

适用于幔源包体的地质温度计^{*}

徐义刚

(中国科学院地球化学研究所 贵阳 550002)

提 要 利用天然体系相平衡数据对于17种较为常用的地质温度计进行了检测评价。结果表明：
(1) Bertrand and Mercier (1985) 提出的二辉石温度计是目前为止最适合用于幔源包体的温度估计，其推导方法也有普遍意义。本文利用这一温度计，根据中国东部，德国 Westeifel，法国 Massif Central 以及蒙古 Tarat 等地的橄榄岩包体的矿物化学数据，推导了 Ca 单斜辉石经验温度计：

$$T(^{\circ}\text{C}) = 1575 + 288.64 \times \ln[1 - \text{Ca}/(1 - \text{Na})]_{\text{Cpx}}$$

(2) 国内广泛使用的 Mercier 单辉石温度计常常会造成 $\pm 100^{\circ}\text{C}$ 的估算误差，而 Wood-Banno 法，Wells 法的使用只限于特定的区间。本文还推荐了几种单辉石温度计，这些相对独立的温度计的综合使用，在研究单一元素的化学平衡及反应动力学问题时具有重要意义。

关键词 幔源包体 地质温度计

1 前 言

幔源包体的温度估计对于研究上地幔的物理状态、流变学特征 (Ave' Lallmant 1980; 何永年等 1986) 以及上地幔物质结构乃至深部作用 (刘若新等 1990; Witt and Seck 1987) 都具有十分重要的意义。自从 Dawis 和 Boyd (1966) 首次证明在简单 CaO-MgO-SiO_2 (简称 CMS^①, 后同) 化学体系中单斜辉石和斜方辉石的混溶间隔 (Miscibility gap) 是温度的函数之后，许多以此为依据的地质温度计相继问世，特别是近十多年来，随着高温高压实验手段的不断改善，一大批较高质量的实验数据的积累，更使地质温压计这一领域的发展如雨后春笋。面对如此众多的温压计，如何选择其中比较可靠的，来获得具有地质意义的平衡温压数据，也就愈来愈显得至关重要。目前国内许多学者仍在沿用一些七十年代的温度计，如 Mercier (1976) 的单辉石温压计等，而其中有些温压计，由于当时缺乏可靠的实验数据，或者所依据的热力学模型本身的不完善，或者把简单实验体系 (如 CMS, CMAS) 的结果直接运用于复杂的天然体系，因而往往会造成严重的偏差，甚至导致错误的推论。鉴于以上原因，笔者利用天然体系的平衡实验数据

* 本文 1992 年 4 月 21 日收到，1992 年 10 月 20 日改回。

作者简介：徐义刚 男 28 岁 博士研究生 地球化学专业

① CMS 体系是指 CaO-MgO-SiO_2 体系。文中后面提到的 CMAS, CFMS 和 CMASCr 体系分别指： $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 体系； CaO-FeO-MgO-SiO_2 体系和 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 体系。

(Alleka 1976; Brey et al. 1990; Mori and Green 1978)对 17 个常用温度计进行了检测评价,藉此向大家推荐几种比较可靠的温度计。国外已有过类似的工作(Finnertry and Boyd 1984; Carswell and Gibb 1987),本文在他们工作的基础上,采用了最新的实验数据,并且检测一些这些作者未检测的温度计。

2 方法

建立于相平衡基础上的温压计,其精度、可靠性常常取决于多方面的因素。首先,由实验本身产生的误差(如温压条件记录误差,未达平衡态所造成的误差,矿物成分的分析误差等等);其次,实验数据往往来自于较简单的体系(如 CMS 或 CMAS),这些体系虽然包含了占天然体系 90% 以上的主要元素,但仍然存在不能考虑其他少量元素影响的问题;再次,由于实验条件的限制,实验温压条件往往相对较窄,而自然界的温压却要宽广得多,这就为实验条件范围外的温压估计带来了困难;最后就是热力学模型本身的不成熟,矿物中原子晶格占位情况还没有得到充分的认识。正由于此,要对一个温压计作出准确的评价不是件容易的事,因为上述因素,几乎都是无法用定量的方法来确定的。但是,从整体上来评价却有其可能性,因为一个能够应用于天然样品的温压计必须满足的条件是能够很好地重演高温高压下天然多元体系实验所揭示的相平衡关系及矿物化学成分的演化规律。Finnertry and Boyd(1984)把含金刚石的橄榄岩包体(BD2125, Dawson and Smith 1975)和含石墨的样品(PNH1569, Nixon and Boyd 1973)的计算温压投影到 P - T 二元图上,根据其投影点与金刚石-石墨的相变界线(Kennedy and Kennedy 1976)的相互位置,来判别所用温压计的合理性。Carswell and Gibb(1987)对该方法提出了疑问,这不仅是因为可用以检验的含金刚石(或石墨)的样品数量很少,而且实验和热力学研究资料表明金刚石-石墨相变界线的确定存在着较大的误差($\pm 100^\circ\text{C}$ 和 $\pm 0.25\text{GPa}$),而这样的误差范围可能会给出意想不到的结果。为此,我们采用了另外一个途径(Bertrand and Mercier 1986; Carswell and Gibb 1987),即运用要进行检测的温压计,计算已知温压条件的天然复杂体系的实验数据,比较计算温压和实验温压的关系,然后作出评价。所谓的天然体系是指把天然橄榄岩包体中各矿物按一定比例的混合物作为相平衡实验体系。这种体系的选择,较好地模拟了上地幔成分,并且弥补了对一些简单纯化学体系(如 CMS 和 CMAS)没有考虑其他元素(Cr, Na, Fe)影响的缺点。

