

# 江汉盐湖盆地原油中微量金属元素的分布及应用

杨志琼

(北京石油勘探开发研究院)

段思宏

(江汉石油勘探开发研究院)

**内容提要** 利用发射光谱粉末法,定量测定江汉盐湖盆地72个原油样中的钴、锆、铈、钼、铍等13个微量金属元素后查明,这些元素在地层剖面上的分布有明显规律。除镁及铅以外,11种金属元素的含量随地层变老和原油成熟度增加而减少。如潜一段重质原油中钼、钴的含量比下伏地层高出15倍左右,锆只在潜一段原油中存在。11种元素的含量还随原油的比重、粘度、含硫量、沥青质、胶质及卟啉化合物的增加而增加。利用这些分布特点可区别不同油层的原油,也可推测油气运移的方向。

**主题词** 金属元素 盐湖盆地 原油

**第一作者简介** 杨志琼 女 53岁 高级工程师 地球化学专业

## 一、前言

原油的主要成份是烃类,但在它的灰份中却含有种类繁多的微量金属元素,特别是在重质(比重在0.9300以上)原油中其金属元素的含量就更加丰富了<sup>[1]</sup>,研究这些金属元素的赋存形态,查明它们的分布规律和聚集的因素,对解决含油层和原油的对比,研究原油的运移和形成条件,以及了解重质油的特性对重质油的分类及成因的研究是十分有意义的。

本文利用发射光谱粉末法,系统地定性定量测定江汉盐湖盆地第三系潜江组1、2、3、4段及新沟咀组新一段油样共72个,对每个样品的灰份除定性测定外都进行了钴、硅、铁、锆、铈、铍、钼、铅、铈、镍、钛、钙、钒等13个元素的定量测定。分析结果,这些元素的种类及含量,在整个含油剖面上无论是纵向或是横向都存在规律分布。原油中微量金属元素含量的变化和原油粘度及含硫量,原油族组份中的沥青质、胶质、卟啉类化合物等均有密切的关系。

文中讨论了潜一段不成熟重油<sup>[2,3]</sup>中金属元素赋存特征,金属元素镍含量与镍卟啉含量的相关性,以及金属元素含量与镍卟啉含量同原油成熟度的关系。

## 二、实验

### 1. 样品来源

本次分析的72个原油样均采自江汉盆地下第三系潜江组和新沟咀组(表1)所有样品均进行了13个元素的定量测定。

表1 取样概况表

Table 1 General situation of samples

层位	取样地区	取样数
潜一段	王场	7
潜二段	王场 钟市	6
潜三段	浩口 王场 钟市 广华 丫角庙	21
潜四段	王场 钟市 浩口 黄场 张家口 刁家口	32
新一段	江陵	6

### 2. 样品处理

样品的制备是分析原油灰份中微量金属元素的关键,笔者的作法是,先在磁蒸发皿中称入0.04—0.3克含0.5%氧化镓的氯化钠缓冲剂,后称入已脱水去砂后的原油样5—20克,将蒸发皿放在带有石棉铁丝网的电炉上缓缓加热至冒烟,到达原油的燃点时,用定量滤纸点火,让其自由燃烧,燃烧停止后继续加热使之炭化直至不冒烟为止,然后移入高温炉550℃恒温23分钟,冷却至室温方可取出,将灰份移入玛瑙研钵中,再称入等于缓冲剂3倍的光谱纯炭粉基体,研匀后备光谱测定。

### 3. 测定条件

采用国产北二光一米光栅摄谱仪,交流电弧10安,曝光90秒,上下电极均采用光谱纯石墨电极,孔深3.8毫米,壁厚0.7毫米

### 4. 计算方法

采用下式计算各元素含量

$$\text{即 } C = \frac{X\% \times \text{缓冲剂量(克)} \times 10^6}{W}$$

其中C 各元素含量(ppm)

X% 从工作曲线(用标准样品制作的工作曲线)上查出的数据

W 原油重量

## 三、分析结果及讨论

1. 江汉盆地原油中金属元素的种类及其含量变化 从表2可以看出,江汉湖盐盆地原油中含有13种以上的微量金属元素,这些元素的含量在整个含油剖面上是有规律

表2 原油组份、物性、卟啉、微量金属元素数据表  
 Table 2 Data of components, physical property, porphyrin  
 and trace metallic elements of crude oils

