

# 地质温度计的程序设计

熊险峰, 路远发, 彭相林

(长江大学 地球环境与水资源学院, 湖北 武汉 430100)

**摘要:** 同位素温度计和微量元素温度计是地球化学领域用来计算地质温度的常用方法。这些温度计方程大多分散在各种专著、教材及论文中, 手工查找和管理这些温度计极为不便, 而且温度计的计算较为复杂, 手工计算的难度较大且效率低。为解决这一问题, 本文利用 VB6.0 和 Access 数据库开发了 GeoT 软件。GeoT 由同位素温度计管理模块、同位素温度计温度计算模块、微量元素温度计管理模块、微量元素温度计温度计算模块和其他温度计模块组成, 界面友好, 使用方便。

**关键词:** 地质温度计; VB6.0; 工具软件

中图分类号: P594 文献标志码: A 文章编号: 1001-1552(2013)03-0539-007

## 0 引言

与成岩成矿作用相关的物理化学条件中最主要的参数是温度、压力和氧逸度等(赵振华, 1997), 尤其是温度对成岩成矿作用的影响, 对认识成岩成矿的地球化学过程具有十分重要的意义。目前, 研究地质过程的温度有两个基本方法, 一是通过流体包裹体直接测定成岩-成矿的温度, 另一种途径是利用各种地质温度计进行计算。目前, 地质温度计主要包括微量元素温度计、同位素温度计及岩石(矿物)化学温度计。前人已经建立了大量的具有实用价值的温度计(特别是同位素温度计), 但这些“温度计”分散在各种专著(赵振华, 1997)、教材(郑永飞和陈江峰, 2000)及论文中(丁悌平等, 1992a, b; 张理刚等, 1990a, b, 1991, 1998; 张理刚, 1977; 周根陶和郑永飞, 2000; Beswick, 1973; Bird et al., 1993, 1994; Carothers et al., 1998; Chiba et al., 1981; Clayton et al., 1972; Cole and Ripley, 1999; Drake and Weill, 1975; Fritz and Smith, 1970; Häkli and Wright, 1967;

Hart and Davis, 1978; Kim and O'Neil, 1997; Kusakabe and Robinson, 1977; Matthews and Katz, 1977; O'Neil and Taylor, 1967, 1969; O'Neil et al., 1969; O'Neil, 1986; Stormer and Carmichael, 1971; Stosch, 1981), 给查找及使用这些温度计带来不便, 并且温度计的计算多较为复杂, 手工计算的难度较大。由于同位素温度计和微量元素温度计各自具有固定的数学形式, 这给使用数据库来管理这些温度计带来极大的便利。然而, 到目前为止, 除广泛应用的 GeoKit(路远发, 2004)软件具有同位素温度计计算功能外, 还没有一款具有系统管理各种温度计方程的软件。为此, 本文利用 VB6.0 和 Access 数据库开发出可用于各种温度计管理和温度计算的软件 GeoT。本软件通过安装程序制作成安装包, 安装后可脱离 VB 环境运行, 使用方便。

## 1 温度计的数学模型

同位素温度计和微量元素温度计的理论推导, 前人已做过相关工作(赵振华, 1997; 郑永飞, 1987;

收稿日期: 2012-12-06; 改回日期: 2013-01-16

项目资助: 国家大学生创新性实验项目及国家自然科学基金项目(批准号: 40673001)资助。

第一作者简介: 熊险峰(1987-), 男, 硕士研究生, 地球化学专业。Email: xianfeng1987@126.com

通信作者: 路远发(1959-), 男, 研究员, 地球化学专业。Email: Lyuanfa@163.com

郑永飞和陈江峰, 2000), 以下仅对数学模型做简要介绍。

### 1.1 同位素温度计数学模型

对任意的化学反应

$$0 = \sum_B \nu_B B$$

由 Gibbs-Helmholtz 方程

$$\left[ \frac{\partial \left( \frac{\Delta G}{T} \right)}{\partial T} \right]_P = -\frac{\Delta H}{T^2} \quad (1)$$

