangler, L. H., Dobeck, L. M., Repasky, K. S., Nehrir, A. R., Humphries, S. D., Barr, J. L., Keith, C. J., Shaw, J. A., Rouse, J. H., Cunningham, A. B., Benson, S. M., Oldenburg, C. M., Lewicki, J. L., Wells, A. W., Diehl, J. R., Strazisar, B. R., Fessenden, J. E., Rahn, R. A., Amonnette, J. E.,... Wielopolski, L. (2009). A shallow

- subsurface controlled release facility in Bozeman, Montana, USA, for testing near surface CO₂ detection techniques and transport models. *Environmental Earth Sciences*, 60, 227–239. <https://doi.org/10.1007/s12665-009-0400-2>.
- Spivack A. J., Palmer, M. R. & Edmond, J. M. (1987). The sedimentary cycle of the boron isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51, 1939–1949. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(87\)90183-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(87)90183-9).
- Stanton, J. S., Anning, D. W., Brown, C. J., Moore, R. B., McGuire, V. L., Qi, S. L., Harris, A. C., Dennehy, K. F., McMahon, P. B., Degnan, J. R., & Bohlke, J. K. (2017). *Brackish groundwater in the United States (Professional Paper, 1833)*. US Geological Survey. <https://doi.org/10.3133/pp1833>.
- Steelman, C. M., Klazinga, D. R., Cahill, A. G., Endres, A. L., & Parker, B. L. (2017). Monitoring the evolution and migration of a methane gas plume in an unconfined sandy aquifer using time-lapse GPR and ERT. *Journal of Contaminant Hydrology*, 205, 12–24. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2017.08.011>.
- Stenhouse, M., Arthur, R., & Zhou, W. (2009). Assessing environmental impacts from geological CO₂ storage. *Energy Procedia*, 1, 1895–1902. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2009.01.247>.
- Stephens, M. J., Shimabukuro, D. H., Gillespie, J. M., & Chang, W. (2018). Groundwater salinity mapping using geophysical log analysis within the Fruitvale and Rosedale Ranch oil fields, Kern County, California, USA. *Hydrogeology Journal*, 27, 731–746. <https://doi.org/10.1007/s10040-018-1872-5>.
- Stewart-Gordon, T. (1992). Industry Eyes New Standards for Injection Wells. *The Oil Daily*.
- Stoessel R. K., & Carpenter, A. B. (1986). Stoichiometric saturation tests of NaCl_{1-x}Br_x and KCl_{1-x}Br_x. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50, 1465–1474.
- Stringfellow W. T., Camarillo, M. K., Domen, J. K., Sandelin, W. L., Varadharajan, C., Jordan, P. D., Reagan, M. T., Cooley, H., Heberger, M. G., & Birkholzer, J. T. (2017). Identifying chemicals of concern in hydraulic fracturing fluids used for oil production. *Environmental Pollution*, 220, 413–420. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.09.082>.
- Striolo, A., Klaessig, F., Cole, D. R., Wilcox, J., Chase, G. G., Sondergeld, C. G., & Pasquali, M. (2012). *Identification of fundamental interfacial and transport phenomena for the sustainable deployment of hydraulic shale fracturing—Role of chemicals used* [Workshop Report: NSF Workshop on Hydraulic Fracturing, Arlington, VA. Award #CBET 1229931]. National Science Foundation, Division of Chemical, Bioengineering, Environmental and Transport Systems.
- Stueber, A. M., Saller, A. H., & Ishida, H. (1998). Origin, migration, and mixing of brines in the Permian Basin: Geochemical evidence from the eastern Central Basin platform, Texas. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 82, 1652–1672. <https://pubs.geoscienceworld.org/aapgbull/article-abstract/82/9/1652/39601/Origin-migration-and-mixing-of-brines-in-the?redirectedFrom=fulltext>.

- Stueber, A. M., & Walter, L. M. (1991). Origin and chemical evolution of formation water from Silurian–Devonian strata in the Illinois Basin, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 309–325. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(91\)90420-A](https://doi.org/10.1016/0016-7037(91)90420-A).
- Stueber A. M., Walter, L. M., Huston, T. J., & Pushkar, P. (1993). Formation water from Mississippian–Pennsylvanian reservoirs, Illinois Basin, USA – Chemical and isotopic constraints on evolution and migration. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 763–784. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90167-U](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90167-U).
- Sublette, K. L., Tapp, J. B., Fisher, J. B., Jennings, E., Duncan, K., Thoma, G., Brokaw, J. & Todd, T. (2007). Lessons learned in remediation and restoration in Oklahoma prairie: A review. *Applied Geochemistry*, 22, 2225–2239. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2007.04.011>.
- Sundquist, E. T., Ackerman, K. V., Parker, L., & Huntzinger, D. N. (2009). An Introduction to global carbon cycle. In B. J. McPherson, & E. T. Sundquist (Eds.), *Carbon sequestration and its role in global carbon cycle*. American Geophysical Union Geophysical Monograph, 183, 1–23.
- Surdam, R. C., Crossey, L. J., Hagen, E. S., & Heasler, H. P. (1989). Organic–inorganic interactions and sandstone diagenesis. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 73, 1–23.
- Sweet, W. V., Hamlington, B. D., Kopp, R. E., Weaver, C. P., Barnard, P. L., Bekaert, D., Brooks, W., Craghan, M., Dusek, G., Frederikse, T., Garner, G., Genz, A. S., Krasting, J. P., Larour, E., Marcy, D., Marra, J. J., Obeysekera, J., Osler, M., Pendleton, M., Roman, D.,...Zuzak, C. (2022). *Global and regional sea level rise scenarios for the United States: Updated mean projections and extreme water level probabilities along US coastlines* (NOAA Technical Report NOS 01). National Oceanic and Atmospheric Administration, National Ocean Service. <https://ambpublicoceanservice.blob.core.windows.net/oceanserviceprod/hazards/sealevelrise/noaa-nos-techrpt01-global-regional-SLR-scenarios-US.pdf>.
- Szalkowski, D. S., & Hanor, J. S. (2003). Spatial variations in the salinity of Produced water from southwestern Louisiana. *Gulf Coast Association of Geological Societies Transactions*, 53, 798–806. https://www.researchgate.net/publication/301840996_Spatial_variations_in_the_salinity_of_produced_water_from_southwestern_Louisiana.
- Tagirov, B., & Schott, J. (2001). Aluminum speciation in crustal fluids revisited. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, 3965–3992. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00705-0](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00705-0).
- Tasker, T. L., Burgos, W. D., & Warner, N. R. (2020). Geochemical and isotope analysis of Produced water from the Utica/Point Pleasant Shale, Appalachian Basin. *Environmental Science: Processes and Impacts*, 6, 1224–1232.
- Taylor, S. R., & McLenna, S. M. (1985). *The continental crust: Its composition and evolution*. Blackwell Scientific. <https://osti.gov/biblio/6582885-continental-crust-its-composition-evolutionh>.

- Teng, F. Z., Watkins, J., & Dauphas, N. (2017). Non-traditional stable isotopes. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 82. www.minsocam.org/msa/rim/rim82.html.
- Thamke, J. N., & Smith, B. D. (2014). *Delineation of brine contamination in and near the East Poplar oil field, Fort Peck Indian Reservation, northeastern Montana, 2004-09 (Scientific Investigations Report 2014-5024)*. US Geological Survey. <https://doi.org/10.3133/sir20145024>.
- Thordsen, J. J., Kharaka, Y. K., Kakouros, E., & Ambats, G. (2007). *The fate of inorganic and organic chemicals in Produced water from the Osage-Skiatook Petroleum Environmental Research sites "A" and "B", Osage County, Oklahoma (Open-File Report, OFR 2007-1055)*. US Geological Survey.
- Thorstenson, D. C., & Parkhurst, D. L. (2004). Calculation of individual isotope equilibrium constants for geochemical reactions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68, 2449–2465. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2003.11.027>.
- Thurman, E. M. (1985). *Organic geochemistry of natural water (Developments in Biogeochemistry, 2)*. Kluwer Academic. [Organic Geochemistry of Natural Water 1985](https://doi.org/10.1016/j.gca.2003.11.027).
- Timofeeff, M. N., Lowenstein, T. K., Martins da Silva, M. A., & Harris, N. B. (2006). Secular variation in the major-ion chemistry of seawater: Evidence from fluid inclusions in Cretaceous halites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 1977–1994. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.01.020>.
- Tissot, B. P., & Welte, D. H. (1984). *Petroleum formation and occurrence. A new approach to oil and gas exploration* (2nd ed.). Springer-Verlag. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-87813-8>.
- Trautz, R. C., Pugh, J. D., Varadharajan, C., Zheng, L. G., Bianchi, M., Nico, P. S., Spycher, N. F., Newell, D. L., Esposito, R. A., Wu, Y. X., Dafflon, B., Hubbard, S. S., & Birkholzer, J. T. (2013). Effect of dissolved CO₂ on a shallow groundwater system: A controlled release field experiment. *Environmental Science & Technology*, 47(1), 298–305. <https://doi.org/10.1021/es301280t>.
- Trost, J. J., Krall, A. L., Baedeker, M. J., Cozzarelli, I. M., Herkelrath, W. N., Jaeschke, J. B., Delin, G. N., Berg, A. M., & Bekins, B. A. (2020). *Data sets from the National Crude Oil Spill Fate and Natural Attenuation Research site near Bemidji, Minnesota, USA (Version 3.0, April 2020)* [Data set]. US Geological Survey. <https://doi.org/10.5066/P9FJ8I0P>.
- Underschultz, J., Boreham, C., Dance, T., Stalker, L., Freifeld, B., Kirste, D., & Ennis-King, J. (2011). CO₂ storage in a depleted gas field: An overview of the CO₂CRC Otway Project and initial results. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 5, 922–923.
- US Department of Energy (NETL). (2005). *Heavy oil database 2005*. US Department of Energy, National Energy Technology Laboratory. <https://www.netl.doe.gov/>.

- US Department of Energy (NETL). (2009). *Storage of captured carbon dioxide beneath federal lands*. US Department of Energy, National Energy Technology Laboratory. <https://www.netl.doe.gov/>.
- US Department of Energy (NETL). (2018). *Carbon storage program*. US Department of Energy, National Energy Technology Laboratory. <https://www.netl.doe.gov/>.
- US Energy Information Administration (EIA). (2018). *Annual energy outlook 2018 with projections to 2050 (Report #AEO.2018)*. www.eia.gov/aeo.
- US Energy Information Administration (EIA). (2021). *Statistical review of world energy 2021*. BP. [Statistical Review 2021](https://www.eia.gov/statistical-review/2021/).
- US Environmental Protection Agency (EPA). (1986). *Method 9081: Cation-exchange capacity of soils (sodium acetate) (Technical Manual EPA-9081)*. US EPA. www.epa.gov/sites/default/files/2015-12/documents/9081.pdf.
- US Environmental Protection Agency (EPA). (1999). *Update of ambient water quality criteria for ammonia (EPA-822-R-99-014)*. US EPA. <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyNET.exe>.
- US Environmental Protection Agency (EPA). (2009). *National primary and national secondary drinking water regulations (EPA 816-F-09-004)*. National Research Council. <https://www.nrc.gov/docs/ML1307/ML13078A040.pdf>.
- US Environmental Protection Agency (EPA). (2011). *Plan to study the potential impacts of hydraulic fracturing on drinking water resources (EPA/600/R-11/122)*. US Environmental Protection Agency. <https://cfpub.epa.gov/ncea/hfstudy/recordisplay.cfm?deid=240888h>.
- US Environmental Protection Agency (EPA). (2015). *Assessment of the potential impacts of hydraulic fracturing for oil and gas on drinking water resources (External review draft) (EPA/600/R-15/047)*. US Environmental Protection Agency. www.epa.gov/sites/default/files/2015-07/documents/hf_es_erd_jun2015.pdf.
- US Environmental Protection Agency (EPA). (2016). *Hydraulic fracturing for oil and gas: Impacts from the hydraulic fracturing water cycle on drinking water resources in the United States (EPA-600-R-16-236F)*. *Federal Register*, 27 December 2016. <https://www.federalregister.gov/documents/2016/12/27/2016-31034/hydraulic-fracturing-for-oil-and-gas-impacts-from-the-hydraulic-fracturing-water-cycle-on-drinking>.
- US Environmental Protection Agency (EPA). (2017). Chapter 3: Water quality criteria. In *Water Quality Standards Handbook (EPA-823-B-17-001)*. EPA Office of Water, Office of Science and Technology. www.epa.gov/sites/production/files/2014-10/documents/handbook-chapter3.pdf.
- US Environmental Protection Agency (EPA). (2019). *Study of oil and gas extraction wastewater management under the clean water act (EPA- 821-R19-001)*. US Environmental Protection Agency, Office of Water. epa.gov/eg/study-oil-and-gas-extraction-wastewater-management.

