

微量元素在霸县凹陷油源对比中的应用

丁志敏

(华北石油勘探开发研究院)

作者用发射光谱测定了冀中坳陷霸县凹陷下第三系、石炭二叠系和奥陶系6个层位75个原油样和360个生油岩样的18种微量元素的丰度,计算了14个丰度比值。根据这些资料,用聚类分析法进行了油-油对比,又用判别分析法建立了各层系生油岩的判别函数式,再用二级判别分析法进行了油-岩对比。判别结果:第三系原油来自下第三系母岩;石炭二叠系凝析油及轻质油来自石炭二叠纪煤系,属于煤成油;奥陶系原油一部分来自下第三系母岩,另一部分轻质油来自石炭二叠系母岩。

一、样品、分析及数据处理

1. 样品

作者选取了冀中坳陷霸县凹陷6个层位75个原油样品和23口井360个岩石样品,用发射光谱分析了这些样品中V、Ni、Fe、Mn、Cu、Zn、Cr、Ba、B、Ga、Pb、Al、Ti、Zr、Sr、Na、K、Li共18种微量元素的含量。取样点位置见图1。

2. 原油样品的光谱分析

取经过脱水过滤的原油30—50g置于瓷坩锅中,在电炉上低温加热,蒸至不冒烟后,转置马福炉中在550—600℃温度下灰化,然后用盐酸溶解及一定的溶液,用31WⅡ型两米光栅光谱仪摄谱。仪器条件:交流电弧,电流7A,曝光60s,光栏5mm,狭缝10μm。在测微光度计上测出各元素含量值,然后再换算成原油中元素含量值。

3. 数据的处理

用TQ-6计算机进行数据处理:(1)用聚类分析法对原油进行相似性分类及多种元素的油-油综合对比,寻找原油的同源性。(2)用多级判别分析法建立各层系岩石的判别函数式。(3)用二级判别分析法进行原油与生油岩中多个元素综合对比,确定油-岩关系。

二、不同层系原油中微量元素分布特征

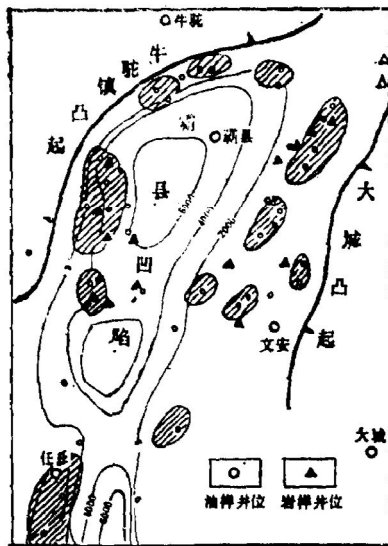


图1 取样井位分布图

不同层系原油中特征元素丰度及丰度比的平均值见表1，部分元素丰度及比值的分布见图2。

表1 各层原油中元素丰度 (ppm) 和丰度比的平均值

层位	Ni	V	Ga	Pb	V/Ba	V/Cu	V/Cr	Ba/Ni	B/Ga	Mn/Ni	Fe/Ni	Cr/Ni
Ed	2.4	1.04	0.14	0.78	3.76	1.3	15.1	1.36	7.79	0.15	8.26	0.16
Es ₁	2.4	0.98	0.16	0.56	1.40	1.2	7.3	0.61	16.6	0.18	9.99	0.07
Es _{2,3}	3.9	0.93	0.24	0.59	5.7	0.89	16.3	0.035	0.72	0.16	5.93	0.03
Es ₄	0.31	0.14	0.01	0.01	0.002	0.14	1.56	113.9	117.3	0.6	37.8	0.3
比较	Es ₄ 最小							Es _{2,3} 最小、Es ₄ 最大				
E	2.4	0.97	0.16	0.67	2.27	2.22	11.9	0.94	10.7	0.18	9.8	0.13
C—P	0.27	0.05	0.004	0.08	0.17	0.25	0.52	8.2	54.6	2.5	61.9	7.9
O	0.39	0.06	0.03	0.19	0.22	0.43	3.2	15.4	86.8	1.3	37.6	0.61
比较	E>O>C—P							O>C—P>E		C—P>O>E		

