

<http://www.geojournals.cn/georev/ch/index.aspx>

## 钙榴石晶胞参数计算及其地质意义

魏明秀

(冶金部地质研究所)

石榴石族是一种广泛分布的造岩矿物。分子式为： $R_2^{3+}R_3^{3+}Si_3O_{12}$ ，其中 $R^{2+} = Ca, Fe^{2+}, Mg, Mn, \dots$ ， $R^{3+} = Al, Fe^{3+}, Cr$ 等。地质上常见的是两个系列<sup>[1]</sup>，即：铝榴石系列（镁铝榴石、铁铝榴石、锰铝榴石）与铬钙铁榴石系列（钙铬榴石、钙铝榴石、钙铁榴石）。通常，在系列内部存在完全的类质同象置换，但在两个系列之间固溶体有着较大范围的不混溶区。鉴于钙铬榴石少见，本文所指的钙榴石仅涉及钙铝榴石-钙铁榴石，重点在于研究其晶胞参数 $a$ 、折光率 $N$ 与化学成分的关系，并探讨它们在地质上的一些应用。

### 一、钙榴石的晶胞参数公式

M. A. Гневушев等<sup>[2]</sup>、F. Bertaut等<sup>[3]</sup>和G. A. Novak等<sup>[4]</sup>根据石榴石族中二价和三价离子半径、二价和三价离子的键长，曾拟出计算石榴石族总的晶胞参数的公式，但所求得的 $a$ 值都不能借此准确确定石榴石族的成分。H. Winchell<sup>[5]</sup>所提出的三参数法（即根据晶胞 $a$ 、比重 $D$ 及折光率 $N$ 来确定石榴石族成分的方法）<sup>[6]</sup>，由于三参数精度不同，这种确定成分的方法看来精度不高，而且也比较麻烦。

对于钙榴石来说，笔者认为可以用单参数法（即晶胞参数 $a$ ）来确定其成分，同时应用折光率数据来加以验证。其理由是：既然，Winchell提出的三参数测定方法是基于石榴石族的晶胞、折光率及比重均与端元分子组成之间存在加和性，那么此加和性质可写成：

$$a = a_A X_A + a_B X_B + a_C X_C \dots \quad (1)$$

$$N = N_A X_A + N_B X_B + N_C X_C \dots \quad (2)$$

在此 $a_A$ 、 $a_B$ 、 $a_C$ 等为端元分子的晶胞参数、 $N_A$ 、 $N_B$ 、 $N_C$ 等为端元分子的折光率， $X_A$ 、 $X_B$ 、 $X_C$ 等为端元分子的含量。

根据B. J. Skinner<sup>[6]</sup>端元分子的参数如下：

|          | 折光率<br>( $N$ ) | 比重<br>( $D$ ) | 晶胞参数<br>( $a$ ) |
|----------|----------------|---------------|-----------------|
| 钙铁榴石(An) | 1.887          | 3.859         | 12.048          |

|          |       |       |        |
|----------|-------|-------|--------|
| 钙铝榴石(Gr) | 1.734 | 3.594 | 11.851 |
| 铁铝榴石(Al) | 1.830 | 4.318 | 11.526 |
| 镁铝榴石(Py) | 1.714 | 3.582 | 11.459 |
| 锰铝榴石(Sp) | 1.800 | 4.190 | 11.621 |

若以钙铝榴石晶胞为基础，根据(1)式，可以得出：

$$a = 11.851 + 0.00197 X_{CaFe} - (0.325 X_{FeAl} + 0.230 X_{MnAl} + 0.392 X_{MgAl}) \times 10^{-2} \dots \quad (3)$$

式中 $X_{CaFe}$ 、 $X_{FeAl}$ 、 $X_{MnAl}$ 和 $X_{MgAl}$ 为各端元分子的含量。(3)式表明：钙铝榴石的晶胞随钙铁榴石分子增加而变大，随铝榴石分子增加而变小。式中铝榴石的三项系数，不仅符号相同，而且数值相近。

