

# 江汉油田原油和生油岩有机抽提物中 过渡族微量元素特征 及其石油地球化学意义

丁祖国 柴之芳 马建国

(中国科学院高能物理研究所, 北京)

傅家谟 盛国英 彭平安 林清

(中国科学院地域化学研究所, 广州)

**提要** 运用中子活化分析方法对江汉油田原油和生油岩有机抽提物中过渡族微量元素 Sc、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn 等进行了重点研究, 测定了这些元素的丰度值。研究了这些元素在原油和有机抽提物族组份: 沥青质、非烃和芳香烃中的变化规律。在此基础上, 讨论了这些微量元素的相关性, 并运用了它们的丰度比值对数分布和归一化对数分布, 进行了油—源对比的尝试。

**关键词** 中子活化 原油 有机抽提物族组份 微量元素 生物标志化合物 油—源对比

**第一作者简介** 丁祖国 男 26岁 硕士 原子核物理与核化学

## 前 言

原油和生油岩有机抽提物中存在着多种微量元素, 特别是金属微量元素 (Yen, 1982; 丁祖国, 1989)。对这些微量元素的丰度、化学赋存状态和石油地球化学意义的研究越来越使地球化学家感兴趣 (丁祖国, 1989)。

近二、三十年来, 随着微量元素分析手段和分析方法的发展, 人们在这一研究领域开展了大量的研究。K. R. Shah 和 R. H. Filby (1970) 系统地建立了该领域中子活化方法。B. Hitchon 和 R. H. Filby (1984) 对加拿大等地原油中的微量元素做了大量实验研究工作。L. F. Yen 等 (1982) 运用 NMR、X-衍射、ESR 等结构分析手段, 较深入地研究了一些金属微量元素与有机质结构间的关系, 以及它们的化学动力学机制。

在我国, 杨志琼和段思宏 (1987) 运用发射光谱粉末法, 对江汉原油中的微量元素也作了较详细的研究。柴之芳、吴笛等 1986 年也曾报道过用中子活化方法研究我国下古生界抽提沥青质中的微量元素<sup>1)</sup>。

<sup>1)</sup>柴之芳、吴笛等, 1986, 全国第三届有机地球化学学术讨论文集。

本研究利用中子活化方法, 对江汉油田第三纪潜江组原油和生油岩有机抽提物中的过渡族微量元素进行了全面的研究。测定了它们的丰度, 研究了这些元素在有机族组份: 沥青质、非烃和芳香烃中的分布, 以及它们的相关性。在此基础上还探讨了这些微量元素的石油地球化学意义。

## 一、实验

有机质抽提所用溶剂为苯和甲醇 ( $v:v=9:1$ )。原油和抽提物的沥青质用石油醚沉积。族组份烷烃。芳香烃和非烃的分离是在硅胶和氧化铝 ( $v:v=7:3$ ) 层析柱上完成的, 所用洗脱剂分别为二氯甲烷、石油醚和乙醇。

GC、GC-MS 分析分别在 VARIAN 公司 GS-3700 和 FINNIGAN-MAT 公司 4515 型 GC-MS-INCOS 联用仪上完成的。分析条件与通常的烷烃、芳烃 GC、GC-MS 分析条件相似(盛国英等, 1986)。

中子活化分析是实验工作的主要环节。经近反复实验, 先将稠状有机样品(数毫克)置于定量滤纸圆片上, 再用聚乙烯膜包好, 热封于小塑料瓶中, 进行短照实验分析, 可以得到元素 V 等的丰度值。

短照完后, 将样品从小塑料瓶中取出, 再用定量滤纸片和高纯铝箔包好, 进行长照实验, 分析得到其它元素的丰度值。

$\gamma$  谱分析是在高分辨的 Ge(Li) 或高纯锗探测器上, 运用有关  $\gamma$  谱分析程序完成的。实验用的标准为本实验室自制的混合标准。标准参考物为国际沉积标准参考物 SD-N-1/2。实验得到的标准参考物的各元素丰度值与文献值符合很好, 偏差一般小于 5%。