- US Environmental Protection Agency (EPA). (2020). National Emissions Inventory (NEI) documentation. info.chief@epa.gov.
- US Environmental Protection Agency (EPA). (2021). *Underground storage tanks* (USTs). US Environmental Protection Agency. www.epa.gov/ust/frequent-questions-about-underground-storage-tanks.
- US Geological Survey (USGS). (2018). General introduction for the national field manual for the collection of water-quality data (Version 1.1). *Techniques and Methods*, 9, A0. US Geological Survey. <https://doi.org/10.3133/tm9A0>.
- US Geological Survey (USGS). (2020). Dissolved oxygen. *Techniques and Methods*, 9, A6.2). US Geological Survey. <https://doi.org/10.3133/tm9A6.2>.
- US Geological Survey (USGS). (2021). Measurement of pH. *Techniques and Methods*, 9, A6.4. US Geological Survey. <https://doi.org/10.3133/tm9A6.4>.
- US [Pipeline and Hazardous Materials Safety Administration](https://www.usa.gov/agencies/pipeline-and-hazardous-materials-safety-administration). (2021). <https://www.usa.gov/agencies/pipeline-and-hazardous-materials-safety-administration>.
- United Nations (UN). (2015). *Adoption of the Paris Agreement*. UN Climate Change. <https://unfccc.int/gcse?q=adoption%20of%20the%20paris%20agreement>.
- United Nations (UN). (2021). *Water facts*. UN Water. <https://www.unwater.org/water-facts>.
- Valder, J. F., McShane, R. R., Thamke, J. N., McDowell, J. S., Ball, G. P., Houston, N. A., & Galanter, A. E. (2021). *Estimates of water use associated with continuous oil and gas development in the Permian Basin, Texas and New Mexico, 2010–19 (Scientific Investigations Report 2021-5090)*. US Geological Survey. <https://doi.org/10.3133/sir20215090>.
- van Everdingen, R. O., Shakur, M. A., & Michel, F. A. (1985). Oxygen- and sulfur-isotope geochemistry of acidic groundwater discharge in British Columbia, Yukon, and District of Mackenzie, Canada. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 22, 1689–1695. <https://doi.org/10.1139/e85-177>.
- Varonka, M. S., Gallegos, T., Bates, A. L., Doolan, C. A., & Orem, W. H. (2020). Organic compounds in Produced water from the Bakken Formation and Three Forks Formation in the Williston Basin, North Dakota. *Heliyon*, 6(3). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03590>.
- Veil, J. A. (2020). *US Produced water Volumes and Management Practices in 2019. Report prepared for the Ground Water Research and Education Foundation*. Veil Environmental, LLC.
- Veil, J. A., Pruder, M. G., Elcock, D., & Redweik Jr., R. J. (2004), *A white paper describing Produced water from production of crude oil, natural gas and coal bed methane (Report W-31-109-Eng-38)*. Argonne National Laboratory. <https://doi.org/10.2172/821666>.
- Vengosh, A., Warner, N. R., Darrah, T. H., Jackson, R. B., & Kondash, A. J. (2014). A critical review of the risks to water resources from unconventional shale gas development

- and hydraulic fracturing in the United States. *Environmental Science and Technology*, 48(15), 8334–8348. <https://doi.org/10.1021/es405118y>.
- Vengosh, A., Mitch, W. A., & McKenzie, L. M. (2017). Environmental and human impacts of unconventional energy development. *Environmental Science & Technology*, 51(18), 10271–10273. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b04336>.
- Vengosh, A., Davis, T. A., Landon, M. K., Tyne, R. L., Wright, M. T., Kulongoski, J. T., Hunt, A. G., Barry, P. H., Kondash, A. J., Wang, Z., & Ballentine, C. J. (2019). Occurrence and sources of radium in groundwater associated with oil fields in the southern San Joaquin Valley, California. *Environmental Science & Technology*, 53(16), 9398–9406. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b02395>.
- Vetshteyn, V. V., Gavish, V. K., & Gutsalo, L. K. (1981). Hydrogen and oxygen isotope composition of water in deep-seated fault zones. *International Geology Review*, 23, 302–310. <https://doi.org/10.1080/00206818109455060>.
- Vidic, R., Brantley, S., Vandebossche, J., Yoxtheimer, D., & Abad, J. (2013). Impact of shale gas development on regional water quality. *Science*, 340(6134). <https://www.science.org/doi/10.1126/science.1235009>.
- Villalobos, J. (2018). Water challenges in Permian Basin fracturing operations. *Water Technology*, September 27, 2018. <https://watertechnonline.com/wastewater/article/15550696/water-challenges-in-permian-basin-fracturing-operations>.
- Wang, S., & Jaffe, P. R. (2004). Dissolution of trace metals in potable aquifers due to CO₂ releases from deep formations. *Energy Conversion and Management*, 45(18-19), 2833–2848. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2004.01.002>.
- Warner, N. R., Jackson, R. B., Darrah, T. H., Osborn, S. G., Down, A., Zhao, K., White, A., & Vengosh, A. (2012). Geochemical evidence for possible natural migration of Marcellus Formation brine to shallow aquifers in Pennsylvania. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 109, 11961–11966. <https://doi.org/10.1073/pnas.1121181109>.
- Warner, N. R., Christie, C., Jackson, R., & Vengosh, A. (2013). Impacts of shale gas wastewater disposal on water quality in western Pennsylvania. *Environmental Science and Technology*, 47(20), 11849–11857. <https://doi.org/10.1021/es402165b>.
- Warner, N. R., Darrah, T. H., Jackson, R. B., Millot, R., Kloppmann, W., Vengosh, A. (2014). New tracers identify hydraulic fracturing fluids and accidental releases from oil and gas operations. *Environmental Science & Technology*, 48(21), 12552–12560. <https://doi.org/10.1021/es5032135>.
- Warwick, P.D., E.D. Attanasi, M.S. Blondes, S.T. Brennan, M.L. Buursink, S.M. Cahan, C.A. Doolan, P.A. Freeman, C.O. Karacan, C.D. Lohr, M.D. Merrill, R.A. Olea, J.L. Shelton, E.R. Slucher, B.A. Varela (2022). National assessment of carbon dioxide enhanced oil recovery and associated carbon dioxide retention resources —

- Results. U. S. Geological Survey Circular 1489, 39 p.,
<https://doi.org/10.3133/cir1489>
- Wells, A. W., Diehl, J. R., Bromhal, G., Strazisar, B. R., Wilson, T. H., & White, C. M. (2007). The use of tracers to assess leakage from the sequestration of CO₂ in a depleted oil reservoir, New Mexico. USA. *Applied Geochemistry*, 22, 996–1016.
<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2007.01.002>.
- Welsby, D., Price, J., Pye, S., & Ekins, P. (2021). Unextractable reserves of fossil fuels in a 1.5 °C world. *Nature*, 597(7875), 230–234.
<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/34497394/>.
- White, C. M., Strazisar, B. R., Granite, E. J., Hoffman, J. S., & H. W. Pennline. (2003). Separation and capture of CO₂ from large stationary sources and sequestration in geological formations—coalbeds and deep saline aquifers. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 53, 645–715.
<https://doi.org/10.1080/10473289.2003.10466206>.
- White, D. E., Hem, J. D., & Waring, G. A. (1963). *Chemical composition of subsurface water (Professional paper 440F)*. US Geological Survey. <https://doi.org/10.3133/pp440F>.
- White, M. D., & Oostrom, M. (2000). *STOMP Subsurface Transport over Multiple Phases User Guide (Version 2.0, PNNL-12034)*, Pacific Northwest National Laboratory. [Simulator].
- White, S. P., Allis, R. G., & Moore, J. (2005). Simulation of reactive transport of injected CO₂ on the Colorado Plateau, Utah, USA. *Chemical Geology*, 217, 387–405.
- Whitfield, S. (2017). Permian, Bakken operators face Produced water challenges. *Journal of Petroleum Technology*, 69, 48–51. <https://doi.org/10.2118/0617-0048-JPT>.
- Whitworth, T. M., & Fritz, S. J. (1994). Electrolyte-induced solute permeability effects in compacted smectite membranes. *Applied Geochemistry*, 9(5), 533–546.
[https://doi.org/10.1016/0883-2927\(94\)90015-9](https://doi.org/10.1016/0883-2927(94)90015-9).
- Wilde, F. D. (2010). *Water-quality sampling by the US Geological Survey: Standard protocols and procedures*. US Geological Survey. <https://doi.org/10.3133/fs20103121>.
- Wilde, F. D., Sandstrom, M. W., & Skrobialowski, S. C. (2014). Selection of equipment for water sampling. In *Techniques of Water Resources Investigations*, 9, A2. US Geological Survey. <https://doi.org/10.3133/twri09A2>.
- Wiley, L. M., Kharaka, Y. K., Presser, T. S., Rapp, J. B., & Barnes, I. (1975). Short-chain aliphatic acids in oil-field water of Kettleman Dome Oil Field, California. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 39(12), 1707–1710.
[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(75\)90092-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(75)90092-7).
- Willhite, G. P. (1986). *Water flooding*. Society of Petroleum Engineers.
- Williams, M. D., & Ranganathan, V. (1994). Ephemeral thermal and solute plumes formed by upwelling ground-water near salt domes. *Journal of Geophysical Research, B, Solid Earth and Planets*, 99, 15667–15681. <https://doi.org/10.1029/94JB00903>.

- Williams, L. B., Hervig, R. L., Wieser, M. E., & Hutcheon, I. (2001a). The influence of organic matter on the boron isotope geochemistry of the Gulf Coast sedimentary basin, USA. *Chemical Geology*, 174, 445–461. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(00\)00289-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(00)00289-8).
- Williams, L. B., Wieser, M. E., Fennell, J., Hutcheon, I., & Hervig, R. L. (2001b). Application of boron isotopes to the understanding of fluid–rock interactions in a hydrothermally stimulated oil reservoir in the Alberta Basin, Canada. *Geofluids*, 1, 229–240.
- Williamson, H. F., Andreano, R. L., Daum, A. R., & Klose, G. C. (1963). *The American petroleum industry: The age of energy, 1899–1959*. Northwestern University [The Petroleum Industry-The Age of Energy 1899-1959](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(00)00289-8).
- Wilson, A. M., Garven, G. & Boles, J. R. (1999). Paleohydrogeology of the San Joaquin Basin, California. *Bulletin of the Geological Society of America*, 111, 432–449. [https://doi.org/10.1130/0016-7606\(1999\)111<0432:POTSJB>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0016-7606(1999)111<0432:POTSJB>2.3.CO;2).
- Wilson, A. M., & Monea, M. (Eds.). (2004). *IEA GHG Weyburn CO₂ Monitoring & Storage Project, Summary Report 2000–2004*. Petroleum Technology Research Centre.
- Woessner, W. W., & Poeter, E. P. (2020). *Hydrogeologic properties of earth materials and principles of groundwater flow*. The Groundwater Project. <https://gw-project.org/books/hydrogeologic-properties-of-earth-materials-and-principles-of-groundwater-flow/>.
- Wolery, T. J. (1992). EQ3/6: *A software package for geochemical modeling of aqueous systems* [Computer software]. Lawrence Livermore National Laboratory.
- Wolff-Boenisch, D., & Evans, K. (2014). Review of available fluid sampling tools and sample recovery techniques for groundwater and unconventional geothermal research as well as carbon storage in deep sedimentary aquifers. *Journal of Hydrology*, 513, 68–80. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2014.03.032>.
- Worden, R. H. (1996). Controls on halogen concentrations in sedimentary formation water. *Mineralogical Magazine*, 60, 259–279.
- Worden, R. H., Coleman, M. L., & Matray, J. M. (1999). Basin scale evolution of formation water: a diagenetic and formation water study of the Triassic Chaunoy Formation, Paris Basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, 2513–2528. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00121-0](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00121-0).
- Workman, A. L., & Hanor, J. S. (1985). Evidence for large-scale vertical migration of dissolved fatty acids in Louisiana oil-field brines: Iberia field, south-central Louisiana. *Gulf Coast Association of Geological Societies Transactions*, 35, 293–300.
- Worrall, D. M., & Snelson, S. (1989). Evolution of the northern Gulf of Mexico, with emphasis of Cenozoic growth faulting and the role of salt. In A. W. Bally, & A. R. Palmer (Eds.), *The geology of North America; An overview* (pp. 128–156). Geological Society of America.

- Wycherley, H., Fleet, A., & Shaw, H. (1999). Observations on the origins of large volumes of carbon dioxide accumulations in sedimentary basins. *Marine and Petroleum Geology* volume 16, 489–494. [https://doi.org/10.1016/S0264-8172\(99\)00047-1](https://doi.org/10.1016/S0264-8172(99)00047-1).
- Xu, T., Kharaka, Y. K., Doughty, C., Freifeld, B. M., & Daley, T. M. (2010). Reactive transport modeling to study changes in water chemistry induced by CO₂ injection at the Frio-I Brine Pilot. *Chemical Geology*, 271, 153–164. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2010.01.006>.
- Yaghoubi, A., Dusseault, M. B., Leonenko, Y. (2022). Injection-induced fault slip assessment in Montney Formation in Western Canada. *Scientific Reports*, 12, 11551. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-15363-8>.
- Yen, T. F. (1984). Characterization of heavy oil. In R. F. Meyer, J. C. Wynn, & J. C. Olson (Eds.), *The second UNITAR international conference on heavy crude and tar sands, Caracas, Venezuela* (pp. 412–423). McGraw-Hill.
- Zhang, T., Gregory, K., Hammack, R. W., & Vidic, R. D. (2014). Co-precipitation of radium with barium and strontium sulfate and its impact on the fate of radium during treatment of Produced water from unconventional gas extraction. *Environmental Science & Technology*, 48, 4596–4603. <https://doi.org/10.1021/es405168b>.
- Zheng, L., Apps, J. A., Zhang, Y., Xu, T., & Birkholzer, J. T. (2009). On mobilization of lead and arsenic in groundwater in response to CO₂ leakage from deep geological storage. *Chemical Geology*, 268, 281–297. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.09.007>.
- Zheng, L., Apps, J. A., Spycher, N., Birkholzer, J., Kharaka, Y. K., Thordsen, J., Beers, S. R., Herkelrath, W. N., Kakouros, E., & Trautz, R. C. (2011). Geochemical modeling of changes in shallow groundwater chemistry observed during the MSU-ZERT CO₂ injection experiment. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 7, 202–217. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2011.10.003>.
- Zhu, C., & Anderson, G. M. (2002). *Environmental applications of geochemical modeling*. Cambridge University Press.
- Zhu, C., Liu, Z. Y., Wang, C., Schaefer, A., Lu, P., Zhang, G. R., Zhang, Y. L., Georg, R. B., Rimstidt, J. D., & Yuan, H. L. (2016). Measuring silicate mineral dissolution rates using Si isotope doping. *Chemical Geology*, 445, 146–163. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.02.027>.
- Ziegler, K., & Coleman, M. L. (2001). Palaeohydrodynamics of fluids in the Brent Group (Oseberg Field, Norwegian North Sea) from chemical and isotopic compositions of formation water. *Applied Geochemistry*, 16, 609–632. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(00\)00057-3](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(00)00057-3).
- Zou, C. (2017). *Unconventional petroleum geology* (2nd ed.). Elsevier.
- Zou, C., Ni, Y., Li, J., Kondash, A., Coyte, R., Lauer, N., Cui, H., Liao, F., & Vengosh A. (2018). The water footprint of hydraulic fracturing in Sichuan Basin, China. *The*

Science of the Total Environment, 630, 349–356.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.219>.

