

辽河断陷石油无机成因的地球化学证据

张景廉¹, 朱炳泉², 陈义贤³, 涂湘林², 王大锐⁴, 张成君¹

(1. 中国石油天然气集团公司西北地质所, 甘肃兰州 730020; 2. 中国科学院广州地球化学所, 广东广州 510640;

3. 辽河石油勘探局, 辽宁盘锦 124010; 4. 中国石油天然气集团公司石油勘探开发研究院, 北京 100083)

摘要: 用等离子质谱方法分析了辽河断陷6个原油的微量元素含量。原油中微量元素含量较低, 仅Ni, V, Li等较高, 原油的V/Ni比值为0.02~0.04, 低于世界原油的V/Ni值, 反映了源区为亏损型地幔。原油的稀土元素总量也低, 海13-39原油的稀土配分曲线呈水平分布, 具洋中脊玄武岩特征。

关键词: 原油; 微量元素; 稀土元素; 亏损地幔; 洋中脊; 玄武岩; 辽河断陷

第一作者简介: 张景廉, 男, 57岁, 高级工程师, 地球化学

中图分类号: P599 文献标识码: A

原油微量元素的研究已广泛应用于石油地球化学领域^[1,2], 以往仅根据原油中的V/Ni比值, 作为海相、陆相的判别及油源对比^[1], 目前则根据原油中微量元素的分布特征, 进行原油分类, 分析源岩沉积环境及岩性类型并用于油气勘探^[3~11]。

须指出的是, 目前散布于各油田科研报告及一些出版物(如“中国石油地质志”)中原油的V, Ni等微量元素的分析数据不甚可靠: (1)不清楚是原油灰分或是原油的金属含量; (2)没有清除杂质; (3)分析测试方法局限, 数据的准确性极差。目前广泛使用中子活化分析、同步辐射X射线荧光分析、原子吸收、等离子发射光谱、等离子质谱等方法, 分析精度、准确性大大提高。本文用的是等离子质谱法(ICP-MS)。

1 分析方法

原油中的金属元素常以有机络合物、物理吸附和化学吸附等形式存在, 其中有机络合物是我们分析的主要对象。选用分离去水分与固体杂质的纯原油样10g左右, 用高纯水与酒精清洗, 再用2N NH₄Cl淋洗样品, 称重量1g以上放入高温炉缓慢加温燃烧至600℃。残留样品用2N HNO₃分解, 进一步离心分离去不溶碎屑。原油中微量元素的含量用ELAN6000等离子质谱测定, 分析灵敏度为10⁻¹²g/g, 分析精度在5%左右。

2 原油微量元素地球化学

原油中含微量元素的质量分数普遍较低(表1), 最高的元素为Ni, 平均为 $23\,460 \times 10^{-9}$; 其次为V, 平均为 465×10^{-9} 。微量元素Li在本区特别高, 平均为 314×10^{-9} 。令人惊异地注意到, 这6个原油样的V/Ni比值十分均一, 比值在0.02~0.04之间(图1)。如此低的V/Ni比值在世界原油中极少见, 辽河油田6个原油中含V, Ni的质量分数位于图2的右下侧。比世界其他地区低得多。

表1 辽河油田原油微量元素质量分数表

Table 1. Trace element contents in crude oils of Liaohe Oilfield

元素	10 ⁻⁹					
	海13-39	马145	新安19-31	开33-18	曙4-8-16	静71-263
Li	529.307	129.117	933.956	74.402	229.914	351.26
P	40.567	105.38	64.338	61.289	54.026	105.57
Sc	0.556	1.082	0.762	0.261	22.983	1.32
Ti	10.469	166.683	5.906	46.968	107.636	21.696
Cr	1.512	12.592	2.288	2.069	3.961	7.36
V	1.584	725.409	298.273	8.891	924.175	832.81
Mn	2.892	21	4.969	8.536	23.772	15.457
Co	45.551	1 197.43	0.441	112.859	79.512	6.658
Ni	43.262	46 365.98	15 612.61	337.38	26 391.58	52 049.11

