Huffman 等人^[2]对 As 和含 As 矿物或化合物标样以及煤中 As 的 XAFS 谱研究结果,本次研究的样品中 As 的第 1 配位壳层的配位原子为 O,除样品 H₉ 中 As 与 O 的配位数为 3 外,其余样品中 As 与 O 的配位数为 4;这说明样品中 As 与 O 结合赋存在砷酸盐或亚砷酸盐相中,其中在样品 H₉ 中 As 是正 3 价(AsO_3^{3-}),在其余样品中 As 是正 5 价(AsO_4^{3-})。

贵州兴仁、兴义高砷煤中的 As 是以砷酸盐或亚砷酸盐形式存在,这与煤中 As 一般赋存在硫化物矿物中的规律是截然不同的。高砷煤中 As 的来源及富集的时间还有待于进一步的研究。

通过以上工作,可以得出如下认识:() 贵州兴仁、兴义晚二叠世高砷无烟煤中的 As 不是赋存在含 As 或 As 的硫化物矿物中,而是以砷酸盐或亚砷酸盐的形式赋存在煤有机组分中,且主要是砷酸盐形式;() 北京同步辐射 EXAFS 站可以测定煤中浓度在 $50 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 微量元素的赋存状态,随着同步辐射光源的不断发展,特别是固态多元素锗探测器灵敏度的大幅度提高,XAFS 方法在研究煤中微量元素赋存状态方面将发挥重要作用。

致谢 本工作作为国家自然科学基金(批准号:49372124)和北京正负电子对撞机同步辐射实验室资助项目。

参 考 文 献

- 1 Huffman G P, Huggins F E, Shal N. XAFS spectroscopy of critical elements in coal and coal derivatives. In: Meuzelaar H L C, ed. *Advances in Coal Spectroscopy*. New York: Plenum Press, 1992. 29~ 47
- 2 Huffman G P, Huggins F E, Shal N, et al. Speciation of arsenic and chromium in coal and combustion ash by XAFS spectroscopy. *Fuel Processing Technology*, 1994, 39: 47~ 62
- 3 Huggins F E, Huffman G P. Modes of occurrence of trace elements in coal from XAFS spectroscopy. *Inter Jour of Coal Geology*, 1996, 32: 31~ 53

(1997-10-20 收稿, 1998-03-23 收修改稿)

1 650 °C, 1~ 3 GPa 下玄武岩熔体结构的实验研究

朱卫国 谢鸿森 徐济安^④ 侯渭 张月明
郭捷 许祖鸣

(中国科学院地球化学研究所, 贵阳 550002; ④地球科学研究所, 台北)

摘要 以玄武岩为初始物料,在 1 650 °C, 1~ 3 GPa 压力条件下进行了熔融实验,对实验产物中的玄武岩淬火玻璃进行了电子探针分析、折光率测定和 CIPW 标准矿物计算,并进行了拉曼光谱研究,发现玄武岩淬火玻璃的主要结构单元为单聚体 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 、链状 $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$ 和层状 $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$,并讨论了在等温条件下,其相对含量随成分、压力的变化规律。

关键词 玄武质淬火玻璃 熔体结构 拉曼光谱

熔融作用是地球物质演化的重要过程之一,熔体的运动、结晶以及熔体与岩石的相互作用

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/csb1998-43-14-1551>

1552

标准矿物计算结果.

