维普资讯 http://www.cqvip.com

第10卷 第2期 地质科技情报 Vol. 10, No. 2
1991年6月 Geological Science and Technology Information June., 1991

几种新近提出的地质温压计

倪志耀
（成都地质学院）

摘要 本文对近一年来国外学者提出的几种地质温压计进行了概括总结，对不同地质温压计的公式推导、矿物成分限定以及误差范围等均作了介绍。

一、地质温度计

I. 斜方辉石-黑云母地质温度计[2]

该温度计为Sengupta等(1990)运用Fonarev和Konilov(1986)有关斜方辉石和黑云母之间Fe—Mg交换的实验数据并考虑到斜方辉石及黑云母成分与活度的关系通过回归分析得到的。其公式可推导如下：

根据理想反应：

$$2KFe_3Si_3AlO_{10}(OH)_2 + 3Mg_2Si_2O_6 = 2KMg_3Si_3AlO_{10}(OH)_2 + 3Fe_2Si_2O_6 \quad (1)$$

铁云母　　顽火辉石　　金云母　　铁辉石

斜方辉石和黑云母之间的Fe^{2+}—Mg交换反应的平衡温压条件为：

$$\triangle G_{(P,T)} = 0 = \triangle G^{\circ}_{(1,T)} + p\triangle V + RT\ln K_D + RT\ln(\gamma_{Fe}/\gamma_{Mg})^{opx} - RT\ln(\gamma_{Fe}/\gamma_{Mg})^{bi} \quad (2)$$

式中：$\triangle G^{\circ}_{(1,T)}$为0.1MPa和$T$条件下的反应吉布斯自由能变化；$\triangle V$为0.1MPa和298K条件下的反应体积变化；$K_D$为平衡常数，其值为$K_D = (x_{Fe}/x_{Mg})^{opx} \cdot (x_{Fe}/x_{Mg})^{bi}$；$(x_{Fe}/x_{Mg})^{opx}$和$(x_{Fe}/x_{Mg})^{bi}$分别为斜方辉石和黑云母中$Fe^{2+}$摩尔分数与Mg摩尔分数之比；$(\gamma_{Fe}/\gamma_{Mg})^{opx}$和$(\gamma_{Fe}/\gamma_{Mg})^{bi}$分别为斜方辉石和黑云母中$Fe^{2+}$活度系数与Mg活度系数之比。

对于斜方辉石：

$$RT\ln(\gamma_{Fe}/\gamma_{Mg})^{opx} = W^{opx}_{FeMg}(x_{Mg} - x_{Fe})^{opx} \quad (3)$$

(Guggenheim 1967, Ganguly和Kennedy, 1974)

对于黑云母：

$$RT\ln(\gamma_{Fe}/\gamma_{Mg})^{bi} = (W_{FeAl} - W_{MgAl})^{bi}x^{bi}_{Al}{}^{vi} + (W_{FeTi} - W_{MgTi})^{bi}x^{bi}_{Ti} \quad (4)$$

(Gangwy和Kennedy, 1974)

这样等式(2)可改写成：

$$-\triangle G^{\circ}_{(1,T)} + W^{opx}_{FeMg}(x_{Fe} - x_{Mg})^{opx} = RT\ln K_D + p\triangle V$$

维普资讯 http://www.cqvip.com

$$-(W_{FeAl}-W_{MgAl})^{bi}x_{Al^{VI}}^{bi}-(W_{FeTi}-W_{MgTi})^{bi}x_{Ti}^{bi} \quad (5)$$

从等式(5)可知，等式右边的值对$(x_{Fe}-x_{Mg})^{opx}$的直线拟合可得到$\triangle G^{0}_{(1,T)}$和W^{opx}_{FeMg}值，但是由于缺乏黑云母的$x_{Al^{VI}}$和x_{Ti}实验数据以及反应(1)为 Fonarev 和 Konilov(1986)在700～800℃、490MPa 条件下以 QFM 作缓冲剂对 Fe/Mg 变化较大的斜方辉石和黑云母的实验结果，故按以下顺序进行温度计的公式化。