在固体地球化学中, V, Ni在火山岩中的含量取决于源区的矿物组成。V对橄榄石是不相容元素, 分配系数很低($D_v=0.04$), 而Ni对橄榄石则是相容元素, 分配系数很高, ($D_{Ni}=14$)。而V, Ni对辉石则均是相容元素, ($D_{Ni}=4\sim 5$), ($D_v=1\sim 3$ ^[12~14]), 因此, 源区橄榄石与辉石比例的不同可以

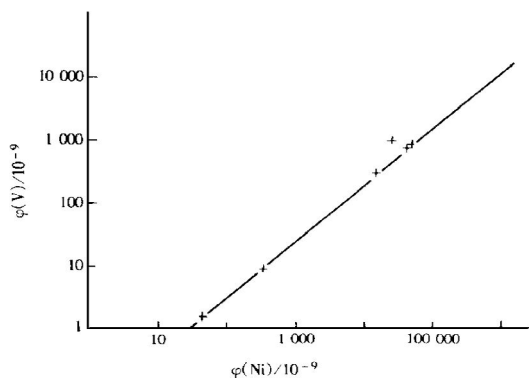


图1 辽河油田原油的 V-Ni 含量分布图

Fig.1 The distribution of V-Ni contents in crude oils of Liaohe Oilfield

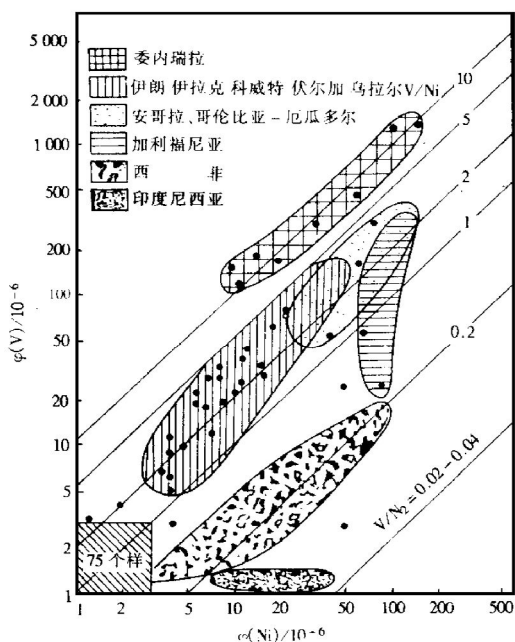
图2 世界原油 V, Ni 关系图^[12]

Fig. 2 Relational graph of V and Ni in world's crude oils

(图中 $V/Ni = 0.02 \sim 0.04$ 的直线为辽河原油的 V/Ni 值)

产生不同的 V/Ni 比^[15]。当 $V/Ni = 2 \sim 4$, 应是俯冲带辉石占优势地幔; $V/Ni \approx 10$, 则是橄榄石较多的原始富集地幔。本区 V/Ni 比为 $0.02 \sim 0.04$, 具亏损地幔特征, 这一特征与 Pb, Sr, Nd 同位素所揭示的“渤海周边为高亏损地幔上涌区”的结论是一致的^[16]。在讨论这个问题时, 也应注意地壳物质的混染情况, 但混染不能产生如此稳定的 V/Ni 比值。如果考虑到盆地深部地壳结构, 即在约 15 km 左右的地区有蛇纹石化橄榄岩(地球物理称之为低速高导层), 地幔流体带来的 CO , CO_2 与 H_2 正是这个地段进行费-托合成烃的反应, 那么上述关于 V/Ni 比值的地区性的特征便可以解释^[17, 18]。

原油 V/Ni 比值的一致性还表明了原油在低速、高导层通过费-托合成反应后, 在向上运移过程中围岩没有对它发生混染, 也就是说, V/Ni 与有机

化合物的螯合或配位, 是需要一定的温度压力条件的。15 km 左右的低速高导层(蛇纹石化橄榄岩)正是形成 V, Ni 有机化合物的场所。尽管在以后上升运移过程中围岩中有大量 V, Ni 可进入油流, 但因温度、压力差异, 原油拒绝围岩中 V, Ni 的混入。

研究表明: 金属-有机络合物的热稳定温度范围在 $140 \sim 300^\circ C$, 而醋酸(盐)的热稳定性可超过 $300^\circ C$, 它的热分解气体产物中含丰富的 C_2^+ 有机组分, 其中包括 C_6 的开键和环状化合物, 表明低碳数脂肪酸热分解可生成包括液态烃在内的高碳数化合物, 从而也为热液石油提供了佐证^[19](如在东濮凹陷所见到的)。

