

6 岩石熔融体结构分析

火山爆发是地下深部硅酸盐熔融体——岩浆沿地壳的构造裂隙上升，在地表喷发的一种地质现象。这是直接的地质灾害造成的环境恶性变化。深入研究岩浆生成、演化、运移、喷发的动力学过程，不论对地球科学理论或是矿产

开发利用和自然灾害的减免，都有重要意义。

通过高温高压下岩石熔融体实验，确定硅酸盐熔融体结构和物理性质与岩浆上升速度和爆发强度之间的关系，是研究火山作用的某些物理化学过程的重要方法。岩石熔融体结构的测定要求第三代同步辐射光源具有高亮度、高分辨率和在熔融过程中能进行实时的动态测量。

同步辐射 X 射线荧光分析技术在石油勘探中的应用¹⁾

李葵发 方孝林

(江汉石油学院,湖北荆沙 434102)

牛玉华 吴应荣

(中国科学院高能物理研究所,北京 100039)

摘要 简述同步辐射 X 射线荧光分析 (SRXRFA) 技术在石油勘探领域中的应用前景。利用北京正负电子对撞机国家实验室同步辐射装置 (BSRF) 提供的实验条件,研制配套装置,测试了我国油气勘探区一批石油地质样品(包括原油、生油岩和油田水)中微量元素的含量和分布特征,并将结果应用于石油勘探。

关键词 X 射线, 荧光分析, 石油勘探, 同步辐射

1 同步辐射 X 射线荧光分析技术在石油勘探中的应用前景

石油勘探所面对的是石油-岩石-水这样一个相互联系的复杂系统,其中生油岩是石油的母体,油田水是石油运移和聚集的动力和载体,储集岩为石油的聚集提供空间,它们经历了几百万年至几十亿年的相互作用和变化。这些石油地质样品含有多种微量金属元素,它们往往比一些常量元素能更灵敏地反映石油的生成、运移、聚集和演化,因而吸引着多种学科的研究者对它们进行研究^[1]。这种研究首先在测试分析技术上提出很高的要求,不但要测定它们在样品中很低的浓度,而且要了解被测元素在样品中的分布、关联和化学状态,这就必然要求

具有高灵敏度和微区分析能力的分析技术。同步辐射 X 射线荧光分析技术对这些要求表现出相当大的适应性。由于同步辐射光源具有高亮度、谱分布广且连续可调、偏振性和准直性等优良特性,因此,SRXRFA 用于石油地质样品的分析有很突出的优点,主要表现在灵敏度高,能同时测定一个样品中的多种微量元素,测量分析速度快,可以保持样品在其原始固、液相状态下进行测量,能对样品的元素分布作微区分析和价态测定,这就使 SRXRFA 成为样品微量元素分析的有力工具和极有发展潜力的应用技术^[2-4],既可作整个成油区石油地质样品微量元

1) 北京正负电子对撞机国家实验室重点课题;中国石油天然气总公司资助课题。

1995年7月3日收到初稿,1995年8月21日收到修改稿。

素含量分布的统计分析,也可对样品原位微量元素分布作微区分析,并可使单个包裹体的非破坏性微区成分分析成为可能,从而提供整个地质历史时期岩石与流体相互作用的丰富信息,给地质科学带来突破性的进展,它应用于石油勘探的前景将是很广阔的。我们可以把油源岩、储集岩、原油和油田水作为一个整体进行研究,以探求石油的生成、运移、聚集和演化。利用同步辐射的宽频特性,同时测出样品中多种微量元素,测量分析速度快,对石油地质样品的研究尤其十分有利。当测试批量大的样品时,一方面可大大缩短时间,另一方面,由于可保证一个样品中多种微量元素的测量在完全相同的实验条件下进行,使测定不同元素丰度比值的准确度有很大提高,避免由于实验条件带来的修正计算。

2 实验方法

我们利用北京正负电子对撞机国家实验室北京同步辐射装置(BSRF)同步辐射X射线荧光分析站的实验设备和条件^[9],加上我们研制的配套装置^[6],既可测试固相样品,又可测试液相样品,而且一次对光后,能对一批样品连续进行测试。

2.1 样品的制备

为了使原油样品在保持其形态下作全元素分析,对粘度低、流动性好的样品,经过滤后直接装入特制的样品盒内,盒的开口处放上特选的聚酯薄膜,用盖旋紧,使样品处于密封状态,薄膜处即为接受入射光的窗口;对粘度大或处于凝固状态的原油,用水浴加热的方法使其在流动状态下经过滤处理后装入样品盒中。为了测试原油中各主要组分(如沥青质、非烃中的微量元素),可经沉淀沥青质和柱层析程序后将分溜出的组分制成薄样。