到达平衡时

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (2)$$

将(2)代入(1)得:

$$\left( \frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (3)$$

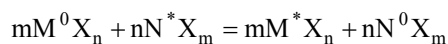
由 G R Kirchoff 定律:

$$\left[ \frac{\partial (\Delta H)}{\partial T} \right]_P = \Delta C_P$$

积分得  $\Delta H = \int \Delta C_P dT + C_1$ ,  $C_1$  为积分常数。

$$\Delta C_P = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^{-2} \quad (4)$$

对于同位素交换反应



$$\Delta C_P = \Delta CT^{-2} \quad (5)$$

联合(5), (4), (3)得

$$\left( \frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_P = \frac{-\Delta C}{RT^3} + \frac{C_1}{RT^2}$$

积分后得

$$\ln K = \frac{\Delta C}{2RT^2} + \frac{-C_1}{RT} + C_2, \quad C_2 \text{ 为积分常数} \quad (6)$$

在同位素分馏研究中, 定义分馏系数  $\alpha$  为一化合物中两种同位素原子丰度之比除以另一化合物中相应的同位素原子丰度之比, 即

$$\alpha = \frac{R_M}{R} = \frac{(^*X/{}^0X)_M}{(^*X/{}^0X)}$$

如果化合物 M 和 N 中这两种同位素任意分布在所有可能位置上, 则

$$\alpha = K^{1/n}, \quad n \text{ 为可交换的原子数目。} \quad (7)$$

将(7)代入(6)并整理得

$$10^3 \ln \alpha = \frac{A \times 10^6}{T^2} + \frac{B \times 10^3}{T} + C \quad (8)$$

$$A = \frac{10^{-3} \Delta C}{2nR}, \quad B = -\frac{10C_1}{nR}, \quad C = \frac{10^3 C_2}{n}$$

式(8)为本软件采用的数学模型。

### 1.2 微量元素温度计数学模型

微量元素的行为符合“能斯特分配定律”, 在稀溶液中, 溶质 i(微量组分)在两相  $\alpha$  和  $\beta$  之间达到平衡时, 有关系式:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (9)$$

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^{\theta, \alpha} + RT \ln a_i^\alpha \quad (10)$$

$$\mu_i^\beta = \mu_i^{\theta, \beta} + RT \ln a_i^\beta \quad (11)$$

将(10), (11)代入(9)并整理得

$$\frac{a_i^\alpha}{a_i^\beta} = \exp \left( \frac{\mu_i^{\theta, \beta} - \mu_i^{\theta, \alpha}}{RT} \right) = K(T, P) \quad (12)$$

将(3)式积分得:

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{RT} + B$$

在一定温度、压力和给定溶剂、溶质范围内,  $\Delta H$  可视为常数。

由于微量组分 i 的浓度很低, 可看作活度与浓度在数值上相等, 故在计算时只需微量元素在两相中的浓度数据即可算出温度。

本软件采用数学模型  $\ln K = \frac{A}{T} + B$  或者  $\log K =$

$$\frac{A}{T} + B。$$

## 2 软件设计

### 2.1 编程工具简介

GeoT 是在 Microsoft Visual Basic 6.0(以下简称 VB6.0)平台下开发完成。Visual Basic 将 Windows 界面编程的复杂性封装起来, 它提供了开发 Microsoft Windows(R)应用程序最迅速、最简捷的方法。由于 Visual Basic 在 Microsoft Office, 如 Excel 的 Applications Edition(洛迈克斯, 2002; Korol, 2002)、Microsoft Access 和 Windows 的许多其他应用程序(如 AutoCAD, CorelDraw)中的广泛应用以及其简洁的语法受到广大程序员的喜爱。VB6.0 作为 Visual Studio 家族中的一员, 以其开发速度快、使用简单而被广泛使用, 尤其在数据库开发方面, VB6.0 具有快速、简单和功能完备的独到优势(郭瑞军等, 2005)。