Zuddas, P. (2010). Water-rock interaction processes seen through thermodynamics.

Elements, 6, 305–308. <https://doi.org/10.2113/gselements.6.5.305>.

15 表框

表框 1 术语表

以下术语（按字母顺序排列）主要摘自 Hanor（1987）、Kharaka and Thordsen（1992）以及 Kharaka and Hanor（2014）。有兴趣的读者还可参阅 Sheppard (1986)。

石油的 API 度 (API)，是美国石油学会的缩写；API 度是用于将石油从轻质原油（API 为 35 至 45 度）到超重原油（API < 15 度）进行分类的关键参数。API 度的计算方法是使用石油的比重，即石油在 60 °F 时的密度/水的密度。

$$\text{API 度} = \frac{141.5}{\text{specific gravity of the oil at } 60^{\circ}\text{F}} - 131.5$$

化学成分的浓度，单位为毫克/升（mg/L 或 mg L^{-1} ）或微克/升（ $\mu\text{g/L}$ ）。浓度也可以用 meq/L 表示，其中 $\text{meq/L} = (\text{mg/L}) / (\text{化合价}) / (\text{原子质量})$ 。

同生水，是一个具有多种含义的术语。Lane（1908）提出了 *connate*（拉丁语，意为“与生俱来”）一词，用于描述他推测的自挤压到海底以来被困在新生代枕状玄武岩孔隙中的化学成分未发生变化的海水。虽然有些作者更倾向于使用原始意义上的同生水（Hanor, 1987），但也有一些作者用它来指经过化学和同位素改变、但自沉积以来一直未与大气接触的水，尽管它们不一定存在于沉积时的岩石中（Kharaka and Thordsen, 1992）。如果同生水是与海洋沉积物一起沉积的，则可指定为海洋同生水。

换算系数见表框 1-1。

表框 1-1 换算系数（参数 1=转化系数×参数 2）

参数 1	转化系数	参数 2
毫米	0.03937	英寸
厘米	0.3937	英寸
米	3.281	呎
公里	0.6214	英里
公顷	2.471	英亩
立方米 (m^3)	6.290	桶（石油，1 桶 = 42 加仑）
升 (L)	0.2642	加仑
立方米每秒 (m^3/s)	70.07	英亩/天 (acreft/d)
立方米每秒 (m^3/s)	35.31	立方英尺每秒 (英尺 ³ /s)
升/秒 (L/s)	15.85	加仑/分钟 (加仑/分钟)
立方米/天 (m^3/d)	264.2	加仑/天 (gal/d)
克	0.03527	盎司
公斤	2.205	磅
千帕	0.009869	标准大气压
千帕	0.01	酒吧
米/天	3.281	英尺/天
米/公里	5.27983	英尺/英里
平方米/天 (m^2/d)	10.76	平方英尺/天 (ft^2/d)

地层水是指钻井前存在于岩石孔隙和裂缝中的水（Case, 1955）。这一术语在石油工业中被广泛使用，但没有成因或年龄意义。

地源污染物是指某些地下水中某些化合物的浓度超过 MCL 或二级 SMCL 值，这些污染物不是由人类活动造成的，而是由水与含水层矿物质反应等自然过程产生的。美国地下水中的主要地质污染物是锰、砷、镭、锶和铀。

MCL 和 SMCL 是缩写，用于描述美国法律允许的公共饮用水中某种化学物质的污染物限值。限值由美国环保署制定，以保障公众健康。**MCL** 是化学品的最大污染物限值。**SMCL** 是任何化学品的二级最大污染限值。虽然 SMCL 不受美国环保署监管，但各州可能会强制规定 SMCL。

大气水，是来自雨水、雪水、溪流和其他地表水体的水，这些水渗入岩石，并取代了可能是同生水、大气水或其他来源的空隙水。沉积盆地中的大气水一般在盆地边缘海拔较高的地方补给。本定义特意省略了与大气层最后一次接触的时间，但可根据具体情况进一步定义大气水。因此，*近期大气水*、*更新世大气水*或*第三纪大气水*都会表明与大气层最后一次接触的时间（Kharaka & Carothers, 1986）。

产出水，文献中使用了许多术语来描述，包括石油-油田盐水、产出水、基底盐水、基底水和地层水，以描述沉积盆地中与碳氢化合物相关或不相关的深层水性流体。目前还没有令人满意的整体分类系统，因为这种水可以通过几种不同的标准进行评估，包括水的盐度、各种溶解成分的浓度和来源，以及水的来源（通常与溶质的来源不同）。我们在此使用该术语来表示钻探或生产常规及非常规石油和天然气时产生的所有水。有些人将该术语限定为与石油和天然气共同生产的水。

支撑剂，由沙子和/或陶瓷颗粒组成，约占压裂液的 9%。从页岩和致密储层中开采石油和天然气需要进行压裂，具体方法是注入大量的水，并添加化学品和支撑剂，压力要足够高，以压裂岩石。支撑剂使裂缝保持畅通。

能源，可以是常规能源，也可以是非常规能源：

- **常规能源**，包括原油和天然气及其凝析油，通常通过在相对较小的结构或地层圈闭中钻垂直井来生产。
- **非常规能源**，也被称为连续能源，包括页岩油、页岩天然气、致密砂岩石油和天然气（或轻致密石油和天然气）、重油、焦油砂和煤层气。页岩和致密砂岩地层是连续的，绵延 100 千米或更长，需要通过水力压裂来生产流体。

剥离井，又称边际井，是指经济有用年限即将结束的石油或天然气井。然而，这些油井可以长期继续生产少量石油和天然气。其中许多油井仍在运营，2017 年的产量约占美国石油和天然气总产量的 10%。有几种产量水平可以定义剥离井。

州际油气契约委员会将脱油井定义为在 12 个月内石油产量为 10 桶/天 ($1.58 \text{ m}^3/\text{d}$) 或以下, 或天然气产量为 6 万立方英尺/天或以下的油井。美国国税局 (IRS) 出于税收目的将此类油井定义为在一个日历年内石油产量为 15 桶/天 ($2.38 \text{ m}^3/\text{d}$) 或以下或天然气产量为 9 万立方英尺/天或以下的油井。能源信息管理局 (EIA) 采用的是 IRS 的定义。

本书使用的符号包括

k 代表千;

M 代表百万;

B 代表十亿;

T 代表万亿。

溶解性总固体 (TDS), 通常以毫克/升 (mg/L) 为单位进行表示, 通过将所有测得的有机和无机溶解成分相加而直接确定。水的盐度也与此相关, 见下文。

电导率, 指在 25 摄氏度时的单位为毫西门子或微西门子/厘米 (25 摄氏度时为 mS/cm 或 $\mu\text{S}/\text{cm}$)。

温度可以在摄氏度 ($^{\circ}\text{C}$) 和华氏度 ($^{\circ}\text{F}$)之间转换:

$$^{\circ}\text{F} = 1.8 (\text{温度, 单位 } ^{\circ}\text{C}) + 32$$

$$^{\circ}\text{C} = (\text{温度, 单位 } ^{\circ}\text{F} - 32) / 1.8$$

USDW, 地下饮用水资源 (underground sources of drinking water), 是含水层中现在或将来能够供应人类用水的部分。这些水的盐度低于 10,000 mg/L TDS。联邦法规要求生产水井和其他注水井的所有者和经营者遵守安全注水井操作, 以防止地下饮用水源受到污染。

水中含氯量, 指的是水中溶解的氯化物浓度, 通常以毫克/升为单位。

含水率 (以百分比表示), 可以如下公式计算

$$\frac{\text{产水量}}{\text{产油量} + \text{产水量}} 100\%$$

水质, 是指水的化学、物理和生物特性, 以水的利用标准为基础。最常用的是参照一套标准, 根据这些标准来评估水质是否达标, 通常是通过对水的处理来实现。用于监测和评估水质的最常见标准包括生态系统的健康、人类接触的安全以及饮用水的状况。水质对供水有重大影响, 通常决定了供水方案。

水的盐度, 与溶解性总固体 (TDS) 同义, 通常以毫克/升 (mg/L) 为单位进行报告, 其测定方法为: (1) 直接将所有测得的溶解成分相加, 或对蒸发后的固体残留

物进行称重, 或 (2) 通过记录、电导率或自发电位反应间接测定。根据盐度, 水可分为四种类型:

- 淡水: 盐度 < 1,000 毫克/升 TDS 的水;
- 咸水: 盐度为 1,000 至 10,000 毫克/升 TDS 的水;
- 盐水: 含盐量为 10,000 至 35,000 毫克/升 DS 的水; 以及
- 卤水: 盐度高于平均海水盐度的水, 即 > 35,000 毫克/升 TDS。根据这一定义, 大部分油田用水都是卤水。而根据 Davis (1964) 和 Carpenter et al. (1974) 的定义, 卤水的盐度下限为 100,000 毫克/升, 只有一小部分才会被归类为卤水。

水化学类型, 通过列出水中的主要阳离子和主要阴离子, 按照浓度递减的顺序对水进行分类。大多数产出水都是 Na-Cl 或 Na-Ca-Cl 型水。所列任何离子的浓度 (通常以毫克/升为单位) 必须大于 TDS 的 5%。这大约分别相当于阳离子或阴离子总量的 10% (Kharaka & Thordsen, 1992)。

[返回文本框 1 的连接位置](#) ↑

表框 2 美国国家饮用水一级法规

表框 2-1 列出了水质标准、规范或建议限值，以及本书讨论的物理特性和成分的一般意义。

表框 2-1 美国国家饮用水一级规定（[US EPA, 2009](#)）。

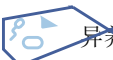
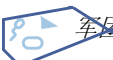
污染物	MCL 或 TT ¹ （毫克/升） ²	长期接触 ³ 超过 MCL 可能对健康造成的影响	饮用水中污染物的常见来源	公共卫生目标（毫克/升） ²
 丙烯酰胺	TT ⁴	神经系统或血液问题；癌症风险增加。	在污水/废水处理过程中加入水中。	零
 甲草胺	0.002	眼睛、肝脏、肾脏或脾脏问题；贫血；癌症风险增加。	用于行间作物的除草剂的径流。	零
 阿尔法/光子发射器	15 皮西/升（pCi/L）	增加罹患癌症的风险。	某些矿物质的天然沉积物被侵蚀，这些矿物质具有放射性，可能会释放出一种名为阿尔法辐射的辐射。	零
 钡	0.006	血胆固醇升高；血糖降低。	石油精炼厂排放物；阻燃剂；陶瓷；电子产品；焊料。	0.006
 砷	0.010	皮肤受损或循环系统出现问题；可能会增加患癌症的风险。	天然沉积物的侵蚀；果园的径流；玻璃和电子产品生产废料的径流。	0
 石棉（纤维 >10 微米）	7 兆纤维/升（MFL）	增加患良性肠息肉的风险。	水管中石棉水泥的腐烂；天然沉积物的侵蚀。	7 MFL
 阿特拉津	0.003	心血管系统或生殖系统问题	用于行间作物的除草剂的径流。	0.003
 钡	2	血压升高。	钻探废料的排放；金属精炼厂的排放；自然沉积物的侵蚀。	2
 苯	0.005	贫血；血小板减少；患癌症的风险增加。	工厂排放；储气罐和垃圾填埋场沥滤。	零

污染物	MCL 或 TT ¹ (毫克/升) ²	长期接触 ³ 超过 MCL 可能对健康造成的影响	饮用水中污染物的常见来源	公共卫生目标 (毫克/升) ²
 苯并(a)芘 (PAHs)	0.0002	生殖困难; 癌症风险增加。	储水箱和输水管道内衬的沥滤。	零
 铍	0.004	肠道病变。	金属精炼厂和燃煤-工厂的排放物-; 电气、航空航天和国防工业的排放物。	0.004
 Beta 光子发射器	每年 4 毫雷姆	增加罹患癌症的风险。	-某些矿物质的天然和人为-沉积物的衰变-, 这些矿物质具有放射性, 可能会释放出光子和 β 射线等辐射形式。	零
 溴酸盐	0.010	增加罹患癌症的风险。	饮用水消毒的副产品。	零
 镉	0.005	肾脏损伤	镀锌管道的腐蚀; 天然沉积物的侵蚀; 金属精炼厂的排放物; 废电池和废油漆的径流。	0.005
 克百威	0.04	血液、神经系统或生殖系统问题。	用于水稻和苜蓿的土壤熏蒸剂的沥滤。	0.04
 四氯化碳	0.005	肝脏问题; 癌症风险增加。	化工厂和其他工业活动的排放。	零
 氯胺 (如)Cl ₂	MRDL=4.0 ¹	眼睛/鼻子刺激; 胃部不适; 贫血。	用于控制微生物的水添加剂。	MRDLG=4 ¹
 氯丹	0.002	肝脏或神经系统问题; 癌症风险增加。	禁用杀白蚁剂的残留物。	零
 氯 (以 计) Cl ₂	MRDL=4.0 ¹	眼睛/鼻子刺激; 胃部不适。	用于控制微生物的水添加剂。	MRDLG=4 ¹
 二氧化氯 (如)ClO ₂	MRDL=0.8 ¹	贫血; 对婴儿、幼儿和孕妇胎儿的神经系统有影响。	用于控制微生物的水添加剂。	MRDLG=0.8 ¹