表 1 玄武质淬火玻璃的电子探针分析结果、实验压力及 CIPW 标准矿物计算

样号	1	2	3	4	5
压力/GPa	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
折光率	1.592 9	1.597 8	1.603 8	1.609 9	1.611 3
氧化物重量百分含量					
SiO ₂	52.25	49.15	49.02	47.86	47.59
Al ₂ O ₃	13.15	13.40	13.17	14.34	14.24
FeO	10.25	9.33	8.41	9.71	7.38
MgO	9.48	9.00	9.09	8.55	9.03
CaO	8.71	8.57	8.45	8.32	7.62
MnO	0.00	0.21	0.00	0.09	0.00
Na ₂ O	2.91	2.48	2.69	2.56	2.93
K ₂ O	1.65	1.44	1.49	1.34	1.55
Cr ₂ O ₃	0.01	0.25	0.08	0.18	0.31
TiO ₂	1.73	1.78	1.82	1.57	1.58
P ₂ O ₅	0.90	0.63	0.68	0.85	0.79
总量	101.05	96.23	94.88	95.38	93.02
Al/(Al+ Si)	0.23	0.24	0.24	0.26	0.26
CIPW 标准矿物计算					
Or	9.65	8.85	9.30	8.31	9.87
Ab	24.38	21.90	23.97	22.75	26.71
An	17.75	22.04	20.52	24.88	22.81
Di	15.63	14.66	15.39	10.34	9.98
Hy	15.63	17.00	14.79	14.92	10.05
Ol	11.54	10.42	10.62	13.50	15.26
Il	3.24	3.52	3.65	3.14	3.24
Ap	1.95	1.43	1.57	1.95	1.87

从表 1 电子探针分析结果可以看出高温高压下获得的玄武岩玻璃在成分上大致相同,但随着压力的增加、核晶的晶出,也存在着一定的变化.与原岩相比,对熔体结构影响较大的 Al₂O₃ 随着压力的增加而逐渐增加, SiO₂ 尽管跳动较大,但具有随压力增大而减小的趋势, Al/(Al+ Si) 则随之略有增加(图 2 和表 1). CIPW 计算结果表明,这些玄武岩玻璃属于(Or, Ab, An)_(Di, Hy)_Ol 组分系列.

从表 1 可以看出,随着压力的升高,玄武岩玻璃的折光率相应增加.折光率的变化直接反映了密度的变化,因此玄武岩玻璃的密度也随压力的升高而增加.上述玄武岩玻璃样品的电子探针分析表明,随压力增加,样品中的 Al₂O₃ 含量有较明显增加,而其他组分变化较小.可以认为随压力的升高,玄武岩玻璃的折光率、密度增加可能由两

图 2 1 650 ℃下 SiO₂, Al₂O₃ 与压力的关系
δ 为玄武岩玻璃中 SiO₂, Al₂O₃ 含量与原岩的差值

个因素造成的:() 玄武岩玻璃成分的变化,特别是 Al_2O_3 增加引起了结构的变化,从而引起了折光率、密度的变化;() 压力增加引起熔体结构单元的变化,使熔体变得更为致密,密度和折光率增大. 为证实上述推论的正确性,对玄武岩玻璃进行了拉曼光谱测定. 所用的拉曼光谱仪是 Renishaw 2100 型,使用 Ar^+ 激光激发,波长 514.5 nm,功率为 800 mW,仪器分辨率为 0.1cm^{-1} . 玄武岩玻璃的拉曼光谱如图 3. 对高频包络的谱峰通过高斯线性拟合分解,获得的结果列于表 2.

图3 玄武岩淬火玻璃的拉曼光谱

表2 拉曼光谱分析结果^{a)}

样号	参量	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_5	ν_6	ν_7	ν_8
1	频率/ cm^{-1}	341.5	490.5	579.4	676.6	796.2	890.2	973.6	1065.2
	面积/%	9.47	10.05	1.73	4.19	27.64	5.98	32.73	8.20
2	频率/ cm^{-1}	345.5	497.4	582.1	673.9	796.1	889.9	973.1	1 063.3
	面积/%	8.99	8.85	1.65	3.46	29.92	4.51	34.41	8.21
3	频率/ cm^{-1}	341.5	499.9	585.5	679.4	795.3	890.2	972.5	1 063.9
	面积/%	7.88	9.8	1.66	4.23	27.67	6.09	33.52	9.76
4	频率/ cm^{-1}	337.2	500.2	581.2	675.0	795.6	889.7	972.0	1 062.4
	面积/%	8.17	10.34	1.05	3.61	29.04	4.90	33.57	9.31
5	频率/ cm^{-1}	346.9	504.8	585.2	671.7	793.5	887.9	973.0	1 063.4
	面积/%	9.56	8.75	1.74	3.01	29.53	2.91	37.64	6.85