### 2.2 软件结构

本软件采用面向对象的三层 C/S 架构设计(图 1)。三层 C/S 架构指逻辑上的三层, 用户界面层发出查询命令, 业务处理层进行业务规则、数据访问和合法性校验等工作, 再组织 SQL 语句查询底层数据库, 业务处理层将数据库返回的查询结果返回给用户界面层, 完成用户界面层的查询命令。

本软件数据存储层使用 Microsoft Access, 用户界面层由同位素温度计数据库管理和微量元素温度计数据库管理组成, 业务处理层全部使用 ADO(Microsoft ActiveX Data Objects 2.6 Library)配合 SQL(Structured Query Language)实现, 整个系统实现了数据库的四项基本操作, 即浏览、增加、删除和更新。

## 3 软件窗体介绍

### 3.1 主窗体

GeoT 软件主窗体如图 2 所示, 窗体菜单栏有“同位素温度计”、“微量元素温度计”、“其他”等选项, 工具栏有“计算器”、“记事本”, 方便用户调用。

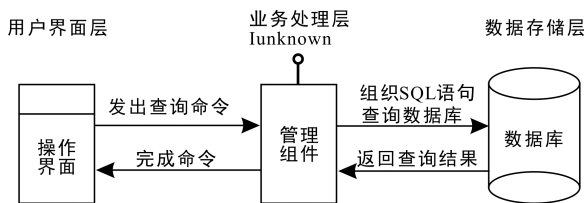


图 1 GeoT 的数据库结构  
Fig.1 Database structure of the GeoT software

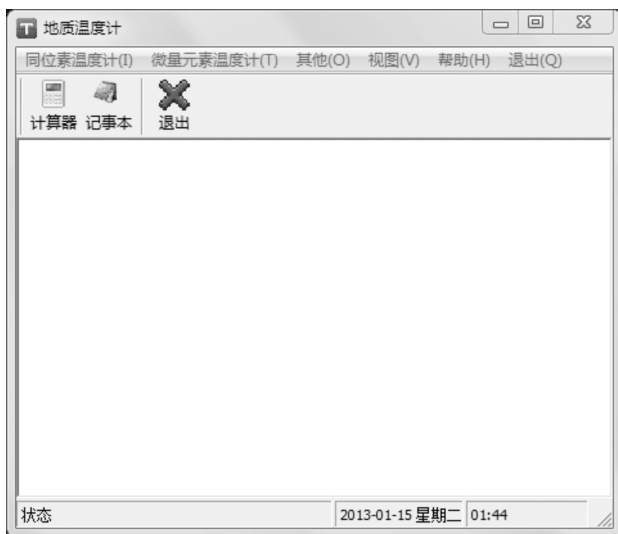


图 2 GeoT 软件主界面  
Fig.2 Main interface of the GeoT software

### 3.2 同位素温度计\_温度计算窗体

点击主窗体菜单栏“同位素温度计”即可进入同位素温度计\_温度计算窗体, 如图 3 所示。

该窗体用来计算平衡温度或水的同位素组成: ①选择分馏方程后, 输入测试获得的两种矿物(或水的)同位素含量即可计算温度。在窗体中选择同位素类型、矿物 A、矿物 B 后, 窗体显示出符合条件的同位素分馏方程, 对于未收录的分馏方程, 用户可在同位素温度计\_数据库管理窗体(如图 4)自行添加。②当同位素为氧同位素并且矿物对中有水时, 在两种计算类型中选择水的氧同位素选项, 输入矿物 A 和温度即可计算水的氧同位素。

