

# 中国大陆科学钻探主孔 0 ~ 2000 米超高压变质岩中有机质的检出及成因研究\*

饶竹<sup>1</sup> 罗立强<sup>1</sup> 方家虎<sup>2</sup> 詹秀春<sup>1</sup> 杨柳<sup>2</sup> 苏劲<sup>2</sup>

RAO Zhu<sup>1</sup>, LUO LiQiang<sup>1</sup>, FANG JiaHu<sup>2</sup>, ZHAN XiuChun<sup>1</sup>, YANG Liu<sup>2</sup> and SU Jing<sup>2</sup>

1. 国家地质实验测试中心, 北京 100037

2. 中国矿业大学资源与安全工程学院, 北京 100083

1. National Research Center of Geoanalysis, Beijing 100037, China

2. China University of Mining and Technology, Source and Safety Institution, Beijing 100083, China

2006-04-10 收稿, 2006-06-12 改回。

Rao Z, Luo LQ, Fang JH, Zhan XC, Yang L and Su J. 2006. Organic matter be detected and its genic origin be studied for ultrahigh-pressure metamorphic rock from the 0 ~ 2000m main hole of the Chinese Continental Scientific Drilling Project. *Acta Petrologica Sinica*, 22( 7 ) 2060 – 2066

**Abstract** The previous research result means that ultrahigh-pressure metamorphic rock for the Chinese Continental Scientific Drilling( CCSD ) had undergone multi stages of metamorphic process and peak stage metamorphic conditions of the Sulu orogenic belt have been estimated to be 680 ~ 850°C and 1 ~ 3GPa. So ultrahigh-temperature and ultrahigh-pressure conditions that pass over dead line of organic matter of classical theory. It means that organic matter from ultrahigh-pressure metamorphic rock for the CCSD exist impossible. But actually trace amount soluble organic matter and insoluble organic matter had been detected in ultrahigh-pressure metamorphic rock for the CCSD by special sampling preparation and sampling measure method after excluding pollutions from drilling mud and additive. It synchronously confirmed that organic matter in ultrahigh-pressure metamorphic rock for the CCSD really exists. This paper also has discussed organic geochemical character such as biomarks, kerogen and Rock-Eval pyrolysis analytic result of rocks and compared with abiogenic origin theories. The conclusion that genic origin of organic matter in ultrahigh-pressure metamorphic rock for the CCSD is biogenic origin be gained.

**Key words** Ultrahigh-pressure metamorphic rock, Detection of organic matter, Diogenic origin, Ultrahigh-pressure metamorphic process

**摘要** 前期研究表明大陆深钻孔区超高压变质岩经历了多期变质作用, 岩石的峰期变质温度达 680 ~ 850°C, 压力高达 1 ~ 3GPa, 如此高温、高压, 理论上已接近和超过传统意义上的石油死亡线, 也就是说大陆深钻孔区超高压变质岩存在有机质的可能性比较小。然而, 本课题通过排除大量钻井液、泥浆、添加剂以及样品分析等过程的污染, 建立起特殊样品制备和检测方法, 从大陆深钻孔区 0 ~ 2000 米超高压变质岩中检测到了微量可溶有机质和不可溶有机质。从而为大陆深钻孔区超高压变质岩中存在有机质提供了有力证据。本文还通过对可溶有机质、不可溶有机质的特征研究如生物标志物姥姣烷、植烷和干酪根、岩心样品的 Rock-Eval 热解分析和有机碳分析, 以及与无机成因假说对比研究认为超高压变质岩中有机质的成因为有机成因。

**关键词** 超高压变质岩岩心样品; 有机质检出; 有机成因; 超高压变质作用

中图法分类号 P588.348

\* 本文得到国家自然科学基金重大项目(编号 40399144)和国家重点研究发展规划(973)项目(编 2003CB716508)的联合资助。

第一作者简介: 饶竹, 女, 1962 年生, 研究员, 有机地球化学专业, E-mail raozhu99@sohu.com

生物有机物是地球演化、自然界进化的产物,它的发生、发展和消亡与时代有着密切关系(宋春青等 1996);同时它的存在又与温度、压力等环境条件有着直接联系。岩石中有机质是生物体经过生物作用、物理化学作用和地质作用后残留下来的。岩石中有机质是否存在、它的含量、种类、分布模式等可以反映和追溯生物有机质的演化历史。因此,可以利用岩石中有机质来研究有机质及其赋存岩石的演化历史(Tissot B P., 1974, 1984; Kenneth E Peters *et al.*, 1993)。如果大陆深钻孔区超高压变质岩中存在有机质就可以为研究超高压变质作用下有机质特征以及有机质与超高压变质作用间的相互联系提供非常宝贵的信息。

