

锂同位素测速法在察尔汗水动态中的应用⁽²⁰⁾

肖应凯, 刘卫国, 王蕴慧, 祁海平, 周引民
(中国科学院青海盐湖研究所, 西宁 810008)

摘要:采用锂同位素示踪技术,对察尔汗首采区采卤过程中晶间卤水的流向、流速和流量进行了测定。研究的初步结果表明,锂同位素示踪技术在地下水动态的研究中具有较好的应用前景。

关键词:锂;同位素;水动态

中图分类号: P641.3; P597.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008-858X(1999)04-0001-08

0 前言

位于青海柴达木盆地中心的察尔汗干盐滩是一大型的固液相并存的钾镁盐矿床。长期以来,我国许多科研及高等院校等单位对该地区进行了包括地质勘探、水文地质、地球化学及化学加工多学科的综合研究^[1,2,3,4],取得了一系列的研究成果。其中中科院青海盐湖研究所承担的“七·五”和“八·五”国家重点攻关项目“首采区开采过程中水动态化学变化规律研究”课题为卤水的合理开采提供了许多重要成果。张明刚等人曾采用放射性同位素的方法对察尔汗盐湖在抽卤过程中晶间卤水的流向、流速及岩盐的渗透性进行了初步研究^[3]。

本研究在以往研究成果的基础上,采用稳定锂同位素作为稀释剂或示踪剂对测定抽卤过程中晶间卤水的流向、流速和流量的应用进行了探索。与放射性同位素方法相比,此方法具有示踪剂购买使用不受时间限制,无放射性污染并可直接进行定量计算等优点,但它也有所需的仪器设备昂贵,花时较长,花费较大等不足。

1 实验部分

1.1 研究区的位置及实验钻井的钻探

我国西部最大的钾肥厂——青海钾肥厂利用察尔汗盐湖晶间卤水为原料生产 KCl。为了保证有充足的卤水供应,在干盐滩上开挖了两条长宽约 5km 和 20m 的集卤渠。

本实验所采用的两组钻井分别位于东采卤渠东侧 1300m 和 660m 的位置(图 1)。每一钻井组由一中心钻井和 8 个侧面钻井组成,8 个侧面钻井均匀地分布在中心钻井四周,与中心钻井的距离均为 1.0m。所有钻井的孔径均为 10cm,井深 3-5m。