### 3.3 同位素温度计\_数据库管理窗体

同位素温度计\_数据库管理窗体, 如图 4 所示, 提供数据库的四项基本操作: 浏览、添加、删除、更新。

对于未收录的分馏方程可以自行添加, 参数有误的方程, 可以修改相关参数后更新数据库, 软件提供条件搜索功能筛选满足条件的记录。

### 3.4 微量元素温度计\_温度计算窗体

由于分配系数  $K$  包括简单分配系数、复合分配系数和一些比较特殊的形式, 而且计算公式没有一致的形式, 所以本窗体提供两种方式计算分配系数(图 5):

(1) 分配系数为两数值的比值(如简单分配系数和复合分配系数), 直接输入两种矿物的分析值, 点击计算按钮即可算出温度。



A、B、C 的涵义见上文公式(8)。

图 3 同位素温度计计算窗体  
Fig.3 A window for isotope thermometer calculation

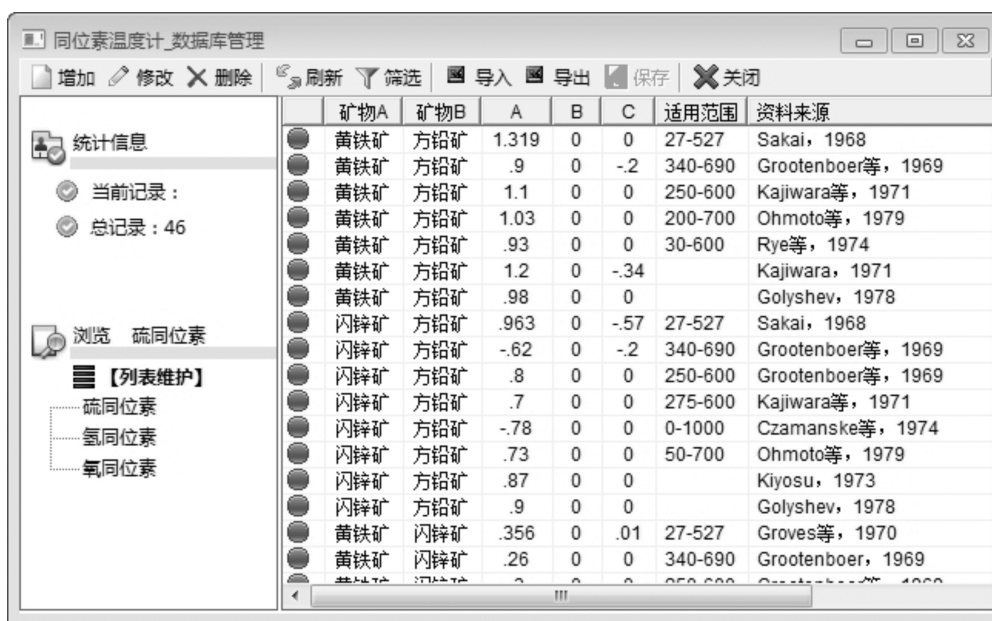


图 4 同位素温度计数据库管理

Fig.4 Database management of isotope thermometer



图 5 微量元素温度计计算窗体

Fig.5 A window for trace element calculation



图 6 橄榄石温度计窗体

Fig.6 A window for olivine thermometer

(2) 对于分配系数不是简单比值的情况, 直接输入  $K$  后可进行温度计算。

微量元素温度计数据库管理窗体与同位素温度计数据库管理窗体功能大致一致, 不再赘述。

### 3.5 橄榄石温度计窗体

橄榄石温度计窗体如图 6, 参数  $X_{Fo}$ 、 $X_{Fa}$ 、 $X_{Mg}$ 、 $X_{Fe}$  的意义见夏林圻(1981)。本窗体提供两种数据输入方式, 一是点击“数据”项下“导入”命令, 可从文件导入, 二是直接输入四个参数的值, 手动添加。岩石类型可选超镁铁质和镁铁质, 点击“计算”按钮后即可算出所有温度。