石油的无机与有机成因也是油气基础研究的前沿课题(戴金星 2002)。依据传统油气理论,在自然界或地层状况下,石油(有机较大分子)在 150℃ 以上就裂解为以烷烃气为主的天然气,200℃ 定为石油死亡温度(Erdman J G *et al.*, 1956)。随着温度进一步升高,烷烃气进一步裂解为最稳定的分子甲烷和转化为死碳。当温度高于 800℃ 甲烷也将不复存在,800℃ 为甲烷的死亡线(戴金星 2002)。因此,一般可以认为在自然界中或地层状况下,当有机质受热温度超过 800℃ 时,不大可能以较大分子形式存在。大陆深钻孔区超高压变质岩经历了多期变质作用。有关超高压变质岩的温-压条件(P-T)的研究已经取得了许多研究结果。目前,大家较普遍认为榴辉岩的峰期变质温、压条件是 700~860℃ 和 3.0~4.0 GPa(Zhang *et al.*, 1996, 2000; Zhang R., 2000; Enami *et al.*, 1999; Yang *et al.*, 2000)。张泽明(Zhang *et al.*, 2005a, 2005b, 2005c)在总结前人研究成果的基础上提出了大陆孔区超高压变质峰期温度的下限压力可能是 6~7GPa,温度很可能达 1000~1100℃。因此,大陆深钻孔区超高压变质岩所经历的温度已经大大超过石油死亡温度,接近和超过了甲烷的死亡线。处于如此高温、高压这种极端地质条件下大陆深钻孔区超高压变质岩中是否存在有机质、及其有机质成因归属的研究就显得尤为重要,并成为进一步研究超高压变质作用下有机质的存在状态和有机质与超高压变质作用之间的相互关系的关键。本文围绕上述问题分别展开了讨论。

## 1 样品岩性和地质背景

中国大陆科学钻探工程(CCS D)主孔位于江苏省东海县东南 17km 的毛北村附近(34°25'N, 118°40'E),构造上位于苏鲁超高压变质带的南部。前期研究表明(游振东等., 2004)2000 米以上井段主要由榴辉岩、正片麻岩、负片麻岩、石榴石橄榄岩和少量片岩和石英岩组成。根据岩石的空间组合和岩石化学成分特征,可将钻孔 100~2050m 井段划分成 7 个岩石单元。本文采集的样品为主孔 2000 米以上井段的岩心样品,共 12 个,主要分布在第 5 个单元(683~1130m)由榴辉岩与副片麻岩呈互层状产出;第 6 单元(1130~

1596m)的角闪黑云斜长片麻岩、黑云二长片麻岩和长英片麻岩和第 7 单元(1600~2000m)的多硅白云母榴辉岩,退变金红石榴辉岩夹多层黑云二长片麻岩,斜长角闪岩等 3 个岩石单元中。

## 2 实验方法

### 2.1 可溶有机质的分析

岩心样品经 10% 双氧水、水、甲醇、丙酮、二氯甲烷、正己烷等有机溶剂充分清洗干净,破碎过 200 目筛。称取 50.00g 过筛岩心样品,氯仿-索氏抽提 72 小时后,样品残渣再分别用甲醇、甲苯连续超声抽提 2~3 次,合并提取液,族组分离得饱和烃馏分、芳烃馏分和非烃馏分。饱和烃馏分、芳烃馏分分别上气相色谱、气相色谱-质谱检测。气相色谱仪型号为 GC-2010,配氢火焰离子化检测器(日本岛津公司);气相色谱/质谱联用仪型号为 GC-8060/MD-800,美国菲尼根公司;色谱柱 DB-1 30m × 0.25mm, 0.25μm,美国 J&W 公司。JY92-2D 超声波细胞粉碎机,宁波新芝生物科技股份有限公司。

气相色谱分析条件:气化室 300℃,初温 65℃,以 10.0℃/min 升温到 100℃,再以 4.0℃/min 升温到 310℃,保持 30min。不分流进样。载气 N<sub>2</sub>:纯度 99.999%。自动进样器进样,进样量为 1.0μL。FID 检测器,检测器温度 320℃。

气相色谱-质谱分析条件:气相色谱部分,初温 65℃,保持 1min 后以 8.0℃/min 升至 100℃,再以 4℃/min 升至 305℃。不分流进样,汽化室温度 280℃。质谱条件,扫描质量范围 45~550m/z,扫描方式:全扫描,每 0.8 秒 45~550m/z,电子能量 70eV,离子源温度 220℃,接口温度 270℃。载气 He:纯度 99.999%。进样量为 1.0 μL。

### 2.2 干酪根分析

取经氯仿-索氏抽提可溶有机质后的岩心样品 55.0g,放入酸反应器,加蒸馏水充分膨胀后,除去上部清液。再加入 6mol/L 的 HCl 40ml,在 60℃ 下搅拌 1.5h,使碳酸盐岩充分分解,除去酸液,用蒸馏水洗涤至弱酸性,3000r/min 离心去除清液。按 HF:HCl=2:1 的比例,在搅拌状态下,依次加入浓度为 6mol/L 的 HCl 和质量分数为 40% 的 HF,在 60℃ 下搅拌 2h,除去酸液,用 1mol/L 的 HCl 洗涤三次,3000r/min 离心去除清液。HF 处理后的残留物再加 40ml 浓度为 6mol/L 的处理样品后,1mol/L 的 HCl 洗涤三次,600r/min 离心去除清液,最后用蒸馏水洗涤至弱酸性,去除清液。将所得的干酪根置于 50ml 离心管中,加入相对密度为 2.01~2.10 的重液,用超声波使其充分分散。以 2500r/min 离心 20min,取出上部干酪根,底物二次重液浮选,合并两次干酪根。所得干酪根用蒸馏水洗涤至无氯离子后置于冰箱内,在 -5℃ 下冷却 12h。取出待冰融化后,在 60℃ 的烘箱中干燥。

