

# 大陆深钻超高压变质岩中可溶有机质的提取研究

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

**摘要:** 目前可溶有机质的研究大多集中在沉积岩中。研究超高压变质岩中有机质有助于探索和认识超高压这种极端地质条件下有机质的来源、分布、保存和演化等一系列问题。由于大陆深钻超高压变质岩中可溶有机质含量非常低, 为防止泥浆、钻井液及碎样、提取、分析等过程带来污染, 尽可能获取岩心样品原始的有机质信息, 提高样品可溶有机质的提取效率。本文采用超声-试剂、超声-有机试剂等清洗手段消除可能污染, 利用索氏抽提、超声抽提等连续抽提的方法提高抽提效率, 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, 为进一步研究超高压变质岩中可溶有机质的赋存状态提供前提保证。

**关键词:** 超高压变质岩; 可溶有机质; 样品污染; 提取; 大陆深钻

中图分类号: O652.6 O656.2 P588.3

文献标识码:

文章编号: 1000-6524(2006)03-0257-04

## The extraction of soluble organic matter in UHP metamorphic rock from the main drill hole of the Chinese Continental Scientific Drilling Project

RAO Zhu<sup>1</sup>, YANG Liu<sup>2</sup>, LUO Li-qiang<sup>1</sup>, ZHAN Xiu-chun<sup>1</sup> and FANG Jia-hu<sup>2</sup>

(1. National Research Center of Geoanalysis, Beijing 100037, China; 2. School of Resources & Safety Engineering, China University of Mining & Technology, Beijing 100083, China)

**Abstract:** At present, the extraction of the soluble organic matter is mainly applied to sedimentary rocks for exploring oil and gas. The contents of the soluble organic matter in UHP metamorphic rocks from CCSD are usually at the level of trace amounts. It is therefore very important to prevent pollution from drilling mud, sample preparation and processing analysis and to improve extraction efficiency. This paper has dealt with the removal of external contaminants, the improvement of the extraction efficiency by ultrasonic wash, Soxhlet extraction and ultrasonic extraction, and the elimination of pollution in core samples by comparing total ion chromatogram between the samples and the pollutants.

**Key words:** UHP metamorphic rock; soluble organic matter; sample pollution; solvent extraction; CCSD

目前岩石中可溶有机质研究主要以研究石油、天然气、煤、气体水合物等的生成、运移、成藏等为目的, 研究对象大多为沉积岩, 研究压力多为几十兆帕。“沉积地层超压系统”的研究压力一般也只有

100兆帕左右( McTavish, 1998; Xie *et al.*, 1999; Hermann *et al.*, 2000; Palleck *et al.*, 2000; Zou and Peng, 2001; Zhu *et al.*, 2004), 很少有人研究超高压变质岩中的有机质。研究超高压这种极端地质条件

收稿日期: 2005-09-08; 修订日期: 2005-10-20

基金项目: 国家九五重大科学工程项目“中国大陆科学钻探工程”, 国家自然科学基金资助重大项目(40399144); 国家重点研究发展规划项目(2003CB716508)

作者简介: 饶竹(1962-), 女, 汉, 硕士, 研究员, 有机地球化学专业, 电话 010-68999590, E-mail: raozhu99@sohu.com。

下有机质的赋存特征及演化机理,有助于探索和研究超高压变质岩中有机质的分布、保存、演化等一系列问题,进而可对传统的有机质来源及保存理论等提出新的思考。大陆科学钻探孔区为超高压变质岩中有机质的研究提供了非常难得的平台。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  $1\ 000\sim 1\ 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,压力达  $6\sim 7\ \text{GPa}$ (张泽明等,2005),因此超高压变质岩中残存的有机质含量可能非常低。与之相比,岩心钻并取样时的大量钻井液、泥浆、添加剂以及样品分析过程均有可能带来严重污染,因此获取尽可能多的代表岩心样品的原始有机质,就成为研究超高压变质岩中有机质的前提和关键所在。本文对大陆深钻孔区岩心样品采取有别于常规沉积岩样品的清洗、碎样、提取、与污染物类型比对等多种技术和方法来排除污染和提高提取效率,尽可能多地获取了岩心样品的原始有机质,为超高压变质岩中可溶、不可溶有机质的存在、演化研究提供技术保证。

