

我国陆相原油的钒镍含量和钒镍比探讨

姜乃煌

(石油工业部石油勘探开发科学研究院)

根据作者收集的资料,本文初步讨论了我国一部分油田陆相原油钒镍含量和钒镍比的分布规律。

原油灰分中的金属元素有铁、铜、锌、铅、镁、钒、镍等;一般说来,钒和镍的含量最高^[1]。钒和镍的含量和含量比是原油的重要特征,可以用来区分不同来源的原油,甚至可以用来进行油源对比^[2,3,4,1]。

作者收集了我国一些陆相原油的钒、镍含量及钒/镍比值资料,与有关地质资料作了对比和分析,本文试图对这两种元素在原油中的分布规律作一初步讨论。

一、分析方法²⁾

取10g原油(如原油中的镍、钒含量低,则可适当多取),用干法灰化,在灼烧除尽残炭后,以稀盐酸溶解灰分,并以空气-乙炔火焰原子吸收法对试液进行测定。

仪器为P-E 460型原子吸收分光光度计,或者其他同类型原子吸收分光光度计。采用国产镍空心阴极灯。标样用氧化镍(纯度高于99.8%)和偏钒酸铵配制。溶剂水:一次蒸馏水再经阴阳离子交换树脂处理。原油中的钒元素,采用鞣酸-硫代乙醇酸分光光度计法测定。

二、分布规律探讨

我国一部分油田陆相原油中的钒、镍含量及钒/镍比值列于表1。

1. 表1所列我国陆相原油镍的最高含量是122.5 ppm(辽河断陷高升油田),最高钒的含量是4.0 ppm(冀中坳陷,晋7井),最低镍含量为0.05 ppm(冀中坳陷,永29-3井),最低钒含量为0.01 ppm(渤海湾,渤中2区)。

2. 表1中,我国陆相原油镍的含量大大超过了钒的含量,钒/镍比值从0.01至0.70,还未见有此比值大于1.0者。

3. Tissot和Welte绘制过世界上175个原油样品的镍、钒含量关系图^[1]。我国陆相原

本文1987年4月13日收到,同年7月16日改回。

1) 王启军、陈建渝,1984,石油地球化学(试用教材)。

2) 北京石油化工科学研究院,1977,重油及原油中微量钠、钾、镁、镍、铜、铅的原子吸收光谱测定,鞣酸-硫代乙醇酸分光光度法测定石油和硅铝催化剂中的钒。

表1 我国陆相原油钒、镍含量及钒/镍比值

盆地或拗陷名称	油田或油井名称	产层时代	镍含量 (ppm)	钒含量 (ppm)	镍/钒
冀 中 拗 陷	赵3井 ^[3]	E	24	3.0	0.13
	晋7井 ^[3]	E	20	4.0	0.20
	霸县原油 ^[3]	E+Pz	1.3	<0.1	<0.08
	永29—3*	Pz	0.05	0.02	0.40
济 阳 拗 陷	胜坨油田 ^[3]	E	26	1.6	0.06
	孤岛油田 ^[3]	E	17	2.5	0.15
辽 河 断 陷	曙古32井*	Pz	29	1	0.03
	兴隆台油田 ^[3]	E	29.2	0.7	0.02
	锦16块 ^[3]	E	31.7	0.7	0.02
	高升油田 ^[3]	E	122.5	3.1	0.03
黄 骅 拗 陷	王官屯油田 ^[3]	E	92	0.5	0.01
	羊三木油田 ^[3]	E	25	0.9	0.04
	渤中2*	Pz	0.91	0.01	0.01
东 濮 凹 陷	中原油田 ^[3]	E	3.0	1.8	0.60
鄂 尔 多 斯 盆 地	长庆油田 ^[3]	J	1.8	0.4	0.22
	延长油田 ^[3]	T	0.3	0.21	0.70
	陕西永坪油田 ^[3]	T	0.7	0.24	0.34
	陕西甘谷峰原油 ^[3]		<0.5	0.11	0.22
塔 里 木 盆 地	柯克亚油田 ^[*]	E	0.25	0.09	0.36
准 噶 尔 盆 地	克拉玛依油田 ^[3]	P,T,J	14	<0.4	<0.03
江 汉 断 陷	潜江油田 ^[4]	E	12	0.4	0.03
松 辽 盆 地	大庆油田 ^[4]	K	2.3	<0.08	<0.03
南 襄 盆 地	泌阳油田 ^[4]	E	13.08	2.26	0.17