1)对 Fonarev 和 Konilov(1986)的实验数据进行统计回归分析，所用矿物其x_{Fe}为0.2～0.8；K^{opx-bi}_{Fe-Mg}为1.1924～1.9117。

2)依据等式(5)在忽略$x^{bi}_{Al^{VI}}$和x^{bi}_{Ti}改正项的前提下采用最小二乘法分别在700℃、750℃、800℃条件下进行$(x_{Fe}-x_{Mg})^{opx}$对$RT\ln K_D+\rho\triangle V$的回归分析以得到$\triangle G^{0}_{(1,T)}$和$W^{opx}_{FeMg}$值(表1)。

表1 统计回归中获得的热力学参数

T(℃)	$\triangle G^{0}_{(1,T)}$(cal)	W^{opx}_{FeMg}(cal)	回归系数
700	−966(121)	−710(228)	0.90
750	−752(100)	−272(359)	0.90
800	−639(100)	−826(103)	0.89

注：括号中值为标准偏差　1cal＝4.2J，下同

3)假定W^{opx}_{FeMg}值与温度无关，那么它可近似看作三值的平均，即$W^{opx}_{FeMg}=-603\pm238$cal/mol，其误差范围反应在$K_D^{opx-bi}_{Fe-Mg}$值上仅为±0.03。

4)在上述三种温度下进行$\triangle G^{0}_{(1,T)}$对温度的回归得回归方程为：$\triangle G^{0}_{(1,T)}=-4130+3.27T$。该回归方程可为反应(1)给出$\triangle H^{0}$和$\triangle S^{0}$值，分别为−4130±100cal 和−3.27±0.12cal。

5)假定$W^{opx}_{FeMg}=-603$cal/mol，那么在700℃、750℃和800℃条件下对 Fonaren 和 Konilov(1986)的实验数据作进一步的回归得到：$\triangle G^{0}_{(1700)}=-876\pm121$cal，$\triangle G^{0}_{(1750)}=-735\pm100$cal；$\triangle G^{0}_{(1,T)}=-560\pm100$cal。对这些数据进行拟合得回归方程：$\triangle G^{0}_{(1,T)}=-3956\pm3.16T$。

6)对等式(5)进行重组并代入$\triangle G^{0}_{(1,T)}$、$\triangle V$和W^{opx}_{FeMg}值，这样在700℃、750℃和820℃条件下进行回归分析得到的$(W_{FeAl}-W_{MgAl})^{bi}$和$(W_{FeTi}-W_{MgTi})^{bi}$值见表2，假定它们与温度无关，那么，它们的平均值分别为$(W_{FeAl}-W_{MgAl})^{bi}=-3595$cal/mol 和$(W_{FeTi}-W_{MgTi})^{bi}=-4423$cal/mol。

表2 回归得到的与黑云母 Al、Ti 混合有关的热力学参数

温度 T(℃)	$(W_{FeAl}-W_{MgAl})^{bi}$ (cal)	$(W_{FeTi}-W_{MgTi})^{bi}$ (cal)
700	−3983±3466	−4919±2102
750	−3577±1653	−4439±1751
800	−3226±857	−3912±943

7)根据前面计算的$\triangle H^{0}$、$\triangle S^{0}$、W^{opx}_{FeMg}、$(W_{FeAl}-W_{MgAl})^{bi}$和$(W_{FeTi}-W_{MgTi})^{bi}$值以及 Helgeson 等(1978)的$\triangle V$值，等式(5)经重排可得到温度计的最终表达式为：

$$T(\mathrm{K})=[4130+603(x_{Mg}-x_{Fe})^{opx}-4423x^{bi}_{Ti}-3595x^{bi}_{Al^{VI}}+0.017p(10^5\mathrm{Pa})]/(R\ln K_D+3.27)$$