为了有效地实现上述目的,我们用 FORTRAN-77 语言编制了 17 个温度计的计算程序(PTTEST),并在 Macintosh-II 上通过。

3 检测数据的选择

理想的检测数据必须满足以下条件:(1)已知温压条件及各平衡相矿物成分,而且矿物相成分必须尽可能接近天然体系;(2)确保矿物相平衡状态的达到,这与实验仪器(应避免失铁效应)和实验时间有关。真正能够满足以上条件的数据是有限的,首先是因为大多数相平衡数据来自于简单体系,而进行天然体系的研究难度要大得多;再有就是许多文献中并没有列出所有平衡矿物相的成分。由于这些限制,我们只选择了 Akella(1976),Mori and Green(1978)以及

Brey et al. (1990) 的实验数据。这三组实验数据的一般特征见表 1。Brey et al. (1990) 没有给出他们天然体系的全部元素的分析数据, 所以 Brey 的数据只限于 T12~T17(表 2) 的检测, 同时也限制了对压力的检测评价。

表 1 检测数据的一般特征

Table 1 The characteristics of the data for testing

作者	实验体系	实验容器	实验条件	实验持续时间
Alleka(1976)	天然石榴石橄榄岩中矿物的混合物; 镁橄榄石, Balsun Gup, North California 顽火辉石, Webster North, California 透辉石, PNH 1600E4 石榴石, PNH 1503C	石墨	$3.1 \leq P(\text{GPa}) \leq 4.0$ $1100 \leq T(^{\circ}\text{C}) \leq 1300$	>16 小时
Mori & Green (1978)	天然石榴石橄榄岩 (Norwag. A. N. U. No. z506) 中矿物的混合物 Pyrolite II 减 去 40% Olivine	Pt 或 Ag50Pd50 Ag75Pd25 合金	$3.0 \leq P(\text{GPa}) \leq 4.0$ $950 \leq T(^{\circ}\text{C}) \leq 1400$	0.5~29 小时
Brey et al. (1990)	天然尖晶石橄榄岩 (Sc-1) 的矿物混合物 天然石榴石橄榄岩 (J-4) 中矿物的混合物 人工合成矿物混合物	美国 San Car- los 的天然橄 榄石	$1.0 \leq P(\text{GPa}) \leq 6.0$ $900 \leq T(^{\circ}\text{C}) \leq 1400$	0.4~ 282.5 小时

4 温度计

要检测文献中所有发表的温度计显然是不切实际的。因为许多最新的实验数据表明, 压力对于单斜辉石-斜方辉石混溶间隔有很大的影响, 而早期的二辉石温度计往往忽略了压力项, 这就首先给一些无压力项的二辉石温度计打上了问号; 再比如, 一些温度计只是根据 MAS 这样的体系推导的, 而 Sachtleben and Seck(1981) 研究发现, 天然体系中 Al 在斜方辉石中的含量在很大程度上受到其共存尖晶石中 Cr 含量的影响, 这又表明一些由简单体系导出的温度计是不适合直接用于天然体系的。这里笔者选择的 17 个温度计, 除上面讲到的原因外, 还考虑了以下因素: (1) 长期沿用的温度计 (如 Wood-Banno 法、Mercier 法); (2) 较新的温度计, 这些温度计往往以最新的实验数据为依据, 或者在推导方法上有独到之处 (如 Bertand and Mercier 1985); (3) 兼顾了温度计依据的热力学原理, 如二辉石温度计 Fe-Mg 配分常数温度计以及一些具有实用意义的单辉石温度计。由于检测数据中缺少尖晶石的分析数据, 因此一些与尖晶石有关的温度计 (如 Fabries 的 Ol-Sp 法, Sachtleben and Seck 的 Opx-Sp 法) 没有收集在本文中。现将这 17 种温度计的一般特征列于表 2。

在对这 17 种温度计的检测结果讨论之前, 笔者想就几个具有代表意义的温度计作一重点说明。

自从 Dawis and Boyd(1966) 由实验证明单斜辉石温度计一直受到人们的广泛重视, 并成为估算幔源包体平衡温度条件的经典依据, 其中 Wood-Banno 法及其改进公式即 Wells 法则则是早期建立于简单实验体系 (CMS) 的著名代表。这些方法是采用简单理想溶液模型, 考虑了

表2 本文所检测的温度计的一般特征

Table 2 The general characteristics of the geothermometers tested in this paper

编号	作者	方法及种类	实验依据
T1	Wood and Banno, 1973	Di-En 混溶间隔	CMS(2); CFM(1); CFMS(1)
T2	Wells, 1977	Di-En 混溶间隔	CMS(1, 2, 5, 6, 7, 8, 9); CFS(1); CFMS(1); CMAS(1); CFMATS(1)
T3	Mori and Green, 1978	Di-En 混溶间隔 经验拟合	NS(2)
T4	Mori and Green, 1978	Fe-Mg 在 Cpx-Opx 矿物对中的配分	
T5	Mori and Green, 1978	Fe-Mg 在 Opx-Gt 矿物对中的配分	
T6	Mori and Green, 1978	Fe-Mg 在 Cpx-Gt 矿物对中的配分	
T7	Mercier, 1980	斜方辉石温度计	CMS(2, 3, 4, 5, 6, 8)及大量天然
T8	Mercier, 1980	单斜辉石温度计	幔源包体分析数据
T9	Lindsley et al., 1981	Di-En 混溶间隔	CMS(5, 6, 7, 8, 9, 10, 11)
T10	Sachtleben and Seck, 1981	Di-En 混溶间隔中 EN-翼	CMS(8)
T11	Nickel et al., 1985	Di-En 混溶间隔	CMAS(3, 4, 5, 6, 8)
T12	Bertrand and Mercier, 1985	Di-En 混溶间隔 $(En)_{Opx} \rightleftharpoons (En)_{Cpx}$	CMS(5, 6, 7, 8, 13); CMAS(4, 5); CFMS(2, 3, 4); NS(2)
T13	Benoit, 1987	Di-En 混溶间隔 $(Di)_{Opx} \rightleftharpoons (Di)_{Cpx}$	同上
T14	Brey and Kohler, 1990	Di-En 混溶间隔	CMS(8, 13); CMAS(3, 4, 5, 6, 7, 8) CMASCr(1); NS(3)
T15	Brey and Kohler, 1990	斜方辉石温度计(基于 Ca 含量)	同上
T16	Witt and Seck, 1991	斜方辉石温度计(基于 Cr, Al 含量)	根据 West Eifel 幔源包体的经验拟合
T17	This study(本文)	单斜辉石温度计(基于 Ca 含量)	根据中国东部, 德国 West-Eifel, 法国 Massif Central, 和蒙古 Tariat 等地包体的经验拟合