污染物	MCL 或 TT ¹ (毫克/升) ²	长期接触 ³ 超过 MCL 可能对健康造成的影响	饮用水中污染物的常见来源	公共卫生目标 (毫克/升) ²
 氯化石	1.0	贫血；对婴儿、幼儿和孕妇胎儿的神经系统有影响。	饮用水消毒的副产品。	0.8
 氯苯	0.1	肝脏或肾脏问题。	化工厂和农业化工厂的排放物。	0.1
 铬 (总量)	0.1	过敏性皮炎。	钢铁厂和纸浆厂的排放物；自然沉积物的侵蚀。	0.1
 铜	TT ⁵ ；行动水平=1.3	短期-接触：肠胃不适。长期-接触：肝脏或肾脏受损。如果水中的铜含量超过行动水平，威尔森氏症患者应咨询个人医生。	家用管道系统的腐蚀；天然沉积物的侵蚀。	1.3
 隐孢子虫	TT ⁷	短期-接触：肠胃疾病（如腹泻、呕吐、痉挛）。	人类和动物的排泄物。	零
 氰化物 (以游离氰化物计)	0.2	神经损伤或甲状腺问题。	钢铁/金属工厂的排放物；塑料和化肥厂的排放物。	0.2
 2,4-D	0.07	肾脏、肝脏或肾上腺疾病。	用于行间作物的除草剂的径流。	0.07
 达拉朋	0.2	肾脏轻微变化。	在道路上使用除草剂造成的径流。	0.2
 1,2-二溴-3-氯丙烷 (DBCP)	0.0002	生殖困难；癌症风险增加。	用于大豆、棉花、菠萝和果园的土壤熏蒸剂的径流/沥滤。	零
 邻二氯苯	0.6	肝脏、肾脏或循环系统有问题。	工业化工厂的排放物。	0.6
 对二氯苯	0.075	贫血；肝、肾或脾受损；血液变化。	工业化工厂的排放物。	0.075

污染物	MCL 或 TT ¹ (毫克/升) ²	长期接触 ³ 超过 MCL 可能对健康造成的影响	饮用水中污染物的常见来源	公共卫生目标 (毫克/升) ²
 1,2-二氯乙烷	0.005	增加罹患癌症的风险。	工业化工厂的排放物。	零
 1,1-二氯乙烯	0.007	肝脏问题	工业化工厂的排放物。	0.007
 顺式-1,2-二氯乙烯	0.07	肝脏问题	工业化工厂的排放物。	0.07
 反式-1,2-二氯乙烯	0.1	肝脏问题	工业化工厂的排放物。	0.1
 二氯甲烷	0.005	肝脏问题；癌症风险增加。	工业化工厂的排放物。	零
 1,2-二氯丙烷	0.005	增加罹患癌症的风险。	工业化工厂的排放物。	零
 己二酸二(2-乙基己基)酯	0.4	体重减轻、肝脏问题或可能出现生殖困难。	化工厂的排放物。	0.4
 邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	0.006	生殖困难；肝脏问题；癌症风险增加。	橡胶厂和化工厂的排放物。	零
 Dinoseb	0.007	生殖困难。	大豆和蔬菜上使用的除草剂产生的径流。	0.007
 二恶英 (2,3,7,8-TCDD)	0.00000003	生殖困难；癌症风险增加。	垃圾焚烧和其他燃烧产生的排放物；化工厂的排放物。	零
 敌草快	0.02	白内障	使用除草剂造成的径流。	0.02
 恩多索	0.1	肠胃问题	使用除草剂造成的径流。	0.1

污染物	MCL 或 TT ¹ (毫克/升) ²	长期接触 ³ 超过 MCL 可能对健康造成的影响	饮用水中污染物的常见来源	公共卫生目标 (毫克/升) ²
 Endrin	0.002	肝脏问题	违禁杀虫剂残留。	0.002
 环氧氯丙烷	TT ⁴	癌症风险增加；胃病。	工业化工厂的排放物；某些水处理化学品的杂质。	零
 乙基苯	0.7	肝脏或肾脏问题。	石油精炼厂的排放。	0.7
 二溴乙烯	0.00005	肝脏、胃、生殖系统或肾脏问题；癌症风险增加。	石油精炼厂的排放。	零
 粪大肠菌群和大肠埃希氏菌	MCL ⁶	粪大肠菌群和 <i>大肠杆菌</i> 是一种细菌，它们的存在表明水可能受到人类或动物粪便的污染。这些废物中的微生物可能会造成短期影响，如腹泻、痉挛、恶心、头痛或其他症状。它们可能会对婴儿、幼儿和免疫系统严重受损的人造成特殊的健康风险。	人类和动物的排泄物。	零 ⁶
 氟化物	4.0	骨病（骨骼疼痛和触痛）；儿童的牙齿可能会出现斑点。	促进牙齿坚固的水添加剂；天然矿床的侵蚀；化肥厂和铝厂的排放物。	4.0
 贾第虫	TT ⁷	短期接触：肠胃疾病（如腹泻、呕吐、痉挛）。	人类和动物的排泄物。	零
 草甘膦	0.7	肾脏问题；生殖困难。	使用除草剂造成的径流。	0.7
 卤乙酸（HAA5）	0.060	增加罹患癌症的风险。	饮用水消毒的副产品。	不适用 ⁹
 七氯	0.0004	肝损伤；癌症风险增加。	禁用杀白蚁剂的残留物。	零

污染物	MCL 或 TT ¹ (毫克/升) ²	长期接触 ³ 超过 MCL 可能对健康造成的影响	饮用水中污染物的常见来源	公共卫生目标 (毫克/升) ²
 环氧七氯	0.0002	肝损伤；癌症风险增加。	七氯的分解。	零
 异养平板计数 (HPC)	TT ⁷	HPC 对健康没有影响；它是一种用于测量水中常见的各种细菌的分析方法。饮用水中的细菌浓度越低，说明供水系统维护得越好。	HPC 可以测量自然界中存在的一系列细菌。 环境	不适用
 六氯苯	0.001	肝脏或肾脏问题；生殖困难；癌症风险增加。	金属精炼厂和农业化工厂的排放物。	零
 六氯环戊二烯	0.05	肾病或胃病	化工厂的排放物。	0.05
 铅	TT ⁵ ；行动水平=0.015	婴儿和儿童：身体或智力发育迟缓；儿童可能在注意力和学习能力方面出现轻微缺陷；成人：肾脏问题、高血压。	家用管道系统的腐蚀；天然沉积物的侵蚀。	零
 军团菌	TT ⁷	军团病，一种肺炎。	天然存在于水中；在供暖系统中繁殖。	零
 林丹	0.0002	肝脏或肾脏问题。	牛群、木材和花园使用的杀虫剂造成的径流/沥滤。	0.0002
 汞（无机）	0.002	肾脏损伤	天然沉积物的侵蚀；炼油厂和工厂的排放；垃圾填埋场和耕地的径流。	0.002
 甲氧氯	0.04	生殖困难。	水果、蔬菜、苜蓿和牲畜上使用的杀虫剂造成的径流/沥滤。	0.04
 硝酸盐（以氮计）	10	未满 6 个月的婴儿如果饮用硝酸盐含量超过最高限值的水，可能会患上重病，如果不及时治疗，可能会死亡。症状包括呼吸急促和蓝婴-综合症。	使用化肥产生的径流；化粪池、污水的沥滤；天然沉积物的侵蚀。	10

污染物	MCL 或 TT ¹ (毫克/升) ²	长期接触 ³ 超过 MCL 可能对健康造成的影响	饮用水中污染物的常见来源	公共卫生目标 (毫克/升) ²
 亚硝酸盐 (以氮计)	1	未满 6 个月的婴儿如果饮用亚硝酸盐含量超过最高允许摄入量的水, 可能会患上重病, 如果不及时治疗, 可能会死亡。症状包括呼吸急促和蓝婴-综合症。	使用化肥产生的径流; 化粪池、污水的沥滤; 天然沉积物的侵蚀。	1
 奥沙米尔 (维达特)	0.2	对神经系统有轻微影响。	苹果、土豆和西红柿上使用的杀虫剂造成的径流/沥滤。	0.2
 五氯苯酚	0.001	肝脏或肾脏问题; 癌症风险增加。	木材防腐工厂的排放物。	零
 毒莠定	0.5	肝脏问题	除草剂径流。	0.5
 多氯联苯 (PCBs)	0.0005	皮肤变化; 胸腺问题; 免疫缺陷; 生殖或神经系统困难; 癌症风险增加。	垃圾填埋场的径流; 废弃化学品的排放。	零
 镭 226 和镭 228 (合并)	5 pCi/L	增加罹患癌症的风险。	自然沉积物的侵蚀。	零
 硒	0.05	脱发或脱指甲; 手指或脚趾麻木; 循环系统问题。	石油和金属精炼厂的排放物; 自然沉积物的侵蚀; 矿井的排放物。	0.05
 西玛津	0.004	血液问题。	除草剂径流。	0.004
 苯乙烯	0.1	肝脏、肾脏或循环系统有问题。	橡胶和塑料厂的排放物; 垃圾填埋场的沥滤物。	0.1
 四氯乙烯	0.005	肝脏问题; 癌症风险增加。	工厂和干洗店的排放物。	零
 铊	0.002	脱发; 血液变化; 肾脏、肠道或肝脏问题。	矿石加工场所的沥滤; 电子、玻璃和制药厂的排放。	0.0005

污染物	MCL 或 TT ¹ (毫克/升) ²	长期接触 ³ 超过 MCL 可能对健康造成的影响	饮用水中污染物的常见来源	公共卫生目标 (毫克/升) ²
 甲苯	1	神经系统、肾脏或肝脏问题。	石油工厂的排放物。	1
 总大肠菌群	5.0 ⁸	大肠菌群是表明可能存在其他潜在有害细菌的细菌。请参见粪大肠菌群和一般。	天然存在于环境中。	零
 三卤甲烷总量 (TTHMs)	0.080	肝脏、肾脏或中枢神经系统问题；癌症风险增加。	饮用水消毒的副产品。	不适用 ⁹
 毒杀芬	0.003	肾脏、肝脏或甲状腺问题；癌症风险增加。	棉花和牛身上使用的杀虫剂造成的径流/沥滤。	零
 2,4,5-TP (Silvex)	0.05	肝脏问题	禁用除草剂残留。	0.05
 1,2,4-三氯苯	0.07	肾上腺的变化。	纺织后整理工厂的排放物。	0.07
 1,1,1-三氯乙烷	0.2	肝脏、神经系统或循环系统问题。	金属脱脂场和其他工厂的排放物。	0.2
 1,1,1-三氯乙烷	0.2	肝脏、神经系统或循环系统问题。	金属脱脂场和其他工厂的排放物。	0.2
 1,1,2-三氯乙烷	0.005	肝脏、肾脏或免疫系统有问题。	工业化工厂的排放物。	0.003
 三氯乙烯	0.005	肝脏问题；癌症风险增加。	金属脱脂场和其他工厂的排放物。	零
 浊度	TT ⁷	浊度是衡量水混浊程度的指标。它用于指示水质和过滤效果（如是否存在致病微生物-）。浊度越高，病毒、寄生虫和某些细菌等致病微生物的含量也越高。这些微生物会导致-恶心、痉挛、腹泻和相关头痛等-短期-症状。	土壤径流。	不适用

污染物	MCL 或 TT ¹ （毫克/升） ²	长期接触 ³ 超过 MCL 可能对健康造成的影响	饮用水中污染物的常见来源	公共卫生目标（毫克/升） ²	
 铀	30 微克/升	增加患癌症和肾毒性的风险。	自然沉积物的侵蚀。	零	
 氯乙烯	0.002	增加罹患癌症的风险。	聚氯乙烯管的沥滤；塑料厂的排放。	零	
 病毒（肠道病毒）	TT ⁷	短期接触：肠胃疾病（如腹泻、呕吐、痉挛）。	人类和动物的排泄物。	零	
 二甲苯（总量）	10	神经系统损伤。	石油工厂的排放物；化学品工厂的排放物。	10	
图例					
					
消毒剂	消毒副产品	无机化学	微生物	有机化学	放射性核素

¹ 定义

最大污染物含量目标 (MCLG)： 饮用水中污染物的含量，低于该含量不会对健康造成已知或预期的风险。MCLG 允许一定的安全系数，是不可强制执行的公共健康目标。

最高污染物含量 (MCL)： 饮用水中允许存在的污染物的最高含量。在考虑成本的情况下，利用现有的最佳处理技术，在可行的情况下将 MCL 设为尽可能接近 MCLGs。MCL 是强制执行的标准。

最大残留消毒剂水平目标 (MRDLG)： 饮用水消毒剂的含量，低于该含量不会对健康造成已知或预期的风险。最高残留消毒剂水平目标并不反映使用消毒剂控制微生物污染物的益处。

最大残留消毒剂水平 (MRDL)： 饮用水中允许的最高消毒剂含量。有令人信服的证据表明，添加消毒剂对控制微生物污染物是必要的。

处理技术 (TT)： 旨在降低饮用水中污染物含量的必要工艺。

² 除非另有说明，否则单位均为毫克/升 (mg/L)。毫克/升相当于百万分之一 (ppm)。

³ 除非指定为短期暴露，否则健康影响来自长期暴露。

⁴ 每个供水系统必须每年以书面形式向国家证明（使用第三方或制造商证明），在使用丙烯酰胺和/或环氧氯丙烷处理水时，剂量和单体水平的组合（或产品）不超过以下规定的水平：丙烯酰胺 = 0.05%，剂量为 1 毫克/升（或同等水平）；环氧氯丙烷 = 0.01%，剂量为 20 毫克/升（或同等水平）。

⁵ 铅和铜受一项处理技术的监管, 该技术要求供水系统控制水的腐蚀性。如果超过 10% 的自来水样本超过行动水平, 供水系统必须采取额外措施。铜的行动水平为 1.3 毫克/升, 铅的行动水平为 0.015 毫克/升。