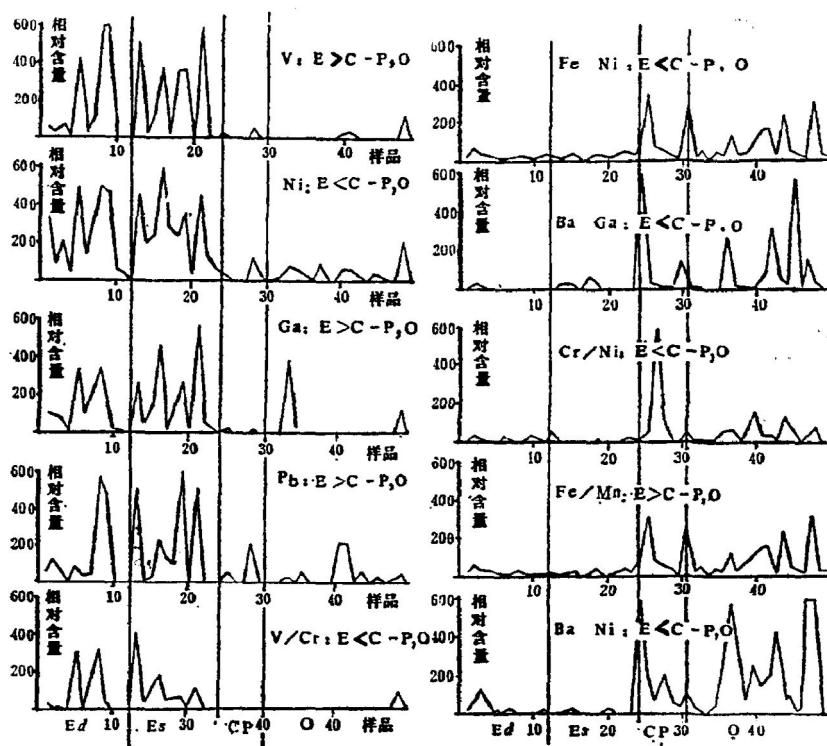


图2 原油微量元素与层位的关系 (样品按深度从左向右排列)

1. 三个层系原油的微量元素丰度和丰度比

从表1和图2可以看出，第三系原油以Ni、V、Ga、Pb和V/Ba、V/Cu、V/Cr高为特征，石炭二叠系凝析油、轻质油以Mn/Ni、Fe/Ni、Cr/Ni高为特征，奥陶系原油则以Ba/Ni、B/Ga高为特征。

2. 原油成熟度对某些元素丰度的影响

从图2可以看出, Ni、V、Ga、Pb在第三系原油中的含量, 总体上高于石炭二叠系和奥陶系; 但也有一部分第三系原油含量较低, 与霸县潜山带和苏桥潜山带古生界原油相近。具体分析了第三系原油中元素含量高低不同的两类油样, 发现元素含量高的油样90%以上是1600—2600m的浅层原油, 而元素含量低的油样80%以上是2800—4700m的深层原油。这就说明原油中的微量元素不仅与产层的层位有关, 而且与埋藏深度有关。微量元素在原油中主要以金属有机络合物的形式存在, 而金属卟啉络合物只在一定温度下才稳定。随着埋藏深度增加和地温升高, 卟啉含量减少, 微量元素含量也就降低。

3. 原油垂向运移对某些元素丰度的影响

生油门限深度(2800m)以浅的原油, 是从2800m以深的成熟带运移来的, 属“下生上储”型原油。元素含量低的“原生”原油向上运移时, 由于重力分异作用, 原油中的轻组分首先抢占岩石孔隙空间。空间被占满后, 继续向上运移的原油中的轻组分有所减少, 重组分有所增多。由于金属卟啉络合物主要赋存于原油的重组分中, 所以越向上运移, 原油中Ni、V、Ga、Pb等微量元素的含量越高。同时, 运移途中原油还会溶解和携带一部分地层中的微量元素, 使原油中的元素含量增高。