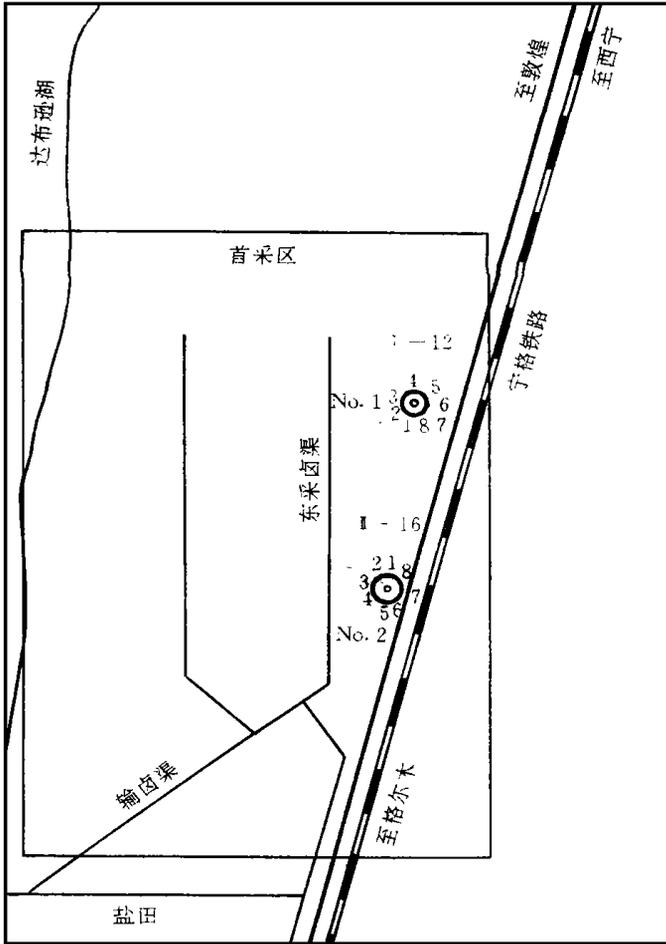


图1 实验区钻井位置图

Fig. 1 Desitions of the wells in the experimental areas

2.2 锂示踪剂的投放及样品的采集

将 $10.00\text{g } ^6\text{Li}$ 丰度为 90.6% 的 LiCl 溶液(含 1.64g Li) 投放入中心钻井中, 采用一特制的搅拌器在井中搅拌均匀后, 定时在所有钻井中采集约 10ml 卤水样品, 每次样品采集的深度保持一致。样品储存在聚乙烯瓶中。

1.3 锂同位素组成的测定

样品中的锂采用离子交换法分离^[5]: 取约 3ml 卤水样品, 加入 1.0g NaCl 和 $15\text{ml } 1.2\text{mol/L HCl}-80\%$ 甲醇溶液, 注入到装有上海正一号 H-型阳离子交换树脂柱中, 采用 $1.2\text{mol/L HCl}-80\%$ 甲醇溶液淋洗锂, 淋洗液蒸干后待用。锂同位素组成采用 Xiao 等所建立的方法进行测定^[6]。本研究采用 VG354 质谱计, 用双带法测量。首先将 $3\text{ }\mu\text{g}$ 的样品溶液, 蒸干后装入质谱计, 采用峰跳扫的方法测定 $^7\text{Li}^+$ 和 $^6\text{Li}^+$ 离子流强度, 直接计算 $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ 比值。

2 结果

2.1 实验钻井中锂同位素组成的测定结果

两组钻井的中心井及侧井的 $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ 比值的测定结果分别列于表 1 和表 2。

两个中心钻井及第一组和第二组钻井侧井的 $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ 比值随时间的变化趋势分别绘于图 2, 3 和 4。

2.2 采卤时晶间卤水流向和流速的测定

本实验将高纯 ^6Li 同位素示踪剂投放于中心钻井中, 在扩散及水力作用下, ^6Li 将会沿盐类沉积的孔隙向四周方向渗透而影响四周侧面钻井的 $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ 比值。在相同的水化学条件下, ^6Li 向四周扩散的速率是相同的, 因此 ^6Li 向四周方向渗透的速率的差别主要由水动力作用, 即水的流速的不同所决定。表 2 和图 3, 4 所列结果清楚表明, 第一组钻井的第 1, 2, 3 号侧井和第二

组钻井的第2,3和4号侧井的 $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ 比值随时间变化最为明显,表明卤水在这些方向上有明显的流动。而第一组钻井的5,6和7号侧面钻井和第二组钻井的1,6,7和8号侧面钻井的 $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ 比值无变化,表明卤水在这些方向上没有流动,其他方向上的侧井的 $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ 比值只有微小的变化,表明在这些方向上卤水的流动很慢。以上结果与图1所表明的两组钻井的布井图应有的结果是一致的,在抽卤时地下卤水朝着采卤渠方向流动,而在背向采卤渠的方向上卤水基本不流动。这些结果表明采卤渠的卤水聚集作用是明显的。

表1 中心钻井 $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ 比值随时间的变化

Table 1 Changes of the $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ ratio with time in the center wells

第一组			第二组		
编号	采样时间 [*] t/h	$^7\text{Li}/^6\text{Li}$ 比值	编号	采样时间 [*] t/h	$^7\text{Li}/^6\text{Li}$ 比值
1-Z-本	-	12.55 ⁺	2-Z-本	-	12.55 ⁺
1-Z-0	0	3.82	2-Z-0	0	2.41
1-Z-1	9.5	-	2-Z-1	9.5	4.62
1-Z-2	21.5	6.75	2-Z-2	21.5	8.84
1-Z-3	27.5	9.47	2-Z-3	27.5	9.07
1-Z-4	33.5	11.06	2-Z-4	33.5	10.62
1-Z-5	45.5	11.54	2-Z-5	45.5	11.26
1-Z-6	57.5	12.13	2-Z-6	57.5	11.41
1-Z-7	69.5	12.19	2-Z-7	69.5	11.83
1-Z-8	81.5	12.33	2-Z-8	81.5	-
1-Z-9	93.5	12.40	2-Z-9	93.5	12.28
1-Z-10	105.5	-	2-Z-10	105.5	12.41