* 北京石油化工研究院分析, 共4个油样。

油与世界上大多数原油相比, 镍的含量范围大致相当, Tissot 和 Welte 图上镍的含量从 1ppm 至 150 ppm, 我国陆相原油从 0.05 ppm 至 122.5 ppm。钒的含量, 图上从 1 ppm 至 1500 ppm, 我国陆相原油却小得多, 从 0.01 ppm 至 4.0 ppm。钒/镍比值的差异更加明显: 委内瑞拉原油在 5 至 15 之间, 伊拉克、伊朗、苏联(伏尔加河-乌拉尔地区)、其他中东地区、西加拿大产的石油在 1 至 5 之间, 利比亚、安哥拉、加蓬、印度尼西亚原油和部分美国加利福尼亚原油在 0.1 至 1 之间, 其中以印度尼西亚原油的钒/镍比值最低, 而我国的陆相原油, 钒/镍比值均小于 1。根据甘克文等的资料^[7], 委内瑞拉、伊拉克、伊朗及其他中东地区, 苏联(伏尔加-乌拉尔地区), 及西加拿大盆地产的石油应属海相石油。因此作者认为, 把钒/镍比值大于 1.0 的石油, 认为是海相石油, 小于 1.0 的认为是陆相石油, 有一定的根据。

4. 从表1中的数据可以看出: 第三系产的原油, 最高含镍量为 122.5 ppm, 最低为 0.25 ppm; 中生界产的原油, 镍的含量为 0.5—14 ppm; 古生界产的原油, 为 0.05—29

ppm。要从这些数据中得出“生产层年代越老，其钒、镍含量越低”的结论，是不全面的。例如，产于上第三系的柯克亚原油，其钒、镍的含量要比产于中生代地层的原油低得多，曙古32井原油是古生代地层产出的，镍的含量却达到29 ppm。决定原油中钒、镍含量的因素，不只是地质时代；它还与成熟度、生物降解程度、运移程度及油源岩的沉积环境有关。

5. 古潜山油藏中的原油的钒、镍含量及钒/镍比值决定于其油源岩的性质及原油的次生变化。例如，曙古32井原油来自陆相第三系沙河街组生油岩¹⁾，成熟度较低，又受到生物降解作用的影响，以致钒、镍的含量都比较高。

6. 同一坳陷内，深部原油的钒、镍含量要比浅层原油低。如冀中坳陷永29-3井原油（埋深3081.92—3302.0 m）低于晋7井原油（1332.1—1407.2 m）和赵3井原油（1922.4—1937.0 m）。其原因正象 Tissot 和 Welte 说明的那样^[1]，钒、镍的含量与钒、镍卟啉的存在有关。卟啉含量越高的原油和生油岩，其钒、镍的含量也越高，这一关系也被杨志琼等人的工作证实^[6]。卟啉是高温下不稳定的化合物，原油埋藏越深，卟啉被降解越严重，因此钒、镍二元素的含量就越低。

7. 生物降解原油（一般为稠油）的镍、钒含量要比正常原油高得多。如冀中坳陷晋7井原油，密度大（1.004），粘度大（50℃时，为1.251 Pa·s），含硫高（1.09%），而且还含有C₂₇—C₃₅生物降解萜烷^[5]，是一种生物降解原油，其镍的含量为20 ppm，钒的含量为4.0 ppm。黄骅坳陷羊三木油田原油也具有密度大（>0.9）和粘度大（50℃时，为0.122—5.377 Pa·s）的特点，也是生物降解原油，其镍的含量为25 ppm，钒的含量为0.9 ppm。据晏德福研究^[8]，其原因是细菌在降解原油时，增加了原油中的胶质和沥青质，而一个以上胶质分子形成一个金属络合物的概率很高，有利于钒、镍含量的增加。同样，在沥青质中，硫、氧和氮的含量较高，在沥青质生成过程中，硫和氧的二价性质和氮的三价性质阻碍了石墨化作用。在这种情况下，不完善的六角形镶嵌化作用将会阻止苯网结构的完全芳构化，出现“开口”和“空洞”。料想这些中央位置是给予体原子所在部位，金属可在这些位置上进行络合，从而增加钒、镍的含量。