空白实验表明, 除 Sc、Cr、Fe、Co、Al、Cl 须进行空白校正外, 其余元素均不须进行空白校正。

运用以上实验方法, 对于过渡族元素 Sc、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn 具有很好的灵敏度。检测下限一般为 0.01ppm—0.1ppm。同时还可以测定其它近二十个元素的丰度值。与其它微量元素分析方法相比较, 中子活化分析具有不需对样品进行灰化处理、分析下限低、准确度高、测量元素多等优点。

## 二、原油生油岩有机抽提物中过渡族微量元素特征

### 1. 原油中的过渡族微量元素

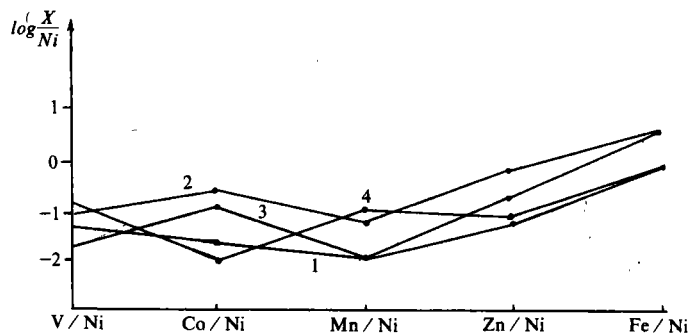
表 1 中列出了本实验测定的江汉、中原、胜利、辽河、克拉玛依、泌阳、东风、任邱、大港和松花江等油田原油中的 Sc、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、和 Zn 等 8 个过渡族元素的丰度。结果表明, 这些元素的丰度值大小基本上为 Ni、Fe > Zn > V > Cr > Co > Mn > Sc, 尽管在某些元素丰度顺序上稍有不同, 但 Ni 的丰度相当高是确定无疑的, 这是由于 Ni 易形成镍卟啉而广泛存在于有机质中的缘故。

表 1 一些原油中过渡族微量元素丰度对比(ppm)

Table 1 Comparison of concentrations of trace Elements in crude oils

产地 元素	江汉	江汉 (3)	中原	胜利	辽河	克拉 玛依	泌阳	东风	任邱	大港	松花 江	利比 亚 (5)	加利 福尼亚 (8)	阿塞 拜疆 (13)
Sc	0.004	—	0.004	0.399	0.005	0.043	0.004	—	0.005	0.002	0.004	0.008	0.003	—
V	1.235	1.016	3.642	1.279	1.495	11.67	0.574	16.85	0.655	0.170	0.026	8.2	7.5	0.31
Cr	0.912	0.153	1.864	6.773	2.115	1.858	0.820	1.490	0.570	1.593	1.337	0.002	0.60	0.003
Mn	0.332	—	0.932	0.674	1.105	5.807	0.333	0.485	3.210	4.230	1.120	0.80	1.20	0.07
Fe	20.57	6.106	53.93	32.09	67.02	85.09	9.429	52.93	13.53	29.44	56.83	4.9	68.9	6.59
Co	0.622	0.937	2.605	6.722	3.215	0.664	0.809	—	0.140	0.361	0.078	0.03	13.5	0.28
Ni	27.61	8.636	10.55	62.84	107.1	63.64	25.56	58.90	25.35	17.78	6.100	49.1	98.4	8.16
Zn	1.883	—	7.640	11.71	62.75	5.689	—	—	—	—	—	62.9	9.78	0.47

表 1 还列出了发射光谱的结果<sup>(3)</sup>，以作比较。发射光谱法的结果比中子活化法低，其原因可能是因为发射光谱法需事先对样品作灰化处理，从而造成一些元素的挥发损失。表中数据还表明，用中子活化法可给出发射光谱法难以测定的 Sc、Mn 和 Zn 的含量。



1.江汉原油 2.中原原油 3.胜利原油 4.克拉玛依原油

图 1 一些原油中的过渡元素丰度比值的对数分布特征

Fig.1 Logarithmic distributions of abundance ratios of transition elements in some crude oils