CMS 体系: (1)Boyd and Schairer, 1964; (2)Davis and Boyd, 1966(3)Kushiro, 1969 (4)MacGregor, 1974; (5)Nehru and Wyllie, 1974; (6)Warner and Luth, 1974; (7)Mori and Green, 1975; (8)Lindsley and Dixon, 1976; (9)Mori and Green, 1976; (10)Schweitzer, 1977; (11)Longhi and Boudreau, 1980(12)Perkins et al, 1981 (13)Brey and Huth, 1983; (14)Gasparik and Newton, 1984; (15)Lane and Ganguly, 1984

CFS 体系: (1)Lindsley and Munoz, 1969

CFMS 体系: (1)Smith, 1972; (2)Mori, 1978; (3)Turmock and Lindsley, 1981; (4)Lindsley, 1983

CMAS 体系: (1)Akella, 1976; (2)Dixon and Persnell, 1977; (3)Fujii, 1977; (4)Perkin and Newton, 1980; (5)Yamada and Takahashi, 1983; (6)Nickel et al., 1985; (7)Sen, 1985; (8)Brey et al., 1986

FMAS 体系: (1)Kawasaki and Matsui, 1983; (2)Harley, 1984; (3)Lee and Ganguly, 1988

CFMAS 体系: (1)Harley and Green, 1982; (2)Harley, 1984

CFMATS 体系: (1)Akella and Boyd, 1972

CMASCr 体系: (1)Nickel, 1983

NS 体系: (1)Akella, 1976; (2)Mori and Green, 1978; (3)Brey and Kohler, 1990

Ca-Mg 和 Mg-Fe 在二辉石结构中两个八面体位置上 (M_1 和 M_2) 相互作用等因素而导出的经验热力学公式, 尽管新的实验数据表明建立于 CMS 这样简单体系的温度计在应用于复杂天

然体系时有其欠缺性,但笔者以为这些作者在热力学处理上还是有其成功之处的。之后,许多学者对更为复杂的体系进行了实验研究。人们发现尽管 CMAS 和 CMS 体系存在着迥然差异,但 CAM 和 CMASCr 体系存在着惊人的相似之处(Nickel et al. 1989),因为人们事先推测 Cr 和 Al 具有相似的化学性质,即 CAM 和 CMASCr 的差异要大于 CMAS 和 CMASCr 的差异。Brey and Kohler(1990)将这一现象解释为 Ca-Al 和 Ca-Cr 在 M_1 位置上作用的相互抵消。这表明 CMS 体系(或经过经验校正)还是具有一定的实用价值的。这一论点已为 Bertrand and Mercier(1985)的工作所证实。这些作者采用了一套新的方法,首先在尽可能简单的实验体系(如 CMS)基础上,对转移反应进行了推导。



其中 En 为顽火辉石, Opx 和 Cpx 分别为斜方辉石和单斜辉石。然后将获得的温度计用来计算天然体系平衡实验数据,并比较计算温度和实验温度,若不符合,再加进更为复杂的实验体系数据,或进行经验校正,然后将新的温度计的计算结果再与已知实验温度比较,直至两者基本一致为止。这些作者发现,经过 Na 和 Fe 校正后的 CMS 体系能很好地模拟天然体系的实验结果。应该说, Bertrand 和 Mercier 的这一方法,只要所依据的实验数据准确可靠,是可以给出令人满意的结果的。根据这些作者的工作,反应式(1)的平衡常数为:

$$K_D = \frac{1 - Ca/(1 - Na)_{Cpx}}{1 - Ca/(1 - Na)_{Opx}} \quad (2)$$

(2)式中分子项还含有一项与温度有关的 Fe 的校正项, Ca 和 Na 为以 6 个氧原子为依据的辉石结构式中的原子摩尔数。由于地幔岩中 Opx 中 Ca 的含量很小(通常为 0.01~0.05/分子式单位), Na 的含量更低,所以 K_D 可以近似地等于分子项,再考虑到 Opx 中 $Fe/(Fe+Mg)$ 值较低(0~0.1),并为简化计算起见,我们将 K_D 简化为 $1 - Ca/(1 - Na)_{Cpx}$ 。Bertrand 和 Mercier(1985)指出,由于反应(1)的 ΔV (体积变化)很小,因而根据(1)式推导的温度计对压力的变化并不灵敏。综合上述因素,我们根据 Bertrand-Mercier 的温度计,对世界各地一些地幔包体数据(包括中国东部,德国 West Eifel,法国 Massif Central 和蒙古 Tariat 等地的包体)进行了计算(计算时将压力值定为 1.5GPa,见 Bertrand and Mercier(1985)),并将计算的温度及单斜辉石中 $1 - Ca/(1 - Na)$ 的对数值投影到图 1 中,发现两者存在着很好的线性关系,这连同该温度计的检测结果(见图 4F),均说明我们的近似处理是可取的。最小二乘法拟合的结果为:

$$T(^{\circ}C) = 1575.1 + 288.64 \times \ln[1 - Ca/(1 - Na)]_{Cpx} \quad (3)$$

$$R^2(\text{相关系数}) = 0.987$$

公式(3)的应用前提依然是单斜辉石与斜方辉石必须处于平衡态。由于所依据的我国数据都来自于尖晶石相包体(计算温度时将压力定为 1.5GPa),因而该公式仅适用于尖晶石相包体的温度估计。它可作为以后提到的斜方辉石温度计的辅助工具,更重要的是,适用于一些不