*:投放 ^6Li 示踪剂并搅拌均匀后为时间零点。

+: $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ 比值本底引自文献^[4]。

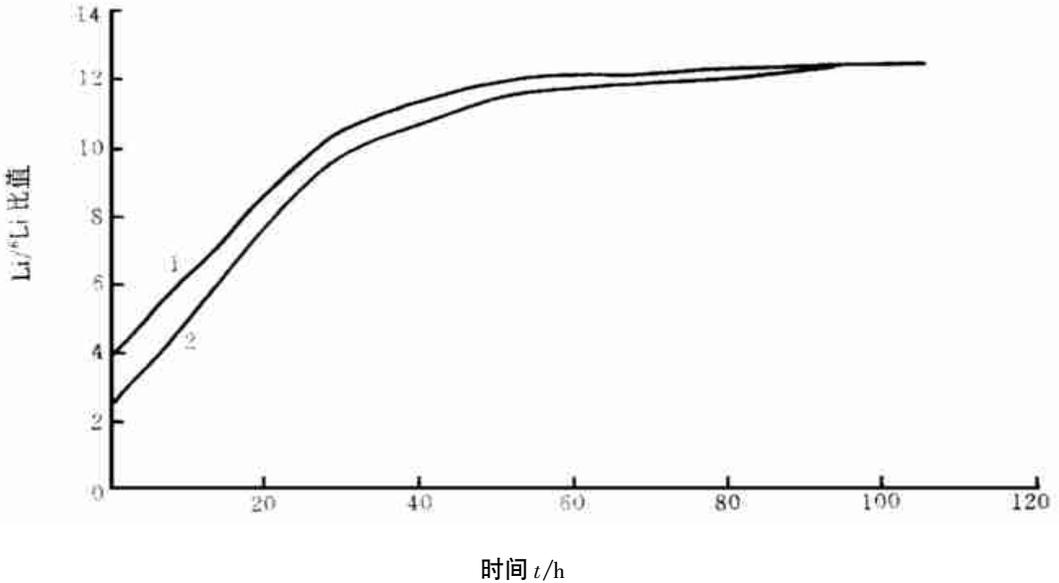


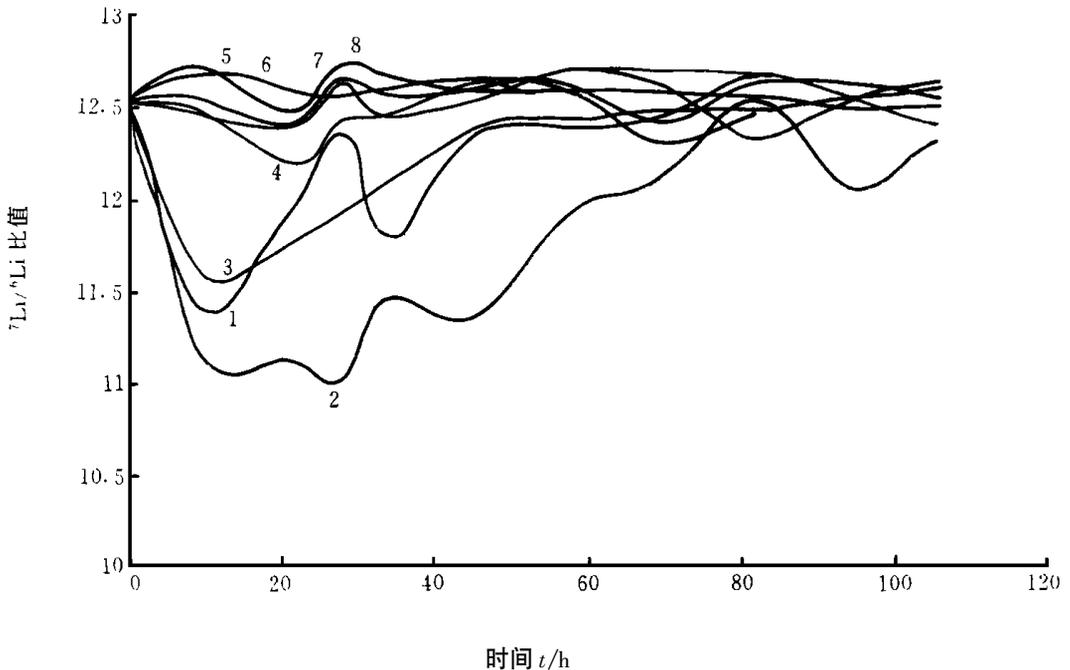
图2 中心钻井 $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ 比值随时间的变化