a) 各样号的实验条件同表 1

3 讨论

从表 2 可看出,玄武岩淬火玻璃的拉曼谱峰比较复杂. 参照前人的成果,对各谱峰的归属作如下说明: ν_1 (337~ 347 cm^{-1}) 的谱峰,主要是 $\text{M}-\text{O}$ (M 为碱、碱土金属阳离子) 的振动造成的,包含有 $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ 的弯曲振动; ν_2 (490~ 504 cm^{-1}) 的峰主要是由三维网络变形和摇摆振动造成的; ν_3 (579~ 585 cm^{-1}) 的峰是由包含非桥氧的结构单元中桥氧的摇摆运动引起的;

ν_4 (671~ 676 cm^{-1}) 的峰则是由 O—Si(Al)—O 键角畸变造成的; ν_5 (793~ 796 cm^{-1}) 的峰则是由 O—Si(Al)—O 弯曲振动引起的; ν_6 (887~ 890 cm^{-1}) 的峰则表征了 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 的 Si—O_{nb} (O_{nb}表示非桥氧,下同) 的伸缩振动^[5, 6]; ν_7 ($\approx$ 973 cm^{-1}) 的峰则表征了非桥氧数为 2 的结构单元中的 Si—O_{nb} 的伸缩振动^[5, 7], 如链状结构 $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$; ν_8 ($\approx$ 1 063 cm^{-1}) 的峰则表征了非桥氧数为 1 的结构单元中的 Si(Al)—O_{nb} 键的伸缩振动, 如 $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$. 尽管初始物料在实验前烘干过, 但玄武岩原岩中含有一定量的方沸石, 而拉曼光谱表明玄武岩玻璃在 $\approx$ 3 500 cm^{-1} 处有一弱峰, 也证实了在玄武质玻璃中含水.

从上述谱峰归属分析来看, 玻璃中主要的结构单元为 3 种: $[\text{SiO}_4]^{4-}$ (单聚体)、 $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$ (链状)、 $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$ (层状); 显然, 这一结果与 Virgo 等人^[8] 认为在 NBO/T = 2~ 1 中存在的结构单元为 $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$, $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$ 和 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 的结论是相一致的.

从表 2 的结果可以看出, 随着压力的增加, 构成玄武岩玻璃各结构单元的拉曼谱峰的频率并未发生明显的变化, 但表征各结构单元相对含量的峰面积在总体上随着压力增加而发生了相应的变化. 从图 4 中可以看出, 随着压力的升高, $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$ 结构单元略有增加, 而 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 和 $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$ 单元相应地减少, 这一现象在压力大于 2.0 GPa 时, 表现更为明显, 表明随着压力的增加, 岩浆体系中存在的反应:

结合前面玄武岩玻璃中 Al_2O_3 随压力升高而增加的趋势推测, 随着压力的增加, 熔体中的 Al^{3+} 由优先替代架状结构单元 $[\text{SiO}_2]^0$ 中的 Si^{4+} , 逐渐进入层状结构单元 $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$ 、链状结构单元 $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$, 使上述反应向右进行, 熔体的聚合度随之减小, 相应的熔体粘度也应随压力的升高而略有下降. 粘度下降的结论也可以从玄武岩玻璃中核晶数量的变化上得到佐证, 无论是均匀成核理论还是非均匀成核理论均表明^[9, 10], 成核速率 I 与粘度 η 反比, 即 $I \propto 1/\eta$. 实验中观察到压力大于 2.0 GPa 时开始在样品中部出现核晶, 且数量随压力增加而增多, 即成核速率增大, 这就从另一个侧面说明了粘度随压力增大而降低的事实; 同时根据非均匀成核理论的基体效应, 首先晶出的应该是熔体中占主量的结构单元, 本实验中普通辉石核晶的出现, 也证明了熔体中链状结构单元含量随压力增加而逐渐增多, 上述反应向右进行.