4. 各层原油微量元素丰度的聚类分析

霸县凹陷除了下第三系这个油源层外, 是否还有石炭二叠系作为第二个油源层, 这一直是个有争议的问题。本文利用原油中微量元素丰度和元素丰度比值进行了探讨。从理论上讲, 同一油源的原油, 其微量元素含量应当有一定的相似性。为此, 我们用聚类分析(群分析)法, 根据原油中多种元素分布的相似性, 把它们归入不同的群中, 试图定量确定不同层系原油之间的亲缘关系。

霸县凹陷3个层系45个油样18种元素丰度的聚类分析结果见图3。从图中可以清楚地看出, 霸县凹陷原油按元素相对含量的相似性可明显分为两大类: 第一类以第三系为主, 还有一部分奥陶系原油; 第二类以石炭二叠系为主, 还有苏桥文安地区奥陶系的轻质油。这两类原油的元素组成区别这样明显, 看来分别来自两个不同的油源层。这一认识还可从潜山原油的聚类分析图中得到证实

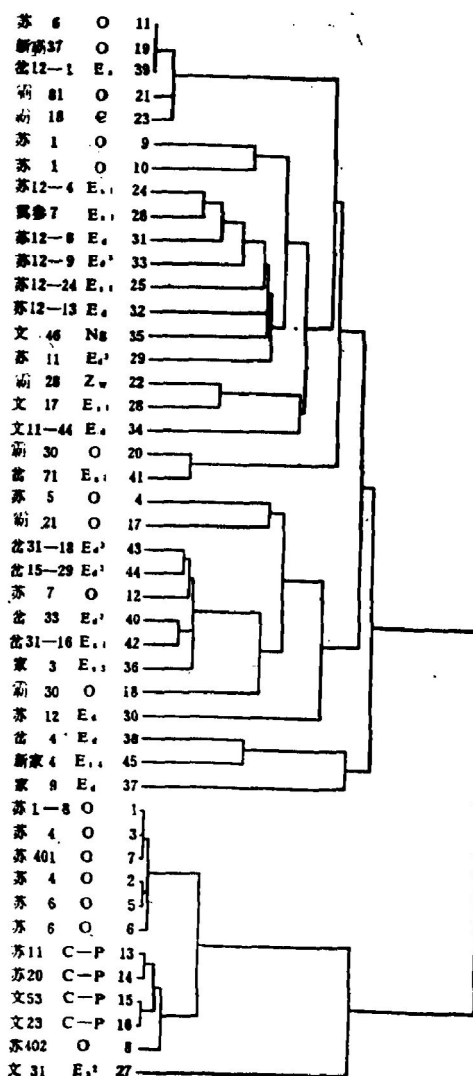


图3 霸县凹陷原油微量元素Q型聚类分析结果

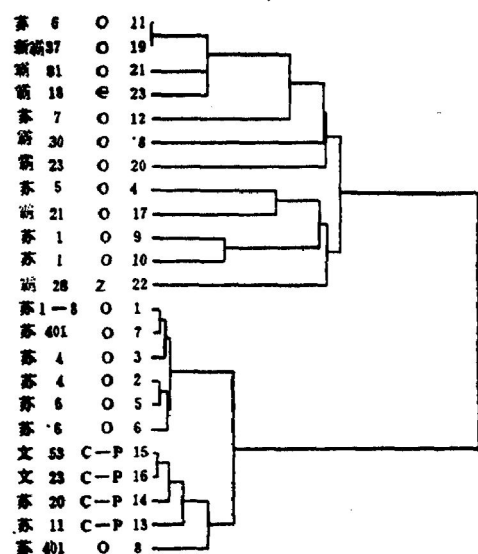


图4 霸县凹陷潜山原油微量元素
Q型聚类分析结果

(图4)。图4表明,潜山原油也可分为两类,可能分别来自两个油源层(苏桥奥陶系重质原油与霸县潜山原油同源,奥陶系轻质油则与苏桥文安石炭二叠系凝析油同源)。

三、不同层系岩石中微量元素的分布特征

1. 三个层系岩石的微量元素丰度及丰度比值

从表2、表3及图5可以明显看出,第三系生油岩以Mn、Pb、Ti、V、Cu、Na、K、Li和V/Ba、V/Ni、V/Cu、V/Cr、Mn/Ni、Fe/Ni、Cu/Ni、Cr/Ni高为特征,石炭二叠系生油岩以Ba、B、Fe、Ga、Ni、Al、Zn和B/Ga、Fe/Mn高为特征,奥陶系灰岩则以Sr和Sr/Ba、K/Na、Ba/Ni、V/Fe高为特征。