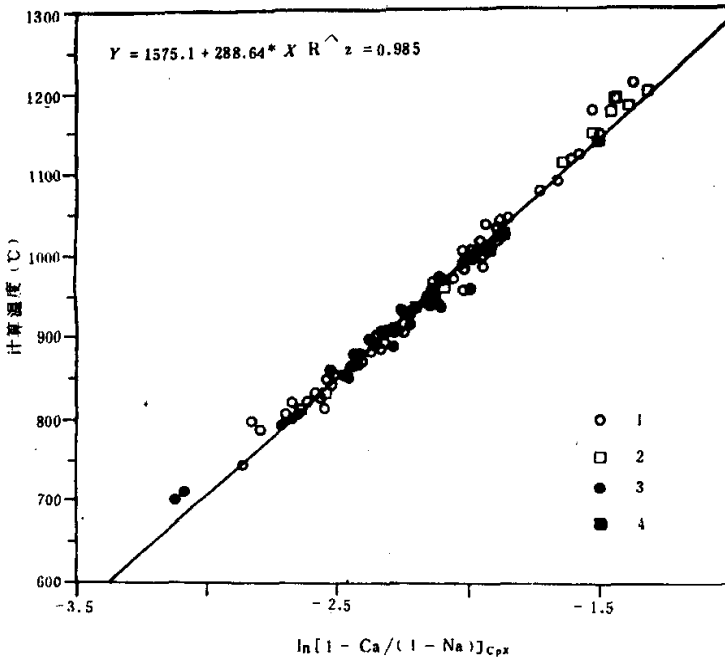


图1 根据 Bertrand and Mercier (1985) 的二辉石温度计计算的温度和单斜辉石中 Ca 含量之间的关系
数据来源: 1. 中国东部部分幔源包体 (作者未刊数据); 2. 德国 West Eifel (Sachtleben and Seck 1981); 3. 法国 Massif Central (Brown et al. 1980); 4. 蒙古 Tariat (Preß et al. 1986)

Fig. 1 The correlation between the calculated temperatures (°C) (based on two-pyroxenes geothermometer of Bertrand and Mercier (1985)) and $\ln[1 - \text{Ca}/(1 - \text{Na})]$ of clinopyroxenes

含 Opx 的幔源包体如单斜辉石岩, 尽管这类岩石通常是岩浆成因的, 但一旦它与周围的正常地幔达到平衡, 运用公式(3)就可以计算出这些岩石的最后固结温度。

5 结果与讨论

17 个温度计的检测结果见图 2 至图 4。很明显, 一个可适用于幔源包体的温度计应该使得计算温度和自然体系的实验温度均匀地分布在 45 度对角线上。

Wood and Banno 法 (图 2a), 尽管其依据的是 CMS 体系的数据, 却很好地拟合了 1150°C 以上的天然体系实验温度, 但对低于 1150°C 的温度范围却过高估计了将近 75°C。与此相反, 它的改进方法 Wells 法 (图 2b) 却较好地估计了 1100°C 以下的温度, 而对高于 1100°C 的范围低估了约 50°C。应该指出的是, 因为这两个温度计没有压力校正项, 因此对高压下样品的温度常常会导致低估。

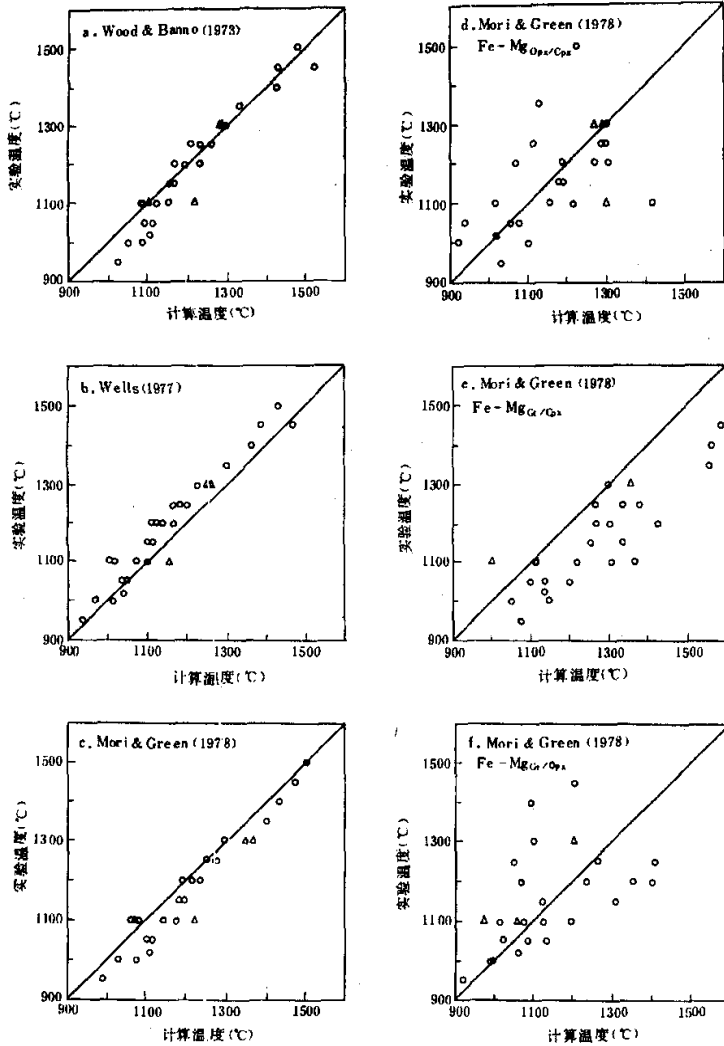


图2 不同温度计计算的温度与天然体系实验温度的比较

a. Wood Banno 法(1973); b. Wells 法(1977); c. Mori and Green (1978)的二辉石温度计; d-f 分别为 Mori 和 Green(1978)根据 Fe-Mg 在 Opx-Cpx, Gr-Cpx 和 Gr-Opx 对中的配分而推导的温度计。