H. B. Соболев<sup>[7]</sup>通过对230个钙榴石的统计分析表明：矽卡岩等岩石中钙榴石所含的铝榴石分子含量很有限，这正是钙榴石系列与铝榴石系列之间存在不混溶区的原因。其化学成分变化的范围是：

| 钙铁榴石<br>含量范围 | 0—40%          | 40—70%         | 70—100%        |
|--------------|----------------|----------------|----------------|
| $X_{CaAl}$   | $70.2 \pm 10$  | $36.6 \pm 7.7$ | $6.6 \pm 6.5$  |
| $X_{CaFe}$   | $20.1 \pm 9.6$ | $56.0 \pm 8.1$ | $88.3 \pm 8.6$ |
| $X_{FeAl}$   | $4.2 \pm 3.6$  | $4.1 \pm 2.2$  | $2.0 \pm 2.1$  |
| $X_{MgAl}$   | $3.0 \pm 3.2$  | $1.9 \pm 2.1$  | $1.5 \pm 1.2$  |
| $X_{MnAl}$   | $2.5 \pm 4.0$  | $1.4 \pm 1.5$  | $1.1 \pm 1.5$  |

由此可见，钙榴石主要是钙铝榴石和钙铁榴石，而铝榴石分子含量低，变化范围不大。再乘上一个系数以后，铝榴石的三项之和数值更小，变化甚微，故可以看成是一项很小的负常数项。从常数项11.851（即：钙铝榴石晶胞）中减去此负常数项，钙榴石的晶胞参数公式应为：

$$a = C + K \cdot X_{CaFe} \dots \quad (4)$$

式中 $X_{CaFe}$ 为钙铁榴石分子的含量。 $K$ 为系数，即：钙铁榴石分子置换钙铝榴石分子所引起晶胞增长值。 $C$ 为常数，为钙铝榴石晶胞参数减去铝榴石影响之值。

为了验证(4)式是否成立，笔者曾采集了四个

表 1 矽卡岩铜矿钙榴石的化学成分及物理性质

| 项 目         | 产 地<br>分析次数                    | 金口岭—6  |        | 铜官山—5     |        | 笔 山—9  |        | 代腰山—8  |       |
|-------------|--------------------------------|--------|--------|-----------|--------|--------|--------|--------|-------|
|             |                                | I 次    | II 次   | I 次       | II 次   | I 次    | II 次   | I 次    | II 次  |
| 化 学 全 分 析   | SiO <sub>2</sub>               | 36.82  | 36.98  | 35.36     | 34.87  | 36.04  | 35.35  | 36.00  | 35.60 |
|             | TiO <sub>2</sub>               | 0.43   | 0.45   | 0.09      | 0.08   | 0.04   | 0.03   | 0.03   | 0.08  |
|             | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 7.30   | 6.72   | 2.45      | 2.27   | 0.18   | 0.42   | 0.25   | 0.20  |
|             | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 18.95  | 18.35  | 26.23     | 25.81  | 29.83  | 28.78  | 28.73  | 29.12 |
|             | FeO                            | 1.11   | 1.44   | 1.63      | 1.70   | 1.08   | 2.26   | 1.91   | 1.42  |
|             | MnO                            | 0.44   | 0.49   | 0.34      | 0.37   | 0.30   | 0.32   | 0.31   | 0.38  |
|             | MgO                            | 0.89   | 0.97   | 0.06      | 0.07   | 0.12   | 0.30   | 0.25   | 0.05  |
|             | CaO                            | 31.98  | 32.85  | 31.20     | 32.78  | 31.42  | 31.60  | 31.20  | 31.44 |
|             | Na <sub>2</sub> O              | 0.30   | 0.30   | 0.23      | 0.23   | 0.25   | 0.25   | 0.18   | 0.18  |
|             | K <sub>2</sub> O               | 0.08   | 0.08   | 0.08      | 0.08   | 0.10   | 0.10   | 0.08   | 0.08  |
|             | H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>  | 0.60   | 0.60   | 0.27      | 0.27   | 0.33   | 0.33   | 0.13   | 0.13  |
|             | 烧失量                            | 1.71   | 1.71   | 2.08      | 2.08   | 1.18   | 1.18   | 1.06   | 1.06  |
|             | 总 计                            | 100.01 | 100.34 | 99.52     | 100.34 | 100.54 | 100.63 | 100.00 | 99.61 |
| 端 元 分 子 组 成 | Py                             | 3.2    | 3.0    | 0.2       | 0.2    | 0.2    | 0.3    | 0.2    | 0.05  |
|             | Al                             | 2.35   | 3.0    | 3.2       | 2.1    | 0.6    | 1.0    | 0.8    | 0.5   |
|             | Sp                             | 0.9    | 0.7    | 0.8       | 0.5    | 0.2    | 0.3    | 0.1    | 0.15  |
|             | Gr                             | 31.15  | 29.6   | 8.7       | 9.3    | 0      | 0.7    | 0.5    | 0.4   |
|             | An                             | 62.4   | 63.7   | 87.1      | 87.8   | 99.0   | 97.8   | 98.4   | 98.9  |
| 物 理 性 质     | 颜 色                            | 土黄绿色   |        | 暗褐红色      |        | 亮褐红色   |        | 墨绿色    |       |
|             | 晶胞 $a$ (Å)                     | 11.978 |        | 12.026    |        | 12.055 |        | 12.058 |       |
|             | 折光率 $N^*$                      | 1.801  |        | 1.87—1.88 |        | 大于1.86 |        | 大于1.86 |       |
|             | 比 重 $D^*$                      | 3.85   |        | 4.1       |        | 4.1    |        | 4.05   |       |