### 2.3 全岩 Rock-Eval 热解分析

全岩 Rock-Eval 热解分析在中国石油勘探开发研究院石油地质实验研究中心完成。Rock-Eval2plus(法国)岩石热解分析仪、中国石油勘探开发研究院 OGE-III(中国)油气评价工作站。分析条件:热解分析 300°C 恒温 3 分钟分析 S<sub>1</sub>, 在 300°C ~ 600°C 温度范围 50°C/min 程序升温分析 S<sub>2</sub>, 二氧化碳入炉温度 390°C。a. 热解氦气 100 mL/min; b. 载气氦气 35 mL/min; c. 氦气 28 ~ 30 mL/min; d. 空气 400 mL/min。

### 2.4 有机碳分析

岩心样品有机碳在德国 Multi EA 2000CS 碳硫分析仪上分析。称取 0.1 ~ 0.2g 样品,用 8% HCl 浸泡过夜,105°C 赶尽无机碳及盐酸。上机测定。样品分析条件:炉温 1300°C,载气 O<sub>2</sub> 纯度 99.999%。流量 100mL/min。

## 3 结果与讨论

### 3.1 可溶有机质的提取研究

超高压变质岩中可溶有机质特征研究直接取决于超高压变质岩中可溶有机质分析结果的准确性。理论上讲超高压变质岩一般不含有有机质,即使有含量也应非常低,与钻井取样时添加的大量添加剂、样品提取和分析过程中可能的带来的污染相比微乎其微。因此,要获取代表真正岩心样品原始有机质就必须防止泥浆、钻井液、碎样、提取以及分析等一系列过程带来的污染,同时提高样品可溶有机质的提取效率,尽可能获取可溶有机质信息。课题组研究出一套适用于超高压变质中可溶有机质提取和分析的方法。主要采用超声-无机试剂、超声-有机试剂等清洗手段消除可能污染,索氏抽提、超声抽提等连续抽提的方法来尽可能提高有机质的抽提率,并与可能存在的污染物类型进行对比研究,确保岩心抽提有机物为样品原始有机物,具体办法参见(饶竹, 2006)。

为了确保检测结果的准确性,对所有岩心样品进行了第二次重新取样测定。限于篇幅只挑选了饱和烃含量较高和较低的两个典型样品为例。图 1a、图 2a 分别代表样品 B442R342P1c、B819R556P5b 第一次气相色谱-质谱测定样品中饱和烃馏分所获得的饱和烃总离子流图,图 1b、图 2b 分别代表 B442R342P1c、B819R556P5b 样品第二次取样气相色谱-质谱测定样品中饱和烃馏分所获得的饱和烃总离子流图。从图上看,两次测定结果十分接近,可以判定可溶有机质提取、检测是准确可靠的。同时从图上也看出两次分析结果均缺失 C<sub>16</sub> 以前的轻烃部分,排除了样品处理不当可能造成轻烃损失的疑问。图 3 是样品分析时全流程空白。图中最高峰为分析时加入的内标角鲨烷。气相色谱-质谱分析所得到的总离子流图以所有分析组分中含量最高峰为 100%,其它

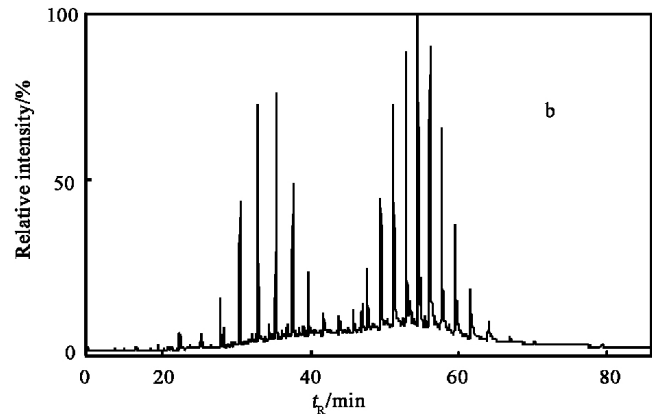
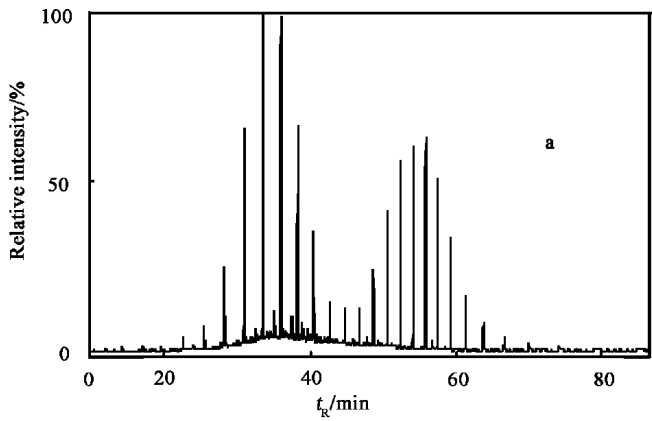