表 1 还列出了其它一些国家原油中过渡族元素的丰度。过渡族元素普遍存在于原油中，

这可能与它们的化学性质有关。这些元素有一个共性, 即 3d 电子轨道未被填满, 电子均型为  $[\text{Ar}]3d^n4s^2$  (盛国英等, 1986)。因此, 它们很容易用其空着的 d 轨道与带电子对的分子或负离子形成配位化合物。同时这些元素具有多氧化态、不同的电负性和离子半径, 使得它们可以更为灵活地与不同的配体结合。

根据表 1 数据, 以 Ni 作归一化元素, 考察不同原油的 V/Ni 及其它一些比值, 可看出, 不同来源的原油有不同的变化 (图 1)。表明不同地区的原油过渡族元素的绝对丰度不同, 而且元素比值也有差异, 其原因是不同的地质背景造成的 (Yen, 1982)。因此, 有可能利用原油中过渡族元素的含量及其比值进行油源对比和原油分类 (Hitchon et al, 1984)。

## 2. 生油岩有机抽提物中的过渡族元素特征

由江汉 T26 井生油岩有机抽提物中的过渡族元素的分析结果 (表 2) 可见, 除 Fe 和 Sc 外, 其它几个元素的丰度在 T26-10E 等有机抽提物中的丰度几乎都比同一钻井原油样 T26C 的高。这是因为在帛提物中重质有机成分含量比原油中丰富, 而过渡元素与重质有机成分的关系比轻质组分密切。另一方面这种丰度上的变化和差别也许与母质的来源、运移和成熟度有关 (杨志琼, 1987)。

表 2 江汉 T26 井原油(C)和有机抽提物(E)中过渡族微量元素丰度(ppm)

Table 2 Concentrations (ppm) of Trace Transition Elements in Crude Oils and Extracted Organic Materials from Jiangnan Oil Fields\*

元素	样 品				
	T26C	T26-10E	T26-8AE	T26-8BE	T26-15E
Sc	0.01	0.01	0.01	—	—
V	1.03	1.52	3.95	4.78	2.73
Cr	1.62	6.18	2.33	3.55	2.92
Mn	0.57	—	—	1.23	0.14
Fe	64.5	88.7	27.7	94.7	34.3
Co	0.23	4.64	4.82	2.95	1.69
Ni	43.0	98.8	83.1	91.1	95.2
Zn	5.03	23.5	43.2	—	16.0

表 3 和表 4 分别列出了江汉油田 T26 井的有机抽提物族组分 (沥青烯和非烃) 中的过渡元素丰度。比较表 2、3 和 4, 可以发现 Ni 和 Fe 的丰度在沥青质和非烃中的丰度较低, 而 Sc、V、Cr、Mn、Co 和 Zn 则表现出相反的趋势, 它们在沥青质和非烃中的丰度要比原油或抽提物的高。这些元素在芳香烃中也有类似的变化。

另一方面, 过渡元素在沥青质、非烃和芳香烃中的丰度变化因母质的变化而有较大的差

别。例如 T26C、T26CAs 和 T26CNc 中 Cr 的丰度分别为 1.62、17.4 和 4.51ppm，而 T26-10E、T26-10As 和 T26-10Nc 中 Cr 的丰度分别为 6.18、23.6 和 30.0ppm。前者的沥青质中 Cr 的丰度最高，其次分别是非烃和田质；后者的非烃中 Cr 的丰度最高，其次分别是非烃和母质；后者的非烃中 Cr 有最大的丰度值，其次分别为沥青质和母质。

表 3 江汉 T26 原油和有机抽提物沥青组份(As)中过渡族微量元素丰度(ppm)

Table 3 Concentration of (ppm) trace transition elements in asphaltenes from Jiangnan Oil Field