## 4 应用实例

### 4.1 同位素温度计计算实例

运行软件, 在主界面点击同位素温度计, 选择氧同位素, 矿物 A 为白云石, 矿物 B 为方解石, 选择参数, 窗体右下角提示当前参数:  $A=0.5$ ,  $B=0$ ,  $C=0$ , 如图 7, 输入测试获得的这两种矿物氧同位素组成, 点击计算按钮, 得出平衡温度。按照此流程对胡作维等(2012)数据逐一计算, 并采用 GeoKit 软件计算结果做对比, 计算结果如表 1。



图 7 同位素温度计计算实例

Fig.7 An example of the isotope thermometer calculation

从表 1 可以看出本软件计算结果与 GeoKit 计算结果完全一致, 与胡作维等(2012)原文结果相比略有差别, 这些差别主要是由于软件采用的单精度数据参与计算时精度丢失导致, 结果可靠。

#### 4.2 橄榄石温度计的计算实例

运行软件, 在主界面选择“其他”菜单栏下“橄榄石温度计”(如图 6), 参数 XFo、XFa、XMg、XFe 分别代表橄榄石晶体中镁橄榄石的克分子分数、橄榄石晶体中铁橄榄石的克分子分数、熔浆中镁原子分数、熔浆中铁原子分数。点击“数据”工具栏下“导入”选项, 导入夏林圻(1981)测试获得的橄榄石的数据, 点击“计算”命令按钮, 得出温度。本软件计算结果与原文温度列于表 2 中。

从表 2 可以看出, 本软件计算结果与原文结果基本一致, 有些结果相差 1 K 是由于计算过程中小数四舍五入导致, 本软件计算结果可靠。

表 1 同位素温度计计算结果数据对比

Table 1 Comparison of the results of different methods of isotope thermometer calculation

$\delta^{18}\text{O}$			$t(^{\circ}\text{C})$		
白云石	方解石	差值	原文数据	本软件计算结果	GeoKit 计算结果
-3.34	-7.91	4.57	56.7	58	58
-3.38	-7.91	4.53	58.1	59	59
-3.16	-7.91	4.75	50.4	51	51
-4.63	-7.91	3.28	116.1	117	117
-4.96	-7.91	2.95	137.2	139	139
-4.56	-7.91	3.35	112	113	113
-3.67	-7.91	4.24	69.3	70	70
-4.32	-7.91	3.59	98.9	100	100
-4.67	-7.91	3.24	118.4	120	120
-2.73	-7.91	5.18	36.7	38	38

注: 数据引自胡作维等(2012)。

表 2 橄榄石温度计计算结果数据对比

Table 2 Comparison of the results of olivine thermometer calculation using different methods

XFo	XFa	XMg	XFe	原文(K)	本软件(K)
0.86	0.14	0.81	0.19	1904	1904
0.828	0.172	0.769	0.231	1901	1900
0.90	0.10	0.868	0.132	1955	1955
0.936	0.064	0.891	0.109	1687	1686
0.927	0.073	0.906	0.094	1994	1994
0.916	0.084	0.874	0.126	1817	1816
0.93	0.07	0.917	0.083	2085	2085
0.912	0.088	0.90	0.10	2129	2129
0.916	0.084	0.902	0.098	2101	2100
0.91	0.09	0.89	0.11	2047	2047

注: 数据引自夏林圻(1981)。

## 5 存在的不足与今后开发方向

由于笔者水平有限,该软件还存在许多不足之处,其功能有待于进一步改进、提高。

(1) 目前所有温度计方程只包括同位素温度计、微量元素温度计和橄榄石温度计,对于其他各类温度计笔者未加以考虑,这是本软件今后开发的一个重要方向。

(2) 对于不满足本文提到的数学模型的温度计方程未罗列在内,GeoT 在以后的版本中将逐渐添加。

(3) 由于微量元素温度计的平衡常数公式多不规则,因此对平衡常数的设计不够简洁,并且数据量较少,本软件的新版本开发将其列为重要内容。

(4) 缺少与 Excel 的交互能力,Excel 作为数据处理的专业软件被广泛使用,本软件今后将逐步完善与 Excel 交互能力。

## 6 结 语

本文开发的 GeoT 软件具有以下特点:

(1) 利用 VB6.0, 结合 ADO 数据访问对象和面向对象的编程技术所编写的 GeoT 软件,具有界面友好、使用方便、运行稳定等特点。

(2) 数据库结构采用低耦合并且易于维护的三层 C/S 架构,利于今后的功能扩展。

(3) 软件可方便的管理数据和温度计算,计算精度可满足需求。

致谢: 本文承蒙中国地质大学(北京)地球科学与资源学院张德会教授、中国科学院地质与地球物理研究所范宏瑞研究员认真审核并提出宝贵意见,在此表示衷心的感谢。

### 参考文献(References):

丁悌平, 刘玉山, 万德芳, 刘志坚, 李金城, 张桂兰. 1992a. 石英-钨铁矿氧同位素地质温度计及其地质应用研究. 地质学报, 66(1): 48-58.

丁悌平, 张承信, 万德芳, 刘志坚, 李延河, 张桂兰. 1992b. 闪锌矿-方铅矿硫同位素地质温度计的实验标定. 科学通报, 15: 1392-1395.

郭瑞军, 唐邦民, 谢晗昕. 2005. Visual Basic 数据库开发实例精粹. 北京: 电子工业出版社: 10-11.

胡作维, 黄思静, 李志明. 2012. 白云石-方解石氧同位素温度计在川东北地区飞仙关组白云岩成因研究中的尝试. 成都理工大学学报(自然科学), 39(1): 1-9.

路远发. 2004. GeoKit: 一个用 VBA 构建的地球化学工具

软件包. 地球化学, 33(5): 459-466.

洛迈克斯. 2002. VB 与 VBA 技术手册. 刘海明, 译. 北京: 中国电力出版社: 13-21.

夏林圻. 1981. 橄榄石地质温度计. 中国地质科学院院报(西安地质矿产研究所分刊), 2(1): 73-82.

张理刚. 1977. 稳定同位素地温计. 地质地球化学, (5): 7-23.

张理刚, 刘敬秀, 周环波, 陈振胜. 1990a. 石英-水体系氧同位素平衡再研究——盐同位素效应及其它. 中国地质科学院院报: 60-62.

张理刚, 刘敬秀, 周环波, 陈振胜. 1990b. 石英-水-盐体系氧同位素分馏作用. 矿床地质, 9(2): 158-166.

张理刚, 刘敬秀, 周环波, 陈振胜. 1991. 石英-黑钨矿-水体系的氧同位素分馏作用实验研究. 地质评论, 37(1): 80-88.

张理刚, 刘敬秀, 周环波, 陈振胜. 1998. 石英-锡石-水体系氧同位素分馏作用实验研究. 地质与勘探, 26(5): 31-37.

赵振华. 1997. 微量元素地球化学原理. 北京: 科学出版社: 73-75.

郑永飞. 1987. 稳定同位素地质温度计. 西北地质, 2: 15-24.

郑永飞, 陈江峰. 2000. 稳定同位素地球化学. 北京: 科学出版社: 38-65.

周根陶, 郑永飞. 2000. 文石-水体系氧同位素分馏系数的低温实验研究. 高校地质学报, 6(1): 89-105.

Beswick A E. 1973. An experimental study of alkali metal distributions in feldspars and micas. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 37(2): 183-208.

Bird M I, Longstaffe F J and Fyfe W S. 1993. Oxygen-isotope fractionation in titanium-oxide minerals at low temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(13): 3083-3091.

Bird M I, Longstaffe F J, Fyfe W S, Tazaki K and Chivas A R. 1994. Oxygen-isotope fractionation in gibbsite: Synthesis experiments versus natural samples. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(23): 5267-5277.