图 1a B442R342P1c 样品第一次测定的饱和烃总离子流图

图 1b B442R342P1c 样品第二次取样测定的饱和烃总离子流图

Fig. 1a The total ion chromatograms of saturated aliphatic hydrocarbon for first test ( B442R342P1c sample ).

Fig. 1b The total ion chromatograms of saturated aliphatic hydrocarbon for second test ( B442R342P1c sample )

组分含量以相对最高峰的百分数表示。因此,全流程空白图中其它组分含量很低,内标角鲨烷就成为最高峰。图 1a、图 1b、图 2a、图 2b 等图中内标较其他样品组分含量低,内标峰不明显。从图 3 还看出角鲨烷峰之前有少量的轻烃,角鲨烷峰之后有少量的柱流失硅氧烷峰,这些峰也由于图中无较高含量组分存在而有所放大,实际含量很低。因此,它们有对样品分析结果不构成影响,样品分析过程中不存在样品污染。

### 3.2 超高压变质岩中有机质的检出

为了获取超高压变质岩中存在可溶有机质的证据,分别对大陆深钻孔区超高压变质岩中的可溶有机质进行了生物标志物分析和原岩的 Rock-Eval 热解分析,并从提取过可溶有机质的原岩样品中分离提取干酪根。通过气相色谱、气相色谱-质谱分析,在 0 ~ 2000 米所采集的 12 个不同岩性的岩心样品中均检测出痕量可溶有机质,获得了饱和烃、芳烃等

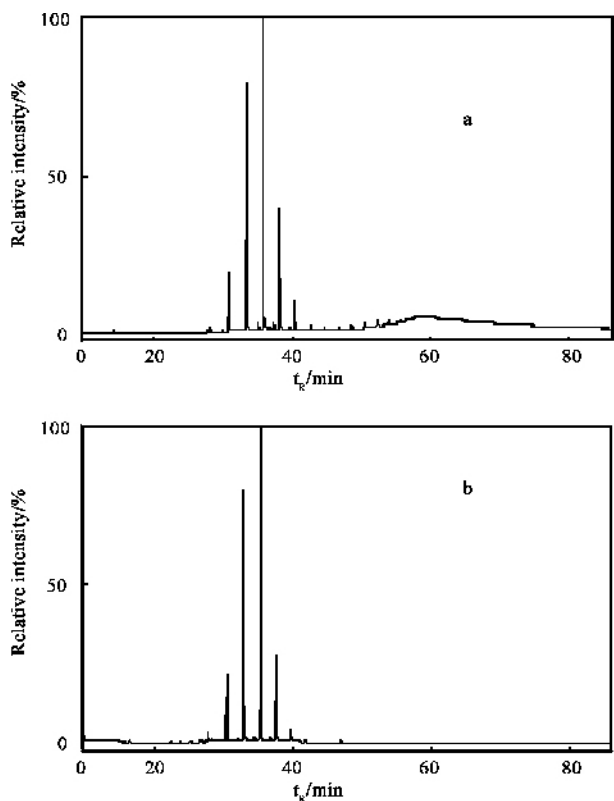


图 2a B819R556P5b 样品第一测定的饱和烃总离子流图

图 2b B819R556P5b 样品第二次测定的饱和烃总离子流图

Fig. 2a The total ion chromatograms of saturated aliphatic hydrocarbon for first test . ( B819R556P5b sample )

Fig. 2b The total ion chromatograms of saturated aliphatic hydrocarbon for second test( B819R556P5b sample )