总之, 从本实验结果来看, 高温同时高压下玄武岩熔体结构的变化主要受两方面的影响: () 熔体化学成分的变化引起结构的变化; () 由于压力本身造成的对熔体中业已存在的结构单元间平衡关系的影响. 而这两方面的因素又是密切不可分的, 因为熔体成分的变化也受到压力的影响.

致谢 本工作为国家自然科学基金(批准号: 49772111)资助项目.

图4 熔体中各结构单元相对含量(S) 与压力(P)的关系

参 考 文 献

- 1 Neuville N R, Mysen B O. Role of aluminium in the silicate network: in situ, high_temperature study of glasses and melts on the join $\text{SiO}_2\text{-NaAlO}_2$. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60(10): 1 727~ 1 737
- 2 Mysen B O. Haploandesitic melts at magmatic temperatures: in situ, high_temperature structure and properties of melts along the join $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9\text{-K}_2(\text{Al})_4\text{O}_9$ to 1 236 °C at atmospheric pressure. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60(19): 3 665~ 3 685
- 3 任国浩, 谢鸿森, 谢先德. 玄武岩的高压熔融_结晶实验研究. *地球化学*, 1990(3): 249~ 255
- 4 谢鸿森著. 地球深部物质科学导论. 北京: 科学出版社, 1997. 44~ 47
- 5 Mysen B O, Virgo D, Seifert F. Melt structures and redox equilibria in the system $\text{CaO-MgO-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Annual report of the director geophysical Laboratory, Carnegie Institution 1978_1979, 1979. 519~ 526
- 6 Furukawa T, Brawer S, White W B. The structure of lead silicate glasses determined by vibrational spectroscopy. *J Mater Sci*, 1978, 13: 268~ 282
- 7 Brawer S A, White W B. Raman spectroscopic investigation of structure of silicate glasses: ⑤ Soda_alkali earth_alkali ternary and quaternary glasses. *J Non-Cryst Solid*, 1977, 23: 261~ 278
- 8 Virgo D, Mysen B O, Kushiro I. Anionic constitution of 1_atm silicate melts: implications for the structure of igneous melts. Annual report of the director geophysical Laboratory. Carnegie Institution 1979_1980, 1980. 310~ 311
- 9 Kirkpatrick R J. Theory of nucleation in silicate melts. *Am Mineral*, 1983, 68: 66~ 77
- 10 Cashman K V. Textural constraints on the kinetics of crystallization of igneous rocks, In: Nicholls J, Russell J K, eds. *Modern Methods of Igneous Petrology: Understanding Magmatic Processes*. *Reviews in Mineralogy*, 1990, 24: 259~ 314

(1997-11-21 收稿, 1998-03-31 收修改稿)

烃源岩有机质的不同赋存状态及定量估算

关 平 徐永昌^④ 刘文汇^④

(北京大学地质研究系, 北京 100871; ④中国科学院兰州地质研究所, 兰州 730000)

摘要 研究了辽河盆地低演化烃源岩中有机质的不同赋存状态. 引入土壤学的方法, 将不溶有机质划分为 5 种赋存状态. 通过计算, 确定了它们占烃源岩有机质的平均份额分别为: 28%, ④39%, ④18%, 3% 和 12%. 其中 是首次被揭示的.

关键词 有机粘土复合体 矿物吸附 干酪根赋存状态

烃源岩中有机质的赋存状态在粘土催化有机质成烃的研究中是一个重要环节. 尽管有些关于烃源岩的成岩作用与成烃作用具有相关性和同步性的报道^[1, 2], 但是一直未能定量估算出有机粘土复合体对成烃的贡献. 本次研究的实验样品主要采自辽河盆地埋深 600~ 3 500 m 之间各个层段的源岩, 其有机质处于低演化阶段. 工作中设计了两个实验, 将烃源岩中有机质的赋存状态区分为: 游离的干酪根(K)、被粘土物理吸附的可溶有机质(OCP)、被粘土化学吸附的有机质(OCC)、与粘土结合的固态有机质(OCS) 和被粘土岩中碳酸盐矿物质封装的有机质(CC) 等 5 种赋存状态. 其中, OCC 是首次被揭示的, 它对研究粘土的催化成烃作

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/csb1998-43-14-1551>