对油田水经过滤后,用去离子水适当稀释,加入一定量的抗干扰元素,然后用制备原油相同的办法,装入样品盒进行测试。

对生油岩和储集岩,在测定它们的微量元

素统计分布时,需经粉碎、过筛、均匀后,用其粉末压制成测试样品。当要测定元素的原位分布时,将测试表面加工成平面。

2.2 标样的选择和制备

SRXRFA对样品作定量分析所依据的原理仍然是X射线激发荧光的原理,根据测量得到的待测元素的特征X射线荧光计数[Si(Li)探测器得到的峰面积],在对实验条件有关的因素及待测元素的性质有关的因素进行修正后,可以计算得到待测元素的浓度(含量)^[6,7]。传统的测量分析方法是将待测样品与标样作比较,条件是待测样品与标样的基底相同。如对岩石样品,先测定其基底有关化合物的组分,然后选择基底成分相近的国家级岩石标样作相对测量的标样。在制水标样时,使其基底与待测样品相同,加入含量已知的待测元素。

SRXRFA技术在石油地质样品的制备上,无论是岩样、油样和水样,均不需作分析前的处理程序,避免造成样品的污染和一些元素的损失以及由此带来的误差校正、试剂空白确定的繁琐和困难。

2.3 测试灵敏度和测试精度的实验检验

为了检验SRXRFA分析的测试灵敏度,我们用自制的水标样作试验,在空白试液中加入浓度为ppm(1 μ g/ml)的Ca, Ni, Cu和Sr,对这些元素取不同活时间测定其荧光计数,结果如表1所示。

表1 加入元素(1ppm)的荧光计数

| 荧光计数 活时间 | 元素 | | | |
|-------------|-----|------|------|------|
| | Ca | Ni | Cu | Si |
| 300s | 41 | 807 | 352 | 481 |
| 500s | 75 | 1450 | 580 | 862 |
| 1000s | 353 | 3080 | 1471 | 1986 |

表1的数据说明,目前BSRF的实验条件,SRXRFA检测下限可达ppm量级,在样品制备和实验条件确定的情况下,适当延长测试时间,可以提高测试的精确度。应从不同样品的实际出发,在测试样品时设置最佳的采谱活时间。

元素在样品中的均匀程度是影响测试精度的重要因素。某一样品在相同条件下,如果测试次数足够多,其相对标准偏差自然会减小,但在测试次数有限的情况下,如何提高测试的精度,我们作了对比实验。用国家级岩石标样作逐点测量、连续扫描测量和将标样进一步细磨后再作连续扫描测量(均各取6个测点)得出的结果是:用扫描测试法,其相对标准偏差比逐点测试法大为降低,约一半元素几乎降低了一个数量级;将样品细磨至1—2 μm 的颗粒占70%,尺寸为15—30 μm 的颗粒数小于30%,再用连续扫描测试时,大多数元素的相对标准偏差均有所降低。因此在用SRXRFA对样品中元素的含量分布作定量分析时,采用连续扫描是比较有效的方法^[3]。

3 结果与应用

3.1 检测元素的范围

在BSRF专用模式下,最理想的情况 $E = 2.8\text{GeV}$, $I = 100\text{mA}$ 。我们利用BSRF现有实验条件测试石油地质样品,轻元素可达到第三周期的Al,重元素可达到第六周期的Pb,测出的元素数目因样品和实验条件的不同而有差异。对原油和油田水样品,一般可测出25个左右,对生油岩样品,通常能测出30个以上,比较普遍检测到的元素有Al, P, S, Cl, Ar, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Ga, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Mo, Ba, La, Ce, Nd和Pb等。某些我们感兴趣的轻金属元素,目前因Si(Li)Be窗太厚,还不能将它们检测出来。

3.2 石油地质样品微量元素分布特征分析

由于石油地质样品所处的地质背景的复杂性,不同油区,或同一油区的不同油井,或同一油井的不同井段和层位,样品中的微量元素含量千差万别,尤其对于新的石油勘探区更是如此。但人们已注意到,用样品中的元素对含量比值作统计分析,比用元素含量的绝对值能更加清晰、灵敏地反映微量元素分布的地球化学意义,从而发现有规律性的指标。

我们对西部某新勘油区和东部老油区一批原油样品中的微量元素进行了SRXRFA测试,得到的结果是,东部地区原油样品,都是钒镍比 $V/Ni < 1$,这是大家公认的原油陆相来源的判断标志。而在所测试的西部油区的原油样品中,一部分 $V/Ni > 1$,另一部分 $V/Ni < 1$,这说明盆地具有海相和非海相多个生油层系,原油具有多源性的特征,因此对它们作细致的分辨和正确判断,对指导勘探很有意义。

我们对所测试的西部某油区的原油,除了采用大家公认的 V/Ni 指标外,还尝试采用其他参考指标,选作元素对的元素是样品中最普遍存在且可能具有物源意义的。根据它们来自不同地质构造、不同年代的储集层,我们用微量元素相对含量比 V/Ni , Zn/Fe , Fe/Cu , S/As , S/Ni , Ca/Fe 等多项指标作对比分析,并结合油区的地质资料,将该油区的原油划分为I, II两大类, I类又分为 I_1, I_2 两亚类,各类原油6种微量元素相对含量比的统计平均值如图1所示。

