维普资讯 http://www.cqvip.com

第10卷 第3期 地质科技情报 Vol. 10, No. 3
1991年9月 Geological Science and Technology Information Sep., 1991

几种新近提出的地质温压计(续)*

倪志耀
(成都地质学院)

二、地质压力计

1. 石榴石-角闪石-斜长石-石英地质压力计

该压力计根据矿物组合反应的不同可分为两种，现简介如下：

1. 压力计之一[4]

(1)反应表达式有如下两种：

$$6\,CaAl_2Si_2O_8 + 3\,NaAlSi_3O_8 + 3\,Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2 =$$

钙长石(an) 钠长石(ab) 透闪石(tr)

$$2Ca_3Al_2Si_3O_{12} + Mg_3Al_2Si_3O_{12} + 3\,NaCa_2Mg_4Al_3Si_6O_{22}(OH)_2 + 18SiO_2 \quad \cdots\cdots (1a)$$

钙铝榴石(grs) 镁铝榴石(prp) 韭闪石(prg) 石英(q)

$$6CaAl_2Si_2O_8 + 3NaAlSi_3O_8 + 3\,Ca_2Fe_5Si_8O_{22}(OH)_2$$

铁-阳起石(Fe-act)

$$= 2Ca_3Al_2Si_3O_{12} + Fe_3Al_2Si_3O_{12} + 3\,NaCa_2Fe_4Al_3Si_6O_{22}(OH)_2 + 18SiO_2 \quad \cdots\cdots (1b)$$

铁铝榴石(alm) 铁-韭闪石(Fe-prg)

平衡时的热力学表达式分别为：

$$-RT\ln K_1 = \triangle H_1 - T\triangle S_1 + (p-1)\triangle V_1 \quad \cdots\cdots (2a)$$

$$-RT\ln K_2 = \triangle H_2 - T\triangle S_2 + (p-1)\triangle V_2 \quad \cdots\cdots (2b)$$

式中：$K_1 = (a_{grs}^2 a_{prp}^3 a_{prg}^2 a_q^{18})/(a_{an}^6 a_{ab}^3 a_a^2)$；$K_2 = (a_{grs}^2 a_{alm}^3 a_{Fe\text{-}prg}^2 a_q^{18})/(a_{an}^6 a_{ab}^3 a_{Fe\text{-}act}^2)$

其中 a_{grs}、a_{prp} 和 a_{alm} 分别为石榴石中钙铝榴石、镁铝榴石和铁铝榴石的活度；a_{prg}、$a_{Fe\text{-}prg}$ 和 $a_{Fe\text{-}act}$ 分别为角闪石中韭闪石、透闪石、铁-韭闪石和铁-阳起石的活度；a_{an} 和 a_{ab} 分别为斜长石中钙长石和钠长石的活度；a_q 为石英中 SiO_2 的活度。

假定 $\triangle H$、$\triangle S$ 和 $\triangle V$ 与压力和温度无关，那么对于天然产出的样品，2a 和 2b 可拟合成：

$$-RT\ln K = A - BT + (p-1)C$$

式中，A、B 和 C 为最佳拟合参数。

(2)共生矿物的成分与活度关系

---

* 接《地质科技情报》1991年第2期第12页。

维普资讯 http://www.cqvip.com

a. 石榴石和斜长石(表 6)

表 6　石榴石和斜长石的活度模式

矿　物	活　度　表　达　式	适用范围	资料来源
石榴石	$a_{prp}=\{x_{prp}\exp[(13800-6.28T)(x_{grs}^2+x_{alm}x_{grs}+x_{grs}x_{sps})/RT]\}^3$ $a_{grs}=\{x_{grs}\exp[(13800-6.28T)(x_{prp}^2+x_{alm}x_{prp}+x_{prp}x_{sps})/RT]\}^3$ $a_{alm}=\{x_{alm}\exp[13800-6.28T(-x_{prp}x_{grs})/RT]\}^3$ 式中：T 单位为 K，$R=8.3144$J/K， $x_{prp}=Mg/(Mg+Fe+Ca+Mn)$ $x_{alm}=Fe/(Mg+Fe+Ca+Mn)$， $x_{sps}=Mn/(Mg+Fe+Ca+Mn)$ $x_{grs}=Ca/(Ca+Mg+Fe+Mn)$	锰铝榴石 $x_{sps}<0.2$	Hodges 和 Spear (1982)
斜长石	$a_{an}=x_{an}\exp[(610.34/T)-0.3837T]x_{an}$ $=Ca/(Ca+Na+K)$	$0.15\leqslant x_{an}\leqslant 0.60$	Hodges 和 Royden (1984)
	$a_{ab}=x_{ab}$　　$x_{ab}=Na/(Na+Ca+K)$		Orville (1972)