表2 各层系岩石中元素丰度平均值(%)

层位	Mn	Pb	Ti	V	Cu	Na	K	Li
E	0.0395	0.0017	0.6153	0.0075	0.0059	3.1920	2.1816	0.0117
C—P	0.0199	0.0014	0.3231	0.0064	0.0035	0.3954	1.1994	0.0053
O	0.0041	0.0007	0.0285	0.0017	0.0008	0.7413	0.3296	0.0017
比较	E > C—P > O							
层位	Ba	B	Fe	Ga	Ni	Al	Zn	Sr
E	0.0585	0.0129	1.6000	0.0023	0.0032	2.9420	0.0060	0.0129
C—P	0.0791	0.0160	1.8867	0.0026	0.0041	3.1200	0.0068	0.0162
O	0.0378	0.0027	0.3375	0.0003	0.0015	0.8430	0.0012	0.1094
比较	C—P > E > O							
	O > C—P > E							

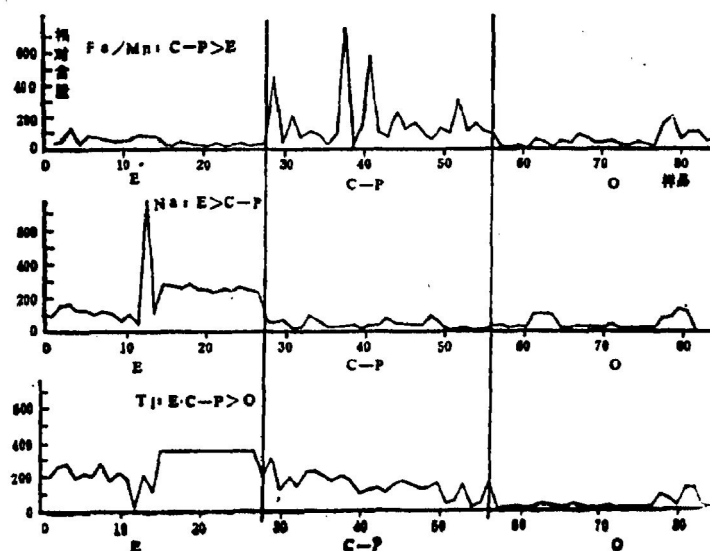
2. 元素丰度的影响因素

从表2中可以看出,总的说来,下第三系和石炭二叠系暗色泥岩中各种元素的丰度都高于奥陶系灰岩。这是因为元素的迁移和富集条件不同所决定的。例如, Ni、V、Cu在潮湿气候下被溶解而呈溶液状态迁移,当进入蓄水盆地后,由于介质还原作用增强, Ni、V、Cu等元素易被粘土和有机质吸附而下沉聚集,以卟啉络合物及硫化物(如: V_2S_5 、 CuS)的形式富集在沉积岩中。所以富含有机质的泥岩, Ni、V、Cu的含量都比较高。

表3 各层系岩石中元素丰度比平均值表

层 位	V/Ba	V/Ni	V/Cu	V/Cr	Mn/Ni	Fe/Ni	Cu/Ni	Cr/Ni
E	0.1658	2.9700	3.1892	1.8026	14.8121	524.42	1.6355	1.7978
C—P	0.1016	1.6408	2.7876	1.5867	5.0585	468.67	0.8149	1.2319
O	0.1061	1.1089	2.7868	0.9736	2.6785	217.28	0.5037	1.1993
比 较	E > C—P > O							

层 位	B/Ga	Fe/Mn	Sr/Ba	K/Na	Ba/Ni	V/Fe
E	5.2813	49.1141	0.2206	1.3557	22.4645	0.0056
C—P	6.9439	183.5005	0.2663	3.9136	22.2816	0.0050
O	6.6944	61.0911	2.8503	21.7852	25.1650	0.0242
比 较	C—P>O>E		O>C—P>E		O>E>C—P	