层位	潜一段	潜二段	潜三段	潜四段	新沟组	
粘度 (厘泊)	266	17.06	22.97	8.12	5.86	
比重 $D_4^{20}$	0.9630	0.8731	0.8413	0.8496	0.8247	
硫%	8.707	1.800	1.837	0.362	0.110	
饱和烃%	19.64	32.02	37.74	51.54	66.43	
沥青胶%	60.60	23.40	30.50	20.67	20.12	
镍卟啉ppm	133.2	34.20	42.50	11.7/1块样	5.6/1块样	
微量金属元素 ppm	Co	4.117	0.293	0.191	0.069	0.017
	Si	14.46	10.22	8.92	6.48	4.77
	Fe	>14.27	4.29	6.60	4.20	1.24
	Ge	0.22				
	Zr	0.42	0.31	0.096		
	Mg	1.14	1.81	1.58	0.95	2.61
	Mo	8.25	0.44	0.43	0.012	0.017
	Pb	—	0.007	0.137	0.065	0.017
	Cr	0.41	0.080	0.041	0.081	
	Ti	4.57	9.54	0.41	0.20	0.10
	Ni	>15.12	12.34	10.38	4.34	0.94
	V	2.38	1.01	1.07	0.48	0.14
	V/Ni	<0.157	12.22	9.70	9.04	6.71
样品数	7	6	21	32	6	

分布的。如Co、Si、Mo、Cr、Ni、V的含量，由潜一段往下至新沟组油层明显由高到低，而Mg则相反（可能是由于下伏地层膏岩发育所致），元素种类也由上而下减少。潜一段微量金属元素种类多、含量高，有的元素如锆仅在潜一段才存在，这是与下伏含油层系区别的明显标志。目前能定性测出的13种微量金属元素除Pb以外，12种微量元素潜一段都有，其中Co、Si、Fe、Zr、Mo、Cr、Ni、V的含量比下伏含油层系高出1—20倍，Co、Mo尤为明显。因此可以利用金属元素含量及种类上的变化特征与其区别之。潜二段原油中绝大多数金属元素含量仍比下伏含油层位高，比上覆潜一段低，如Co、Si、Cr、Ni，但Ti及Ca明显地大于上覆下伏含油层系与其区别之。潜三段除Co、Si、Zr、Mo、Cr、Ni、Ti、Ca的含量比上覆低比下伏高而外，又以Fe元素比上覆下伏含油层位高为其特征，可以与上覆下伏油层区别。潜四段微量金属元素种类和含量相对减少。新沟组油层微量金属元素减少到10个，含量比潜四段亦有所减少。但Mg则例



外，它的含量比上覆各含油层高出1—3倍。因此可以利用原油中微量金属元素种类和含量变化的特征，区别不同层位的油层，开展对新区油层对比的研究工作。

从图1、图2还可以看出，无论是王场油田或是钟市油田，其原油中微量金属元素Ca、Ti、Mo、Co存在着近似等值分布。又如王场构造潜四油组V、Ni含量变化（表3）由西向东递减，递减方向与石油运移途径吻合。据江继刚<sup>1)</sup>分析，油气在侧向运移过程中容易被岩石的矿物颗粒选择性吸附，其结果导致石油的重组份沿运移方向减少，而轻组分则沿运移方向增加，形成有规律的变化。王场构造低部王西12—6，15—8，V、Ni含量及其比值较高，而高部位王西12—11则相反。因此，可以利用微量元素分布规律推测油气运移方向。

表3 王场构造潜四第三层油组V、Ni含量及V/Ni比值变化表

Table 3 Variation of V, Ni contents and V/Ni ratio of crude oils of the third oil reservoir in the Wangchang structure (Eq4)

井号	王西12—6	王西10—9	王西12—11	王西15—8	王西14—8	王西12—11
V ppm	0.28	0.18	0.15	0.26	0.21	0.15
Ni ppm	2.34	2.15	2.01	2.50	2.70	2.01
V/Ni	0.12	0.08	0.07	0.10	0.08	0.07

2. 原油中微量金属元素的含量变化与原油粘度、含硫量的变化有密切的关系 此处仅着重分析不同层段几种元素与原油粘度及含硫量的关系，（图1、2）。从图1中可以看出Si、Ni、V等元素随着原油粘度的增加而微量金属元素的含量也增加，其中V、Ni元素当粘度小于10厘泊时，元素含量增加较缓慢，而当原油粘度大于10厘泊后元素含量则急剧增加。金属元素含量与硫含量也同样存在着关系，从图4及表2可以看出，随着原油含硫量增加，金属元素种类和含量也都有增加，潜一段Ge、Si、Co、Ti、V、Cr元素含量随硫含量增加较快，而Mo含量则增加较缓。潜三段以下各油组，Ni、Ca、Ti元素随硫含量增加较快，V含量增加较缓。这是由于金属元素通常与氧硫氮的杂环化合物伴生的结果<sup>[5]</sup>。

