- 4 高庆宇, 薛万华, 林娟娟, 等. $\text{H}_2\text{O}_2\text{-KSCN-CuSO}_4\text{-NaOH}$ 非线性反应在封闭体系中的新现象. 科学通报, 1996, 41(14): 1 289~ 1 292
- 5 陈兰荪, 陈 键. 非线性生物动力系统. 北京: 科学出版社, 1991
- 6 张荣华, Borcsik M, Crerar D. 固-液相反应体系 $\text{CaF}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$ 内化学振荡的发现. 科学通报, 1991, 36(20): 1 836~ 1 837
- 7 谭凯旋, 张哲儒, 王中刚. NaCl 溶液中黄铜矿溶解反应的化学振荡和混沌吸引子. 科学通报, 1996, 41(8): 720~ 722
- 8 张荣华, 胡书敏, Hellmann R. 等. 矿物在热液内化学动力学和物质迁移. 北京: 科学出版社, 1992

(1997_07_17 收稿, 1997_11_25 收修改稿)

女山幔源单斜辉石巨晶中的结构 OH

夏群科 陈道公 郭立鹤^④

(中国科学技术大学地球及空间科学系, 合肥 230026; ^④中国地质科学院矿床地质研究所, 北京 100037)

摘要 利用 Fourier 变换红外光谱技术对产自安徽女山新生代碧玄岩中的 13 个单斜辉石巨晶进行了研究, 结果表明所有的样品均含有一定数量的结构 OH. 女山样品在 $3\,300\sim 3\,700\text{ cm}^{-1}$ 的范围内出现 4 组 OH 吸收峰, 其中 $3\,472\sim 3\,506\text{ cm}^{-1}$ 是主要特征吸收峰. 单斜辉石中主要特征吸收峰的位置可能与样品中 Al 的含量有关: Al 含量高的样品以 $3\,472\text{ cm}^{-1}$ 左右的峰为主要特征吸收峰, 而 Al 含量低的样品的主要特征吸收峰位于 $3\,620\text{ cm}^{-1}$ 附近.

关键词 结构 OH 单斜辉石 女山

近年来的研究表明微量的氢可以以 OH 的形式存在于一些名义上无水矿物(石英、橄榄石、石榴子石、辉石等)的结构之中. 这种赋存形式的氢会影响矿物的力学和其他的物理化学性质, 同时这些含微量结构 OH 的矿物也可以是地幔中重要的“水库”^[1], 地幔中水的储库的确定是理解地球乃至太阳系中水的演化的重要方面. 80 年代以来, 国外学者运用分子光谱、核反应技术、水热实验及脱水实验等对上地幔的主要矿物相——橄榄石、辉石、石榴子石等进行了一系列的研究, 包括结构 OH 的确认、含量的测定、影响因素的鉴别、结合机理和扩散机制等许多方面^[1~4]. 迄今为止, 国内对该领域的研究还很薄弱. 本文利用 Fourier 变换红外光谱 (FTIR) 技术对产自安徽女山新生代碧玄岩中的 13 个单斜辉石巨晶进行了研究.

1 样品和实验方法

13 个单斜辉石巨晶均为普通辉石质单斜辉石, 对样品的具体描述及分析数据见文献[5]. 从主要元素、稀土元素、微量元素和同位素资料上来分析, 这些巨晶是同一玄武质岩浆在幔源高压下不同程度结晶分异的产物.

样品加工成双面抛光、平行的晶片, 厚度约 $0.1\sim 0.4\text{ mm}$. 使用 Bruker_IFS 25 型 Fourier 变换红外光谱仪, 分辨率 4 cm^{-1} , 测量范围 $2\,000\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$, 扫描 64 次, 未使用偏振附件. 样品的被测区域经显微镜检查无包裹体、无其他杂质. 实验在室温、空气条件下进行, 相对湿度 27%. 样品厚度使用微米千分尺测量. 样品 NSH_8 制成厚度不同的两个晶片进行对比测量, 谱的形状完全一致, 由吸收强度的对比得到本次实验的精度为 $\pm 2\%$. 实验在地质科学院

矿床地质研究所红外光谱室进行.