## 1 样品特征

本次采集的样品为中国大陆科学深钻主孔  $600\sim 2\ 000\ \text{m}$  的岩心样品,共 12 个,主要采自  $683\sim 1\ 130\ \text{m}$  绿帘黑云角闪斜长片麻岩(榴辉岩质片麻岩)夹多层蓝晶石榴辉岩和斜长角闪岩, $1\ 130\sim 1\ 596\ \text{m}$  的角闪黑云斜长片麻岩、黑云二长片麻岩和长英片麻岩及  $1\ 600\sim 2\ 000\ \text{m}$  的多硅白云母榴辉岩、退变金石榴辉岩夹多层黑云二长片麻岩、斜长角闪岩等 3 个岩性单元中(游振东等,2004)。

## 2 实验方法

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,破碎至 200 目,从中称取 50 g,氯仿-索氏抽提 72 h 后,样品残渣再经甲醇、甲苯分别连续超声抽提 2~3 次,合并提取液,主族组分分离得饱和烃、芳烃和非烃。饱和烃、芳烃上气相色谱、气相色谱-质谱检测。主要分析仪器有 GC-2010 型气相色谱仪、配氢火焰离子化检测器(日本岛津公司)、GC-8060/MD-800 型气相色谱-质谱联用仪(美国菲尼根公司)、色谱柱 DB-1,  $30\ \text{m}\times 0.25\ \text{mmi.d.}, 0.25\ \mu\text{m}$  膜厚(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)。

## 3 结果与讨论

### 3.1 样品的特殊制备方法

一般来讲中国大陆深钻孔区超高压变质岩岩心样品非常珍贵,可用于研究的样品量非常有限,同时样品中有机质含量非常低,获得可供检测的可溶有机质含量则更低。而钻并时需添加的大量有机物,还有碎样过程污染、溶剂不纯、器皿不洁等均可能造成有机物信息的失真,甚至得出错误结论。因此,常规生油岩的样品处理方法很难满足分析要求。本课题所采集的样品为 1/4 岩心样品,除个别有微裂隙外基本为整块样品,尽管岩心钻并取样时已用大量水冲洗,但仍不能排除钻井液及泥浆中的微量有机质进入和附着在岩心的表面。因此样品破碎前,要用 10%  $\text{H}_2\text{O}_2$  水溶液连续超声清洗 2 次,每次 20 min,以氧化表层可能存在的有机污染物。接着再用大量去离子水连续超声清洗 4 次,每次超声 20 min,借助超声波作用除掉  $\text{H}_2\text{O}_2$  及附着在表层可被水洗掉的附着物质等。之后样品在室温下自然干燥,随后依次用甲醇、丙酮、二氯甲烷、正己烷等有机溶剂连续超声清洗 20 min,用以除掉可能残留的极性、非极性有机污染物。清洗干净的样品首先人工破碎成小块,最后上碎样机破碎并过 200 目筛。碎样机应事先用甲醇清洗干净,样品与样品之间仍需清洗,以减小碎样机和样品间的交叉污染。

### 3.2 非常规的样品提取方法

为了获得一定量的可溶有机质,采用 50 g 较大样品量进行氯仿-索氏抽提时加入已洗干净的铜片,抽提时间要达 72 h,其间更换溶剂 1 次,避免可溶有机质过度加热导致组成变化。在索氏抽提完成后,分别更换不同性质和极性的甲醇、甲苯溶剂,用具有较大功率的超声细胞破碎仪分别再对残渣样品进行第 2 次、第 3 次超声抽提,以保证可溶有机质抽提完全。所用器皿使用前均用铬酸洗液、有机溶剂清洗,所用溶剂均为农残级,且需浓缩 100 倍并检测无干扰峰存在才可使用,否则要进一步提纯。图 1 为样品经索氏抽提后 GC 检测到的可溶有机质的气相色谱,图 2 为索氏抽提后残渣经甲醇、甲苯抽提后再获得的可溶有机质的气相色谱。从图 1、图 2 看,第 1 次索氏抽提获得的可溶有机质不完全,缺乏高碳部分的有机质,而再通过超声抽提后可将高碳部分的

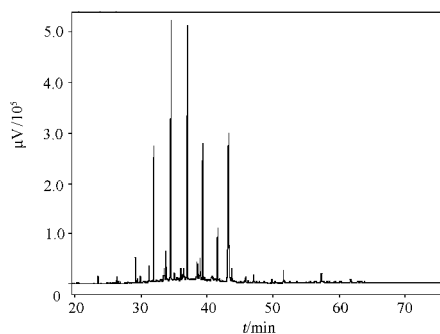


图 1 B644R458P21 岩心样品第 1 次索氏抽提获得的气相色谱图

Fig. 1 The gas chromatogram obtained from the first Soxhlet extraction of Sample B644R458P21