最近, 郭占谦等也报道了塔里木盆地原油微量元素深部来源特征^[20]。Szatmari 也注意到世界原油 V/Ni 比值的地区性特征, 并认为原油产出与地质环境有关^[21]。

原油含 Pb 在 $4 \times 10^{-9} \sim 87 \times 10^{-9}$ 左右, Sr 在 $16 \times 10^{-9} \sim 270 \times 10^{-9}$ 之间, Nd 一般小于 1×10^{-9} , 因此给同位素分析带来了相当的困难。低的 Rb/Sr (0.1) 比值, U/Pb (< 0.01) 比值表明样品的 Pb, Sr, Nd 同位素组成基本代表了它们的初始同位素组成。

3 原油稀土元素地球化学

辽河油田原油的稀土元素含量极低, 多低于 0.1×10^{-9} , 稀土总量在 $0.8 \times 10^{-9} \sim 8 \times 10^{-9}$ 之间。稀土元素配分曲线呈现出轻稀土略富集或水平特征, 具轻微的 Eu 负异常; 形态介于洋中脊玄武岩与泥质沉积岩之间。新安 19~31 油样具有较明显的沉积岩的稀土配分特征, 而海外河海 13~39 则呈明显的水平分布, 具洋中脊玄武岩特征(图 3)。

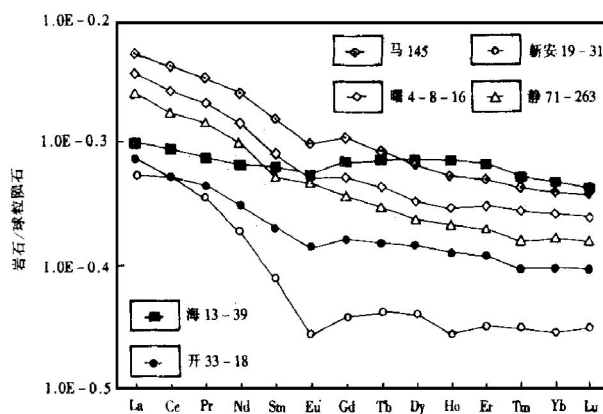


图3 辽河油田原油稀土配分型式图

Fig. 3 Partition pattern of rare earth elements in crude oils of Liaohe oilfield

上述原油稀土配分曲线明显不同于辽河断陷新生代玄武岩的稀土配分曲线,玄武岩的稀土配分曲线表明:轻稀土强烈分离,而重稀土则相对平缓,且均具有近似的Eu正异常,而原油的稀土配分曲线则具有轻微的Eu负异常,这里的稀土配分曲线似乎与中生代火山岩的稀土配分曲线相似。原油的Pb同位素研究也表明,原油与玄武岩来自不同的源区。