表 7　角闪石类矿物的占位情况

矿物	占位情况	有关说明
韭闪石	$^{A}Na\,^{M2}Al\,^{T1}Al_2(^{A}\square\,^{M2}Mg\,^{T1}Si_2)-1$	A、$M1$、$M2$、$M3$、$M4$、$T1$、$T2$ 分别为角闪石类矿物结构中碱金属位(A)，八面体位(M)和四面体位(T)，□表示碱金属空缺，Si 占据 T_1 和 T_2，而 Al 仅占据 $T1$ 位
铁韭闪石	$^{A}Na\,^{M2}Al\,^{T1}Al_2(^{A}\square\,^{M2}Fe\,^{T1}Si_2)-1$	
透闪石	$^{A}\square\,^{M4}Ca_2{}^{M3}Mg_{12}{}^{M1}Mg_2{}^{M2}Mg_2{}^{T1}Si_4{}^{T2}Si_4O_{22}(OH)_2$	
铁阳起石	$^{A}\square\,^{M4}Ca_2{}^{M3}Fe_2{}^{M1}Fe_2{}^{M2}Fe_2{}^{T1}Si_4{}^{T2}Si_4O_{22}(OH)_2$	

b. 角闪石

对于反应 1a 和 1b 来说，其角闪石成分取决于结构中阳离子的占位情况(表 7)，对其活度的计算采用两种极端模式：

模式 I：假定角闪石每一结构位都是独立混合的。这种近似方法的不利因素有：(a)阳离子占位与 Fe^{3+} 量有很大关系；(b)活度估计易受分析误差的影响；(c)结构位之间的 Fe、Mg 分配必须知道。

模式 II：假定完全的局部性电荷平衡与韭闪石交换有关。

上述两种模式的角闪石类矿物活度见表 8

维普资讯 http://www.cqvip.com

表 8　角闪石类矿物的活度模式

模式 I	模式 II
$a_{prg}=16x^{T1}_{Al}x^{T1}_{Si}x_{A_{Na}}$ $a_{ts}=x^{T1}_{Si}x_{A\square}$ $a_{Fe-prg}=16x^{T1}_{Al}x^{T1}_{Si}\cdot x_{A_{Na}}$ $a_{Fe-ed}=x^{T1}_{Si}x_{A\square}$	$a_{prg}=4x^{2}_{M^2Al}x^{2}_{M^2Mg}x_{A_{Na}}$ $a_{ts}=x^{2}_{M^2Si}x_{M^2Mg}x_{A\square}$ $a_{Fe-prg}=4x^{M^2}Alx^{M^2}Fex_{Na}$ $a_{Fe-ed}=x^{2}_{M^2Fe}x^{A}\square$

$^{T1}Si=Si-4.0, ^{T1}Al=8.0-Si, ^{M2}Al=Al+Si-8.0, ^{M2}Ti=Ti$ $^{M2}Fe^{3+}=Fe^{3+}$（如果可能的话）, $^{M2}Fe=[2-(^{M2}Al+^{M2}Ti+^{M2}Fe^{3+})]\cdot\left(\frac{Fe}{Fe+Mg}\right)$

$^{M2}Mg=[2-(^{M2}Al+^{M2}Ti+^{M2}Fe^{3+})]\cdot(Mg/(Fe+Mg))$

$A_{Na}=Si+Al+Ti+Fe^{3+}+Mg+Fe+Mn+Ca+Na-15$

$A_{\square}=1-A_{Na}-K=16-(Si+Al+Ti+Fe^{3+}+Mg+Fe+Mn+Ca+Na+K)$

$x_{T1_{Si}}=^{T1}Si/4.0, x_{T1_{Al}}=^{T1}Al/4.0, x_{M^2_{Al}}=^{M2}Al/2.0, x_{M2_{Mg}}=^{M2}Mg/2.0$