元素	样 品				
	T26CAs	T26-10As	T26-8AAs	T26-8BAs	T26-15As
Sc	0.02	0.04	0.01	0.02	0.05
V	3.22	3.65	4.72	6.97	5.43
Cr	17.4	23.6	3.39	14.7	22.1
Mn	7.41	4.33	2.30	0.77	1.08
Fe	42.3	95.3	17.3	17.1	32.2
Co	0.78	13.0	4.74	4.51	49.1
Ni	41.1	24.3	11.2	15.1	59.1
Zn	30.4	99.5	59.4	16.0	44.2

表 4 江汉 T26 井原油和有机抽提物非烃组份(Nc)中过渡族微量元素丰度(ppm)

Table 4 Concentration (ppm) of trace transition elements in non-hydrocarbons from Jiangnan Oil Field

元素	样 品				
	T26CNc	T26-10Nc	T26-8ANc	T26-8BNc	T26-15Nc
Sc	0.02	0.07	0.07	0.05	0.03
V	2.64	1.91	5.04	1.77	1.68
Cr	4.51	30.0	41.9	50.0	7.80
Mn	1.79	30.6	20.5	8.36	11.9
Fe	98.2	71.8	29.0	92.4	88.6
Co	0.24	1.80	0.87	1.21	1.21
Ni	32.2	27.5	47.5	37.9	12.0

过渡族微量元素主要分布于沥青质和非烃中的事实说明，这些微量元素与杂环化合物和芳环化合物具有紧密的亲合关系。前面已经谈到，这些元素具有未填满的 d 电子轨道，很容易被杂化形成以配位键结合的化合态。另一方面在杂环和芳环化合物中，广泛存在着未配

对的电子或未成键电子和各种功能团, 因此它们是活泼的配位基团, 具有很强的俘获阳离子的能力。母质来源, 这移过程和热演化的差别等因素, 均可改变有机成份的化合物组成和结构, 从而影响和制约着它们对微量元素的结合能力。上述这些因素, 决定了过渡族微量元素在分离组份中分布的规律及复杂性。这方面需要做进一步的研究。

### 三、过渡族微量元素的石油地球化学意义

微量元素(特别是金属微量元素)的石油地球化学意义早已有所研究。V/Ni 比值被公认为判别海陆相有机质来源的标志和进行油—源对比的参考指标。

为了研究同源原油和生油岩中微量元素的规律, 我们选择江汉板 1、Y4、Y32 三个原油样和板 2 生油岩样进行了较全面的研究。

表 5 江汉同源样品不同组份中的过渡族微量元素丰度 (ppm)

Table 5 Concentrations (ppm) of trace transition elements in crude oils, extracted organic materials, asphaltenes, aromatic, and non-hydrocarbons from Jiangnan Oil Field

样名	元 素								组份
	Sc	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Zn	Charac- teristics
Ba1	0.19	0.09	8.89	2.57	435	13.8	151	13.8	Crude Oil
Ba2	0.60	0.10	8.21	5.37	167	19.5	160	19.5	E.
Y4	0.18	0.22	9.61	4.31	328	4.20	433	24.3	Crude Oil
Y32	0.06	0.15	6.62	—	207	2.96	108	23.1	Crude Oil
Ba1As	0.03	1.26	0.49	1.48	59.8	0.37	11.3	9.95	As
Ba2As	0.25	5.79	23.1	41.9	—	106	49.2	84.7	As
Y4As	0.06	0.86	22.8	1.71	138	12.1	402	71.2	As
Y32As	0.56	1.37	39.4	8.79	1580	16.1	496	176	As
Ba1Ar	—	0.12	4.26	2.09	602	1.06	16.1	29.4	Ar.
Ba2Ar	—	0.09	3.58	5.01	488	0.17	15.1	33.2	Ar.
Y4Ar	0.01	0.02	8.00	2.96	134	0.21	44.6	7.39	Ar.
Y32Ar	0.38	1.13	5.92	1.49	369	8.56	22.8	22.5	Ar.
Ba1Nc	—	0.58	36.9	1.72	563	18.9	88.3	85.1	Nc.
Ba2Nc	—	0.11	1.64	2.36	21.9	0.30	15.9	4.34	Nc.
Y4Nc	—	0.80	29.0	9.01	198	0.85	64.8	21.6	Nc.
NASC	14.9	130	124.5	500	44000	25.7	58.0	95.0	Shales