式中：R为气体常数，其值为8.3144J/K。

维普资讯 http://www.cqvip.com

x_{Ti}^{bi}和x_{Al}^{mu}分别为黑云母中6次配位 Ti 和6次配位 Al 的摩尔分数。其余符号含义同前。

在该温度计的应用中，黑云母成分的非均一性常会引起温度计算的误差，这主要起因于黑云母中 Fe^{3+} 含量的估计及黑云母结构中 F 替代(OH)。前者引起 K_n 值的误差；后者则影响黑云母成分与活度的关系。

该温度计可应用于角闪岩相-麻粒岩相的变质岩中，其温度误差为前人计算温度的±50℃之内。但对于黑云母成分在低温下的重组、黑云母的退变成因、黑云母中 F 含量较高则可引起较大的温度误差。在应用于幔源岩石时，应去掉有关斜方辉石 Fe—Mg 非理想混合的改正项，其温度误差为前人计算温度的±60℃之内。但是，对于幔源岩石形成时的高热(～900℃)条件，在700～800℃范围内通过回归分析得到$\triangle G_{(1,P)}^{*}$的外推值偏大，在应用时还须谨慎行事。

2. 白云母-黑云母地质温度计[3]

该温度计为 Thomas D. Hoisch(1989)以白云母与黑云母之间的镁-契尔马克组分交换($[MgSiAl_{-2}]^{bi}=[MgSiAl_{-2}]^{mus}$)为依据，运用43种具白云母＋黑云母＋石英＋斜长石＋石榴石＋Al_2SiO_5组合的岩石有关分析数据，通过多元回归分析得到的。其公式可推导如下：

1)交换反应的选择

白云母和黑云母之间的镁-契尔马克组分交换反应根据端员成分可写成：

$$KMg_3(AlSi_3)O_{10}(OH)_2+KAl_2(AlSi_3)O_{10}(OH)_2$$

金云母(phl)　　白云母(mus)

$$=K(MgAl)Si_4O_{10}(OH)_2+K(Mg_2Al)(Al_2Si_2)O_{10}(OH)_2 \qquad (R_1)$$

绿磷石(cel)　　蜡石(eas)

其平衡常数表达式为 $K_{R_1}=a_{cel}\cdot a_{eas}/a_{phl}\cdot a_{mus}$

考虑到云母类矿物活度与成分的非理想性，将 K_{R_1} 分成二项：一项为理想活度模式 $K_{R_1}^{理想}$；一项为活度系数 $K_{R_1,r}$，即 $K_{R_1}=K_{R_1}^{理想}\cdot K_{R_1,r}$。其中，

$$K_{R_1}^{理想}=x_{cel}\cdot x_{eas}/x_{phl}\cdot x_{mus};\ K_{R_1,r}=\gamma_{cel}\gamma_{eas}/\gamma_{phl}\cdot\gamma_{mus} \qquad (1)$$

2)矿物分析数据的选取

文中采用的43种岩石，其矿物组合均为白云母＋黑云母＋石英＋石榴石＋斜长石＋Al_2SiO_5。其中云母类矿物的分析项目至少包括 Al、Si、Mg、Fe^{2+}、Ti、K 和 Na 等，并假定铁全为 Fe^{2+}，离子数的计算则采用11个无水氧；对于有环带的石榴石，如无核部的分析值，则采用边部的分析结果，其 Fe^{2-} 和 Fe^{3+} 含量由电价平衡法求得。

3)温度和压力的估计

文中回归采用的温压值分别根据石榴石－黑云母地温计(R_2)和 GASP 地压计(R_3)求得。它们的反应式为：

$$Fe_3Al_2Si_3O_{12}+KMg_3(AlSi_3)O_{10}(OH)_2=Mg_3Al_2Si_3O_{12}+KFe_3(AlSi_3)O_{10}(OH)_2 \qquad (R_2)$$

铁铝榴石　金云母　镁铝榴石　铁云母

(*alm*)　(*phl*)　(*pyr*)　(*ann*)

$$3CaAl_2Si_2O_8=SiO_2+2Al_2SiO_5+Ca_3Al_2Si_3O_{12} \qquad (R_3)$$

钙长石(an)　石英(q)　蓝晶石(ky)　钙铝榴石(gro)

或矽线石(sill)