Fig. 2 Changes of $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ ratio with time in the center wells

表2 侧面钻井 ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$ 比值随时间的变化Table 2 Changes of the ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$ ratio with time in the side wells

编号	采样时间 t/h	侧井号及其 ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$ 比值							
		1	2	3	4	5	6	7	8
1-C-0*	0	12.55	12.55	12.55	12.55	12.55	12.55	12.55	12.55
1-C-1	9.5	11.42	11.16	11.60	12.48	12.72	12.55	12.70	12.47
1-C-2	21.5	11.97	11.13	11.80	12.20	12.48	12.42	12.58	12.42
1-C-3	27.5	12.38	11.02	—	12.43	12.74	12.65	12.57	12.66
1-C-4	33.5	11.80	11.48	12.09	12.48	12.67	12.57	12.62	12.46
1-C-5	45.5	12.38	11.37	12.42	12.64	12.61	12.60	12.67	12.55
1-C-6	57.5	12.42	11.94	—	12.61	12.71	12.58	12.61	12.70
1-C-7	69.5	12.48	12.12	—	12.3	12.70	12.57	12.44	12.63
1-C-8	81.5	12.70	12.55	—	12.48	12.70	12.58	12.65	12.33
1-C-9	93.5	12.57	12.07	12.54	—	12.58	12.51	12.65	12.58
1-C-10	105.5	12.62	12.32	12.43	12.66	12.66	12.53	12.57	12.65
2-C-0*	0	12.55	12.55	12.55	12.55	12.55	12.55	12.55	12.55
2-C-1	9.5	12.65	12.29	11.53	11.28	11.82	12.47	12.61	12.48
2-C-2	21.5	12.55	11.81	11.43	11.98	12.48	12.52	12.73	12.60
2-C-3	27.5	12.66	12.08	10.80	12.31	12.50	12.65	12.55	12.58
2-C-4	33.5	12.60	11.90	11.77	11.95	12.36	12.47	12.50	12.60
2-C-5	45.5	12.55	12.16	12.01	12.25	12.64	12.68	12.54	12.62
2-C-6	57.5	12.66	12.75	11.90	12.22	12.50	—	12.68	—
2-C-7	69.5	12.72	12.53	—	12.25	12.62	12.64	12.68	12.74
2-C-8	81.5	12.66	—	12.23	12.33	12.42	12.48	12.71	12.65
2-C-9	93.5	12.64	12.55	—	12.34	12.59	12.67	—	—
2-C-10	105.5	12.64	—	12.45	12.46	12.65	12.63	12.69	—

*: 投放 ${}^6\text{Li}$ 示踪剂并搅拌均匀后为时间零点, 此时侧井的 ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$ 比值引自文献^[4]。

图3 第一组侧井中 ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$ 比值随时间的变化Fig. 3 Changes of ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$ with time in side wells of group 1