应当指出,有关这方面的研究还刚刚开始,还须做深入细致的工作。但通过原油微量元素的研究所揭示的源区特征却是颇有意义的。

参 考 文 献

- 1 晏德福. 天然石油中金属化学赋存形态[M]. 见: 晏德福. 有机地球化学文集[C]. 兰州: 甘肃科学技术出版社, 1986. 116~ 134
- 2 蒂索 B P, 威尔特 D H. 石油形成和分布. 徐永元, 徐廉, 郝石生, 等译. 北京: 石油工业出版社, 1989. 278~ 279
- 3 Hitchon B, Filby R H. Use of trace elements for classification of crude oils into families - example from Alberta, Canada[J]. AAPG Bull, 1984, 68(7): 838~ 849
- 4 Lewan M. D. Factors controlling the proportionality of vanadium to nickel in crude oils[J]. Geochim et Cosmochim Acta, 1984, 48: 2231~ 2238
- 5 丁祖国, 柴之芳, 马建国, 等. 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[J]. 沉积学报, 1992, 10(3): 108~ 117
- 6 徐正球, 邓平. 干酪根和原油中的微量元素研究及其在油气勘探中的应用[A]. 见: 中国科学院兰州地质所生物、气体地球化学开放实验室. 中国科学院兰州地质研究所气体地球化学国家重点实验室年报(1990~ 1992)[C]. 兰州: 甘肃科学技术出版社, 1992. 186~ 198
- 7 赵孟军, 黄第藩, 廖志勤, 等. 原油中微量元素地球化学特征[J]. 石油勘探与开发, 1996, 23(3): 19~ 23
- 8 邓平. 微量元素在油气勘探中的应用[J]. 石油勘探与开发, 1993, 20(1): 27~ 32
- 9 刘小微, 程克明. 微量元素在煤成烃研究中的应用[J]. 石油勘探与开发, 1995, 22(5): 40~ 44
- 10 贾蓉芬, 刘德汉, 丁祖国. 我国沥青中的稀土元素分布及环境意义[J]. 地球化学, 1994, 23(2): 146~ 153
- 11 杨志琼, 段思宏. 江汉盐湖盆地原油中微量金属元素的分布及应用[J]. 沉积学报, 1987, 5(4): 137
- 12 Ringwood A E. Petrogenesis of Apollo basalts and implications for lunar origin[J]. J Geophys Res, 1970, 75: 6453~ 6479
- 13 Lindstrom D J, Weill D F. Partitioning of transition metals between diopside and coexisting silicate liquids. 1. nickel, cobalt, and manganese[J]. Geochim et Cosmochim Acta, 1978, 42: 817~ 831
- 14 Leeman W P, Lindstrom D J. Partitioning of Ni²⁺ between basaltic and synthetic melts and olivines an experimental study[J]. Geochim et Cosmochim Acta, 1979, 43: 801~ 816
- 15 Zhu B Q, Mao C X, Lugmair G W, et al. Isotopic and geochemical evidence for the origin of Pliocene-Pleistocene volcanic rocks near the Indus-Eurasian collisional margin at Tengchong, China[J]. Earth and Planetary Science Letters, 1983, 65: 263~ 275
- 16 周新华, 朱炳泉. 中国东部新生代玄武岩同位素体系和地幔化学区划[M]. 见: 刘若新. 中国新生代火山岩年代学与地球化学. 北京: 地震出版社, 1992. 366~ 391
- 17 张景廉, 朱炳泉, 张平中, 等. 地壳的新的地球物理模型与石油的无机合成说[J]. 地球物理学进展, 1997, 12(4): 91~ 97
- 18 张景廉, 卫平生, 郭彦如, 等. 中国一些含油气盆地的深部地壳结构特征与油气田关系的探讨[J]. 天然气地球科学, 1998, 9(5): 28~ 36
- 19 卢家烂. 有机质对铅锌元素运移富集条件的实验研究[M]. 见: 叶连俊, 陈其英, 李任伟, 等. 生物有机质成矿作用和成矿背景[J]. 北京: 海洋出版社, 1998. 417~ 428
- 20 郭占谦, 冯子辉, 王平任. 塔里木盆地石油中共生元素及地球化学特征[J]. 勘探家, 1998, 3(1): 34~ 36
- 21 Szatmari P. Petroleum formation by Fischer-Tropsch synthesis in plate tectonics[J]. AAPG Bull, 1989, 73(8): 989~ 998

GEOCHEMICAL EVIDENCES OF INORGANIC ORIGIN FOR OILS IN LIAOHE FAULTED DEPRESSION

Zhang Jinglian¹ Zhu Bingquan² Chen Yixian³ Tu Xianglin² Wang Darui⁴ Zhang Chengjun¹

(1. Northwest Institute of Geology, CNPC, Lanzhou; 2. Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou Guangdong; 3. Liaohe Petroleum Exploration Bureau, Panjin; 4. Research Institute of Petroleum Exploration and Development, CNPC, Beijing)

Abstract: Trace element contents of six crude oil samples in Liaohe Depression are analysed by IPC-MS. The results show that excepting Ni, V, Li, the trace element contents of crude oils are very low, V/Ni ratio is 0.02~ 0.04, which is lower than that of the world oils. Crude oils can reflect the deficit geologic tectonic environment. The very low ratio of Liaohe crude oils might relate to depletion mantle. The rare earth element contents are low. The REE distribution curve of Haili-39 crude oil suggests that it is related to mid-ocean ridge basalts.

Key Words: crude oil; trace element; rare earth element; depletion mantle; mid-ocean ridge; basalt; Liaohe Depression