平衡时的热力学表达式为：$0=\triangle H-T\triangle S+p\triangle V+RT\ln K$ (2)

上式假定了反应的热容变化($\triangle Cp$)为零，反应的体积变化($\triangle V$)不受温压影响。如果采用 J 和 Pa 为单位，那么对于反应 R_2，Feny 和 Spear(1978)给出的平衡热力学表达式为：$0=52108-$

维普资讯 http://www.cqvip.com

$19.506T+0.2385p+RT\ln K_{R_2}$ (3)

式中：$K_{R_2}=a_{pyr}\cdot x_{ann}/a_{alm}\cdot x_{phl}$

对于反应 R_3 可根据 Koziol 和 Newton(1988)给出的等式经代数运算得到，其表达式如下：

蓝晶石：$0=-45462.29+141.588T+(V_{gro}-18.74)p+RT\ln K_{R_3}$ (4)

夕线石：$0=-33157.78+(121.182-0.000965T)T+(V_{gro}-17.684)p+RT\ln K_{R_3}$ (5)

式中：$K_{R_3}=a_{gro}/(a_{an})^3$；$V_{gro}$ 为石榴石中钙铝榴石组分的偏摩尔体积(J/10^5Pa)，可根据 Hodges 和 Crowley(1985)修改的 Newton 和 Haselton(1981)方法计算得到。

由于文中研究的斜长石和石榴石的活度与成分关系模式与温度有关，所以等式(3)和(4)或(3)和(5)同时存在的溶液需通过迭代法获取温度，其首次迭代时假定温度为500℃，随后的迭代则运用前面迭代时计算的温度直至收敛(误差<0.01K)。

4) 矿物成分与活度的关系

文中研究的矿物成分与活度关系见表3。

表3 文中研究矿物的活度模式

矿物	活度	资料来源
云母	$x_{ocl}=4x_{Mg}^{M1}x_{Al}^{M2}x_{mus}=(x_{Al}^{M2})^2x_{phl}=(x_{Mg})^3$ $x_{eas}=6.75(x_{Mg})^2x_{Mg}x_{ann}=(x_{Fe})^3$ 式中 $x_{Mg}^{M1}=Mg/2$，$x_{Al}^{M2}=(Al+Si-4)/2$，$x_{Mg}=Mg/3$， $x_{Al}^{phl\,M1}=(Al+Si-4)/2$， $x_{Fe}^{phl}=Fe/3$	Powell (1978) Price (1985)
石榴石	$a_{pyr}=(x_{pyr}\exp\{[(3300-1.5T)/RT](x_{gro}^2+x_{alm}X_{gro}+x_{gro}x_{sps})\})^3$ $a_{alm}=(x_{alm}\exp\{[(1.5T-3300)/RT]x_{pyr}x_{gro}\})^3$ $a_{gro}=(x_{gro}\exp\{[(3300-1.5T)RT]x_{pyr}^2+x_{alm}x_{pyr}+x_{pyr}x_{sps})\})^3$ 式中：T 单位为 K，$R=1.987$cal/K，$x_{pyr}=Mg/(Mg+Fe^{2+}+Ca+Mn)$ $x_{alm}=Fe^{2+}/(Mg+Fe^{2+}+Ca+Mn)$， $x_{Gro}=Ca/(Mg+Fe^{2+}+Ca+Mn)$ $x_{SPS}=Mn/(Mg+Fe^{2+}+Ca+Mn)$	Hodges 和 Spear (1982) Ganguly 和 Saxena (1984) Grambling (1986)
斜长石	$a_{an}=[x_{an}(x_{an}+1)^2/4]\exp\{[(1-x_{an})^2/RT](2050+9392x_{an})\}$ 式中：T 单位 K，$R=1.987$cal/K，$x_{an}=Ca/(Ca+Na+K)$	Newton 等 (1980)