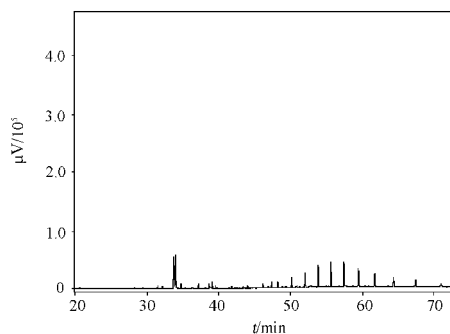


图 2 B644R458P21 岩心样品 2 次超声萃取获得的气相色谱图

Fig. 2 The gas chromatogram obtained from the second ultrasonic extraction of Sample B644R458P21

有机质提取出来,从而获得更多可溶有机质的信息。因此对于这种超低含量可溶有机质的特殊岩心样品来讲,2 次、3 次超声提取是非常必要的。

### 3.3 与污染物对比研究

样品经上述制备、提取后,经 GC-MS 测定,得到总离子流图。限于篇幅,本文只列出部分样品的总离子流图(图 3a)。其他样品的分布较相似,只是变质程度高的样品在高碳部分( $C_{26}$  以后)逐步消失。从图 3a 中看出可溶有机质的含量较低的,特别是变质程度高的正片麻岩、榴辉岩的总离子流强度更低。为了判定所获得的可溶有机质是否存在污染,特与可能存在的有机污染物进行对比研究。

将钻井液、钻井液的添加物(如润滑剂、消泡剂等)、泥浆等样品用索氏抽提法分别提取,其后分析过程同样品分析,最后得 GC-MS 总离子流图(图 3b~图 3i)。分别对比岩心样品与可能存在的污染物的分布模式,发现岩心样品总离子流图(图 3a)的最大出峰时间在 35 min,双峰分布,样品基线不存在 UCM(色谱不能分辨的凸起的部分),高碳部分色谱峰光滑无奇偶优势。与之相比,钻井液中添加物(土)的最大出峰时间在 25 min(图 3b)。在同等分析条件下,最大出峰时间不同说明有机质的主组分的组成不同,由此可知钻井液中添加物(土)与岩心样品有机物主组成不同。钻井液中添加物(LBM-H)的总离子流图(图 3c)的第 1 主峰出峰时间为 25 min,第 2 主峰出峰时间为 45 min,双峰分布,存在明显的 UCM,表明岩心样品与添加物(LBM-H)(图 3c)不是同一类物质。钻井液中添加物(LCA)的第一主峰出峰时间为 51 min,第 2 主峰出峰时间在 28 min,为双峰分布(图 3d),与岩心样品的主峰时间相差甚远。

而钻井液添加物(HV-CMC,图 3e)与岩心样品分布却很相似,但仔细观察图 3a、图 3e,钻井液添加物(HV-CMC)最大出峰时间在 38 min,基本是单峰分布,22~40 min 之间有 UCM,高碳部分色谱峰出现奇偶优势,与岩心样品的出峰时间、峰型分布和 UCM 等特征有所不同,表明岩心样品、添加物(HV-CMC)的成熟度和存在环境是不同的,分属于不同的来源。图 3f、图 3g 分属于不同井段的泥浆,二者特征很相似,它们与岩心样品的分布相差很大。钻井液添加的消泡剂(图 3h)的分布特征也明显区别于岩心样品,添加的油类物质存在明显 UCM(图 3i),与样品的分布差别更大。因此,综合分析对比可以基本判定岩心样品中获取的可溶有机质来源于样品本身,而非污染物,同时也说明样品的制备和提取是成功的。

## 4 结论

(1) 综合分析和对比表明,对于可溶有机质含量很低的特殊样品,需用特殊的样品制备和提取方法来消除污染、提高提取效率,从而尽可能获得原始可溶有机质信息;

(2) 采用氧化性溶剂、蒸馏水、不同极性的有机溶剂分别顺序超声清洗,可以消除来自钻井液、泥浆等对样品的污染;在索氏抽提的基础上进行 2 次、3 次超声抽提有助于高碳数有机质的提取,从而获得更多原始有机质信息;