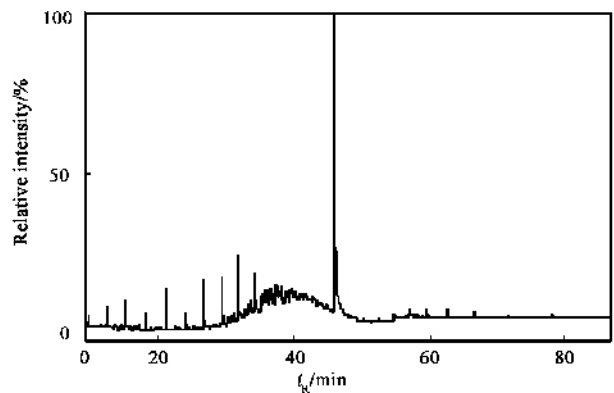


图 3 空白样品的总离子流图

Fig. 3 The total ion chromatogram for the blank sample

质含量太低,或者是有机质变质程度太高芳烃已经裂解有关。在提取完可溶有机质后的岩心样品再用 HF、HCl 等去掉无机矿物成分,分离提取干酪根。在分析的 12 个岩心样品中仅深度为 1840.49m 编号为 B957R627P4t 的绿帘黑云角闪片岩分离出可称量的干酪根,其他样品检测不到可称量的干酪根的原因也可能与岩心样品变质程度太高、不可溶有机质含量太低有关。所有样品的全岩 R<sub>cok</sub>-Evel 热解分析和有机碳分析获得的有机组分特征见表 2。从表 2 看出,所有样品均检测到微量的游离烃 S<sub>1</sub> 和微量的干酪根热解烃 S<sub>2</sub>。游离烃 S<sub>1</sub> 是指岩样加热不超过 300℃ 时挥发出来的烃,代表岩石中可抽提游离烃含量。热解烃 S<sub>2</sub> 代表高温( 300 ~ 600℃ )热解生成的烃含量。按传统油气理论,游离烃 S<sub>1</sub> 和热解烃 S<sub>2</sub> 均来源于生物有机质。从表 2 还可看出,除 B957R627P4t 样品外,所有样品的最高热解温度都较高,表明有机质的变质程度较高。B957R627P4t 确实是一个非常特殊的样品,它最高热解温度较低,有机碳含量也较高,但提取出来的干酪根颜色为灰色,碳的黑色已经很微弱,红外光谱表明变质程度很高,为什么该样品有低的最高热解温度,目前还在研究中。综合饱和烃、芳烃、干酪根以及 R<sub>cok</sub>-Evel 热解分析获得的游离烃 S<sub>1</sub> 和热解烃 S<sub>2</sub> 和有机碳等数据都表征了有机质的存在,从而为大陆深钻孔区超高压变质岩中存在微量 ~ 痕量的有机质提供了有力证据。在经历过超高温、超高压等极端地质条件的大陆深钻孔区超高压变质岩中检测到微量 ~ 痕量的有机质具有十分重要的意义,为研究超高压变质岩中有机质的地化特征和有机质特征来表征和研究超高压变质作用提供了依据。

表 1 有机质的地球化学参数

Table 1 The geochemical parameter of organic matter

样品号	深度 (m)	饱和烃	Pr/Ph	芳烃	MPI	干酪根
B387R304P1d	738.10	检出	3.85	检出	0.26	—
B425R329P7u	799.38	检出	0.33	检出	0.24	—
B426R329P7z	801.37	检出	0.37	检出	0.30	—
B442R342P1c	826.99	检出	0.53	检出	0.52	—
B623R439P6a	1121.91	检出	0.37	检出	0.37	—
B644R458P2c	1165.72	检出	0.44	检出	0.36	—
B819R556P4b	1562.6	检出	0.63	—	—	—
B820R558Pz	1578.37	检出	0.38	—	—	—
B952R626P5a	1832.82	检出	0.56	—	—	—
B956R627P4a	1838.82	检出	0.44	—	—	—
B957R627P4t	1840.49	检出	0.77	检出	0.34	检出
B966R627P3t	1853.91	检出	0.45	—	—	—

注: 1. Pr 代表姥姣烷, Ph 代表植烷。Pr/Ph 代表姥姣烷与植烷的比值。MPI 为甲基菲指数。

生物标志物信息(表 1)。从表中看出,所有岩心样品均检测到微量的饱和烃,检测到芳烃的样品仅有 B387R304P1d、B425R329P7u、B426R329P7z、B442R342P1c、B623R439P6a、B644R458P2c、B957R627P4t 等。芳烃的缺失可能与可溶有机

表2 岩心样品 Rock-Eval 热解分析结果

Table 2 The Rock-Eval analytical results of rock samples

编号	深度(m)	有机碳 ( $\mu\text{g/g}$ )	最高热 解温度 Tmax( $^{\circ}\text{C}$ )	游离烃 S1 ( $\text{mg/g}$ )	热解烃 S2 ( $\text{mg/g}$ )	产烃潜量 S1 + S2 ( $\text{mg/g}$ )	产率指数 PI	氢指数 HI ( $\text{mg/g TOC}$ )	有效碳 PC ( % )	降解率 PC/TOC ( % )	烃指数 S1/TOC $\text{mg/g TOC}$
B387R304P1d	738.10	140	491	0.01	0.07	0.08	0.13	233	0.007	22.13	33.33
B425R329P7u	799.38	206	485	0.01	0.06	0.07	0.14	300	0.006	29.05	50.00
B426R329P7z	801.37	202	496	0.01	0.05	0.06	0.17	250	0.005	24.90	50.00
B442R342P1c	826.99	260	480	0.02	0.07	0.09	0.22	233	0.007	24.90	66.67
B623R439P6a	1121.91	209	482	0.01	0.05	0.06	0.17	500	0.005	49.80	100.00
B644R458P2c	1165.72	139	536	0.01	0.04	0.05	0.20	200	0.004	20.75	50.00
B819R556P4b	1562.6	178	473	0.01	0.04	0.05	0.20	200	0.004	20.75	50.00
B820R558Pz	1578.37	100	513	0.01	0.04	0.05	0.20	133	0.004	13.83	33.33
B952R626P5a	1832.82	400	565	0.01	0.04	0.05	0.20	133	0.004	13.83	33.33
B956R627P4a	1838.82	111	522	0.01	0.04	0.05	0.20	200	0.004	20.75	50.00
B957R627P4t	1840.49	1820	394	0.12	0.76	0.88	0.14	633	0.073	60.87	100.00
B966R627P3t	1853.91	131	450	0.01	0.05	0.06	0.17	500	0.005	49.80	100.00