\* 中国科学院地球化学研究所白正华等测定。

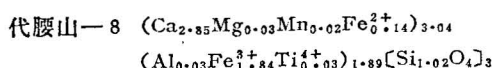
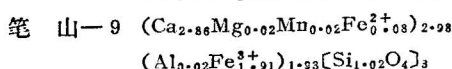
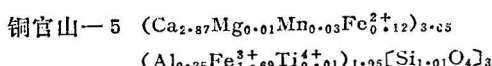
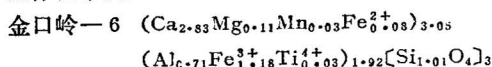
表 2 钙榴石实验与计算的晶胞参数对比

| 样品<br>编号 | 钙铁榴<br>石含量<br>$X_{CaFe}$ | 实验的<br>晶胞参数<br>$a$ | 根据本文<br>计算的<br>$a$ | $\Delta a =$<br>$a_{实} - a_{计}$ | 资 料        | 样品编号  | 钙铁榴<br>石含量<br>$X_{CaFe}$ | 实验的<br>晶胞参数<br>$a$ | 根据本文<br>计算的<br>$a$ | $\Delta a =$<br>$a_{实} - a_{计}$ | 资 料       |
|----------|--------------------------|--------------------|--------------------|---------------------------------|------------|-------|--------------------------|--------------------|--------------------|---------------------------------|-----------|
| 4        | 78.5                     | 11.996             | 12.001             | -0.005                          | [1]表15     | 772   | 39.1                     | 11.899             | 11.922             | -0.013                          | [7]       |
| 706      | 7.5                      | 11.859             | 11.859             | 0.000                           | [2](10-π)  | 799   | 56.3                     | 11.952             | 11.957             | -0.005                          | [2](23-γ) |
| 711      | 9.0                      | 11.859             | 11.862             | -0.003                          | [2](H-π)   | 808   | 60.4                     | 11.964             | 11.965             | +0.001                          | [7]       |
| 712      | 10.0                     | 11.865             | 11.864             | +0.001                          | [2](9-π)   | 814   | 63.0                     | 11.967             | 11.970             | -0.003                          | [7]       |
| 719      | 12.0                     | 11.871             | 11.868             | +0.003                          | [2](6a-π)  | 827   | 68.4                     | 11.964             | 11.981             | -0.017                          | [2](19-γ) |
| 721      | 13.0                     | 11.869             | 11.870             | -0.001                          | [2](8-π)   | 840   | 76.5                     | 12.004             | 11.996             | +0.008                          | [7]       |
| 728      | 14.5                     | 11.863             | 11.873             | -0.010                          | [2](4-π)   | 845   | 79.8                     | 12.004             | 12.004             | 0.000                           | [7]       |
| 729      | 14.5                     | 11.878             | 11.873             | +0.005                          | [2](5-π)   | 854   | 83.5                     | 12.010             | 12.011             | -0.001                          | [7]       |