$x_{M2_{Fe}}=^{M2}Fe/2.0, x_{A_{Na}}=A_{Na}, x_{A\square}=A_{\square}$

(3)样品要求及回归数据的选取

文中研究样品及回归数据选取应考虑以下条件：①样品至少有以下几种矿物组合：石榴石、角闪石、斜长石($0.15\leqslant x_{an}\leqslant 0.60$)和石英；②无明显的退化作用；③温度和压力之间有较好的制约关系。根据上述要求共选用了 19 件样品，其 p、T 和成分数值限于篇幅，本文不再引入。

(4)压力计的校准及其适用范围

根据所选的有关数据采用线性回归分析得到的回归参数见表 9，其压力计表达式为：

模式 I：反应 1a：$p_{Mg}=[120593+T(10.3-8.314\ln K)]/14.81$

反应 1b：$p_{Fe}=[117993+T(-47.8-8.314\ln K)]/11.29$

模式 II：反应 1a：$p_{Mg}=[44724+T(51.9-8.314\ln K)]/9.19$

反应 1b：$p_{Fe}=[-4948+T(81.8-8.314\ln K)]/9.57$

压力计表达式中压力(p)单位为 10^5Pa，温度(T)单位为 K。

表 9　参数 A、B、C 的回归值及其相关矩阵

回归值		A(J)	B(J/K)	C(J/10^5Pa)	R	相关矩阵		模式 I	模式 II
模式 I	Mg	120593±58818	-10.30±67.15	-14.81±2.13	0.922	Mg	A	1.000,0.9950,0.4538	1.000,0.9913,0.3289
							B	0.9950,1.000,0.3738	0.9913,1.000,0.2111
	Fe	117993±41659	47.79±48.87	-11.29±1.43	0.937		C	0.4538,0.3738,1.000	0.3289,0.2111,1.000
模式 II	Mg	44724±24559	-51.93±28.20	-9.19±0.88	0.961	Fe	A	1.000,0.9984,0.1444	1.000,0.9984,0.1444
							B	0.9984,1.000,0.1228	0.9984,1.000,0.1228
	Fe	-4948±25684	-81.75±30.43	-9.52±0.97	0.956		C	0.1444,0.1228,1.000	0.1444,0.1228,1.000

应用该压力计时的矿物成分限定见表 10，矿物组合中石榴石和斜长石的活度计算分别采

维普资讯 http://www.cqvip.com

用 Hodges 和 Spear(1982)及 Hodges 和 Royden(1984)的模式，该压力计的误差范围在±20～60MPa 之间。

表 10　压力计应用时的矿物成分限定

矿物	成分范围(离子数)	计算标准
角闪石	6.1≤Si≤6.6，2.0≤Al≤3.2，0.0≤Ti≤0.275，0.975≤Mg≤2.7 1.7≤Fe≤2.8，0.0≤Mn≤0.05，1.5≤Ca≤1.9，0.35≤Na≤0.6 K≤0.4，2.1≤Ca+Na+K≤2.75	23 个氧
石榴石	Mn≤0.45(即锰铝榴石<15%)	12 个氧
斜长石	0.5≤Ca≤0.7(即 an 在 15～70 之间的斜长石)	8 个氧

2. 压力计之二[5]

(1)压力计的反应表达式有如下两种：

$$6CaAl_2Si_2O_8+3Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$$

钙长石(an)　　透闪石(tr)

$$=2Ca_3Al_2Si_3O_{12}+Mg_3Al_2Si_3O_{12}+3Ca_2Mg_4Al_2Si_7O_{22}(OH)_2+6SiO_2 \quad \cdots\cdots (1a)$$

钙铝榴石(grs)　　镁铝榴石(prp)　钙镁闪石(tsch)　　石英(q)

$$6CaAl_2Si_2O_8+3Ca_2Fe_5Si_8O_{22}(OH)_2$$

铁-阳起石(Fe-Act)

$$=2Ca_3Al_2Si_3O_{12}+Fe_3Al_2Si_3O_{12}+3Ca_2Fe_4Al_2Si_7O_{22}(OH)_2+18SiO_2 \quad \cdots\cdots (1b)$$

铁铝榴石(alm)　　铁-钙镁闪石(Fe-tsch)

平衡时的热力学表达式为：$-RT\ln K=A-TB+pC$ …… (2)