图5 不同层系岩石中部分元素分布图
(同一层系样品从左到右按深度排列)

Fe、Mn在母岩中常被溶解而进入到溶液中迁移。有的形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ，呈胶体状态迁移，有的形成 $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ 和 $\text{Mn}(\text{HCO}_3)_2$ ，呈离子状态迁移。Fe、Mn都是变价元素，在还原环境下具有较强的迁移力，在氧化条件下则往往变为不活动状态。当含有Fe、Mn的溶液进入到蓄水盆地后，在氧化环境下，即可形成 Fe_2O_3 和 MnO_2 沉淀；随着有机质和 H_2S 的增多，生成大量的 FeS 及 MnS_2 沉淀。因此泥岩中Fe、Mn的含量高。

冀中下第三系属微咸水湖相沉积，古湖有一定的盐度^[3]。石炭二叠系煤和炭质泥岩则是沼泽相淡水沉积，含盐度较低。所以碱金属元素Li、Na、K在第三系泥岩中的含量比石炭二叠系泥岩高。

Sr在奥陶系碳酸盐岩中含量高,这是因为Sr的某些化合物(如 SrSO_4)溶解度较大,可以迁移到远海,通过生物途径沉积下来。锶的离子半径与钙的离子半径相近(Ca^{++} 为 $0.99 \text{ \AA}$, Sr^{++} 为 $1.1 \text{ \AA}$),在碳酸盐岩形成时, CaCO_3 捕获了锶。所以,奥陶系海相沉积灰岩中Sr的含量高。

3. 不同层系岩石的判别式

通过对3个层系岩石中元素丰度和丰度比的研究,我们选出了多个分层特征元素和元素丰度比。但是,多个指标同时考虑,对于人工直观判别层位是很难的。为此我们选用多级判别分析法,分别用特征元素丰度和丰度比建立了第三系、石炭二叠系和奥陶系3个层系岩石的判别函数式(表4)。经140个已知层位岩石样品的检验,两组判别函数的判对率都大于70%,判别效果良好,实现了利用微量元素定量分层。这样,只要有元素分析数据,我们就可判别出未知岩石样品属于哪个层位。这比传统的地质方法前进了一步。

表4 各层系岩石判别函数式

判 对 率	判 别 式
元素丰度	$E = -80.1617 + 43.0798 \text{Fe} - 0.794\text{Ni} + 145.7723\text{Ti} + 0.5354\text{Na} - 0.1213\text{Sr}$
	$C-P = -40.9237 + 25.2260\text{Fe} - 0.1609\text{Ni} + 143.0626\text{Ti} + 0.0645\text{Na} - 0.0609\text{Sr}$
	$O = -0.7822 + 2.6469\text{Fe} - 0.035\text{Ni} + 23.4738\text{Ti} + 0.0234\text{Na} - 0.0044\text{Sr}$
元素丰度比	$E = -0.9426 - 0.3161\text{Mn}/\text{Ni} + 6.8212\text{Cu}/\text{Ni} - 0.1225\text{B}/\text{Ga} + 0.1355\text{Fe}/\text{Mn} - 17.0562\text{Sr}/\text{Ba} - 0.0214\text{K}/\text{Na}$
	$C-P = -2.1811 - 0.6050\text{Mn}/\text{Ni} + 7.2978\text{Cu}/\text{Ni} + 0.1225\text{B}/\text{Ga} + 0.1606\text{Fe}/\text{Mn} - 17.802\text{Sr}/\text{Ba} - 0.0118\text{K}/\text{Na}$
	$O = +7.8499 - 0.7489\text{Mn}/\text{Ni} + 0.6432\text{B}/\text{Ga} + 0.1627\text{Fe}/\text{Mn} - 16.358\text{Sr}/\text{Ba} - 0.0022\text{K}/\text{Na}$

四、应用二级判别分析进行油源对比

原油的聚类分析已经证明霸县凹陷有两类原油、两个油源;而要解决各层原油分别来自哪一层生油岩的问题,还要借助于原油-生油岩对比。由于霸县凹陷目前尚无奥陶系灰岩原生油的确切证据,可暂不把它作为油源岩。我们首先用下第三系和石炭二叠系成熟生油岩作为已知物,建立判别函数式,再将霸县凹陷各层原油作为未知物,代入判别式,与生油岩作比较,来判别各层原油的油源岩。