数据来源: 圆圈据 Mori and Green(1978), 三角据 Akella(1976)

Fig. 2 Comparison between the calculated temperatures (°C) and the experimental temperatures

Mori and Green (1978)基本上沿用了 Wood 和 Banno(1973)的热力学处理方法,并对其天然体系实验数据进行了简单的线性拟合,由于 Mori 和 Green 所用的平衡常数仍是辉石中

Mg/(Mg+Fe)值的函数而且忽略了压力的影响,因此它们的二辉石温度计(图 2c)过高估算了 50~100℃,不过图 2c 仍显示了良好的线性关系。与此形成鲜明对比的是 Mori and Green (1978)根据 Fe-Mg 在 Cpx、Opx 和 Gt 中配分得出的温度计却给出了较为零散的分布(图 2d、e、f)。造成这个结果的主要原因是检测数据中各矿物成分把所有 Fe 都换成了 Fe²⁺,而石榴子石和单斜辉石中常常含有少量的 Fe³⁺,而 Mori 和 Green 的实验并没有控制氧逸度等因素。这说明在运用建立于 Fe²⁺-Mg²⁺交换反应基础上的温度计时,必须注意此研究对象的氧化状态,因此一般的电子探针是不给出 Fe²⁺值的,如果认为研究对象的氧逸度较高,一般不适合应用 Fe-Mg 型温度计。当然在多数情况下矿物中 Fe³⁺的含量可以根据晶格占位情况来计算出,但其精度常常受到限制。

Mercier (1980)的单斜辉石温度计得到了广泛的应用,原因是只要知道一个辉石成分就可以计算出温度压力值。然而许多学者(如支霞臣等 1990)发现该温度计在实际应用中存在着许多问题,如同一样品中两种辉石常常给出不同温度和压力值。图 3a、b 说明了同样的问题,进一步表明只有斜方辉石温度计在 1100℃至 1200℃范围内给出了较为合理的估算,而在其他温度区间内或过高或过低估算了平衡温度,单斜辉石温度计则总体上过高估计了 100℃。

Lindsley et al. (1981)从热力学角度讨论了文献中所有有关的辉石固溶体模型,并改进提出了他们认为比较合理的正规斜方辉石-不对称单斜辉石的溶液模型。但是我们的计算结果表明,Lindsley et al. (1981)的温度计并没有给出合理的估计,特别是方程 A 给出的结果不可思议的低(仅 500℃)。Sen (1988)在研究夏威夷幔源包体时也发现了同样的问题。这说明 Lindsley et al. (1981)的辉石溶液尽管能较好地反映简单体系的实验结果,但在运用天然多元体系时还存在较大的问题。然而 Sachtleben and Seck (1981)仅仅根据 Lindsley and Dixon (1976)在 1.5GPa 条件下 CMS 体系中二辉石混溶间隔中斜方辉石一翼的实验数据而导出的经验公式却很好地估算了低于 1200℃区间的温度(见图 3c),不过高于 1200℃的区间,该温度计则过低估算了 100℃至 150℃

Nickel et al. (1985)在他们新的 CMAS 实验体系基础上给出了二辉石温度计计算公式。图 3d 表明了该温度计过高估计了 200℃以上。造成这么大的偏差的原因是由于这些作者采用了 $(1-Al/2) \times (1-Ca)$ 来计算辉石中顽火辉石和透辉石的含量,这样的计算处理仅仅适用于简单的 CMS 和 CMAS 体系,而在运用复杂的天然体系时由于 Fe、Na、Cr 等元素的存在,其合理性受到了限制。据此,我们采用了 Bertrand and Mercier (1985)的校正方法,即用 $1-Ca/(1-Na)$ 来计算辉石中两种端员组分的含量,然后将此结果直接代入 Nickel et al. (1985)的公式,发现估计的结果明显改善(图 3c)。之后我们又进行了 Fe 的校正。由于 Bertrand and Mener (1985)是用 CFMS 的体系数据去校正 CMS 体系中的透辉石含量计算,而 Nickel et al. 研究的体系是 CMAS,显然 Bertrand and Mercier 的 Fe 校正项不能直接采用。为此,我们人为地采用: $1-[Ca/(1-Na)+(-0.50+T/1000) \times (Fe/(Fe+Mg))]$ 来计算辉石中透辉石端员,而顽火辉石端员仍为 $1-Ca/(1-Na)$ 。其计算结果(图 3f)表明经过 Na、Fe 校正后的 CMAS 体系也能较好地模拟天然多元体系,也再次证明 Bertrand and Mercier 的校正方法具有一定的普遍合理性。

图 4a 表明 Bertrand and Mercier (1985)的温度计在整个温度区间内给出了较为满意的估计,不过在一定程度上低估了 Brey et al. (1990)的实验温度。Benoit (1987)采用了同样的方