式中 A、B、C 为拟合参数，K 为平衡常数。

对于反应 1a：$K=(a_{grs})^2a_{prp}(a_{tsch})^3(a_q)^6/(a_{an})^6(a_{tr})^3$

对于反应 1b：$K=(a_{grs})^2(a_{alm})(a_{Fe\text{-}tsch})^3(a_Q)^6/(a_{an})^6(a_{Fe\text{-}act})^3$

式中 a_{tsch} 和 $a_{Fe\text{-}tsch}$ 分别为角闪石中钙镁闪石和铁-钙镁闪石组分的活度，其余符号的含义同压力计之一。

(2)共生矿物的成分与活度关系

a)石榴石和斜长石同压力计之一。

b)角闪石类矿物的活度见表 11。

表 11　角闪石类矿物的活度

活　　度	说　　明
$a_{tsch}=(256/27)(x_{T1_{Al}})(x_{T1_{Si}})^2[Mg/(Mg+Fe)]$	$x_{T1_{Al}}=\frac{(8.0-Si)}{4.0}$
$a_{tr}=(x_{T1_{Si}})^4[Mg/(Fe+Mg)]^2$	$x_{T1_{Si}}=\frac{(Si-4.0)}{4.0}$
$a_{Fe\text{-}tsch}=(256/27)(x_{T1_{Al}})(x_{T1_{Si}})^2[Fe/(Fe+Mg)]$	Fe/(Fe+Mg)或 Mg/(Mg+Fe)为全岩比值
$a_{Fe\text{-}act}=(x_{T1_{Si}})^4[Fe/(Fe+Mg)]^2$	

(3)样品要求及回归数据的选取

样品要求同压力计之一，共选用了 37 件样品，其有关数据限于篇幅，此处不再引入。

(4)压力计的校准及化学成分限定

根据所选的有关数据采用最小二乘法进行线性回归得到的回归参数见表 12。其压力计的表达式为

维普资讯 http://www.cqvip.com

反应 1a：$p_{bar}=[79507+T(29.14+8.314\ln K)]/10.988$

反应 1b：$p_{Fe}=[35327+T(56.09+8.314\ln K)]/11.906$

式中，压力(p)单位为 10^5Pa，温度(T)单位为 K。

表 12　拟合参数 A/C、B/C 和 $1/C$ 的回归值及相关矩阵

	A/C (10^6Pa)	B/C (10^5Pa/deg)	$1/C$ (10^5Pa/J)	R	相关矩阵	Mg	Fe
反应 1a	-7236 ±1392	2.652 ±1.506	-0.0910 ±0.0054	0.975	A/C	1.000,0.9923,0.6159	1.000,0.9974,0.4889
					B/C	0.9923,1.000,0.5288	0.9974,1.000,0.4722
反应 1b	-2967 ±1401	4.711 ±1.616	-0.084 ±0.0056	0.968	$1/C$	0.6159,0.5288,1.000	0.4889,0.4722,1.000

应用该压力计时的矿物化学成分限定见表 13。

表 13　应用压力计时的化学成分限定

矿物	角闪石(23 个氧)	石榴石(12 个氧)	斜长石(8 个氧)
化学成分范围	Al 1.9～3.75，Ti<0.275 Ca>1.5，Na 0.3～0.6 K<0.4，Fe/(Fe+Mg)值最好在 0.4～0.6 之间	Mn<0.45 即锰铝榴石含量<15%	Ca>0.15 最好<0.7 即 15<An<70

2. 改正的石榴石-斜方辉石地质压力计[6]

该压力计是以 Newton 和 Perkins(1982)提出的石榴石-斜长石-斜方辉石-石英的平衡反应为基础，通过直接测定化学计量的矿物混合溶液的热量($\triangle H^{1000}$值)而改正的* 该压力计的反应式为：

$$CaAl_2Si_2O_8+Mg_2Si_2O_6=2/3\ Mg_3Al_2Si_3O_{12}+1/3\ Ca_3Al_2Si_3O_{12}+SiO_2$$

钙长石(an)　顽火辉石(en)　镁铝榴石(pyr)　钙铝榴石(gro)　石英(q)

左边(LHS)　　右边(RHS)