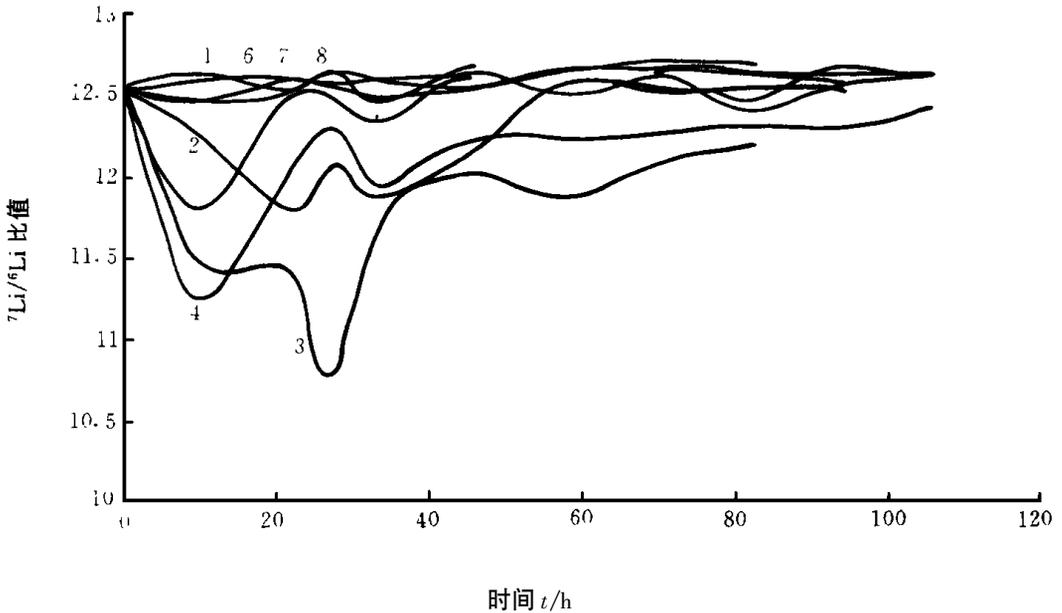


图4 第二组侧井中⁷Li/⁶Li 比值随时间的变化

Fig.4 Changes of ⁷Li/⁶Li with time in side wells of group II

各方向上卤水的流速原则上可以从各个侧面钻井⁷Li/⁶Li 比值开始变化的时间进行计算, 而⁷Li/⁶Li 比值开始变化的时间可以从绘制的⁷Li/⁶Li 比值变化曲线求得。但是由于本实验在中心井投放⁶Li 示踪剂后, 第一次采样的时间间隔太长(9.5 小时), 当卤水流速太快时, 侧面钻井⁷Li/⁶Li 比值开始变化的时间点未能掌握, 因此不能直接计算此方向上的流速。1-C-1, 2, 3 号侧井和2-C-4号侧井就是这种情况, 这些方向上卤水的流速至少应当大于 $100\text{cm}/9.5\text{h} = 10.5\text{cm} \cdot \text{h}^{-1}$ 。图3和4的结果表明1-C-4号侧井和2-C-2, 3号侧井方向的流速较慢, 图中反映出⁷Li/⁶Li 比值有一个由高变低再变高的过程, 由图中曲线可得⁷Li/⁶Li 比值开始变低的时间分别为9.0, 5.0和3小时, 因此这些方向上卤水的流速应分别为 $100\text{cm}/9.0\text{h} = 11.1\text{cm} \cdot \text{h}^{-1}$, $100\text{cm}/5.0\text{h} = 20\text{cm} \cdot \text{h}^{-1}$ 和 $100\text{cm}/3.0\text{h} = 33.3\text{cm} \cdot \text{h}^{-1}$ 。1-C-5, 6, 7, 8号侧井和2-C-1, 6, 7, 8号侧井的⁷Li/⁶Li 比值在实验的时间内没有变化。由图2所示两中心井的⁷Li/⁶Li 比值的变化曲线, 可得两中心井⁷Li/⁶Li 比值达到平衡的时间至少分别为大于93.5和105.5小时, 因此1-C-5, 6, 7, 8号侧井和2-C-1, 6, 7, 8号侧井方向上卤水的流速至少应分别慢于 $100\text{cm}/93.5\text{h} = 1.07\text{cm} \cdot \text{h}^{-1}$ 和 $100\text{cm}/105.5\text{h} = 0.95\text{cm} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