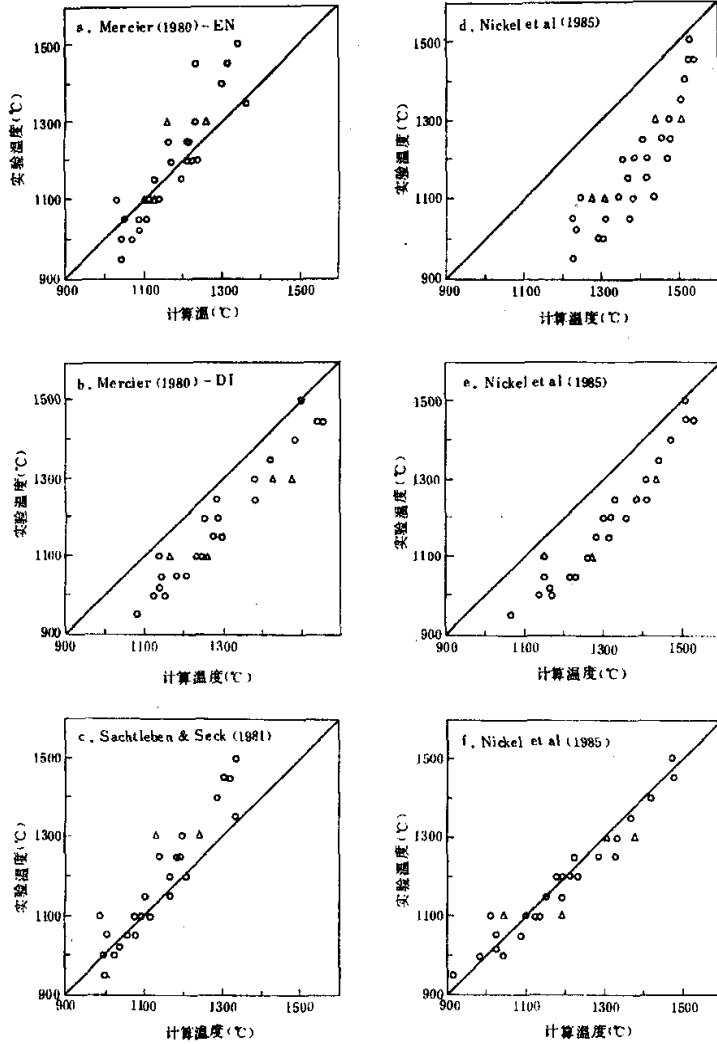


图3 不同温度计的计算温度与天然体系实验温度的比较

a和b分别为Mercier (1980) 单辉石温度计;c. Sachtleben and Seck 法(1981);d. Nickel et al. (1985)。辉石端员的计算采用这些作者推荐的 $(1-Al/2) \times (1-Ca)$ 。e. 温度计同d,但辉石端员采用Bertand和Mercier(1985)推荐的 $1-Ca/(1-Na)$;f. 温度计同d,但辉石端员的计算考虑了Fe,Na的校正;

$$1-Ca/(1-Na) + (-0.50 + T/1000) \times [Fe/(Fe+Mg)] \quad \dots \text{单斜辉石}$$

$$1-Ca/(1-Na) \quad \dots \text{斜方辉石}$$

数据来源同图2

Fig. 3 Comparison between the calculated temperatures and the experimental temperatures

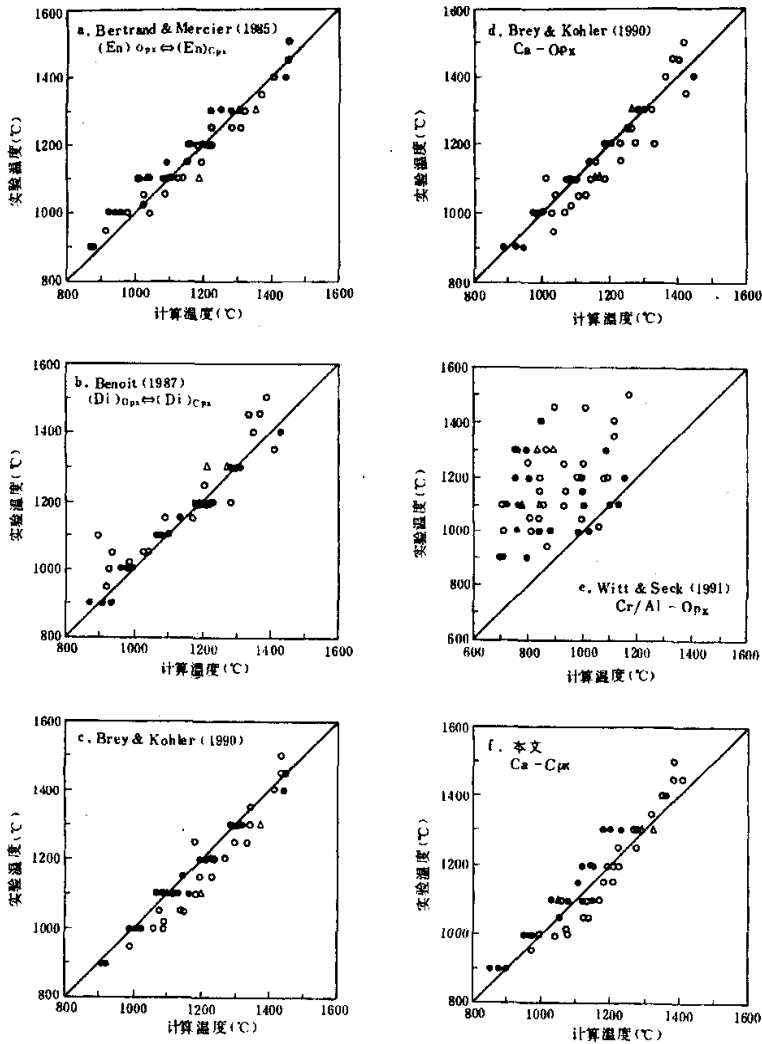


图4 不同温度计的计算温度与天然体系实验温度的比较

a. Bertrand and Mercier(1985)法; b. Benoit(1987)法; c. Brey and Kohler(1990)法二辉石温度计; d. Brey and Kohler(1990)法—Ca-斜方辉石温度计; e. Witt and Seck(1991)法; f. 本文推导的Ca-单斜辉石温度计。数据来源:黑点据 Mori and Green (1978),空三角据 Akella(1976),圆圈据 Brey et al.(1990)

Fig. 4 The comparison between the calculated temperatures and the experimental temperatures

法推导了 $(Di)_{Opx} \rightleftharpoons (Di)_{Cpx}$ 转移反应的温度计,从图 4b 可以很明显的看出根据 Akella 和 Mori-