(3) 通过样品与可能存在的污染物分布模式的对比研究初步获得大陆深钻超高压变质岩中可溶有

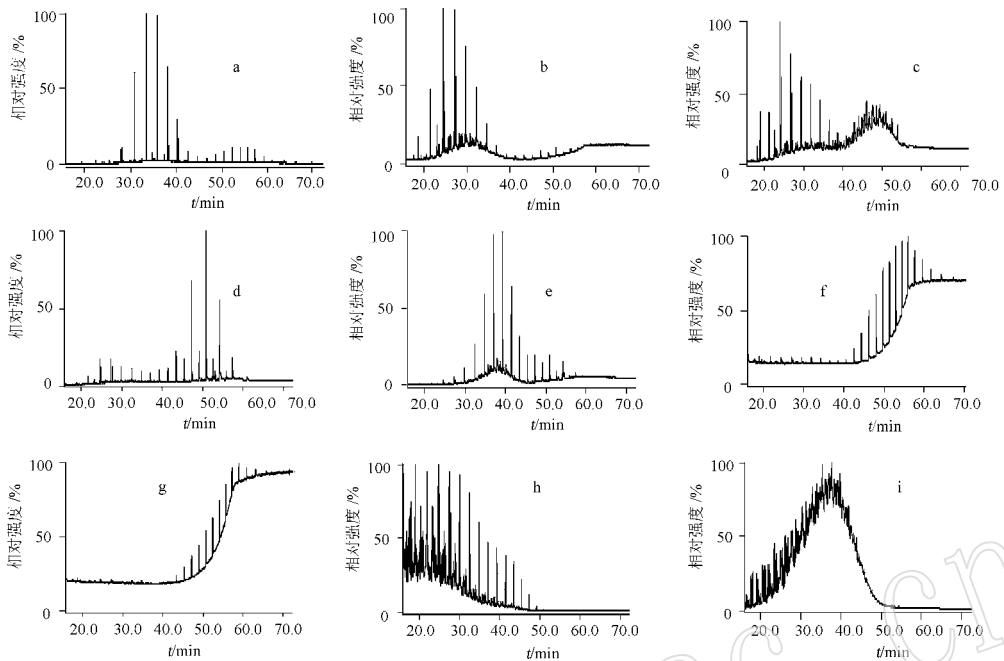


图 3 样品与可能存在的污染物的总离子流图

Fig. 3 Total ion chromatogram of sample and some pollutants

a—B644R458P21 岩心样品；b—添加物(土)；c—钻井液添加物(LBM-H)；d—钻井液添加物(LCA)；e—钻井液添加物(HV-CMC)；f—泥浆 1；g—泥浆 2；h—消泡剂；i—钻井液添加物(OIL)

a—Core Sample B644R458P21；b—drilling additive(Soil)；c—drilling additive(LBM-H)；d—drilling additive(LCA)；e—drilling additive(HV-CMC)；f—No. 1 drilling mud；g—No. 2 drilling mud；h—defoamer；i—drilling additive(OIL)

机质存在的证据,为研究大陆深钻超高压变质岩中可溶有机质提供了可靠的数据。

## References

- Hermann Wehner, Eckhard Faber and Heinz Hufnagel. 2000. Characterization of low and high molecular-weight hydrocarbons in sediments from the Blank Ridge, Site 994, 995, and 997 Proceeding of the Ocean Drilling Program [J]. *Scientific Results*, 164: 77~58.
- McTavish R A. 1998. The role of overpressure in the retardation of organic matter maturation [J]. *Journal of Petroleum Geology*, 21: 153~186.
- Xie X N, Li S T, Dong W L, et al. 1999. Overpressure development and hydrofracturing in the Yinggehai basin South China Sea [J]. *Journal of Petroleum Geology*, 22(4): 437~454.
- You Zhendong, Su Shangguo, Liang Fenghua, et al. 2004. Petrography and metamorphic deformational history of the ultrahigh pressure metamorphic rocks from the 100~2000 m core of Chinese Continental Scientific Drilling [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 20(1): 43~52

(in Chinese with English abstract).

- Zhang Zeming, Zhang Jinfeng, You Zhendong, et al. 2005. Ultrahigh-pressure metamorphic P-T-t path of the Sulu orogenic belt, eastern central China [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 21(2): 257~270 (in Chinese).
- Zhu Y H, Rao Z and Wu B H. 2004. Composition and origin of low-molecular-weight hydrocarbons in the gas-hydrate-bearing sediments from the JAPEx/JNOC/GSC et al. Mallik 5L-38 gas hydrate production research well [J]. *Geological Survey of Canada Bulletin*, 585: 9.
- Zou Y R and Peng P. 2001. Overpressure retardation of organic-matter maturation: a kinetic model and its application [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 18: 707~713.

## 附中文参考文献

- 游振东, 苏尚国, 梁风华, 等. 2004. 中国大陆科学钻控主孔 100~2000 米超高压变质岩岩相学特征与变质变形史 [J]. *岩石学报*, 20(1): 43~52.
- 张泽明, 张金凤, 游振东, 等. 2005. 苏鲁造山带超高压变质作用及其 P-T-t 轨迹 [J]. *岩石学报*, 21(2): 257~270.