E.: 抽提物 As.: 沥青质 Ar.: 芳香烃 Nc.: 非烃 NASC: 北美页岩<sup>(13)</sup>

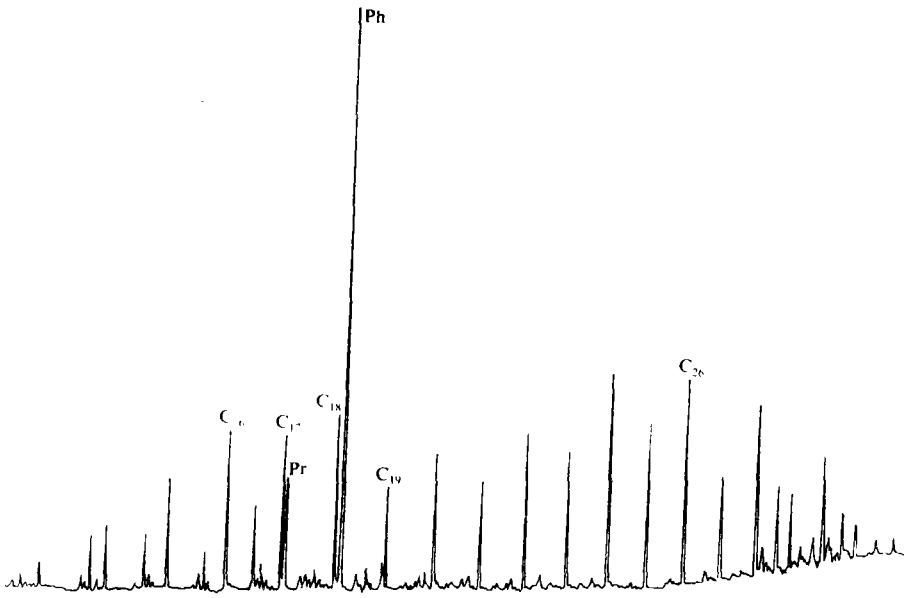


图2 Y4 烷烃气相色谱图

Fig.2 GC spectrum of saturated hydrocarbon in Y4 Sample

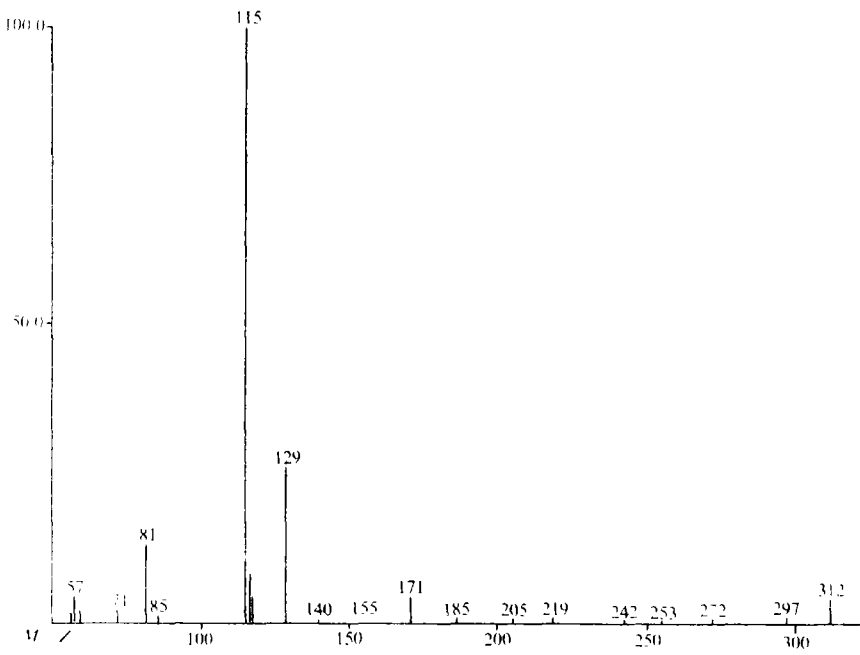


图3 以 m/z115 为基峰的四氢化噻吩

Fig.3 MS spectrum of tetrahydrothiophene (m/z=115)