Green 的实验数据的计算温度分布较分散,但较好地重演了 Brey et al. (1990) 的实验温度。

Brey and Kohler (1990) 根据他们最新的实验数据采用与 Bertrand and Mercier (1985) 法相似的校正方法,推导了新的二辉石温度计,由于他们所采用的检测标准不同于 Bertrand and Mercier (1985),所以计算温度要比 Bertrand and Mercier (1985) 温度计的计算温度平均高出 50°C (1400°C 以上除外)。这些作者怀疑 Mori and Green (1978) 的实验的平衡态有问题,但我们的计算表明 Brey and Kohler (1990) 的温度计过高估计了 Akella (1976) 的实验温度。目前我们还不能就此认为 Brey and Kohler (1990) 的温度计存在问题, Brey and Kohler (1990) 的天然体系实验数据可能是到目前为止最好的平衡数据,相信随着这类数据的不断积累和 Bertrand and Mercier (1985) 推导法的广泛应用,会有更为理想温度计的出现。

最后,我们要讨论的是几个单辉石温度计。这些温度计通常是可根据可靠的二辉石温度计的经验推导,具有较高的实用价值。特别是对一些只有一种辉石相的幔源包体如方辉橄辉岩和蛇绿岩套中的地幔块体。此外,根据不同元素含量而推导的温度计的综合利用,常常能给予反应动力学方面的启示。

图 4f 表明本文推导的单辉石经验温度计基本上重演了实验温度,但根据 Brey et al. (1990) 高温 (>1300°C) 部分数据计算的结果比较分散,这与我们采用 Bertrand and Mercier 法的计算温度作为推导依据有关。Brey and Kohler (1990) 的斜方辉石经验式虽然很好地给出了 Brey et al. (1990) 的实验温度 (图 4d),但对 Mori and Green (1978) 的实验温度过高估计了 50°C,其原因同前。然而, Witt and Seck (1991) 根据斜方辉石中 Cr 和 Al 含量的经验式却给出了令人吃惊的结果。Witt and Seck 的温度计是建立于德国 West Eifel 的两组幔源包体基础上的,矿物化学研究以及各种独立温度计的计算表明这些包体处于热力学平衡状态,至少是对于 Ca 和 Cr、Al 元素来说,因为根据 Ca 和 Cr/Al 两种温度计给出了十分近似的温度值,因此我们认为 Witt and Seck (1991) 的温度计具有一定的实用价值,但在运用这一温度计时一定要注意 Opx 中 Cr 和 Al 在 M_1 上的含量不能超出这些作者指出的限定范围 (参见 Witt and Seck 1991)。造成图 4c 中的结果的原因可能有二:一是所用的检测数据中辉石成分对 Cr、Al 来说没有达到平衡态,二是 Witt and Seck (1991) 的分式是在假定压力为 1.5 GPa 的前提下推导出来的,而本文所用的实验数据却在 3~6 GPa 之间,而且多数为石榴石相,这说明 Witt and Seck (1991) 的经验公式仅适用于尖晶石相的包体。

矿物平衡态是运用各种温度计的必要前提。但在实际研究过程中,常常会发现一些包体由于深部热事件或者后期作用而造成矿物成分分带。这种化学不平衡给获得合理的包体温度值带来了困难。另一方面,正是由于这些化学分带为我们提供了宝贵的深部作用信息。Preß et al. (1986) 在研究蒙古 Tariat 高地的尖晶石相橄辉岩包体时发现,几乎所有的斜方辉石都有从矿物颗粒中心到边缘的 Cr 和 Al 的分带,而 Ca 的含量则较为均一, Cr-Al 斜方辉石温度计给出了中心和边缘的温度分别为 1050°C 和 950°C,而 Ca-斜方辉石温度计的结果接近于 950°C。由于在相同温度条件下, Ca 在斜方辉石中的扩散系数远远大于 Al 的扩散系数,所以这些作者把 Cr-Al 的化学分带归结为温度下降的结果。很明显,由于 Ca 对温度变化反应较为灵敏,因此只要经过相对较短的时间就达到了新的温度条件下的化学平衡。相反, Cr 和 Al 的扩散速度慢,因而只有矿物边缘部分的 Cr、Al 达到了新的温度条件下的平衡,而矿物颗粒中心部分则部分地记录了降温事件前的状态。通常,由这些化学分带反应出的降温事件与上地幔隆起 (底辟作

用)有关。

6 结论

本文对 17 个地质温度计进行了检测计算。结果表明 Bertrand and Mercier (1985) 的二辉石温度计是到目前为止最好的温度计,他们在推导方法上的尝试也是可取的。本文根据这些作者的校正计算说明了这一点,而经过校正的 Nickel (1985) 的经验公式可适用于天然幔源包体的温度估计。国内学者广泛使用的 Mercier 单辉石温度计则常常会导致过高或过低的估计(±100°C)。一些早期经典的温度计,如 Wood Banno 法, Wells 法,虽然其热力学处理方法可取,但在应用于天然样品时只限于部分温度区间,而最新的二辉石温度计(Brey and Kohler 1990)要比 Bertrand and Mercier 法系统地高出 50°C,其原因是这些作者采用了不同天然平衡实验体系作为参考标准,目前,我们还不能指出谁是谁非。很显然,需要更多的天然体系相平衡实验工作,才能使我们作出正确的评价。另外,值得向大家推荐的是一些具有实用意义的单辉石经验温度计,尽管我们的结果表明这些单辉石温度计没有二辉石温度计来得精确,但是根据不同元素推导的温度计的综合使用,常常可以用来(1)验证单个元素的化学平衡问题;(2)研究反应动力学的问题。

由于 Brey et al. (1990) 没有列出石榴石的分析数据,而 Akella 和 Mori-Green 的实验只是在 3.0GPa, 4.0GPa, 4.4GPa 很窄的压力区间内,初步的计算使我们认为仅仅依据这些数据还不足以对地质压力计作出合理的检测评价,我们期待着更宽压力范围的天然体系相平衡数据的发表。

致谢 撰写本文过程中,曾得益于 J. C. MERCIER 教授的指点, P. Bertrand 提供了 Mori and Green 的实验数据。林传勇和史兰斌老师阅读了全文,并提出了许多修改建议,在此一并致以谢意。