3. 原油中微量金属元素的含量与原油族组成中的极性部分（沥青质、胶质）及卟啉类化合物的含量有关 从图5可以看出，随着原油沥青质、胶质、卟啉的减少，其微量金属元素Ni、V、Co、Mo等元素相应减少。这是因为石油中的金属通常与高分子量的大沥青分子及杂环化合物伴生，其中V、Ni常和卟啉化合物络合而形成螯合物或络合物<sup>[5]</sup>。但江汉原油中只含镍卟啉，其含量潜一段最高（表2、图5）它比潜三段高一倍，比潜二段及潜四段高出近5倍，这与金属元素镍的含量在潜一段占很大优势是一致的。潜四段及新沟咀组含有金属镍分别为4.34ppm及0.94ppm，而基本没有检测出镍卟啉。

1) 江继刚，1984，江汉盐湖盆地潜江组油气生成运移及资源预测。

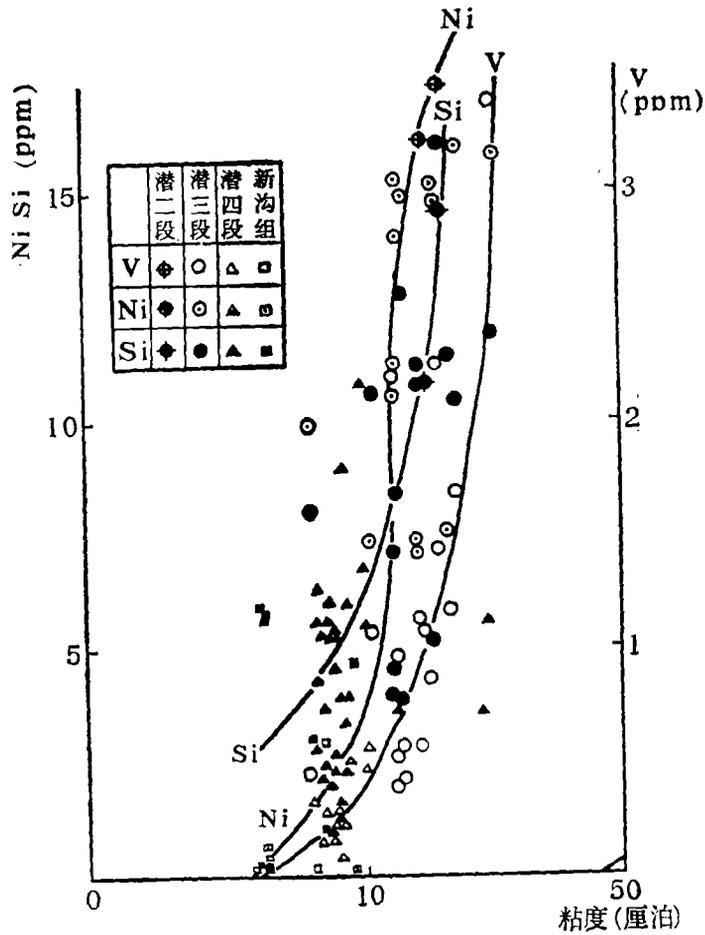


图3 潜二段—潜四段、新沟组原油中微量金属元素与粘度关系曲线

Fig.3 Relation between the viscosity and content of trace metallic elements in crude oils (Eq<sub>2</sub>, Eq<sub>3</sub>, Eq<sub>4</sub>, Ex)

这就说明,该层段的金属镍并不与卟啉的四吡咯结构相结合。金属镍是以游离状态存在,当然也可能是由于潜四段及新沟组原油成熟度大于前三个段,原油中四吡咯色素因受热演化而遭破坏<sup>[3]</sup>,镍卟啉结构被破坏而镍留下了。

4. 江汉盐湖盆地原油中微量金属元素V/Ni特点 其比值平均为0.12,它比胜利(0.038),孤岛(0.038),任邱(0.047),玉门(<0.001),克拉玛依(<0.029),霸县(<0.077)要高,是国内各油田中原油V/Ni比值较高的,这是由于江汉原油V含量稍高而Ni含量又稍低的缘故。然而与国外海相油田相比其V/Ni比又是很低的,它比苏联(罗马什金)2.381小19倍,比委内瑞拉10.230小85倍,这是我国陆相原油的一大特点。

采样过程中得到牟禄文同志大力帮助。在成文过程中得到税成楷同志的帮助,参加部分工作的还有成佩玉同志在此一并致谢!