2.3 采卤时晶间卤水流量的估算

根据同位素稀释法的原理, 利用中心钻井所加入的⁶Li 示踪剂量, ⁶Li 的同位素丰度以及中心钻井所测定的⁷Li/⁶Li 比值可以计算出在一定时间内流经中心井的卤水量。但因为实际情况是一动态过程和各种测量带来的误差, 因此所获结果可能有较大的误差。计算公式是:

$$C_{\text{Li}} = C_{\text{稀}} \times \frac{R_{\text{稀}} - R_{\text{混}}}{R_{\text{混}} - R_{\text{样}}} \times \frac{7R_{\text{样}} + 6}{7R_{\text{稀}} + 6} \quad (1)$$

式中 C_{Li} 为样品中的待测锂量; $C_{\text{稀}}$ 为所加入的锂量; $R_{\text{混}}$, $R_{\text{稀}}$, $R_{\text{样}}$ 分别为混合样品、稀释剂和天

然样品的 ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$ 比值。

两中心井的 LiCl 的投放量为 10g(即 1.64g Li), 投放 ${}^6\text{Li}$ 前两中心钻井的锂浓度分别为 25.6 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 和 26.4 $\mu\text{g}/\text{mL}$, ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$ 比值($R_{\text{样}}$)为 0.0797^[4]。投放 ${}^6\text{Li}$ 溶液并搅拌均匀后测定的 ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$ 比值分别为 0.262 和 0.415, 代入(1)式, 得两中心钻井投放 ${}^6\text{Li}$ 示踪剂前的总锂量分别为:

$$C_{1\text{Li}} = 1.64 \times \frac{(9.64 - 0.262)(7 \times 0.0797 + 6)}{(0.262 - 0.0797)(7 \times 9.64 + 6)} = 7.53\text{g}$$

$$C_{2\text{Li}} = 1.64 \times \frac{(9.64 - 0.415)(7 \times 0.0797 + 6)}{(0.415 - 0.0797)(7 \times 9.64 + 6)} = 4.03\text{g}$$

两中心钻井的体积分别为:

$$V_1 = 7.53 / (25.6 \times 10^{-6}) = 2.94 \times 10^5 \text{ mL} = 294\text{L}$$

$$V_2 = 4.03 / (26.4 \times 10^{-6}) = 1.53 \times 10^5 \text{ mL} = 153\text{L}$$

因为在抽卤时卤水是在流动中, 所以中心钻井的 ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$ 比值和锂的含量都在不断地变化, 计算流量时, 将中心钻井的混合锂当作稀释剂。因为它随时在变, 因此需采用积分的方法求取某一段时间内的平均 ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$ 比值和锂量。但是如果在小段时间范围内, ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$ 比值和锂的含量随时间呈线性变化规律, 可采用简化的方法求取 ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$ 比值和锂的含量的平均值, 即将在这段时间内头尾两点时间的 ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$ 比值和锂量的平均值代入(1)式。图2表明两个中心钻井的 ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$ 比值呈线性变化的时间范围分别为33和27小时, 此时的 ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$ 比值分别为0.0904和0.110, 这段时间 ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$ 的平均比值分别为0.134和0.175。在采样时间为33和27小时, 两中心钻井锂总量应基本恢复到投放 ${}^6\text{Li}$ 示踪剂前的值, 即分别为7.53g Li和4.03g Li, 因此这段时间两中心钻井总锂量的平均值分别为8.35g和4.85g。从(1)式可计算出在时间为33和27小时时流经两中心钻井的总锂量分别为:

$$C_{1\text{Li}} = 8.35 \times \frac{(0.134 - 0.0904)(7 \times 0.0797 + 6)}{(0.0904 - 0.0797)(7 \times 0.134 + 6)} = 32.2\text{g}$$

和

$$C_{2\text{Li}} = 4.85 \times \frac{(0.175 - 0.110)(7 \times 0.0797 + 6)}{(0.110 - 0.0797)(7 \times 0.175 + 6)} = 9.44\text{g}$$

两中心钻井每小时的卤水流量分别为:

$$M_1 = [32.2 \div (25.6 \times 10^{-6}) \div 33] = 38.1 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$$

$$M_2 = [9.44 \div (26.4 \times 10^{-6}) \div 27] = 13.2 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$$

两中心钻井的纵向总截面积分别为:

$$S_1 = 294000 \div (3.142 \times 5^2) \times 10 = 37433 \text{cm}^2 = 3.74 \text{m}^2$$

$$S_2 = 153000 \div (3.142 \times 5^2) \times 10 = 19481 \text{cm}^2 = 1.95 \text{m}^2$$