Carothers W W, Adami L H and Rosenbauer R J. 1988. Experimental oxygen isotope fractionation between siderite-water and phosphoric acid liberated CO<sub>2</sub>-siderite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(10): 2445-2450.

Chiba H, Kusakabe M, Hirano S I, Matsuo S and Somiya S. 1981. Oxygen isotope fractionation factors between anhydrite and water from 100 to 550°C. *Earth and Planetary Science Letters*, 53(1): 55-62.

Clayton R N, O'Neil J R and Mayeda T K. 1972. Oxygen isotope exchange between quartz and water. *Journal of*

- Geophysical Research*, 77(17): 3057–3067.
- Cole D R and Ripley E M. 1999. Oxygen isotope fractionation between chlorite and water from 170 to 350°C: A preliminary assessment based on partial exchange and fluid/rock experiments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(3–4): 449–457.
- Drake M J and Weill D F. 1975. Partition of Sr, Ba, Ca, Y, Eu<sup>2+</sup>, Eu<sup>3+</sup> and other REE between plagioclase feldspar and magmatic liquid: An experimental study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 39(5): 689–712.
- Fritz P and Smith D G W. 1970. The isotopic composition of secondary dolomites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 34(11): 1161–1173.
- Häkli T A and Wright T L. 1967. The fractionation of nickel between olivine and augite as a geothermometer. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 31(5): 877–884.
- Hart S R and Davis K E. 1978. Nickel partitioning between olivine and silicate melt. *Earth and Planetary Science Letters*, 40(2): 203–219.
- Kim S T and O'Neil J R. 1997. Equilibrium and nonequilibrium oxygen isotope effects in synthetic carbonates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(16): 3461–3475.
- Korol J. 2002. MS Excel 2002 VBA/XML Programming and ASP. Wordware Publishing, Inc: 1–69.
- Kusakabe M and Robinson B W. 1977. Oxygen and sulfur isotope equilibria in the BaSO<sub>4</sub>-HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>-H<sub>2</sub>O system from 110 to 350°C and applications. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 41(8): 1033–1040.
- Matthews A and Katz A. 1977. Oxygen isotope fractionation during the dolomitization of calcium carbonate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 41(10): 1431–1438.
- O'Neil J R. 1986. Theoretical and experimental aspects of isotopic fractionation. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 16(1): 1–40.
- O'Neil J R, Clayton R N and Mayeda T K. 1969. Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates. *The Journal of Chemical Physics*, 51(12): 5547–5558.
- O'Neil J R and Taylor H P Jr. 1967. The oxygen isotope and cation exchange chemistry of feldspars. *The American Mineralogist*, 52: 1414–1437.
- O'Neil J R and Taylor H P Jr. 1969. Oxygen isotope equilibrium between muscovite and water. *Journal of Geophysical Research*, 74(25): 6012–6022.
- Storner J C and Carmichael I S E. 1971. Fluorine-hydroxyl exchange in apatite and biotite: A potential igneous geothermometer. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 31(2): 121–131.
- Stosch H G. 1981. Sc, Cr, Co and Ni partitioning between minerals from spinel peridotite xenoliths. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 78(2): 166–174.

## The Programming for Geothermometer Calculation

XIONG Xianfeng, LU Yuanfa and PENG Xianglin

(School of Earth Environment and Water Resource, Yangtze University, Wuhan 430100, Hubei, China)

**Abstract:** Isotope thermometer and trace element thermometer are routine methods of temperature estimate in the field of geochemistry. Most of these thermometer equations scatter in various monographs, textbooks and article. It is quite difficult to sort out the proper geothermometer and calculate manually. The authors develop a software named GeoT using the VB6.0 and Access database. The software consists of isotope thermometer management module, isotope thermometer calculation module, trace elements thermometer management module, trace elements thermometer calculation module, and other thermometer modules. The GeoT is interface friendly and convenient to use.

**Keywords:** geothermometer; VB6.0; tool software