⁶ 粪大肠菌群阳性或大肠埃希氏菌阳性的常规样本-会触发重复样本。如果任何重复样本的总大肠菌群呈阳性, 该系统就违反了急性 MCL 标准。如果-常规样本的总大肠菌群呈阳性-, 而粪大肠菌群阴性或大肠埃希氏菌阴性, 则会触发重复采样。如果任何重复样本的粪大肠菌群-呈阳性-或大肠埃希氏菌呈阳性-, 则该系统严重违反了 MCL 规定 (另请参阅定义⁸: 总大肠菌群)。

⁷ EPA 的地表水处理规则要求使用地表水或受地表水直接影响的地下水的系统 (1) 对水进行消毒, (2) 对水进行过滤或达到避免过滤的标准, 以便将以下污染物控制在以下水平:

隐孢子虫: 过滤系统的去除率为 99%。未经过滤的系统必须将隐孢子虫纳入其现有的流域控制规定中;

蓝氏贾第虫: 去除/灭活 99.9%;

病毒: -去除/灭活率达 99.9%;

军团菌: 无限制, 但环保局认为, 如果按照地表水处理规则中的处理技术去除/灭活贾第虫和病毒, 军团菌也将得到控制;

浊度: 对于使用传统过滤或直接过滤的系统, 浊度 (水的浑浊度) 在任何时候都不得超过 1 新浊度单位 (NTU); 浊度样本在任何月份都必须至少有 95% 的样本小于或等于 0.3 NTU。除传统过滤或直接过滤外, 使用其他过滤方式的系统必须遵守国家限制, 其中包括浊度不得超过 5 NTU;

HPC: 每毫升不超过 500 个细菌菌落;

长期 1 强化地表水处理: 地表水系统或受地表水直接影响的地下水系统, 服务人口少于 10,000 人, 必须遵守适用的长期 1 强化地表水处理规则条款 (例如, 浊度标准、单个过滤器监测、隐孢子虫去除要求、未过滤系统的最新流域控制要求);

长期 2 强化地表水处理: 该规则适用于所有地表水系统或受地表水直接影响的地下水系统。该规则针对风险较高的系统提出了额外的隐孢子虫处理要求, 并包括降低无盖成品水储存设施风险的规定, 以及确保系统在采取措施减少消毒副产物形成时保持微生物保护的规定。监测开始日期按系统规模错开。最大的系统 (至少为 100,000 人提供服务) 将于 2006 年 10 月开始监测, 最小的系统 (为不到 10,000 人提供服务) 要到 2008 年 10 月才开始监测。在完成监测并确定其处理仓后, 系统一般有三年的时间来遵守任何额外的处理要求。

过滤器反冲洗回收: 过滤器反冲洗再循环规则》要求进行再循环的系统将特定的再循环流量通过系统现有的常规或直接过滤系统的所有流程或国家批准的替代地点返回。

⁸ -一个月内总大肠菌群阳性的样本不得超过 5.0%-。(对于每月采集常规样本少于 40 个的供水系统, -每月总大肠菌群-群呈阳性的样本不得超过一个-)。每个出现总大肠菌群的样本都必须进行粪大肠菌群或大肠杆菌-分析。如果连续两个样本总大肠菌群呈阳性, -其中一个样本的大肠埃希氏菌或粪大肠菌群-也呈阳性, 那么该系统就违反了急性 MCL 标准。

⁹ 虽然没有针对该污染物组的集体 MCLG, 但有针对某些单个污染物的个别 MCLG:

卤乙酸: 二氯乙酸 (零); 三氯乙酸 (0.3 毫克/升)。

三卤甲烷：溴二氯甲烷（零）；溴甲烷（零）；二溴氯甲烷（0.06 毫克/升）。

[返回文本框 2 的链接位置](#) ↑

表框 3 美国国家饮用水二级法规

二级最大污染物含量 (SMCL) 是针对会对水的味道、气味或外观造成不利影响并可能导致停止使用水的污染物而制定的。SMCL 是不可强制执行的、通常不以健康为基础的标准，与用水的美观有关。表框 3-1 列出了这些标准。

表框 3-1- 美国国家二级饮用水法规（US EPA，2009）

污染物	二级最高污染物含量
铝	0.05 至 0.2 毫克/升
氯化物	250 毫克/升
颜色	15（彩色单元）
铜	1.0 毫克/升
腐蚀性	非腐蚀性
氟化物	2.0 毫克/升
发泡剂	0.5 毫克/升
铁	0.3 毫克/升
锰	0.05 毫克/升
气味	3 临界气味数
pH 值	6.5-8.5
银	0.10 毫克/升
硫酸盐	250 毫克/升
总溶解固体	500 毫克/升
锌	5 毫克/升

[返回文本框 3 的链接位置](#) ↑

16 练习题参考答案

练习题 1 的答案

使用化石燃料对全球环境造成的影响包括：(1) 空气污染；(2) 不断向大气中排放大量且不断增加的二氧化碳（401 亿吨），导致相互关联的全球变暖。CO₂ 大气中（2019 年为 401 亿吨，而 2011 年为 310 亿吨，2011 年为 1. CO₂ 2019 年为 401 亿吨，而 2011 年为 310 亿吨，1991 年为 200 亿吨），主要来自化石燃料的燃烧。使用化石燃料对当地的影响包括：(3) 家庭和加油站的地下储罐泄漏造成地下水污染，这是当今美国地下水质量面临的最大威胁。全国约有 120 万个地下储罐，其中许多是在 1988 年新法规出台之前安装的。许多地下储罐令人担忧，因为老旧的储油罐在没有保护措施的情况下埋在土壤中会迅速腐蚀。对当地的影响还包括产出水对 (4) 地下水和 (5) 土壤的污染，产出水是美国产生的最多的废水。

[单击以返回至链接到练习 1 的文本所在位置](#)

[返回练习 1](#)

练习题 2 的答案

德雷克的油井被认为是第一口油井，因为：

1. 它是钻出来的，而不是人工挖出来的；
2. 它是用蒸汽机钻出来的；
3. 它背后有一家公司（德雷克担任总裁的塞内卡石油公司）；
4. 它掀起了一场石油热潮，这不仅是宾夕法尼亚州的第一次石油热潮，也是整个美国的石油热潮。

[单击以返回至链接到练习 2 的文本所在位置](#)

[返回练习 2](#)

练习题 3 的答案

气候变暖和大气中二氧化碳浓度上升可能对全球产生的四种不利影响包括：

1. 高山冰川和极地冰盖的融化以及气候变暖导致的海水膨胀造成海平面上升；
2. 野火、洪水、干旱和热带风暴的频率和强度增加；
3. 雨、雪和径流的数量、时间和分布发生变化；

4. 增加了溶解在海水中的二氧化碳，从而增加了海水的酸度，对珊瑚礁、海洋浮游生物和一些海洋生态系统造成潜在的破坏性影响。

[单击以返回至链接到练习3 的文本所在位置](#)

[返回练习 3](#)

练习题 4 的答案

目前，美国的 W/O 比例为 10/1。

1965 年，每天共产生 2,300 万桶产出水和 767 万桶石油，水/油比率为 3.0。

2050 年，枯竭的常规油井的油水比可能达到 25/1，但大部分石油将来自油水比低得多的非常规油源。这样，总比率可能为 10 至 15。

当油田油井的石油产量耗尽时，油水比可能会达到 50，石油占总流体产量的 2% 或更少。

[单击以返回至链接到练习4 的文本所在位置](#)

[返回练习 4](#)

练习题 5 的答案

1. 单个水平油井水力压裂所需水量的中位数为 94,000 桶/井（或 15,000 m³/井）。

2. 压裂液由大约 90.5% 的水、9% 的支撑剂和 0.5% 的有机和无机化学品组成。为提高产量而添加的化学品包括氯化钾、酸、杀菌剂、杀生物剂、表面活性剂、减摩剂以及腐蚀和水垢抑制剂（表 1）。

[单击以返回至链接到练习 5 的文本所在位置](#)

[返回练习 5](#)

练习题 6 的答案

被选中取样的水井必须符合以下四项标准：

1. 没有受到水浸、酸化或其他化学处理的影响；
2. 必须生产石油至少 6 个月，以尽量减少钻井作业造成的污染；
3. 有一个单一而狭窄的穿孔区；
4. 相对于石油，产生大量的产出水；
5. 在靠近井口和流体进入分离器之前有采样口。

[单击以返回至链接到练习 6 的文本所在位置](#)

[返回练习 6](#)

练习题 7 的答案

从石油公司数据中创建有用数据库的另外五个筛选标准：

1. 未给出 Cl 或 Na 的浓度；
2. 给出了 Cl 或 Na 的浓度值；
3. 镁的浓度大于等于钙的浓度；
4. $\text{pH} < 5$ 或 > 10 ；以及
5. 密度小于 1。

本书第 6.6.1 节中的表 8 提供了更多筛选标准。

[单击以返回至链接到练习 7 的文本所在位置](#)

[返回练习 7](#)

练习题 8 的答案

1. 由于 Cl/Br 比值在 300 范围内，所以认为来源于改变了的原生海水
2. 考虑到其高盐度和主要离子的高浓度，认为是苦卤，蒸发海水
3. 由于 Cl/Br 比值较高，认为高盐度来源于溶解的岩盐

[单击以返回至链接到练习 8 的文本所在位置](#)

[返回练习 8](#)

练习题 9 的答案

储层温度是影响地下水-矿物相互作用和产出水成分的一个重要参数。某些化学物质的浓度和比值（尤其是 Li/Na、K/Na 和 Rb/Na）通常会随着储层温度的升高而增加（较深的储层往往温度较高）。硅、硼和氨的浓度以及 Li/Mg、Li/Na 和 K/Na 的比值反映地层温度增加的最好用的指标。碱金属或与碱土金属（特别是镁和钙）的百分比以及 SiO_2 的浓度与储层温度的关系非常密切，因此它们被组合成几种地球化学温度计，可给出储层温度的估算结果。当使用化学地温计计算出的温度与石油公司为该储层获得的温度一致或接近时，化学分析就比较可靠。如果计算出的温度不一致，与报告值相差很大，那么就有理由对差异的来源进行调查，这可能是取样问题、与泄漏区的水混合或分析问题。

[单击以返回至链接到练习 9 的文本所在位置](#)

[返回练习 9](#)

练习题 10 的答案

产出水中的醋酸盐和其他有机酸阴离子浓度可高达 10,000 mg/L。这些数值主要受地下温度和储层岩石年龄的控制。最年轻（第三纪）和最浅的储层岩石中脂肪族有机酸阴离子的浓度最高，温度为 80 至 120 °C。它们的浓度一般随着地下温度的升高和降低以及储层岩石年龄的增长而降低（图 31）。在温度小于 80 °C 时，醋酸盐被细菌消耗。据估计，脱羧的高温极限约为 220 °C，超过这一温度，就不会出现可测量的酸阴离子。

[单击以返回至链接到练习 10 的文本所在位置](#)

[返回练习 10](#)

练习题 11 的答案

多环芳烃 (PAH) 是具有 2 至 7 个环的芳香烃，环上可能附有 N、S 或 O 等取代元素。多环芳烃在产出水中的浓度很低；但是，多环芳烃在原油馏分中的浓度很高（ K_{ow} 值高达数千），占原油的 0.2% 到 7%，其中重质原油中的含量最高。许多 PAHs 都有剧毒，有些浓度比苯还低（苯并（a）芘的 MCL 为 0.2 $\mu\text{g/L}$ ）。其中 16 种 PAHs 被 US EPA 指定为优先污染物。此外，多环芳烃可在环境中存留多年。在某些情况下，多环芳烃会继续危害生物和环境，直到所有原油被清除，场地得到完全修复。

[单击以返回至链接到练习 11 的文本所在位置](#)

[返回练习 11](#)

练习题 12 的答案

虽然硼（B）是植物的必需元素，但它对许多果树和蔬菜都有剧毒，即使浓度相对较低，只有 0.5 毫克/升。硼从土壤溶液中吸收后会产生毒性。硼往往会在叶片中积累，直至对叶片组织产生毒性，导致植物死亡。葡萄树、柑橘树和其他果树灌溉水中的硼阈值浓度为 0.75 毫克/升。大多数地下水的硼含量为 0.05 至 0.5 毫克/升，符合灌溉标准。然而，产出水的硼浓度通常很高，即使稀释后的产出水也会超过灌溉水中硼的临界浓度。例如，加利福尼亚油田的产出水硼浓度高达 600 毫克/升，是对硼敏感的树木和蔬菜阈值的 500 倍。

[单击以返回至链接到练习 12 的文本所在位置](#)

[返回练习 12](#)

练习题 13 的答案

如果在地下水中发现五种化学参数，则表明受到了产出水的污染，需要进行详细的水文地质调查，以确认污染源。

在美国，饮用水盐度的最高限值为 500 毫克/升 (TDS)，而几乎所有的产出水的盐度都要高出 1 到 3 个数量级，使用电导率电极就可以轻松测量。因此，盐度可能是产水污染的第一个迹象。

从个别保守离子（如 Cl、Br、B 和 Li）的比率中可以获得更明确的指标。

地下水的 DOC 值通常较低 ($< 1.0 \text{ mg/L}$)，而产出水的 DOC 值则高出 1 到 3 个数量级。

更详细的化学分析（包括有机酸阴离子、BTEX，尤其是长效多环芳烃）是指示油类或产出水中污染的明确诊断化合物。

利用水的同位素，特别是较为保守的 δD 值和许多溶质（如硼、锂、锶）的同位素进行进一步确认，应能揭示污染源。

可以利用详细的水文、化学和同位素数据来评估石油工业活动可能对地下水造成的污染。此类调查可准确确定或追踪特定水污染物的来源，并有助于设计适当的补救方案。

[单击以返回至链接到练习 13 的文本所在位置](#)

[返回练习 13](#)