用11口井25个第三系生油岩样品和15口井25个石炭二叠系生油岩样品的 V/Ba 、 V/Fe 、 V/Ni 、 V/Cu 、 V/Cr 、 Mn/Ni 、 Ba/Ni 、 Cr/Ni 、 B/Ga 和 Fe/Mn 共10个丰度比值作为判别指标,建立二级判别函数式如下:

$$R = -0.2798V/\text{Ba} - 1.4488V/\text{Fe} - 0.0054V/\text{Ni} + 0.0036V/\text{Cu} + 0.0132V/\text{Cr} - 0.0032\text{Mn}/\text{Ni} - 0.0056\text{Ba}/\text{Ni} - 0.0108\text{Cr}/\text{Ni} + 0.002\text{B}/\text{Ga} + 0.0001\text{Fe}/\text{Mn}$$

临界值 $R_0 = -0.0529$, 第三系综合判别值 $R_E = -0.0948$, 石炭二叠系综合判别值 $R_{C-P} = -0.0141$ 。 $R_{C-P} > R_0 > R_E$ 。

将霸县凹陷48口井不同层系原油中的元素丰度比值分别代入判别式,求出判别值 R ,

当 $R > R_0$ 时,认为未知原油样品来自石炭二叠系母岩;当 $R < R_0$ 时,则认为未知原油样品来自下第三系母岩。判别分析结果:第三系原油来自下第三系母岩;石炭二叠系轻质油来自石炭二叠系煤层和炭质泥岩层;奥陶系原油主要来自下第三系母岩,奥陶系轻质油则来自石炭二叠系母岩。判别函数经检验,判对率为81%。本文用微量元素进行油岩对比的结果与用有机地化指标研究的结果基本吻合¹⁾,说明微量元素进行油源对比是可行的。

五、小 结

霸县凹陷原油分为两大类:一类以第三系原油为主,还有一部分奥陶系原油;另一类以石炭二叠系轻质油和凝析油为主,还有一部分奥陶系轻质油。因此,可以认为霸县凹陷有第三系和石炭二叠系两个油源。

第三系原油来自下第三系母岩,石炭二叠系凝析油来自石炭二叠系母岩,奥陶系原油来自下第三系母岩,而奥陶系轻质油来自石炭二叠系母岩。

由于时间短,对于两个油源层混合供油的油样目前尚未研究。微量元素的变化还与沉积相有关,这方面的工作也没有开展。所以以上认识只是初步认识。

我院总地质师梁狄刚同志对研究工作进行了指导并对论文进行了修改,张晓燕同志协助我们上机处理了数据,在此一并深表感谢。

参 考 文 献

- [1] 伍大俊, 1981, 石油实验地质, 第3期。
- [2] 张博全、王启军, 1981, 石油学报增刊。
- [3] 秦建忠、梁狄刚, 1986, 冀中石炭二叠系煤成气与煤成油的有机地化特征, 石油工业出版社。

APPLICATION OF TRACE ELEMENTS IN OIL SOURCE CORRELATION OF BAXIAN SAG

Ding Zhimin

(North China Institute of Petroleum Exploration and Development)

Abstract

The emission spectra were used to determine the abundances of 18 trace elements contained in 75 crude oil samples and 360 source-rock samples from six strata of the Ordovician, Permo-Carboniferous and Paleogene of the Baxian Sag of the Jizhong Depression, Hebei Province, and 14 abundance ratios are calculated by the author. Based on these data, this paper made an oil-oil correlation by cluster analysis and established a discriminant function of source rocks by discriminant analysis, and made an oil-source rock correlation by secondary discriminant analysis. The result shows that the Tertiary crude oil comes from Eocene source rocks; the Permo-Carboniferous condensate and light oil are from C-P coal series; a part of Ordovician light oil is from C-P source rocks and the rest are from the Eocene.

1) 梁狄刚等, 1983, 冀中坳陷油气的生成, 华北石油勘探开发研究院。