5)多元回归

多元回归分析主要解决反应 R_1 的热力学表达式中的未知数。在回归之前，有必要对等式(2)作详细说明：

(a)$RT\ln[\gamma_{eas}/\gamma_{phl}]$(为 $RT\ln K_{R_{1,V}}$ 的一部分)的计算采用 Ganguly 和 Kennedy(1974)的方法。对于黑云母来说：

$$RT\ln[\gamma_{eas}/\gamma_{phl}]=W_{Mg\text{-}Al}^{bt}(x_{Mg}^{bt}-x_{Al}^{bt\,M1})+\triangle W_{Ti}^{bt}x_{Ti}^{bt}+W_{Fe}^{bt}x_{Fe}^{bt} \quad (6)$$

维普资讯 http://www.cqvip.com

式中：$\triangle W^{bi}_{Ti}=W^{bi}_{Al\text{-}Ti}-W^{bi}_{Mg\text{-}Ti}$，$\triangle W^{bi}_{Fe}=W^{bi}_{Al\text{-}Fe}-W^{bi}_{Mg\text{-}Fe}$

x^{bi}_{Mg}、$x^{bi}_{Al^{VI}}$、x^{bi}_{Ti}、x^{bi}_{Fe}分别为黑云母中三八面体式八面体位 Mg、Al^{VI}、Ti 和 Fe 的摩尔分数。

(b)白云母中镁铝-绿磷石组分活度系数计算采用 Powell(1978)含有微量元素端员的相组分关系，其表达式为：$RT\ln\gamma_{Mel}=W^{mus}_{Mg}[x^{mus}_{Mg}(x^{mus}_{Mg}-2)]$ (7)

式中 x^{mus}_{Mg}为白云母中二八面体式八面体位 Mg 的摩尔分数。

如果以白云母组分的活度系数作为1，那么对于反应 R_1来说，其平衡热力学表达式可从(1)、(2)、(6)、(7)改写成：

$$0=\triangle H-T\triangle S+p\triangle V+RT\ln K^{理想}_{R_1}+W^{bi}_{Mg-Al^{VI}}(x^{bi}_{Mg}-x^{bi}_{Al^{VI}})+\triangle W^{bi}_{Ti}x^{bi}_{Ti}+\triangle W^{bi}_{Fe}x^{bi}_{Fe}+W^{mus}_{Mg}[x^{mus}_{Mg}(x^{mus}_{Mg}-2)] \quad (8)$$

根据表3的活度模式，$K^{理想}_{R_1}$可简化成：$K^{理想}_{R_1}=27[(x_{Mg}/x_{Al^{VI}})^{mus}/(x_{Mg}/x_{Al^{VI}})^{bi}]$。为便于回归，将等式(8)改写成：

$$T=\triangle H/\triangle S+p\triangle V/\triangle S+RT\ln K^{理想}_{R_1}/\triangle S+(W^{bi}_{Mg-Al}/\triangle S)(x^{bi}_{Mg}-x^{bi}_{Al^{VI}})+(\triangle W^{bi}_{Ti}/\triangle S)x^{bi}_{Ti}+(\triangle W^{bi}_{Fe}/\triangle S)x^{bi}_{Fe}+(W^{mus}_{Mg}/\triangle S)[x^{mus}_{Mg}(x^{mus}_{Mg}-2)] \quad (9)$$

根据前述的 p、T、$K^{理想}_{R_1}$及矿物成分经多元回归得到：$\triangle H/\triangle S=500.110\pm43.529$K；$\triangle V/\triangle S=0.0147890\pm0.0028380$K/$10^5$Pa；$1/\triangle S=-0.0237527\pm0.0042106$K/J

$W^{bi}_{Mg\text{-}Al}/\triangle S=-878.745\pm202.304$K；$W^{mus}_{Mg}/\triangle S=-4532.67\pm703.46$K

将上述值代入(9)式即得温度计的表达式为：

$$T=\frac{\{500.110+0.0147890p-878.745(x^{bi}_{Mg}-x^{bi}_{Al^{VI}})-4532.67[x^{mus}_{Mg}(x^{mus}_{Mg}-2)]\}}{(1+0.0237527R\ln K)}$$