练习题 14 的答案

锶有四种稳定同位素： ^{84}Sr (0.56%)、 ^{86}Sr (9.86%)、 ^{81}Sr (7.0%) 和 ^{88}Sr (82.58%)，以及由铷衰变产生的放射源 ^{87}Sr 同位素（半衰期= 4.88×10^{10} 年）。铷初始浓度较高的岩石，如花岗岩，其特征是 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值较高。源自铷浓度较低的（如地幔岩石）的岩石，其对应的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值也较低。自前寒武纪以来，海水中的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 在 ~ 0.7070 和 ~ 0.7092 之间波动，这是由于大陆风化产生的富 ^{87}Sr 和地幔来源的贫 ^{87}Sr 的相对输入率的变化造成的。含有古生代地层的沉积盆地中的流体通常具有超过当代海水值的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值，这些比值与当前主沉积物的沉积时代是同期的。富集的原因是硅酸盐蚀变过程中锶的释放。由于侏罗纪以来海水中 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 的大幅增加，新生代沉积盆地中一些地层水的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值实际上低于同期海水的比值，

这是由于从更古老、更深的沉积来源中溶解的锶的加入造成的。这些来源中的沉淀物，如墨西哥湾全新世海底喷口中的重晶石，其 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值低于现今的海水。

[单击以返回至链接到练习 14 的文本所在位置](#)

[返回练习 14](#)

练习题 15 的答案

一些放射性同位素主要由高层大气中的宇宙射线相互作用产生，特别是 ^{14}C 、 ^{36}Cl 、 ^{129}I 、 ^{39}Ar 和 ^{81}Kr ，以及总溶解 ^4He ，这些同位素与稳定同位素数据和计算得出的流量数据相结合，用于确定包括沉积盆地流体在内的天然水的滞留时间（年龄）。 ^{14}C 的半衰期为 5.73 ka，非常短，因此只能用于测定年龄小于 40 ka 的盆地大气降水。 ^{36}Cl ($t_{1/2}=0.301\text{ Ma}$) 可用于测定年龄小于 2 Ma 的水。Phillips 和 Castro (2014) 对这些同位素系统进行了综述。 ^{129}I ($t_{1/2}=15.7\text{ Ma}$) 与总碘化物的比值估算年龄上限是 80 Ma。利用岩石中铀和钍衰变产生的 ^4He ，理论上可以测定更老的年龄。然而，由于放射性同位素可能有多个来源，而且往往会由于同位素交换和配位而发生分馏，因此所获得的年龄具有很大的不确定性。此外，地层水中的水的来源和年龄通常与用于年龄测定的放射性同位素和其他同位素不同。

^{129}I 与总 I 的比值，有时与 $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 比值相结合，已成功用于估算地下水的年龄、示踪卤水迁移以及识别烃源（例如，Fabryka-Martin, 2000）。然而，该方法对“非常古老”的地层水进行年代测定的有困难性。

[单击以返回至链接到练习 15 的文本所在位置](#)

[返回练习 15](#)

练习题 16 的答案

术语 "allochthonous"（异生）和 "autochthonous"（原生）（分别字面意思为“同地”和“异地”）在盐构造学中用来指代盐岩质量，比如盐层位于其原始地层位置的盐床（原地生源），以及盐丘和盐层等形态被物理位移离开其原始沉积位置的盐体（异地生源）。依然处于侏罗纪洛安盐岩在地层上原始沉积位置的部分代表着原地生源的盐岩。在第 9 节中提到的盐丘和盐层的示例都是异地生源的。

[单击以返回至链接到练习 16 的文本所在位置](#)

[返回练习 16](#)

练习题 17 的答案

依据图表 42 中的信息，侏罗纪和白垩纪主储层的油田废水中的溶解钙和溴化物浓度将显著高于新生代储层的水，即使有部分稀释也是如此。镁的浓度可能无法给出明确的答案。根据图表 42 的信息，墨西哥湾沉积物中盆地卤水的组成与现代和古代海水及其蒸发沉积物有明显不同。

[单击以返回至链接到练习 17 的文本所在位置](#)

[返回练习 17](#)

练习题 18 的答案

在第 9 节讨论的异地生源盐构造周围沉积物中，地层水的盐度和化学组成的空间变化最好可以通过动态流体流动来解释。推动流体流动的力量包括由盐度和温度的空间变化引起的流体密度差异（例如，Bay Marchand 异地生源盐层，图 39）以及流体过压（例如，Welsh 穹丘，图 40）。

[单击以返回至链接到练习 18 的文本所在位置](#)

[返回练习 18](#)

练习题 19 的答案

明尼苏达州贝米吉（Bemidji）漏油现场的重要研究结果包括以下内容，因此应对措施应包括以下五个项目中的四个。

1. 1979 年管道破裂后的初步清理工作清除了约 75% 的原油，但仍有 400,000 L 原油残留，污染了现场的土壤和地下水。

2. 1999 年，管道公司在选定的修复井中安装了双泵回收系统。该系统使用了 5 年，清除了约 115,000 L 原油，占 1998 年含水层中估计原油量的约 40%。进一步的清除工作变得十分困难，不可能实现完全修复。

3. 泄漏地点的原油自大约 40 年前泄漏以来一直在风化；挥发、溶解和生物降解对风化的相对贡献因化合物特性和在油体中的位置而异。生物降解和溶解不断产生由溶解的碳氢化合物、部分氧化的碳氢化合物代谢物和碳氢化合物氧化产物组成的羽流。羽流从源头向下延伸约 340 m，到达一个湖泊。

4. 测量结果显示了 19 口采样井中测得的 DOC 浓度与距离油体中心时间的函数关系。与油体直接相邻的油井中 DOC 的浓度为 31 mg/L，在距离油源中心 254 m 的下游油井中，DOC 的浓度降至 2.3 mg/L。

成分结果表明, 地下水羽流中溶解有机化合物的变化是渐进的, 因为来自油源的相对低分子量、还原型脂肪族化合物被选择性降解, 而高分子量脂环族/芳香族化合物 (包括多环芳烃和不饱和氧化化合物) 则持续存在。

[单击以返回至链接到练习 19 的文本所在位置](#)

[返回练习 19](#)

练习题 20 的答案

斯基亚图克湖 (Skiatook Lake) 湖水适合人类饮用, 因为没有任何化学成分超过 MCL 值。

要获得所需的稀释因子, 将 BE-62 地下水中的成分与表框 2-1 中的 MCL 值或表框 3-1 中的 SMCL 值进行比较。

例如, 地下水 TDS 为 15,700 mg/L, 表框 3-1 中的 SMCL 为 500 mg/L, 湖水 TDS 为 165 mg/L。将 x 定义为地下水的比例, $(1-x)$ 定义为湖水的量, 则 x 的确定方法如下。

$$15700x + 165(1-x) = 500$$

$$15700x + 165 - 165x = 500$$

$$x = 0.02$$

因此, 0.02 份地下水 (始终向下取整, 以确保混合水少于允许的最大值) 和 0.98 份湖水的混合, 就符合饮用水的标准, 稀释系数为 49 比 1。

再比如, 对于苯 (C_6H_6), 表框 2-1 中的 MCL 值为 0.005 mg/L, 其在地下水中的浓度为 0.058 mg/L, 而在湖水中的苯浓度为 0。

$$0.058x + 0(1-x) = 0.005$$

$$x = 0.08$$

因此, 0.08 份地下水 (始终向下取整, 以确保混合水低于允许的最大值) 和 0.92 份湖水的混合水符合饮用水标准, 稀释系数为 11.5 比 1。

[单击以返回至链接到练习 20 的文本所在位置](#)

[返回练习 20](#)

练习题 21 的答案

在斯基亚图克湖 (Skiatook Lake) 附近安装了一个围堰和一个自动降水测量仪, 通过测量从 1.7 公顷面积上排水的降水事件产生的地表径流的流量和化学成分, 研究盐分从该地点的自然陆上迁移情况。结果表明, 沥滤先前沉淀的地表盐分的径流可

能具有相对较高的盐度（TDS 高达 3000 毫克/升），但这一过程只去除少量的总盐分（每年 500 至 1000 kg 盐）。这项研究和其他研究表明，该地点的自然衰减将非常缓慢，可能需要 100 年或更长的时间。

[单击以返回至链接到练习 21 的文本所在位置](#)

[返回练习 21](#)

练习题 22 的答案

要调查从盐水坑下方靠近斯基亚图克湖（Skiatook Lake）的钻孔中获取的样本中的盐水来源，可检查钻孔中水的 TDS、化学成分和同位素组成，计算样品的化学组成比值（如 Cl/Br、Li/Na 等）和同位素比率（如 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ），并将其与盐水坑和盐水坑上方储罐中的产出水进行比较。此外，还要查看是否有油球、油气味以及碳氢化合物气体和其他挥发性有机化合物的高测量值。在盐水坑中加入荧光素或罗丹明 WT 等示踪染料，随后在井眼出水中进行观察，可以确认来源。

[单击以返回至链接到练习 22 的文本所在位置](#)

[返回练习 22](#)

练习题 23 的答案

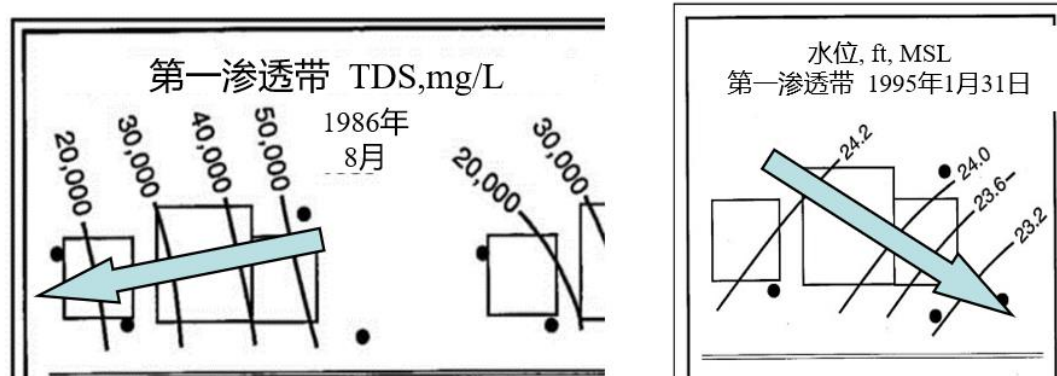
计算得出的油田废水成分显示，溶解的钠、钙和镁增加，氯化物增加，与墨西哥湾地层水类似，但计算得出的镁数据存在很大差异。计算得出的阳离子相对比例为 $\text{Na} > \text{Ca} > \text{Mg}$ ，这与地层水相似。钾的计算浓度显示出很大的分散性，没有明确的趋势。不过，图 42 没有提供地层水中的钾数据，因此无法对钾值进行比较。

[单击以返回至链接到练习 23 的文本所在位置](#)

[返回练习 23](#)

练习题 24 的答案

下图中的箭头表示明显的递减方向。



TDS（盐度）从右（东部）向左（西部）递减。仅从这些稀少的信息中，我们就可以合理地得出结论：东部存在一个广泛的污染区域，污染物羽流正在从东向西移动。另一种解释可能是，从西向东流动的新鲜地下水正从上方接受盐分的流入，因此在向东流动的过程中会受到更多的污染。与此相反，在第一渗透带筛选的水井中的水位却在另一个方向上从西北向东南下降。如果这是一个淡水地下水系统（但并非如此），人们可以从水位合理地得出结论，地下水是向东南方向流动的。因此，仅凭这些实地数据还不足以对该地的污染物迁移情况做出明确的解释。

[单击以返回至链接到练习 24 的文本所在位置](#)

[返回练习 24](#)

练习题 25 的答案

CCUS 枢纽是一个将多个有一定 CO_2 浓度的工业点源（如发电厂和天然气田）连接到共享的运输和储存网络的地点。该地点（见表 48）必须具有高封存潜力的地质特征，可将 CO_2 永久、安全地储存数百年。该项目必须在商业上可行，且 CO_2 储存的单位成本低。该枢纽共享现有和新增的基础设施，可能会吸引新的清洁产业以及创新和负排放技术。

[单击以返回至链接到练习 25 的文本所在位置](#)

[返回练习 25](#)

练习题 26 的答案

在 ZERT 场址进行的野外测定显示，pH 值（7.0 至 5.6）、碱度（400 至 1,300 mg/L，以 HCO_3^- 计）和电导率（600 至 1,800 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ）在 CO_2 注入后发生了快速而系统的变化。这些易于监测和灵敏的化学变化可以及早发现 CO_2 从深部储层泄漏到浅层地下水的情况；实验室结果可用于确认任何此类泄漏。

在 ZERT 项目地下水中观察到的化学变化与同一节前面讨论的 Frio 咸水层中试尺度试验中观察到的变化趋势相似, 但浓度要低得多。Frio 和 ZERT 两个项目中, 地下水在 pH 值变化方面存在差异。Frio 项目地下水 pH 值较低 (如 3), 而 ZERT 项目中地下水的 pH 值有所下降, 但仅降至 6 左右。这种差异与几个地球化学参数有关。一个重要原因是 Frio 项目的地下水中 CO₂ 分压值约为 150 bar, 而用 SOLMINEQ 测量和计算的 ZERT 项目地下水中 CO₂ 分压值在 0.035 至 -1 bar 之间。溶解在水中的 CO₂ 浓度最大值与流体压力密切相关。

[单击以返回至链接到练习26的文本所在位置](#)

[返回练习 26](#)

17 作者简介



各种自然和污染体系。

卡拉卡博士研究过许多体系，包括沉积盆地的常规和非常规油气田、农业区、水热系统（黄石国家公园，Yellowstone National Park）和主要大断层（如圣安德烈亚斯，San Andreas）。他最近的研究涉及天然有机物、有机物与无机物之间的相互作用、枯竭油藏中的 CO₂ 封存，以及油田和废弃油田中受污染地下水的特征描述和修复。卡拉卡博士撰写或合著了 120 多篇论文和书籍章节，并在大学、国内和国际会议上做了 200 多场报告。