参 考 文 献

- 何永年, 林传勇, 史兰斌. 1986. 我国东北与华北上地幔某些物理状态特征对比, 来自幔源包体的信息. *中国地震*, 2(2): 16~23
- 刘若新, 马宝林. 1990. 华北地区地幔最上部岩石—物性分层. 见于刘若新主编, *中国上地幔特征与动力学论文集*, 北京: 地震出版社, 1~7
- 支震臣, 傅善珊. 1990. 我国东部上地幔物质组成和温压特征. 见刘若新主编, *中国上地幔特征与动力学论文集*. 北京: 地震出版社, 132~141
- Akella J. 1976. Garnet pyroxene equilibria in the system $\text{CaSiO}_3\text{-MgSiO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ and in a natural mineral mixture. *Am. Mineral.*, 61: 589~598
- Ave'Lallemant H G, Mercier J C, Carter N L and Ross J V. 1980. Rheology of the upper mantle; inferences from peridotite xenoliths. *Tectonophysics*, 70: 85~113
- Bertrand P and Mercier J C C. 1986. The mutual solubility of coexisting ortho- and clinopyroxene, toward an absolute geothermometer for the natural system? *Earth Planet. Sci. Lett.*, 77: 109~122
- Benoit V. 1987. Etat d'équilibre de peridotites du manteau supérieur; application au plateau du Colorado. *These de Doctorat*

- de Paris-7 & I. P. G. P. 202
- Brey G P and Kohler T. 1990. Geothermobarometry in four-phase lherzolites I. New thermobarometers, and practical assessment of existing thermobarometers. *J. Petrology*, 31: 1353~1378
- Brown G M, Prigent R H and Coisy. 1980. The petrology of spinel-peridotite xenoliths from Massif Central, France. *Am. J. Sci.*, Vol; 280-A, part-2. 471~498
- Carswell D A and Gibb F G F. 1987. Evaluation of mineral thermometers and barometers applicable to garnet lherzolite assemblages. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 95: 499~511
- Davis B T C. and Boyd F R. 1966. The join $Mg_2Si_2O_6CaMgSi_2O_6$ at 30 kilobars pressure and its application to pyroxenes from kimberlites. *J. Geophys. Res.*, 71: 3567~3576
- Finnerty A A and Boyd F R. 1984. Evaluation of thermobarometers for garnet peridotites. *Geochim Cosmochim Acta*, 48: 15~27
- Lindsley D H, Grover J E and Davidson P M. 1981. The thermodynamics of $Mg_2Si_2O_6$ - $CaMgSi_2O_6$ join, a review and improved model. In Newton R. C., Narotsky A. and Wood B. J. (eds) *Thermodynamics of minerals and melts*. Springer-Verlag, New York
- Mercier J C C. 1980. Single pyroxene thermobarometry. *Tectonophysics*, 70: 1~37
- Mori T and Green D H. 1978. Laboratory duplication of phase equilibria observed in natural garnet lherzolites. *J. Geol.*, 86: 83~97
- Nickel K G, Brey G P and Kogarko L. 1985. Orthopyroxene clinopyroxene equilibria in the system CaO - MgO - Al_2O_3 - SiO_2 (CMAS): New experimental results and implications for two-pyroxenes thermometry. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 91: 44~53
- Preß S, Witt G, Seck S A, Eonov D and Kovalenko V I. 1986. Spinel peridotite xenoliths from the Tariat Depression, Mongolia. I: Major element chemistry and mineralogy of a primitive mantle xenolith suite. *Geochim Cosmochim Acta*, 50: 2587~2599
- Sachtleben T and Seck H A. 1981. Chemical control on the Al-solubility in orthopyroxene and its implications on pyroxene geothermometry. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 78: 157~165
- Wells P R A. 1977. Pyroxene thermometry in simple and complex systems. *Contrib. Mineral. Petrol.* 62: 129~139
- Witt G E and Seck H A. 1987. Temperature history of sheared mantle xenoliths from the west Eifel, West Germany, evidence for mantle diapirism beneath the Rhenish Massif. *J. Petrology*, 28: 75~493
- Witt G E and Seck H A. 1991. Solubility of Ca and Al in orthopyroxene from spinel peridotite: an improved version of an empirical geothermometer. *Contrib. Mineral. Petrol.* 106: 431~439
- Wood B J and Banno S. 1973. Garnet-orthopyroxene and orthopyroxene-clinopyroxene relationships in simple and complex systems. *Contrib. Mineral.* 42: 109~124

GEOTHERMOMETERS APPLICABLE TO THE MANTLE XENOLITHS

Xu Yigang

(*Institute of Geochemistry, Academia Sinica, Guiyang, 550002*)

Key Words: Geothermometer; Mantle; Xenolith

Abstract

We have tested 17 commonly used geothermometers using the available natural system reequilibration data. Our results show that the two-pyroxenes geothermometer proposed by Bertrand and Mercier (1985) is the best one update for estimating temperatures of the mantle peridotite xenoliths. Their method of calibration also has a general significance. Based on this geothermometer and the mineral chemistry data of the mantle peridotites from Eastern China, West Eifel, Germany, Massif Central, France and Tariat, Mongolia, we have calibrated an empirical Ca-clinopyroxene thermometer:

$$T(^{\circ}\text{C}) = 1575.1 + 288.64 \times \ln[1 - \text{Ca}/(1 - \text{Na})]_{\text{Cpx}}$$

where Ca and Na are the atomic numbers per structural formulae (6 oxygens for pyroxenes). It is, furthermore, indicated that the widely used single-pyroxene geothermometers of Mercier (1980) could yield an estimation error of $\pm 100^{\circ}\text{C}$, while Wood and Banno (1973) and Wells (1977) geothermometers are only applicable within the stricted temperature range. Finally, we have studied the problems of chemical equilibrium and of the kinematics of sub-solidus reactions.