这四个样品的烷烃气相色谱具有很好的相似性, 碳数范围  $C_{14}-C_{32}$ , 主峰碳数  $C_{22}-C_{28}$ , 具显著的碳数偶奇优势,  $Pr/Ph < 1$  (图 2)。在烷烃的质量色谱中, 以  $M/Z$  为 85、123、191、217 和 218 为基峰的特征生物标志化合物十分相似。并且检测得到了以  $m/z191$  为基峰、分子量为 412 的伽马蜡烷。它们的芳烃 GC-MS 研究结果表明, 烷基噻吩和四氢化噻吩类生物标志化合物的特征十分明显 (图 3)。

表 5 列出了江汉油田四个样口及其分离得的族组分中过渡元素的中子活化结果。根据表 5 结果, 将板 1 (Bai1)、板 2 (Bai2) Y4 和 Y32 四个样品中的过渡元素丰度比值  $V/Ni$ 、 $Co/Ni$ 、 $Mn/Ni$ 、 $Zn/Ni$ 、和  $Fe/Ni$  的对数分布示于图 4。由图可见, 这些同源样品中的对数分布十分相似。对数值一般小于 0,  $Zn/Ni$  和  $Fe/Ni$  对数值相对大一些。

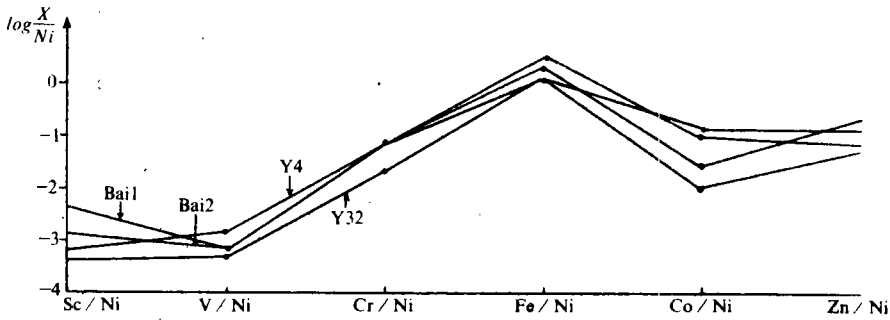
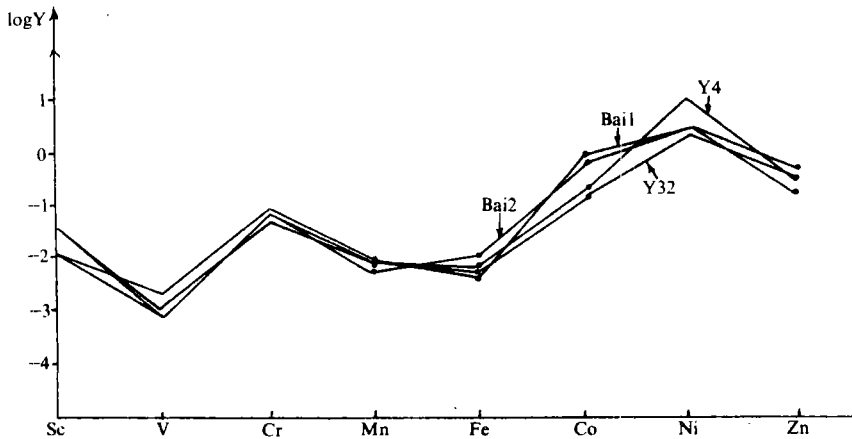


图 4 板 1、板 2、Y4 和 Y32 四个样品中一些过渡元素比值的对数分布

Fig.4 Logarithmic distribution of some abundance ratios of transition elements in Bai 1, Bai 2, Y4 and Y32