他于 1963 年获得伦敦国王学院（Kings College）地质学学士学位，1971 年获得加州大学伯克利分校（UC Berkeley）地质学博士学位。卡拉卡博士曾担任 1992 年举行的第 7 届国际水岩相互作用大会（WRI-7）秘书长，并在 2001 至 2007 年间担任国际地球化学协会（IAGC）水岩相互作用工作组组长。卡拉卡博士获得过许多荣誉和奖项，包括伊拉克政府为伦敦国王学院和加州大学伯克利分校提供的奖学金。他曾获得美国内政部功勋服务奖（1994 年）和水岩相互作用国际工作组领导奖（2010 年）。卡拉卡博士还获得了国际地球化学协会杰出服务奖（2009 年）和 Vernadsky 地球化学奖章（2022 年）。



布莱恩·希奇恩（Brian Hitchon）博士于 1930 年出生于加拿大新不伦瑞克省（New Brunswick）圣约翰（St. John），在英国接受教育，并于 1955 年获得英国曼彻斯特大学博士学位。在北罗得西亚（Northern Rhodesia）地质调查局担任两年地质学家后，他于 1957 年返回加拿大，加入位于阿尔伯塔省埃德蒙顿市的阿尔伯塔研究理事会（Alberta Research Council）。他在理事会担任过许多职位，包括研究员、设备处副主席和代理理事长，目前是荣休理事长。他于 1989 年退休，并创办了咨询公司，即希奇恩地球化学服

务有限公司 (Hitchon Geochemical Services Ltd.)。1995 年, 他与地球科学出版有限公司 (Geoscience Publishing Ltd.) 合作涉足出版业, 目前已有 7 部作品, 并计划出版更多作品。第四本书《我们脚下的阿尔伯塔》荣获 2006 年地球科学编辑协会 (Association of Earth Science Editors) 印刷类杰出出版物奖。第七本书《CO₂地质封存实践》于 2012 年获得地球科学编辑协会图书类杰出出版物奖。

二十年来, 希奇恩博士一直积极参与国际地球化学协会 (IAGC) 相关事务, 首先, 他是该协会水岩相互作用工作组组长 (1974-1983 年); 其次, 他是 IAGC 的秘书长 (1984-1992 年), 以及《应用地球化学》杂志执行主编 (1986-1993 年)。他是美国地质学会的会士。

希奇恩博士专门研究沉积盆地中地层水的地球化学和流动, 发表了超过 86 篇论文, 其中大部分发表在经过同行评议的期刊上。此外, 他还为两个他工作的组织撰写了 27 份公报和报告, 并为阿尔伯塔研究理事会和希奇恩地球化学服务有限公司撰写了 23 份咨询报告。他的其他兴趣还包括日本文化 (园林、建筑、美食)、兼收并蓄的阅读 (传记、中世纪历史、自然史、旅行 (尤其是与非洲有关的旅行) 和推理小说)、旅行 (世界各地)、园艺、古典音乐 (尤其是钢琴) 以及英语语言和文学。

杰弗里·S·哈诺 (Jeffrey S. Hanor) 博士是美国路易斯安那州立大学 (Louisiana State University) 的荣休教授, 曾在地质学和地球物理学系教授《环境地质学》和



《沉积地球化学》课程。他于 1961 年获得卡尔顿学院 (Carleton College) 地质学学士学位, 1967 年获得哈佛大学地质学博士学位, 1967 年至 1970 年在斯克里普斯海洋学研究所 (Scripps Institution of Oceanography) 从事博士后研究工作, 1970 年加入路易斯安那州立大学。哈诺博士曾指导了 50 名研究生本科生的毕业论文。这些学生后来都在学术界、石油和天然气行业以及环境咨询行业找到了自己的工作。除了正在进行的关于从古生代到近代的流体和岩石的研究之外, 哈诺博士是各种项目评议组专家, 包括了路易斯安那海湾沿岸涉及地下水污染的专家。他是 1998 年美国地质学会水文地质学分会 Birdsall-Dreiss 杰出讲座人。

18 译者简介



庞忠和研究员, 江苏盱眙人, 1961 年 9 月生, 1978 年 10 月考入南京大学, 1984 年获硕士学位并留校任教, 1985 年 3 月考入中国科学院地质研究所, 1988 年 2 月获博士学位并留所工作至今, 1995 年任研究员。1996 年起兼任国际原子能机构 (IAEA) 同位素水文学与水资源专家, 2021 年任国际水文科学协会 (IAHS) 示踪剂委员会主席, 2019 年任 IAHS 中国委员会同位素水文学委员会主席。研究领域为水循环与地下水及地热系统动力学。



用。

黄天明博士, 宁夏固原人, 1982 年 3 月生, 2004 年和 2007 年在兰州大学分别获学士和硕士学位, 2010 年在中国科学院地质与地球物理研究所获博士学位, 随后留所工作至今, 2021 年任研究员。已发表学术论文 110 余篇, 总被引 3300 余次, 其中以第一/通讯作者在 *GRL*、*JGR* 等 SCI 期刊上发表论文 40 篇。2019 年起任 IAHS 中国委员会同位素水文学委员会秘书长。研究领域为地下水补给与水岩相互作用。

请考虑加入到“地下水项目”邮件列表中，以便随时了解新书发布、活动和参与地下水项目的方式。当您注册我们的电子邮件列表时，它有助于我们建立一个全球地下水社区。[加入邮件列表](#)。



对原始版本的修订

从原始版本到第二版的修订明细：

原始版本：2023 年 8 月 18 日，第二版：2024 年 1 月 19 日

针对原始英文版 PDF 页码。

第 ii 页，增加了“寻求地下水项目支持”的页面。

第 ii 页，现第 iii 页，更新了版本和日期。

第 iii 页，现第 iv 页，补充了“任何使用贸易、公司或产品名称的行为仅用于描述性目的，并不意味着得到美国政府的认可”。

第 30 页，第 4.4.3 节第三句，将拼写错误（ HCl_3 ）更正为（ HCO_3^- ）。

第 66 页，删除了以“几乎没有天然气”开头的重复句子。

从第二版到第三版的修订明细：

原版本：2023 年 8 月 18 日，第三版：2024 年 8 月 31 日

以下页码对应第二版 PDF 文件。

总体修改

全书的标点符号进行微调

修正全书少量拼写错误

调整部分单词的大小写格式

油田命名统一从 “Name oil field” 改为 “Name Field”（译注：中文翻译不变）

盆地命名中的 “basin” 首字母大写（译注：中文翻译不变）

化学符号/公式统一调整为 Cambria Math 字体

“mEq” 统一改为 “meq”

“waters” 统一改为 “water”

调整部分插图的尺寸和标题宽度

图片形式的化学公式改为 Cambria Math 字体文本

无上下标的化学公式若使用 Palatino Linotype 字体，均改为 Cambria Math 字体

含上下标的化学公式统一采用 MSWord 公式格式以确保显示一致

插图的交叉引用若为粗体，改为常规字体

具体内容修改

第 iv 页: 更新版本号及日期

第 v 页: 更新总页数

第 2 页: 第二段新增内容: Jasechko 等人 (2024) 对 40 个国家 17 万口监测井和近 1,700 个含水层的地下水水位分析表明, 21 世纪以来地下水水位以 >0.5 米/年的速度快速下降, 尤以加州中央谷等干旱农业区为甚。过去 40 年中, 全球 30% 的区域含水层水位下降加速。但研究也显示, 通过科学管理可在特定案例中逆转下降趋势。

第 4 页: 首句末尾添加 “Groundwater Protection Council, 2019”

第 11 页: 第三段落修改章节编号引用及文献标注

第 12 页: 末段删除 “atmospheric” 一词

第 26 页: 4.2 节末段删除 “365 万立方米” 后的负号

第 30 页: 4.4.3 节第二句 “are” 改为 “is” (译注: 中文翻译不变)

第 32 页, 4.5 节倒数第二段, 将 “只有当某个地区现有淡水井的水质随时间发生显著变化时才能检测到污染” 修改为 “污染只能通过发现某个地区现有淡水井水质随时间显著变化来检测”

第 34 页图 8 后段落, 在第一句末尾添加 “美国地下水保护委员会, 2019”

第 37 页最后一段末尾, 将 “GWPC” 改为 “美国地下水保护委员会, 2023; 美国地下水保护委员会”

第 41 页最后一段, 在 “Wolfcamp” 后添加 “组”

第 42 页唯一段落, 在 “Wolfcamp” 后添加 “组”

第 46 页第三段, 将 “GWPC” 改为 “美国地下水保护委员会, 2019; 美国地下水保护委员会”

第 49 页第一段, 删除 API 重力数值后的度数符号

第 53 页第二段, 删除重复的 “in” 字

第 58 页最后完整段落, 在 “Sr” 前添加 “(”

第 71 页表 7 第三个脚注添加 “也”

第 73 页 6.6.1 节第一段第二句, 将 “For” 改为 “In”

第 73 页 6.6.1 节第一段最后一句, CO_3 改为 CO_3^{2-}

第 74 页表 8 信息单元格, 删除重复的 “with either HCO_3 ”

第 74 页表 10 第五行, 删除 “(解释见表格下方注释)”

第 75 页第三段第一行删除 “when”

第 75 页第三段倒数第二行, “, the” 改为 “. The”

第 76 页第一完整段落, 将 “in the” 改为 “of the”

第 76 页第二段, 将 “chained, aliphatic acid” 改为 “chain, aliphatic-acid”

第 77 页表 11: 将引用从标题移至表格下方; 将 mg/L 单位从标题移至列标题; "样本来源"改为"来源"

第 77 页表 12: 将引用从标题移至表格下方; 将 mg/L 单位从标题移至列标题; "样本"改为"来源"; "非常规烃类"改为"产出水";

第 78 页表 13: "样本"改为"来源"; 修正引用标点, 在"but"和"significant"间添加"a"

第 78 页最后段落, 将"因为没有重要的沉淀反应维持"改为"因为不存在维持的重要沉淀反应"

第 79 页第一段, 将"on in"改为"ion"

第 79 页第一完整段: 将"a solution"改为"solution"; "-clasts-"改为" (碎屑) "; "简而言之"改为"然而"

第 79 页表 14 前段落: 首句改为"钾是亲石元素"; 次句删除重复内容

第 80 页首行在"thus"后添加"it"

第 80 页表 15: 将“样品”改为“来源”, 修改了引文的标点符号

第 81 页第一段: 将 “because magnesium”改为 “because the magnesium” (添加定冠词) (译注: 中文翻译不变)

第 81 页表 16: 表头 “样品”改为 “来源”; 长破折号改为短横线; 修正引文的标点符号

第 81 页末段第二句: 改为 “主要因素” (factor 为单数); 把 “are equilibria” 改为 “is equilibria”

第 82 页 C1 项目列表: 首字母小写; 修正标点 (如分号改为句号)

第 82 页表 17: 表头 “Sample”改为 “Source”; 修正引用标点

第 83 页首句: 将 “present natural”改为 “present in, effectively, all natural”

第 83 页次句: 删除 “water moves”

第 83 页第四段: 修正大小写: “water, With”改为 “water, with”

第 83 页重写句尾: “随盐度和温度变化, 氯金属络合物含量略有增加”

第 84 页表 18: 表头 “Sample”改为 “Source”; 修正引用标点

第 84 页表 19 前段落: 将 “he pH was calculated at aquifer temperature ss shown in” 改为 “the pH calculated at aquifer temperature is shown in”

第 84 页末段: “SOLMINEQ88”改为 “SOLMINEQ.88”

第 85 页第一段: 将 “and 6: for 3,”改为 “and 6. For 3,”

第 85 页表 20: 表头 “Sample”改为 “Source”; 长破折号改为短横线;; 修正引用标点

第 85 页末段: 改“Where anhydrites are absent,”为 “Where anhydrite is absent,”

第 86 页锂章节：调整语序：“锂在沉积环境富集于页岩”改为“在沉积环境中，锂富集于页岩”

第 86 页表 21 表头 “Sample”改为 “Source”

第 86 页表 21 后段落：将“随后被淋滤并移除”改为“随后被移除”

第 87 页表 22：“Sample”改为 “Source”；长破折号改为短横线；修正引用标点

第 87 页表 22 后段落：将“(P05=5.1 至 P95=7.4)”修正为“(P05=5.4 至 P95=7.1)”

第 88 页表 23：表头 “Sample”改为 “Source”；长破折号改为短横线；修正引用标点

第 89 页末段：将“表 25 数据以简化”改为“表 25 数据。”

第 90 页表 25：删除标题中“(粗体标注)”；将文献引用从标题移至表格下方

第 90 页表 26 前段落：将“其性质始终为单价，但与其他卤化物不同”改为“与其他卤化物类似，其性质为单价，但不同于后者”

第 90 页表 26：表头 “Sample”改为 “Source”；将“范围”从右列移至左列；长破折号改为短横线；修正引用标点（如年份括号格式）

第 91 页第二段第三句：将“岩石”改为“岩石”（单复数修正：“rock”→“rocks”）

第 91 页第三段首句：将“针对”改为“在…中”（介词修正：“for”→“in”）

第 91 页表 27：表头 “Sample”改为 “Source”；长破折号改为短横线；修正引用标点

第 92 页第一完整段落首句：将“(低：范围 0.05 至 1.0 mg/L。”改为“低（范围 0.05 至 1.0 mg/L）。”

第 92 页硅酸盐风化顺序：重写为层级结构：“橄榄石=钙长石>辉石>角闪石>黑云母=钠长石>钾长石>白云母>石英”

第 92 页表 28：表头 “Sample”改为 “Source”；长破折号改为短横线；修正引用标点

第 92 页表 29：将“我们理解”改为“水文地质学家已经认识到”