因此两中心钻井每小时每纵向截面积的卤水流量分别为:

$$M_1 = 38.1 \div 3.74 = 10.2 \text{L} \cdot \text{h}^{-1} [\text{m}^2]^{-1}$$

$$M_2 = 13.2 \div 1.95 = 6.77 \text{L} \cdot \text{h}^{-1} [\text{m}^2]^{-1}$$

以上所得两中心钻井的卤水流量结果相差较大。一般情况下靠近采卤渠位置的第二组钻井卤水流量应较大,但测定结果正相反,这表明以上的测定过程可能有误。根据分析,误差的来源最大可能会发生在样品与稀释剂的混合上。本实验是将稀释剂溶液直接从井口注入,搅拌后是在井的下部取样,当混合不均匀时,会使结果偏高甚大。因此在以后的实际应用中必须保证样品与稀释剂的均匀混合。

3 结论

锂同位素示踪技术可用来进行地下水的流向、流速及流量的测定。如果能事先进行预研究,确定⁶Li示踪剂的投放量和把握住采样的时间,能获得流向和流速的准确测定结果。但是采用同位素稀释法测定地下卤水的流速时,由于现场的情况很复杂,在进行各种简化计算的处理中,特别是样品稀释剂未均匀混合,将会带来较大的测定误差。

4 致谢

本项研究是中国科学院青海盐湖研究所八五项目“青海察尔汗盐湖采卤过程中水动态水化学规律研究”的部分研究内容,并得到中国科学院大型仪器功能开发项目“VG354质谱计在水动态研究中的应用”的支持。参加本项研究工作的还有金琳、张崇耿、肖辉等同志,在此表示衷心感谢。

参 考 文 献

- [1]梁青生. 察尔汗盐湖成盐年代的再探讨[J]. 盐湖研究 .1990,(3):1-5.
- [2]高东林. 察尔汗盐湖首采区S₄层晶间卤水化学组间相关关系的初步研究[J]. 盐湖研究 .1990,(4):1-5.
- [3]张明刚,黄麒,郑喜玉等. 放射性测速法在察尔汗盐湖岩盐渗透性研究中的应用[J]. 盐湖研究 .1990,(1):2-8.
- [4]肖应凯,祁海平,王蕴慧等. 察尔汗首采区卤水中锂同位素组成[J]. 盐湖研究 .1993,1(3):52-56.
- [5]肖应凯,白玉珍,王蕴慧. 大量钠和镁中微量锂的离子交换分离[J]. 理化检验,化学分册 .1983,19(6):41-34.
- [6]Y·K·Xiao and E·S·Beary. High⁻ precision isotopic measurement of lithium by thermal ionization mass spectrometry [J]. Int·J·Mass Spectrom·Ion Proc. 1989,94:101-114.

Application of the Method for Determination of the Velocity by Lithium Isotopes in Water Regime Investigation in Chaerhan

XIAO Yingkai, LIU Weiguo, WANG Yunhui, QI Haiping, ZHOU Yinmin
(*Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining*⁸¹⁰⁰⁰⁸)

Abstract

The direction, velocity and capacity of brine flowing through a well have been measured using lithium isotopic trace and isotopic dilution mass spectrometry. The preliminary results show that the technology of isotopic trace of lithium can be used in water regime investigation of groundwater.

Keywords: Lithium, Isotope, Water regime.

(上接 38 页)

Abstract

The exploitation of natural gas and gas water in Sichuan Basin has a long history. The gas water has such geological characteristics as wide distribution, numerous storage layer, low permeability, high bearing capacity, fine quality, abundance and gas-water co-production etc. It is rich in bromine, iodine, potassium, boron, lithium, rubidium and other useful elements. Therefore, the gas water has high economic values. Comprehensive utilization of the gas water can relieve the tension of the lacking of inorganic raw materials in our country. Meanwhile, it is important for the making up of the scarceness of potassium resources in our country. It also can promote the exploitation of nature gas.

Keyword: Gas water, Comprehensive utilization, Sichuan basin.