2 结果及讨论

代表性的红外吸收谱图见图1, 样品的厚度、积分吸收强度及计算的 OH 含量见表1.

在典型的 OH 红外吸收区域 $3\ 000\sim\ 3\ 700\ \text{cm}^{-1}$ 之内, $\approx 3\ 300\ \text{cm}^{-1}$ 的峰是由晶片上残存的树脂引起的, 其余的峰均为 OH 吸收峰. 除 NSH10 出现极其微弱的次生蚀变矿物的 OH 谱带 ($\approx 3\ 677\ \text{cm}^{-1}$) 外, 其余的 OH 吸收谱带都是由单斜辉石本身引起的, 这些谱带分为4组: () $\approx 3\ 619\sim\ 3\ 644\ \text{cm}^{-1}$; () $\approx 3\ 520\sim\ 3\ 553\ \text{cm}^{-1}$; () $\approx 3\ 472\sim\ 3\ 506\ \text{cm}^{-1}$; () $\approx 3\ 388\ \text{cm}^{-1}$. Skogby 等人^[2]指出透辉石质单斜辉石可出现4组结构 OH 吸收峰: $\approx 3\ 620\sim\ 3\ 640$, $\approx 3\ 520\sim\ 3\ 535$, $\approx 3\ 450\sim\ 3\ 465$, $\approx 3\ 350\sim\ 3\ 355\ \text{cm}^{-1}$; 而普通辉石质单斜辉石仅出现前3组峰. 可以看出, 本文样品的峰可与这些单斜辉石的峰相对应, 只是本文样品的()和()组峰相对于 Skogby 等人的后两组峰向高波数位置偏移了约 $30\ \text{cm}^{-1}$, 而且本文样品每组吸收峰位置的变化范围较大. 这些单斜辉石之间结构 OH 吸收峰位置的差别可能是由于成分差异所致. Aines 等人^[6]对石榴子石的研究结果显示即使是微小的成分差异也会引起 OH 吸收峰位置的不同.

绝大多数样品存在()和()组峰, 表明这两组峰是具有此种成分的单斜辉石的特征吸收峰. 其中12个样品出现了()组峰, 且吸收最强, 对 OH 总吸收的贡献多在90%以上, 这暗示它是主要特征吸收峰. 这些样品的成分特点是高 Al ($\text{Al}_2\text{O}_3 = 6.5\%\sim 9.0\%$)^[5], Smyth 等人^[3]对南非金伯利岩中单斜辉石的研究表明高 Al (Al_2O_3 通常 $> 10\%$) 的单斜辉石以 $3\ 470\ \text{cm}^{-1}$ 左右的峰为 OH 主要特征吸收峰 (Al_2O_3 高达 19.08% 的样品 SBB-1 的 $3\ 470\ \text{cm}^{-1}$ 峰对 OH 总吸收的贡献为 98%), 而同一产地、有成因联系的低 Al (Al_2O_3 通常 $< 5\%$) 样品则以 $3\ 620\ \text{cm}^{-1}$ 左右的峰为主要特征峰 (Al_2O_3 低至 1.25% 的样品 SRV-4 的 $3\ 620\ \text{cm}^{-1}$ 的峰对 OH 总吸收的贡献为 71%), 再结合其他文献中的数据^[2,4,7], 可以认为 OH 吸收峰的位置可能与 Al 的含量有关: 高 Al 的单斜辉石以 $3\ 470\ \text{cm}^{-1}$ 左右的峰 (即本文中的()组峰) 为主要特征峰, 而低 Al 的单斜辉石则以 $3\ 620\ \text{cm}^{-1}$ 左右的峰 (即本文中的()组峰) 为主要特征峰. 由此, 推测可能是由于本文样品的 Al 含量介于 Smyth 等人^[3] 文中的高 Al 辉石和低 Al 辉石之间, 故主要特征峰的位置由 $3\ 470\ \text{cm}^{-1}$ 向高波数位置发生了偏移.