式中：压力(p)单位为 Pa；温度(T)单位为 K。

$R=8.3144$J/K，$K=27[(x_{Mg}/x_{Al^{VI}})^{mus}/(x_{Mg}/x_{Al^{VI}})^{bi}]$

$x^{mus}_{Al^{VI}}$为白云母中二八面体式八面体位 Al 的摩尔分数，其余符号含义同前。该地质温度计对假定的压力误差敏感性不强(为100MPa 对14.8K)，但稍强于石榴石-黑云母地质温度计(为100MPa 对12.2K)。

该温度计的误差来源有以下几方面：(1)矿物成分的分析误差；(2)矿物成分与活度关系模式的不确定性；(3)矿物相之间不平衡；(4)假定$\triangle Cp=0$引起的误差；(5)假定$\triangle V$不随 ρ、T 变化引起的误差；(6)$\triangle C_r$和$\triangle V$ 值可能很小引起的误差；(7)温压估计时温压计的实验误差对总差值的贡献。

该温度计应用的局限性主要有如下两方面：(1)云母类矿物的成分限定(表4)；(2)矿物结晶的温压范围必须在450～700℃和200～960MPa 之间。

表4 云母类矿物的成分限定

	$K^{理想}_{R_1}$	$x^{bi}_{Mg}-x^{bi}_{Al^{VI}}$	x^{bi}_{Mg}	$x^{bi}_{Al^{VI}}$	x^{bi}_{Ti}	x^{bi}_{Fe}	x^{mus}_{Ti}
最小值	0.108	0.165	0.319	0.089	0.0240	0.339	0.0085
最大值	0.449	0.318	0.417	0.170	0.0732	0.443	0.0431

3. 斜方辉石地质温度计

这是笔者根据阿特拉斯(1952)的实验数据通过回归分析得到的。阿特拉斯(1952)通过对合成的 $MgSiO_3-CaMgSi_2O_6$体系的研究发现，在顽火辉石中按6氧计算的钙离子数的最大数目在1100℃时为0.115；在1000℃时为0.050；在700℃时为0.030。这些值与后来谢勒和博伊德

维普资讯 http://www.cqvip.com

(1977)对该体系所做的研究结果实质上是一致的，可见斜方辉石中以6(O)为基础的钙离子数为温度的指示剂。据此笔者用最小二乘法对上述实验数据进行回归分析得到以钙离子数为基础的斜方辉石地质温度计的表达式为：

$$T = \exp(7.205 - 0.019/Ca^{2+}); \quad R = 0.963$$

表5 用文中温度计计算温度与前人计算温度的对比

样号	岩性	前人计算温度	前人所用温度计	Ca^{2+}	本文温度	资料来源
OG_{11}	塞西白马伟晶辉长岩	840℃	S. K. Saxena 等(1986)斜方辉石地质温度计	0.042	856℃	陈富文(1987)
T_{1-1}	冀东迁西太平寨麻粒岩*	T_1 859℃ T_2 920℃ T_3 882℃	T_1: Wood-Banno(1973)二辉石地温计 T_2: Wells(1977)二辉石地温计 P_3: Saxena(1976)	0.048	906℃	张儒瑗、从柏林(1983)[1]
T_{16}		T_1 818℃ T_2 858℃ T_3 807℃		0.046	891℃	

*注：据张儒瑗、从柏林(1983)，该麻粒岩中共存辉石对是在狭窄的 P-T 条件下平衡结晶的，其平衡结晶温度与斜方辉石结晶温度近等[1]。

为了验证该温度计的准确性，笔者计算了几件样品中斜方辉石结晶温度并与前人计算的温度进行对比(表5)，从表5可知该温度计的可信度还是比较高的。

(未完，接下期)

小短讯

1. 在苏联哈萨克斯坦北部经退变质的高压变质岩系(辉石岩、石榴石岩及片麻岩)中发现金刚石，它被保存于石榴石及锆石的包体中。

2. 宝昌地质矿产研究所、辽宁省地质矿产局第六地质队和中国地质大学探针室的同志在辽宁金刚石中发现石英十长石的原生矿物组合。

中国地质大学(武汉)路凤香供稿