在实验中使用的矿物除石英外都是人造的，实验使用含 Pt 量热计的容器。实验矿物重30～40毫克，其混合物热的测定为700℃条件下，在一双 Calvet 型镍块热流量热器中用一种主要为成批熔融的 $Pb_2B_2O_5$ 来进行的。温度与时间曲线的求积是用一种数字求积仪来完成的。实验中溶解作用的热效应在36～52分钟间是彻底的。其实验的结果是：14LHS 和17RHS 产生的平均溶解热分别为139.33(±1.57)kJ/mol 和131.14(±1.97)kJ/mol，从而得到 $\triangle H^{1000}=8.19$kJ/mol (±2.52)。该值较 Newton 和 Perkins(1982)计算的值小1.17kJ/mol，用该值代替 Newton 和 Perkins(1982)的 $\triangle H_A^{1000}$(其余值不变)得到修正的压力计表达式为：

$$p(100\text{MPa}) = 3.45 + 0.01307T + 0.0035047T\ln K$$

据此压力计计算的压力较 Newton 和 Perkins(1982)值小49MPa，但非常接近 Newton 和 Perkins(1982)建议的将他们计算值降低60MPa 后的压力值。显然，该压力计较 Newton 和 Perkins(1982)压力计更准确。

* Newton 和 Perkins(1982)是根据热力学计算得到此值的(笔者注)。

维普资讯 http://www.cqvip.com

主要参考文献

[1]张儒瑗、从柏林,《矿物温度计和矿物压力计》,地质出版社,1983年

[2]Sengupta, P. S. Dasgupta, P. K. Bhattacharya, M. Mukherjee, An orthopyroxene-biotite geothermometer and its application in crustal granulites and mantle-derived rocks, *J. Meta. Geo*, 1990, Vol. 8, NO. 2, pp. 191～197

[3]Thomas, D. Holsch, A muscovite-biotite geothermometer, *American Mineralogist*, 1989, Vol. 74, No. 5～6, pp. 565～572

[4]Kohn, M. J. and Spear, P. S., Empirical calibration of geobarometers for the assemblage garnet + hornblende + phagioclase + quartz, *American Mineralogist*, 1989, Vol, 74 No1～2, pp. 77～84

[5]Kohn, M. J., F. S. Spear, Two new geobarometers for garnet amphibolites with applications to Southeastern Vermont, *American Mineralogist*, 1990, Vol. 75, No, 1～2, pp. 89～96

[6]Eckert, J. O., Jr., R. C. Newton and O. J. Kleppa, Re-calibration of the Garnet-Orthopyroxene Geobarometer by oxide Melt Solution Calorimetry of Stoichiometric Mineral Mixes, *BOS*, 1989, Vol. 70, p. 493

AN INTRODUCTION OF NEW GEOTHERMOBAROMETERS

Ni Zhiyao

(*Chengdu College of Geology*)

Abstract Several geothermo-barometers developed abroad in the past year are introduced in this paper. Their formulations, constraints to mineral compositions and ranges of error are discussed.

《金伯利岩及金刚石找矿文集》征订启事

该文集根据我国金刚石找矿工作的需要,收集了近年来有关已发现金刚石产地的基底构造、深部构造、岩石圈演化、岩体时代、岩石性质及其找矿指示矿物的物理和化学特征等领域取得明显进展的某些代表性论文。主要内容涉及我国金刚石产地的岩石圈性质、同位素特征、指示矿物找矿方法、金刚石多源性、金刚石包裹体、金伯利岩与钾镁煌斑岩的集群特征与找矿意义,以及有关煌斑岩分类的建议等。文集还报道了研究工作中的一些新发现,如金刚石中的石英、长石组合与玻璃球包裹体,湖北大洪山岩体群中的新鲜石榴二辉橄榄岩深源捕虏体等。文集内容丰富,图文并茂,将对我国当前的金刚石找矿工作、上地幔岩石圈的研究、金伯利岩及有关岩石的研究起到借鉴和推动作用,适合于有关地学工作者、研究人员和大中专院校师生阅读。

该文集由中国地质大学(武汉)路凤香教授主编,由中国地质大学《地质科技情报》编辑部编辑出版发行(《地质科技情报》1991年增刊,国内外公开发行)。

全书约20万字,每本定价4.50元(另加邮费0.50元,共计每本5.00元)。欲购者请与中国地质大学(武汉)《地质科技情报》发行组联系。

来信及邮汇款请寄:武汉市武昌中国地质大学《地质科技情报》编辑部,邮政编码:430074

信汇款请寄:中国人民银行(工商行)武昌关山办事处,帐号:89—87 (中国地质大学开户银行)

中国地质大学(武汉)

《地质科技情报》编辑部