图1 巨晶的代表性吸收谱图
自上而下依次为 NSH1, NSH5, NSH11, NSH10;
NSH10 中出现的 $3\ 730\ \text{cm}^{-1}$ 的峰可能是某种基团的倍频吸收

表1 结构 OH 吸收谱带及含量

样品号	谱带位置/ cm^{-1}		厚度/mm	积分吸收强度	含量($\times 10^{-6}$)
NSH1	3 546	3 483	0.225	0.684	91
NSH2	3 637	3 541	0.178	0.091	15
NSH3	3 620	3 495	0.243	0.458	56
NSH5	3 625	3 500	0.233	4.534	581
NSH6		3 494	0.382	0.453	35
NSH7	3 620	3 506	0.094	3.281	1 043
NSH8_1 ^{a)}	3 621	3 505	0.302	0.659	65
NSH8_2	3 621	3 505	1.374	2.938	65
NSH9	3 644	3 553	0.212	0.208	29
NSH10	3 620		0.342	0.235	21
NSH11	3 621	3 520	0.285	21.44	2 247
NSH12	3 628	3 484	0.114	1.621	425
NSH13	3 628	3 484	0.120	1.698	423
NSH14		3 485	0.281	0.499	53

a) NSH8_1 和 NSH8_2 是厚度不同的同一样品, 用来确定本次实验的精度

对 NSH8 制成厚度不同的两个晶片进行对比测量, 结果显示两个晶片的吸收谱图完全一致, 吸收强度与厚度成正比, 所以认为使用 Beer-Lambert 公式(吸收强度=摩尔吸收系数 $\times$ 厚度 $\times$ OH 浓度)计算本文样品的 OH 含量是合适的. 摩尔吸收系数采用 Bell 等人^[7]提供的值: $7.09 \times 10^{-6} \text{ H}_2\text{O} \cdot \text{cm}^2$. 计算的 OH 含量为(15~ 2 247) $\times 10^{-6}$ (表 1). 文献中报道的单斜辉石中的 OH 含量最高为 $1 840 \times 10^{-6}$, 为南非榴辉岩包体中的绿辉石^[3]. NSH11 超过了这个值($2 247 \times 10^{-6}$). 所有样品均选择在镜下观察时十分纯净的区域进行光谱实验, 谱图中未出现蚀变矿物的谱带, 据此认为这些值即为样品本身的 OH 含量. 巨晶及该地区尖晶石橄榄岩包体中的辉石(单斜辉石和斜方辉石)均含有结构 OH(郭立鹤, 1998, 待发表数据), 这表明女山的整个上地幔可能是个丰富的水库. 尽管该区幔源橄榄岩包体中出现的角闪石、云母等含水矿物通常都认为都是由渗透流体的交代作用引起的^[8], 但正如 Smyth 等人^[3]指出的: 辉石从结晶条件至再平衡条件过程中释放出的水也可以形成这些含水矿物.

3 结论

(1) 女山普通辉石质单斜辉石巨晶的结构 OH 红外吸收谱带有 4 组, 其中 $3 472 \sim 3 506 \text{ cm}^{-1}$ 是主要特征吸收峰.

(2) 单斜辉石主要特征吸收峰的位置可能与 Al 含量有关.

致谢 本工作为国家自然科学基金(批准号: 49273172, 49773181)资助项目.