收稿日期:1985年5月22日

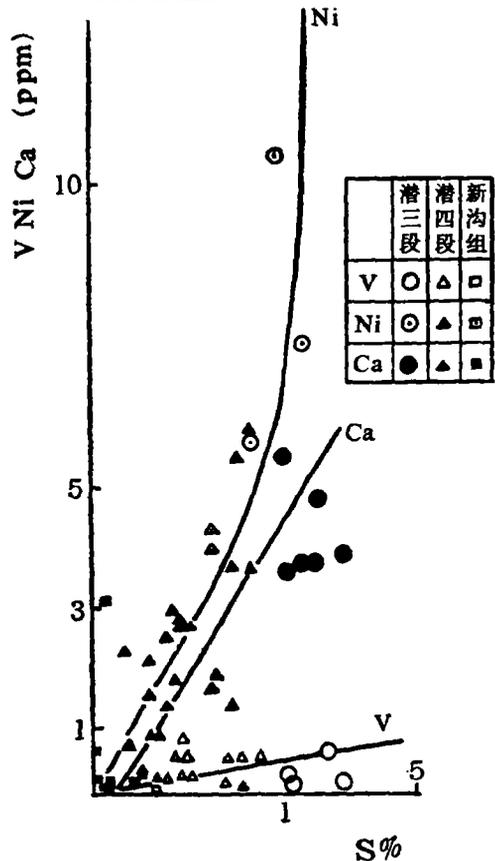


图4 潜三段—潜四段、新沟组原油中微量金属元素与含硫量关系曲线  
 Fig.4 Content relation between sulphur and trace metallic elements of crude oils (Eq<sub>3</sub>, Eq<sub>4</sub>, Ex)

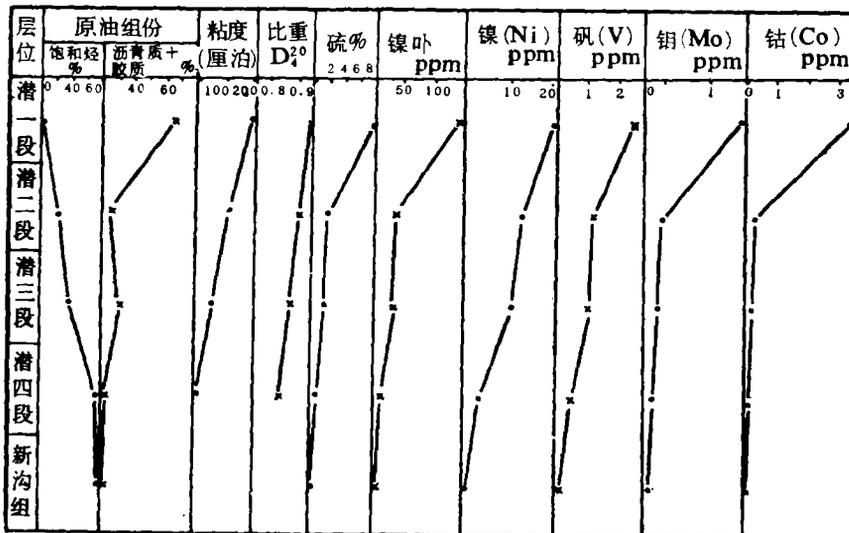


图5 原油组份、物性、卟啉、金属元素关系曲线  
 Fig.5 Relation of components, physical property, porphyrin and trace metallic elements of crude oils

表4 原油中V/Ni比值  
Table 4 V/Ni ratio in crude oils

原油名称	V ppm	Ni ppm	V/Ni	
江汉	潜一段	2.38	>15.12	<0.157
	潜二段	1.01	12.31	0.082
	潜三段	1.07	10.38	0.103
	潜四段	0.48	4.31	0.111
	新沟组	0.14	0.94	0.149
胜利△	1	26	0.038	
孤岛	0.8	21	0.038	
任邱	0.7	15	0.047	
玉门	<0.02	18.8	<0.001	
克拉玛依	<0.1	13.8	<0.029	
霸县	<0.1	1.3	<0.077	
米纳斯	<0.4	10	<0.04	
委内瑞拉	133	13	10.230	
科威特	31	9.6	3.255	
苏联(罗马什金)	57.3	21.5	2.381	
世界各地原油最高含量	230(委)	138(加)	1.667	
世界各地原油最低含量	0.1	1	<0.1	