### 3.3 有机质成因研究

油气(可溶有机质)成因研究是当今前沿科学的重大课题之一。多年来一直存在无机成因、有机成因之争(戴金星, 2002; 郭占谦, 1997; Gold, 1982, 1984; Jeffery *et al.*, 1988; Gold T *et al.*, 1982, 1984)。无机成因主要认为油气的生成与生物无关,它是无机物在一定条件通过化学反应形成的。无机成因的代表学说主要有碳化物假说、变质假说和岩浆假说等。有机成因主要指油气的先驱物来源于生物。有机成因的代表学说主要有干酪根热解生烃和近年兴起的未成熟石油成因和煤成烃等(Philippi G. T., 1965; Tissot, 1984; Horsfield B *et al.*, 1988; Taguchi K., 1992)。无机成因的碳化物假说认为在地球形成时,碳和铁在很高温度下变成液体,并相互作用形成碳化铁。碳化铁不能保存在富氧的地壳中,因其密度相对大而在地壳深部。当它与沿裂缝渗入地壳深处炽热的水作用便形成碳氢化合物:  $3\text{Fe}_m\text{C}_n + 4m\text{H}_2\text{O} \longrightarrow m\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{C}_{4n}\text{H}_{8m}$ 。碳化物可制得低分子碳氢化合物(甲烷及同系物),但无法制造较高分子碳氢化合物(石油)。岩浆说主要认为石油的生成同基性岩浆冷却时碳氢化合物的合成有关。由于在高压下完成,可促使不饱和和氢化合物聚合为饱和碳氢化合物。大洋板块的玄武质岩石和蛇绿岩类俯冲到地幔一定深度后,因高温高压相变为密度更大的榴辉岩,并部分熔化为岩浆,同时在熔化为岩浆和部分岩石分解过程中氢和碳(及其氧化物)又在高温高压下合成甲烷。变质假说是指不含有机质的岩石在变质作用中生成无机成因气(烃类气和非烃类气)。如化学沉积碳酸盐(矿物)在高温下形成大量  $\text{CO}_2$ ; 超铁镁质岩(橄辉岩)的

蛇纹石化可产生烃类。以干酪根热解生烃为代表的有机成因说认为沉积有机质在地质作用下缩合、聚合生成一类复杂的大分子有机混合物,这些复杂的有机物在一定的温度、压力条件下转化生成烃类物质(油气)。未成熟石油成因则是可溶有机质在其成烃演化达到干酪根热解成烃门槛之前所生成的石油(Tannenbaum E *et al.*, 1985; Stone D S., 1997; Huang Difan, 1999; 黄第藩, 2003)。其相对变质程度较正常油气低。煤成烃则是指腐殖型煤系中煤和泥岩形成的煤成气和煤成油(Horsfield B *et al.*, 1988; Arora HK *et al.*, 1991)。本课题通过大陆孔区超高压变质岩中可溶有机质的生物标志物分析、去除可溶有机质后的干酪根分析、全岩 Rock-Eval 热解分析和样品的有机碳分析等,获得了大陆孔区超高压变质岩中有机质成因主要为有机成因的证据(表3)。其依据为 1) 在所有样品中均检测到微量有机碳(表2); 2) 在所有样品的可溶有机质饱和烃分析中均检测到姥姣烷、植烷和  $\text{C}_{16}$  到  $\text{C}_{37}$  等碳数不等的正构或异构烷烃(表1、表2)。姥姣烷、植烷是植醇分别在不同氧化和还原环境下经地质作用的产物,而植醇又源于植物的叶绿素(K. E 彼得斯, 1995); 长链的正构烷烃主要源于生物的正脂肪酸、醇类、脂类或其他正烷烃,正脂肪酸、醇类、脂类等在地质作用下经过脱羧、加氢等生物化学反应生成长链正、异构饱和烃,这些长链烃类目前还不能用无机的办法合成(戴金星, 2002)。3) 从大陆孔区超高压变质岩中分离出干酪根,干酪根是生物有机质在地质作用下缩合、聚合形成的复杂大分子,它与生物有着直接的亲缘关系; 4) Rock-Eval 全岩热解分析也在岩心样品中检测到可溶烃  $\text{S}_1$  和干酪根热解烃  $\text{S}_2$ ,  $\text{S}_1$ 、 $\text{S}_2$  同样它的先驱物是生物。