第 93 页第一段：原句：“河水二氧化硅平均含量为 14 mg/L。在大多数未受污染的地下水中，二氧化硅含量范围为 5 至 50 mg/L。碳酸盐卤水可能含有高浓度二氧化硅，例如博茨瓦纳奥卡万戈三角洲地下水含 1,712 mg/L，肯尼亚马加迪湖含 1,055 mg/L。热水中二氧化硅含量取决于温度，在更高温度下可能接近 1,000 mg/L。关于污染地下水的二氧化硅测定报告较少，其中最高值为 259 mg/L（来自煤堆渗滤液污染的地下水）（Hitchon, 2023）。”修改后：“河水二氧化硅平均含量为 14 mg/L。大多数未受污染的地下水中，二氧化硅含量范围为 5 至 50 mg/L。碳酸盐卤水可能含有高浓度二氧化硅，例如博茨瓦纳奥卡万戈三角洲地下水含 1,712 mg/L，肯尼亚马加迪湖含 1,055 mg/L。热水中二氧化硅含量取决于温度，在更高温度下可能接近 1,000 mg/L。关于污染地下水的二氧化硅数据较少，其中最高值为 259 mg/L（来自煤堆渗滤液污染的地下水）。”

第 93 页第二段首句：将 “that” 改为 “and”

第 93 页氮章节第一段：负号格式修正：将长破折号 “—” 改为短横线 “-”

化学表述更新：原句：“0（74.9%为 N₂或 NH₃气体）、-3（25.1%为 NH₃，铵态）和+5（痕量，NO₃⁻硝酸盐）” 修改后：“0（74.9%为 N₂）、-3（25.1%为 NH₃，铵态）和+5（痕量，NO₃⁻硝酸盐）”

第 93 页表 29：表头 “样本” 改为 “来源”；删除 “as ammonium)”)；长破折号改为短横线；引用标点修正

第 93 页表 29 后段落：删除 “(+5 价态)”

将 “SOLMINEQ88”改为 “SOLMINEQ.88”

第 95 页表 30：表头 “样本” 改为 “来源”；引用标点修正（如分号分隔多作者）

第 95 页氟章节第一段：添加 “(HF)”

第 95 页表 31：表头 “样本” 改为 “来源”；引用标点修正

第 96 页第一完整段落：将 “分析样本” 改为 “分析地层水”

第 96 页表 32：表头 “样本” 改为 “来源”；引用标点修正

第 96 页编号列表前：将 “天然水：” 改为 “天然水，其：”

第 96 页末段新增句：添加 “在地层水中，铅主要以氯化物络合物形式存在。”

第 97 页删除首句：原句 “铅主要以氯化物络合物形式存在，并以此形态迁移至地层水中” 被删除

第 97 页表 33：表头 “样本” 改为 “来源”；引用标点修正

第 97 页倒数第二段：将 “锌在此较深部” 改为 “锌在较深部”

第 97 页末段：将 “锌被吸收” 改为 “锌被吸附”

第 98 页表 34：表头 “样本” 改为 “来源”；引用标点修正（如冒号改为逗号）

第 98 页倒数第二段：改 “In several” 为 “Several”

第 98 页倒数第二段：将 “高铁浓度” 改为 “高铁含量”

第 98 页末段：将 “与样本相比” 改为 “与样本中较低含量相比”

第 99 页锰章节第一段：主语补充：“锰赋存于...”（原句 “It occurs”指代不明）

第 99 页锰章节第一段：“比火成岩中发现的逸度更低” 改为 “比火成岩中逸度更低”

第 99 页锰章节第一段：“环境。例如细粒...”改为 “环境：例如细粒...”

第 99 页表 35：表头 “样本” 改为 “来源”；引用标点修正

第 100 页第一段：补充空格：“Mn²⁺与大部分” 改为 “Mn²⁺与大部分”

第 100 页第二段：“锰以离子形式存在” 改为 “锰以 Mn²⁺形式存在”

第 100 页第二段：“对地下水” 改为 “对大多数地下水”

第 100 页第二段: “通常由” 改为 “由” (结论确定性表述)

第 100 页第三段: “Mn”改为 “锰” (后者为全写)

第 100 页第三段: 改“geologic”为 “geological”

第 100 页第三段: 单位一致性: “高锰浓度” 改为 “高锰含量”

第 101 页表 36: 表头 “样本” 改为 “来源”; 修正引用标点

第 101 页 “In the presence”起始段落: 将 “地下水及其还原作用” 改为 “地下水, 以及还原作用”

第 102 页 “The wealth of data”段落: 将 “碳” 改为 “CO₂”

第 102 页表 37: 表头 “样本” 改为 “来源”; 修正引用标点 (如多作者间用分号分隔)

第 104 页表 38 标题: 将 “化学分析值” 简化为 “化学”; 删除脚注

第 105 页表 39: 删除 “SI (饱和指数) 值” 中的 “值”

第 106 页 6.7.1 节第一段: 将 “密歇根盆地的萨利纳组” 改为 “密歇根盆地内的萨利纳组”

第 106 页 6.7.1 节第一段: 将 “总体上” 改为 “通常”

第 108 页表 40: 将 “样本#” 统一为 “样本编号”

第 109 页表 41: 将 “样本#” 统一为 “样本编号”

第 113 页 “It is generally”段落: 将 “Br”改为 “溴化物”

第 116 页 6.7.3 节第一段: 将 “浓度” 改为 “含量”

第 117 页 “The generally lower magnesium concentrations”段落: 降 “铁白云石的形成在地下温度高于约 120°C 时变得重要 (Boles, 1978)。在缺乏蒸发岩的情况下, 碱金属的浓度主要受温度依赖性的黏土矿物反应 (如蒙脱石向伊利石/蒙脱石混层转化, 随后随温度升高进一步转化为伊利石) 以及与长石的相互作用所控制。” 改为 “铁白云石 (一种与白云石相关的富铁矿物) 的形成在地下温度高于约 120°C 时变得重要 (Boles, 1978)。在缺乏蒸发岩的情况下, 碱金属的浓度主要受温度依赖性反应影响, 这些反应涉及黏土矿物 (如蒙脱石向伊利石/蒙脱石混层转化, 并随温度升高进一步转化为伊利石) 以及与长石的相互作用。”

第 120 页第一段: 将关系代词 “which”改为因果连词 “because”

第 120 页 “Chloride is by far the dominant”段落末句: 将 “Other anionic species and weak (e.g.,”改为“Other weak anionic species (e.g.,”

第 121 页第一完整段落首行: 删除 “盐水是” 中的 “是”

第 124 页末段: 单复数修正: “H₂S 高浓度” 改为 “H₂S 高浓度”

第 124 页末段: 连词修正: “原因且因为” 改为 “原因; 因为” (分号分隔复合句)

第 126 页 “The solubility of PbS and ZnS”段落：合并句子：“大多数含溶解铅和锌的地层水…”

第 126 页 “Thermodynamic calculations”段落：将“溶解 H₂S 差异高达 15 个数量级”改为“溶解 H₂S 差异达 15 个数量级”

第 128 页第 1 项首句：介词修正：“by”改为“to”

第 130 页第一段：拼写统一：“铝”改为“铝”（“aluminum”→“aluminium”）

第 130 页第二段末句：改“Kharaka & Hanor, 2014; Kharaka et al., 2009; Orem et al., 2017, 2014; US EPA, 2019; Varonka et al., 2020).”为“Kharaka et al., 2009; Kharaka & Hanor, 2014; McDevitt et al., 2022; Orem et al., 2017, 2014; Varonka et al., 2020; US EPA, 2019).”

第 135 页末段首句：添加引用：“以及对生态系统的影响（McDevitt 等，2022）”

第 136 页第一段倒数第二句：表述优化：“涉及生态系统健康、人类接触安全和饮用水条件”改为“关注生态系统健康、人类接触安全性及饮用水条件”（动词“convey”→“concern”）

第 137 页第一完整段落首句：补充逻辑连接词：“所有原油中多环芳烃浓缩度高，其辛醇-水分配系数（KOW）值达数千”；引用格式修正：“如 Hoffman 等人（2002）和 Kharaka 与 Hanor（2014）所述”

第 137 页倒数第二段末句：删除地域限定：“明尼苏达州”（非必要信息）

第 141 页 “Both stable and”起始段落：将“(H₂)”更正为“(²H)”（氢同位素²H 的规范化学符号表示）

第 143 页 8.2.1 节第一段：将“indicate”改为“indicates”（主谓一致）；“vary”改为“varies”

第 143 页图 32 标题：将“*表示标准平均海水（SMOW）的同位素值”修改为“*标注为标准平均海水（SMOW）的同位素参考值”

第 146-147 页 “Abnormally high fluid pressures”起始段落：将“indicate”改为“show”；在“indicating upward”后添加“that”；“up dip”改为“updip”

第 150 页 8.2.5 节第一段：将“加拿大西部沉积盆地”简化为“加拿大西部盆地”

第 152 页 “Under diagenetic”起始段落：将“importance”改为“significance”

第 158 页 8.4 节第一段：在“geothermometers, tracers”间添加“and”

第 158 页末行：在“suggest the”后添加“that”

第 159 页最后一段首句：在“and identify”间添加“to”（不定式结构完整）

第 160 页第 4 项：将“可能发生在沉积物中”改为“可能发生在沉积物中”

第 160 页编号列表后段落：在“nor travel”间添加“the”（定冠词补充）

第 160 页 8.5 节末段：在 “showed the”后添加 “that”（从句引导词）

第 163 页 “The original”起始段落：将 “发生的沉积物” 改为 “沉积物，发生于”

第 167 页第一段末：将 “顶部” 改为 “顶部”（介词调整，“on”对应 “在…表面”）

第 171 页第三项目符号：将 “Ms”改为 “百万年”（单位缩写扩展）

第 173 页首行：将 “are”改为 “is”

第 173 页图 44 标题：修改为：“（上）基于地层水化学和温度空间变化重建的伊比利亚盐丘西南翼三维流体流动模型。西-东（A-A'）和北-南（B-B'）剖面显示：a) 总挥发性脂肪酸（VFA）；b) 氯化物；c) 温度；d) $\delta^{18}\text{O}$ （Workman & Hanor, 1989）”

第 183 页第二段末句：删除 “估计”

第 215 页第一段：将 “Hanon”更正为 “Hanor”

第 230 页 11.1 节第一段：将 “工业化前时代的 420 ppmv（截至 2022 年）” 更新为 “工业化前时代的 423 ppmv（截至 2024 年 1 月 23 日，美国国家海洋和大气管理局，NOAA, 2024）”

第 230 页新增段落：“2023 年美国 CO₂排放初步研究显示，全球 CO₂浓度可能稳定于低于上述数值的水平（King et al., 2024）。尽管经济扩张 2.4%，2023 年美国温室气体排放较 2022 年下降 1.9%，较 2005 年下降 17.2%。虽然 2023 年减排是积极进展，但根据《巴黎协定》设定的 2030 年气候目标（温室气体排放较 2005 年减少 50%-52%），美国需在 2024-2030 年间年均减排 6.9%（远超 2023 年的 1.9%降幅）（King et al., 2024）。”

第 230 页 “There is now a broad”段落：新增：“根据哥白尼气候变化服务数据，2023 年全球平均气温达历史新高，较工业化前升高 1.48°C（2.66°F），逼近《巴黎协定》1.5°C 阈值（Dance 等，2024）”

第 230 页同段落：将 IPCC 引用更新为 “IPCC 2017, 2021a, 2021b, 2023”

第 239 页 “At the global level”段落：在句末添加 “（IES, 2022; IPCC, 2023）”

第 241 页 “The US DOE estimates”段落：句末添加 “（Bump & Hovorka, 2023）”

第 242 页 11.3.2 节首行：删除 “全面”

第 248 页最后一段首句：添加 “（Warwick et al., 2022）”

第 251 页 “However”起始段落：将 “但对 CO₂-卤水-矿物相互作用的理解存在科学空白” 改为 “但目前对 CO₂-卤水-矿物相互作用机制的理解仍存在不确定性和科学空白”

第 263 页 11.6 节第一段：句末添加 “（Meckel et al., 2023）”

第 265 页 11.6.2 节首行：删除 “包括”

第 291 页参考文献：新增：“Bump, A. P., 和 Hovorka, S. D., (2023)”

第 293 页参考文献：新增：“Dance, S., Kaplan, S., 和 Penney, V. (2024)”

第 301 页参考文献: 新增: “美国地下水保护委员会, (2023)”

第 305 页参考文献: 将 “Hitchon, B. (2022)”更正为 “Hitchon, B. (2023)”

第 308 页参考文献: 新增: “IPCC, (2023)”

第 308 页参考文献: 新增: “Jasechko, S., Seybold, H., Perrone, D. 等. (2024)”

第 315 页参考文献: 新增: “King, B., Gaffney, M., 和 Rivera, A. (2024)”

第 319 页参考文献: 新增: “McDevitt, B., A.M. Jubb, M.S. Varonka, M.S. Blondes, M.A. Engle, T.J. Gallegos, 和 J.L. Shelton (2022)”

第 320 页参考文献: 新增: “Meckel, J., R. H. Treviño, S. Hovorka, 和 Bump, A. (2023)”

第 323 页参考文献: 新增: “美国国家海洋和大气管理局 (NOAA). (2024)”

第 338 页参考文献: 新增: “Warwick, P.D., E.D. Attanasi, M.S. Blondes, S.T. Brennan, M.L. Buursink, S.M. Cahan, C.A. Doolan, P.A. Freeman, C.O. Karacan, C.D. Lohr, M.D. Merrill, R.A. Olea, J.L. Shelton, E.R. Slucher, B.A. Varela (2022)”

第 373 页首句: 增加: “尤赛夫·K·卡拉卡 (Yousif K. Kharaka) 博士出生于伊拉克北部靠近土耳其边界的小镇曼吉什 (Mangesh)”

第 374 页 “Dr. Hitchon was”段落: 删除末句 “并作为专业地质学家加入阿尔伯塔省工程师与地球科学家协会逾半个世纪”