△以下数据引自 石油炼制, 第七期, 1979年

### 参 考 文 献

- [1] 杨志琼、孙崇忠, 1963, 对我国原油中金属元素的初步研究, 石油勘探研究报告集(第二辑), 中国工业出版社。
- [2] 傅家谟等, 1985, 膏盐沉积盆地形成的未成熟石油, 石油与天然气地质。
- [3] 杨志琼等, 1983, 江汉盐湖盆地原油及生油岩中生物标记化合物的特征及地质意义, 石油与天然气地质。
- [4] 陆婉珍等, 1979, 我国原油组成的特点, 石油炼制。
- [5] T.F.Yen, 1975, In the Role of Trace Metal Elements in Petroleum, Ann. Arbor. Science publishes, Inc. Ann. Arbor. Mich.

## DISTRIBUTION AND GEOCHEMISTRIAL CHARACTERISTICS OF TRACE METALLIC ELEMENTS IN THE OIL OF JIANGHAN SALT LAKE BASIN

Yang Zhiqiong

(Beijing Research Institute of Petroleum Exploration and Development)

Duan Sihong

(Jianghan Research Institute of Petroleum Exploration and Development)

### Abstract

By emission spectroscopy with powder sample, the trace metallic elements of 72 oil samples from Tertiary Qianjian and Xingouzui Formations of Jianhan Salt Lake Basin are systematically determined qualitatively and quantitatively. According to the analyze results, there are more than 13 trace metallic elements in the oil of Jianhan basin and they are cobalt (Co), silicon (Si), iron (Fe), germanium (Ge), zirconium (Zr), magnesium (Mg), molybdenum (Mo), lead (Pb), chromium (Cr), nickel (Ni), titanium (Ti), calcium (Ca), vanadium (V) etc. The quantitative analysis of the 13 trace metallic elements reveals that the elements content in all oil-bearing columnar sections distributes regularly both in vertical and lateral directions. Except lead and magnesium, the contents of the remaining 11 trace metallic elements increase with the increase of specific gravity, viscosity, sulphur content, asphaltene, resin, content of porphyrin compounds etc. of oil. In general, in the process of migration of oil and gas, polar component and heavy metallic elements in the petroleum can be selectively absorbed by mineral grains, which induces to decreasing these heavy components and increasing light components along the direction of petroleum migration, i.e. resulting in a regular distribution of trace metallic elements. On the basis of experimental distribution data, we can use this general regularity to judge the migration direction of petroleum in a local place.

The contents of trace metallic elements of petroleum decrease with the increase of the stratum age and the petroleum maturity. It is especially worth while noting that the contents of the trace metallic elements, such as molybdenum and cobalt, in the immatured heavy oils of the first member of Qianjiang Formation (Eq) are 15 times higher than those of the underlying strata, whereas germanium is present only

in the first member of Qianjiang Formation (Eq). These features are characteristics of the immatured oil of the first member of Qianjiang Formation, namely, high contents of tracing metallic elements, especially molybdenum, cobalt, germanium, chromium, nickel, vanadium, and it is an evident indication differing from the underlying oil-bearing strata. Consequently, the kinds and content variation of trace metallic elements in oil can be used to distinguish the reservoirs of different horizons and to develop reservoir correlation in new exploring regions.

In the oil samples of the fourth member of Qianjiang Formation (Eq4) and Xinggouzui Formation (Ex), there are only 2 samples containing porphyrin compounds, in all the other 36 samples have been not found porphyrin compounds yet. The oil in these two formations contains nickel (4.34 ppm & 0.94 ppm) generally. The metallic nickel does not combine with tetrapyrrole structure of porphyrins, but is present in a free form. Certainly, the high stratigraphic temperature and high maturity of oil may also result in the destruction of tetrapyrrole structure and let metallic nickel remain there.

The average V/Ni ratio of the oil in Jiangnan Salt Lake Basin is 0.12. It is higher than the ratios of other oil fields of our country, such as Shengli (0.038), Gudao (0.038), Renqiou (0.047), Yumen ( $<0.001$ ), Kalamayi (0.029), and Baxian (0.077). But it is far lower than the V/Ni ratios of foreign marine oils, for example, 19 times less than Romashkin (2.381) of U.S.S.R, 85 times less than the oil fields (10.230) of Venezuela. This coincides with the characteristics of continental oil of our country.