表 3 有机质成因

Table 3 The genic origin of organic matter

无机成因假说	有机成因学说	大陆孔区有机成因的证据
炭化物说	干酪根生烃	1: 岩心样品中均存在有机碳;
变质说	未成熟石油	2: 存在与植物有关的姥姪烷、植烷,
岩浆说	成因	长链饱和烃;
	煤成烃	3: 从变质岩中分离出了干酪根;
		4: Rock-Evel 热解分析检测到游历 烃 S <sub>1</sub> 、干酪根热解烃 S <sub>2</sub>

以上说明大陆深钻孔区超高压变质岩检测到的有机物的成因主要是有机成因。但不排除大陆深钻孔区存在无机成因的烃类物质。按照无机成因假说,大陆板块深俯冲的超高压变质作用具有无机生烃的可能性,但目前尚无证据证明在检测到的可溶有机质中有无机成因的烃类物质存在。

## 4 结论

通过排除大陆深钻孔区超高压变质岩采样、制样、分析等过程中可能带来的各种污染,从大陆深钻孔区超高压变质岩中检测出可溶有机质;从提取过可溶有机质的岩心样品中分离出干酪根;岩心样品的 Rock-Evel 热解分析,均检测到微量的游离烃 S<sub>1</sub>和干酪根热解烃 S<sub>2</sub>;从所有岩心样品中均检测到微量有机碳等数据为大陆深钻孔区超高压变质岩中存在微量有机质提供了有力证据。同时,通过分析可溶有机质中的生物标志物和不可溶有机质干酪根的特征,以及无机成因有机质的特征,从而判断大陆深钻孔区超高压变质岩中有机质的成因为有机成因。大陆深钻孔区超高压变质岩中有机质的检出一件非常有意义的工作,它可以进一步研究和探索超高压下变质岩中有机质的保存、演化等特征,有助于探索超高压变质岩中有机质的成因、有机质死亡线等油气基础理论,还可以根据有机组分的种类、分布模式来推断超高压变质岩的峰值温度、变质年代等,为研究超高压变质岩作用提供新的证据。

## References

Alajbeg PH. 1963. Organic geochemistry and the formation of petroleum. 6<sup>th</sup> world Pet. Congr. 1: 397-407

Arora HK and Mehrotra K L. 1991. Coals as potential source rocks in Cambay Basin. 2<sup>nd</sup> Oil Nat Gas CommPetro. Basins of India Seminar Proc, 2: 161-172

Dai JinXing. 2002. Treatise of Natural Gas Geology and Geochemistry in China. Beijing: Petroleum Industry Press in China, ( Vol. 3 ) 54-72 ( in Chinese )

Enami M, Nagasaki A. 1999. Prograde P-T path of kyanite eclogites from Junan in the SuLu ultrahigh-pressure province, eastern China. The Isand Arc, 8: 459-474

Erdman J G *et al.* 1956. Volatility of metallo- porphyrin complexes. Science, 123( 3195 ) 502

Gold T, Soter S. 1982. Abiogenic methane and the origin petroleum. Energy Exploration and Exploitation, ( 2 ) 89-103

Gold T. 1984. Contributions to the theory of an abiogenic origin of methane and other terrestrial hydrocarbons. Proceedings of the 27<sup>th</sup> International Geological Congress. ANV Science Press, B( 13 ) #13-442

Guo Z X, Wang X B, Liu W L. 1997. Songliao basin abiogenic natural gas gas reservoir characteristic. Science in China ( series D ), 143-148

Hofmann D, Leythaeuser. 1992. Early formation of hydrocarbon in evaporates at low maturity ranges an example from the Oligocene of the Mulhouse Basin ( France ). Organic Geochemistry, Advances and Applications in Energy and the Natural Environments, 36-39

Horsfield B, Yordy K L, Crelling J C. 1988. Determining the petroleum generating potential of coal using organic geochemistry and organic petrology. Org. Geochem., 13: 121-129

Huang Difan. 1999. Advances in hydrocarbon generation theory ( I ) Generation and evolution model for immature oils and hydrocarbon. Journal of Petroleum Science and Engineering, 22: 121-130

Huang Difan, Zhang Dajiang, Wang Peirong, Zhang Linye, Wang Tieguan. 2003. Genetic mechanism and accumulation condition of immature oil in China. Beijing: Petroleum Industry Press in China ( in Chinese ), 1-56

Jeffery A W A. 1988. Kaplan R. Hydrocarbons and inorganic gases in the Gravberg-1 well. Siljan Ring, Sweden. Chemical Geology, 71: 237-255

Kenneth E Peters, J. Michael Moldwan. 1993. The biomarker guide: interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments. by Prentice-hall, Inc, 1-45

Kenneth E Peters, J. Michael Moldwan. 1995. The biomarker guide: interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments. Beijing: Petroleum Industry Press in China, 105-107 ( in Chinese )

Philippi GT. 1965. On the depth, time and mechanism of petroleum generation. Geochim. Cosmochim. Acta, 29: 1021-1049