Y—样品中元素丰度与 NASC 中元素丰度之比值

图 5 第 4 周期过渡元素在原油或岩石有机抽提物中归一化后的对数分布

Fig.5 Logarithmic distribution of abundances of some transition elements in crude oil or extracted organic materials from Jiangnan normalized to NASC



利用北美页岩 (NASC) 的元素丰度, 对表 5 中的数据作归一化, 再取对数作用 (图 5)。可见, 江汉油田 4 个样品中的过渡元素 Sc、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni 和 Zn 的分布模式极其相似。同样可考察它们在芳香烃中的分布模式也十分相近。

根据上述结果, 可以认为过渡元素的对数分布模式可用于油—源对比。这种对比结果比用单一元素丰度比值或简单的丰度值要好。当然, 这还只是一种有益的尝试, 还有待深入的研究。

感谢中国科学院高能物理所的马淑兰和毛雪瑛等同志在中子活化分析实验中给予的帮助和支持; 感谢中国科学院地球化学所有机地球化学开放实验室的全体同志对本研究工作的热情帮助。

收稿日期: 1989 年 12 月 22 日

### 参 考 文 献

- (1) 王祖国, 1989, 地质地球化学, 53-57页。
- (2) 邢其毅、徐瑞秋、周政, 1983, 基础有机化学, 高等教育出版社, 985-986。
- (3) 杨宗琼、段思宏, 1987, 沉积学报, 5卷, 4期, 137-146页。
- (4) 盛国英等, 1986, 地球化学, 138-146。
- (5) Filby, R. H. 1982, The Nature of Metal in the Petroleum. The Role of Trace Metal Elements in Petroleum. Ann Arbor. Science, p.37-88.
- (6) Grotzlet, L. P. et al., 1989, Geochim. Cosmochim. Acta, V.48, N.12, p.2469-2482.
- (7) Hitchon B. and R. H. Filby, 1984, AAPG, V.68, p.838-849
- (8) Jacobs F. S. and R. H. Filby, 1983, Literature Report in the Symposium on Advances in Separation Techniques, Paris, 1983, p.15-21
- (9) Shah K. R. and R. H. Filby et al., 1970, J. Radioanal. chem. V.6, p.413-422
- (10) Shah and R. H. Filby et al., 1970, J. Radioanal. Chem. V.6, p.413-422
- (11) Southwick S. H., 1951, Inorganic Constituents of Crude oil, ph. D. Thesis, Mass. Inst. of Tech. Cambridge, Mass. p.7-10
- (12) Yen, T. F. 1982, The Role of Trace Metals in Petroleum. Ann Arbor. Science p 1-31
- (13) X. P. Бабев, 1983, Геология Нефти и Газа No. 10 C 49-51

# Characteristics and Petroleum Geochemical Significance of Trace Transition Elements in Crude Oils and Organic Materials Extracted from Jianghan Oil Field

Ding Zuguo    Chai Zhifang    Ma Jianguo

(Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing)

Fu Jiamo    Sheng Guoying

Peng Pingan    Ling Qing

(Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences)

## Abstract

With the method of neutron activation analysis(NAA), the concentrations of trace transition elements: Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, and Zn in crude oils and organic materials extracted from source rocks from the Jianghan oil field have been determined. The concentrations of these elements in the separated fractions: asphaltene, non-hydrocarbon and aromatic hydrocarbon have been also studied. The comparison of the concentrations of trace transition elements in different fractions and the correlations among all the elements have been studied and discussed in detail.

To research the relationship among the sources of crude oils and source rocks, the biomarkers have been determined from several samples of crude oils and source rocks, and the results show that these samples are of the same source. Meanwhile, the concentrations of trace transition elements in the same samples have also been determined. The logarithmic distributions normalized to the ratios of concentrations and the concentrations normalized to the related values of elemental concentrations in the North American Shale Composites have been studied. The results show that the patterns of the logarithmic distributions among the crude oils or source rocks, which are of same source, are very similar, and so are among the correlated fractions of these samples. Therefore, it is proposed that these patterns are useful in the correlation among crude oils and source rocks, and it may be better to use these patterns in the correlation than to directly use the concentrations or ratios of some trace elements.