8. 低成熟原油的镍、钒含量要比成熟原油高。辽河断陷高升油田沙三段莲花油层原油，C₃₁萜烷22S/22R=1.1，C₂₉甾烷20R/20S=0.38，Tm/Ts=3.84，属低成熟原油，其镍、钒含量分别为122.5 ppm和3.1 ppm，几乎是表1中此两元素含量最高值，大大地超过了成熟油。低成熟原油已相继在辽河、济阳、苏北、江汉、南襄等盆地发现，是一种密度大的粘滞性原油。其成因还不十分清楚，或许是一些与原油成分相近的有机质，被干酪根中的“陷井”捕获，当温度升高到一定程度时，虽然干酪根还未大量降解成石油，这些有机质已从“陷井”跑出来，而形成低成熟石油。低成熟原油中钒镍含量高，正反映了它的低温形成的特点。

9. 凝析油中的钒、镍含量要比普通原油低。如永29-3井原油，镍和钒的含量都小于0.1 ppm。塔里木盆地柯克亚油田原油也属于凝析油，钒、镍的含量也低，分别为0.09 ppm和0.25 ppm。凝析油可按成因分为低成熟和高成熟两种。程克明等曾在东濮盆地发

1) 王保志，1979，辽河断陷西部凹陷曙光古潜山油田油源的初步研究。

现过低成熟凝析油¹⁾。柯克亚油田的原油,根据甲基菲指数测定的成熟度只相当于镜质体反射率 $R_o=0.80\%$,与南襄盆地泌阳凹陷中核三段的V—Ⅱ油层组的原油相当,但其钒、镍含量,前者比后者低得多。所以,凝析油中钒、镍含量低,不只是与成熟度有关,还与其他因素有关,这有待进一步研究。

10. 由上述原油钒、镍含量及钒/镍比值规律也可以看出,原油中钒、镍含量及其比值可以用来解决以下地球化学问题:

(1) 判断原油的成熟度。一般来说,成熟度越高,这两种元素的含量越低。

(2) 判断原油的生物降解程度。一般来说,生物降解程度越高,这两种元素的含量越高。

(3) 判断原油是陆相原油还是海相原油。一般来说,海相原油的钒/镍比值 >1.0 ,陆相原油 <1.0 。

(4) 可用于油源对比。钒和镍在原油和生油岩抽提物中的含量,即使在同一层段中,波动也比较大。所以,用这两种元素的含量作对比是困难的。但钒/镍比值比较稳定,反映某一段地层或某一组原油的特征,可以取得较好的对比效果。Joseph A. Curiale在研究美国Oklahoma州的志留系—奥陶系原油的油源时,曾在正构烷烃、异构烷烃、甾烷、萜烷对比的基础上,应用了原油和生油岩抽提物的钒/镍比值的资料,取得较好的效果^[2]。

参 考 文 献

- [1] Tissot, B.P., Welte, D.H., 1973, Petroleum formation and occurrence, Springer-Verlag, P.363—365.
- [2] Curiale, J.A., 1983, Petroleum occurrences and source-rock potential of the Ouachita mountains Southeastern Oklahoma, Oklahoma Geological Survey Bulletin 135.
- [3] 祁鲁梁、李占武, 1982, 石油炼制, 第12期。
- [4] 杨万里、高瑞琪, 1980, 石油学报, 增刊。
- [5] 汪燮卿等, 1980, 石油学报, 第1卷, 第1期。
- [6] 杨志琼等, 1983, 石油与天然气地质, 第4卷, 第3期。
- [7] 甘克文等, 1982, 世界含油气盆地图集, 石油工业出版社。
- [8] 晏德福, 1986, 天然石油中金属的化学赋存形态, 有机地球化学文集, 甘肃科学技术出版社, 第116—134页。

THE V AND N_i CONTENT AND V/ N_i RATIO OF SOME CONTINENTAL CRUDE OILS IN CHINA

Jiang Naihuang

(Research Institute of Petroleum Exploration and Development, Beijing)

Abstract

V and Ni content and the V/Ni ratio can be used to determine maturity and bio-degradation of crude oils and the sedimental environment of source rocks. They also can be used as a parameter for oil-rock correlation. V and Ni content and V/Ni ratio of some continental crude oils in China are listed in the text.

1) 程克明等, 1984, 东濮凹陷生油条件研究及生油量计算。