Rao Z, Yang L, Luo LQ, Zhan X C, Fang JH. 2006. The extraction of soluble organic matter in UHP metamorphic rock from main drill hole of the Chinese Continental Scientific Drilling Project. Acta Petrologica et Mineralogical, 25( 3 ) 257-260

Song CQ, Zhang ZC. 1996. Geological Basis. Edition 3. Beijing. Higher Education Press, 290-346

Stone DS. 1997. Fourbear field, immature oil from a Permian source trapped in an Eocene Laccofold. Wester Bighorn basin. AAPG, 81( 7 ) 1235

Taguchi K. 1992. A new conception in kerogen formation advanced recently and its relationships with a petroleum generation model proposed by the present author. J Jap Assoc. Petr. Techn, 57( 3 ) : 274-205

Tannenbaum E *et al.* 1985. Formation of immature asphalt from organic-rich carbonate rocks-correlation of maturation indicates. Org. Geochem., 8: 191-192

Tissot BP, Deroo G, Durand B, Espitalie J and Combaz A. 1974. Influence of the nature and diagenesis of organic matter in formation of petroleum. American Association of Petroleum Geologists Bulletin, 58: 499-506

Tissot BP and Welte DH. 1984. Petroleum formation and Occurrence. Springer-Verlag, New York, 699

Yang J, Jahn B. 2000. Deep subduction of mantle-derived garnet peridotites from the Su-Lu UHPM terrane in China. J. Metamorphic Geol, 18: 167-180

You ZD, Shu SG, Liang FH, Zhang ZM. 2004. Petrography and metamorphic deformational history of the ultrahigh pressure metamorphic rocks from the 100 ~ 2000m core of Chinese Continental Scientific Drilling, Acta Petrologica Sinica, 20( 1 ) 43-52 ( in Chinese )

Wang T G, Zhong L L. 1995. The formation mechanism and distributing of low immature oil. Beijing: by the petroleum industry press in China ( in Chinese )

Zhang R Y, Liou J G, Yang J S, Yui T F. 2000. Petrochemical constraints for dual origin of garnet peridotites from the Dabie Sulu UHP terrane, eastern-central China. J. Metamor. Geol., 18: 149-166

Zhang Z M, You Z D, Han Y J, Sang L K. 1996. Petrology, metamorphic process and genesis of the Dabie-Sulu eclogite belt, Eastern Central

China. Acta Geol. Sin., 9: 134–156

- Zhang Z M, Xu Z Q, Xu H F. 2000. Petrology of ultra-high pressure eclogite from the ZK703 drill hole in the Donghai, eastern China. Lithos, 52: 35–50
- Zhang Z M, Rumble D, Liou J, Xiao Y L, Gao Y J. 2005a. Oxygen isotope geochemistry of rocks from the Pre-Pilot Hole of the Chinese Continental Scientific Drilling Project( CCSD-PPH1 ). Am. Mineral, 90: 857–863
- Zhang Z M, Xiao Y L, Liu F, Liou J, Hoefs J. 2005b. Petrogenesis of UPH metamorphic rocks from Qinglongshan, Southern Sulu, East Central China. Lithos, 81: 189–207
- Zhang Z M, Xiao Y L, Hoefs J, Xu Z Q, Liou J G. 2005c. Petrogenesis of UPH metamorphic crustal and mantle rocks from the Chinese Continental Scientific Drilling Pre-Pilot Hole 1, Sulu belt, Eastern China. Int. Geol. Rev. (in press)
- Zhang ZM, Zhang JF, You ZD and Shen K. 2005. Ultra-high-pressure metamorphic P-T-t path of the Sulu orogenic belt, eastern central China. Acta Petrologica Sinica, 21(2): 257–270

#### 附中文参考文献

- K. E 彼得斯, J. M 莫尔多万. 1995. 生物标记化合物指南. 北京: 石油工业出版社, 105–107

- 戴金星. 2002. 天然气地质和地球化学论文集(卷三). 北京: 石油工业出版社, 54–72
- 郭占谦, 王先彬, 刘文龙. 1997. 松辽盆地非生物成因气的成藏特征. 中国科学 D 辑, 143–148
- 黄第藩, 张大江, 王培荣, 张林晔, 王铁冠等. 2003. 中国未成熟石油成因机制和成藏条件. 北京: 石油工业出版社, 1–56
- 饶竹, 杨柳, 罗立强, 詹秀春, 方家虎. 2006. 大陆深钻超高压变质岩中可溶有机质的提取研究. 岩石矿物学杂志, 25(3): 257–26
- 宋春青, 张振春. 1996. 地质学基础. 第3版. 北京: 高等教育出版社, 290–349
- 王铁冠, 钟宁宁等. 1995. 低熟油的形成机理与分布. 北京: 石油工业出版社
- 游振东, 苏尚国, 梁凤华, 张泽明. 2004. 中国大陆科学钻探主孔 100–2000 米超高压变质岩岩相学特征与变形变质史. 岩石学报, 20(1): 45–52
- 张泽明, 张金凤, 游振东, 沈昆. 2005. 苏鲁造山带超高压变质作用及其 P-T-t 轨迹. 岩石学报, 21: 257–270