参 考 文 献

- 1 Bell D R, Rossman G R. Water in earth's mantle: the role of nominally anhydrous minerals. *Science*, 1992, 255: 1 391~ 1 397
- 2 Skogby H, Bell D R, Rossman G R. Hydroxide in pyroxene: variations in the nature environment. *American Mineralogist*, 1990, 75: 764~ 774
- 3 Smyth J R, Bell D R, Rossman G R. Incorporation of hydroxyl in upper mantle clinopyroxenes. *Nature*, 1991, 351: 723~ 735
- 4 Ingrin J, Hercule S, Charton T. Diffusion of hydrogen in diopside: dehydration experiments. *Journal of Geophysical Research*, 1998, 103: 17 661~ 17 674
<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/csb1998-43-16-1764>

search, 1995, 100: 15 489~ 15 499

- 5 陈道公, 夏群科, 支霞臣. 安徽女山单斜辉石巨晶的地球化学. 矿物学报, 1997, 17(3): 200~ 269
- 6 Aines R D, Rossman G R. Water content of mantle garnets. Geology, 1984, 12: 720~ 723
- 7 Bell D R, Ihinger P D, Rossman G R. Quantitative analysis of trace OH in garnet and pyroxenes. American Mineralogist, 1995, 80: 465~ 474
- 8 Qu Qi, Taylor L A, Zhou Xinmin. Petrology and geochemistry of mantle xenoliths from SE China. Journal of Petrology, 1995, 36(1): 55~ 79

(1997-07-21 收稿, 1997-09-24 收修改稿)

中国东部和海域低层大气甲烷 及其同系物分布

黄福林 张训华 夏响华^④ 强祖基^④ 赁常恭 张英凯

(中国地质科学院海洋地质研究所, 青岛 266071; ④中国地质科学院化探中心, 合肥 230022; ④国家地震局地质研究所, 北京 100029; 国家气象局卫星气象中心, 北京 100081; 胜利油田地震办公室, 东营 257027)

摘要 在中国东部和近海定点、长期、同步对低层大气采样测试, 率先查明了轻烃和 CO₂ 等浓度变化和分布, 在中强地震发生前, 距震中约 250 km 范围内, 已知油气聚集区上空出现 CH₄ 与同系物浓度异常, 强震前还往往同步出现增温幅度 1~ 6℃卫星热红外异常; 首次提出低层大气中这种轻烃系列异常可作为指示深部油气藏的重要标志; 探讨了其形成机理.

关键词 甲烷及其同系物 低层大气 地震 卫星热红外增温异常

1994~ 1996 年, 在北起辽东湾南至杭州湾的近海和沿岸布设了 8 个大气观测站, 同步、长期采集低层大气样进行测试, 查明了大气甲烷与同系物乙烷、丙烷、异丁烷、正丁烷及 CO₂ 等浓度分布和变化, 研究了上述气体高浓度异常与中强地震及油气聚集^[1]间的关系, 初步探讨了形成机理.

1 采样和测试

在 28~ 40°N 海域和沿岸布设了由 8 个大气测站组成的梯形观测网, 控制面积南北长约 1 200 km, 东西宽约 300 km, 近海和陆区各有 4 个测站, 其中 6 个为已知油气田或油气远景区, 囊括了辽东湾、渤海、胜利油田和苏北黄桥 CO₂ 气田、浙东浅成气和东海平湖油气区. 测站分布如图 1. 陆区采样高度为 1.5 m, 青岛市南(Q)和东营油田(D)测站均在当地地震观测井旁, 黄桥气田(H)和浙东浅成气(X)测站在乡镇邻近农田. 海域测站在钻井平台采样, 距水面约 8 m 以内, 包括辽东湾绥中油田(SZ), 渤海油气远景区(S), 东海平湖油气区(P), 而青岛市小麦岛(J)测站在黄海边离水域 1 m. 采样间隔 2~ 5 d, 统一于上午 8 时前后采样并同时测定气温. 样品容器为 200~ 500 mL 带橡皮塞小口玻璃瓶, 采用排水取气法并以定量饱和 NaCl 溶液密封瓶口, 以确保样品质量. 样品测试由通过了国家级质量认证的中国地质科学院化探中心实验室承担, 标准物质采用国家二级标准气体, 抽取密封容器内定量气体经冷阱富集再热

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/csb1998-43-16-1764>