I类原油的特征为高钒低镍、高硫低铁和

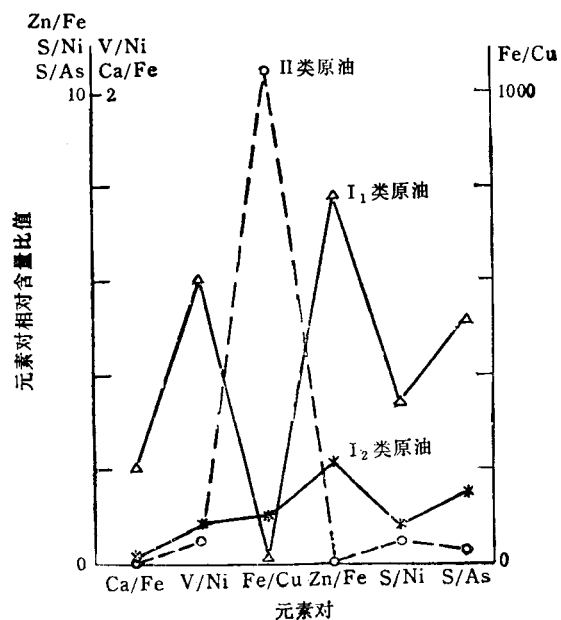


图1 I_1, I_2, II 类原油6种微量元素相对含量比的平均值图 (I_1, I_2 为两类海相原油; II为陆相原油。左边纵坐标表示比值 $Zn/Fe, S/Ni, S/As, V/Ni$ 和 Ca/Fe ; 右边纵坐标表示比值 Fe/Cu)

高含锌、钙,说明其为海相原油,主要来自古海相源岩,母源以水生生物为主。其中 I₁ 类原油比值 V/Ni、Zn/Fe、S/As、S/Ni、Ca/Fe 最高,比值 Fe/Cu 相对最低,这些特征反映此类原油源自海相碳酸盐岩。一般由碳酸盐岩生成的原油含硫量比较高,在碳酸盐软泥中铁含量比较低。I₂ 类原油比值 V/Ni、Zn/Fe、S/As、S/Ni、Ca/Fe 比 I₁ 类低,但又明显高于 II 类原油,而比值 Fe/Cu 则相反,这说明 I₂ 类原油主要源自海相泥质岩,其中铁的含量是较丰富的。

II 类原油,其微量元素分布特征为低钒高镍和低硫高铁,并且贫含锌、钙,这显然是陆相原油的特征,具有高等植物的物源。

我们用微量元素分布特征对原油作成因和分类研究,与用轻烃分类研究对应关系良好,相互吻合,互相印证。因此,用 SRXRF 法测定原油中的微量元素,并将测试结果用于石油的成

因和分类研究是一种行之有效的方法。

应用 SRXRF 技术对生油岩、储集岩和油田水微量元素的测试分析,得到了一些初步的结果。这方面的工作,对油、岩对比,沉积相研究,油气储层评价,石油资源预测,地下资源的综合利用等,都是很有价值的。

参 考 文 献

- [1] Chai Chifang, Ding Zhuguo, Fu Jiamo et al., *J. Radioanal. Chem.*, **151**-1(1991), 177.
- [2] 李学军、巢志瑜、洗鼎昌,物理,22(1993),553.
- [3] 安庆曦、巢志瑜,岩矿测试,7-1(1988),70.
- [4] K. W. Jones and B. M. Gordon, *Anal. Chem.*, **61**(1989), 341A.
- [5] 安庆曦、詹秀春、巢志瑜等,岩矿测试,10-2(1991),84.
- [6] 李葵发等,江汉石油学院学报,16-1(1994),23.
- [7] 谢忠信等,X射线光谱分析,科学出版社,(1987),76.
- [8] 安庆曦、詹秀春、巢志瑜等,岩矿测试,11-3(1992),252.

同步辐射(软 X 射线,紫外)辐照农作物的生物效应研究¹⁾

唐掌雄 施中帽 胡江朝

(中国农业科学院原子能利用研究所,北京 100094)

董保中 崔明启

(中国科学院高能物理研究所,北京 100039)

摘要 同步辐射的紫外辐照萌动麦种子的辐射敏感性为:大麦大于冬麦,大表大于春麦。在 3.5—22 keV X 射线辐照干麦种子的两次重复实验中,其辐射敏感性的次序发生了变化;0.6—3keV 超软 X 射线辐照干麦种子时,当代幼苗出现了 40—90% 的“条状叶绿素缺失”的变异,这在其他射线辐照中未曾见过,是首次发现的生物效应。

关键词 同步辐射,软 X 射线,生物效应

1 前言

我国从 60 年代开始利用 X 射线、γ 射线、中子、电子等射线辐照农作物(种子、苗木、花粉等)产生明显的辐射生物效应,改变了农作物的遗传性,从而选育出许多优良新品种,并在生产上大面积推广应用。

国际上,植物辐射育种发展很快,成绩显著。根据国际原子能机构(IAEA)1992 年的统计,全世界有 51 个国家开展辐射育种工作,已在 100 种植物上育成突变新品种 1100 个(其中粮、棉、油品种为 784 个),我国占 35.6%,是

1) 国家自然科学基金资助项目;北京国家同步辐射实验室支持项目。

1995 年 7 月 3 日收到。