| 730      | 14.9                     | 11.871             | 11.874             | -0.003                          | [2](6b-π)  | 862   | 85.5                     | 12.039             | 12.026             | +0.013                          | [7]       |
| 731      | 15.0                     | 11.876             | 11.874             | +0.002                          | [2](2-π)   | 896   | 94.4                     | 12.065             | 12.050             | +0.015                          | [7]       |
| 733      | 15.5                     | 11.872             | 11.875             | -0.003                          | [2](7-π)   | 912   | 96.6                     | 12.065             | 12.053             | +0.008                          | [7]       |
| 738      | 18.1                     | 11.873             | 11.880             | -0.007                          | [2](3-π)   | 989   | 50.3                     | 11.953             | 11.945             | +0.008                          | [7]       |
| 745      | 23.3                     | 11.885             | 11.891             | -0.006                          | [2](1-π)   | An    | 99.5                     | 12.058             | 12.058             | 0.000                           | [4]       |
| 758      | 31.7                     | 11.901             | 11.908             | -0.007                          | [2](20-γ)  | 金口岭—6 | 63.7                     | 11.978             | 11.974             | +0.004                          | 本文        |
| 762      | 32.5                     | 11.902             | 11.909             | -0.007                          | [7]        | 铜官山—5 | 87.8                     | 12.026             | 12.026             | 0.000                           | 本文        |
| 764      | 33.2                     | 11.921             | 11.911             | +0.010                          | [2](12b-π) | 笔 山—9 | 97.8                     | 12.055             | 12.055             | 0.000                           | 本文        |
| 765      | 33.5                     | 11.910             | 11.911             | -0.001                          | [2](12a-π) | 代腰山—8 | 98.9                     | 12.058             | 12.058             | 0.000                           | 本文        |

砂卡岩铜矿的钙榴石样品,进行了两次化学分析。发现由分析引起的误差:  $\Delta X_{\text{CaFe}}$  (指钙铁榴石分子含量的误差) 为 0.5—1.3%。四个样品均经电子探针分析,表明成分分布均匀。

四个样品分别做了晶胞参数,折光率及比重的测定。晶胞参数的误差  $\pm 0.001 \text{ \AA}$ 。实验条件: 铁辐射, 40KV, 20mA。比重测定用扭力天平法。成分和物理性质(晶胞参数  $a$ 、折光率  $N$  和比重  $D$ ) 列于表 1。

根据化学全分析(取第一次分析值)计算其矿物晶体化学式:



笔者收集选用世界上有化学全分析数据的钙榴石(晶胞测量误差在  $\pm 0.005 \text{ \AA}$  范围内),并且将所有 KX 单位换算成  $\text{\AA}$ , 结合本文的四个钙榴石共 34 个数据(表 2)。以  $a$  为纵坐标,  $X_{\text{CaFe}}$  (钙铁榴石分子含量) 为横坐标, 作图 1, 发现在钙铁榴石分子含量 1—85% 范围内,  $a$  与  $X_{\text{CaFe}}$  之间确实存在着线性关系。据此, 钙榴石的晶胞参数公式为:

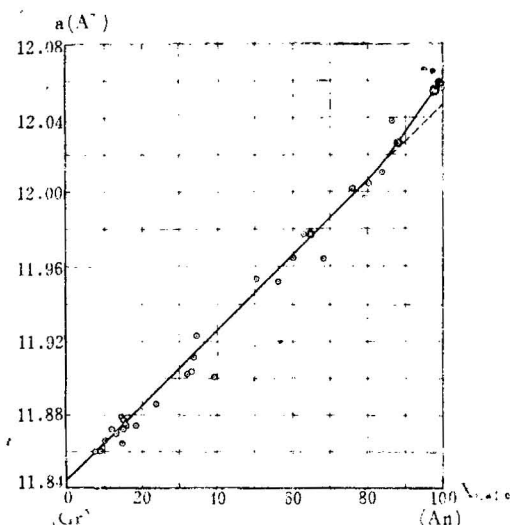


图 1 钙榴石晶胞参数 ( $a$ ) 与钙铁榴石分子含量 ( $X_{\text{CaFe}}$ ) 的关系

○ 世界其它地区的钙榴石; ○ 本文的数据; 虚线代表外推直线; 一实线为实际关系曲线

$$a = 11.844 + 0.00202 X_{\text{CaFe}} \dots \dots (5)$$

用 DJS-6 型电算机对方程 (5) 计算:  $a$  与  $X_{\text{CaFe}}$  含量之间的相关系数 0.99, 方差 0.007  $\text{\AA}$ 。(5) 式的斜率系数 0.00202 与 (3) 式的 0.00197 很接近。常数项 11.844 比钙铝榴石端元的晶胞参数小 0.007  $\text{\AA}$ , 这正是扣去少量的铝榴石影响的结果。从图 1 看出, 在钙铁榴石分子含量 85—100% 的范围内, 实验曲线向上翘起, 偏离了直线的外推部分。这是由于越接近钙铁榴石端元, 铝榴石置换钙榴石减少得越剧烈, 最后变为几乎为纯的钙铁榴石了。

为了方便于由晶胞求成分, 由 (5) 式变为:

$$X_{\text{CaFe}} = -5863.4 + 495.04a \dots \dots (6)$$

此式适用于钙铁榴石 ( $\text{An}$ ) 分子从 0—85% 的范围, 超过此范围, 应根据图 1 的实验曲线求出结果。利用公式 (5) 求出了晶胞参数计算值  $a_{\text{计算}}$ , 和 34 个砂卡岩钙榴石的实验数据  $a$  的对比, 列于表 2 中。

从表 2 可见, 大多数  $a$  的实验值与计算值的差值  $\Delta a$  介于  $\pm 0.005 \text{ \AA}$  的范围内, 对应的成分误差为  $\pm 2.5\%$  钙铁榴石分子含量 ( $\Delta X_{\text{CaFe}}$ )。在接近钙铁榴石端元时, 我们的晶胞参数与 G. A. Novak<sup>[4]</sup> 的结果接近, 而 И. В. Соболев 计算值<sup>[7]</sup> 偏大。个别  $\Delta a$  较大, 估计是由于晶胞测量误差所引起的。

顺便指出: 根据电子探针分析结果, 经计算发现: 由于系统偏差引起了某些成分的偏高, 其结果的精度还不及本方法的高。表 1 所列, 由 (6) 式计算的本文四个样品中的钙铁榴石含量 ( $\text{An}$  计算: 金口岭—6 为 66.3; 铜官山—5 为 89.0; 笔山—9 为 98.0 和代腰山—8 为 99.5) 与化学分析结果颇相一致。

## 二、钙榴石的折光率公式与 $a$ - $N$ 关系图

折光率与成分之间也存在加和性。根据文献 [1] [7] [8] 等资料, 发现钙铁榴石与铁铝榴石分子含量对钙榴石折光率的影响都很大。笔者用折光率作纵坐标,  $X_{\text{CaFe}}$  加  $X_{\text{FeAl}}$  含量作为横坐标, 作图 2。

图 2 中, 世界各地 47 个具化学成分分析值与折光率测定值的钙榴石, 基本上呈线性关系, 由此, 求得钙榴石的折光率公式:

$$N = 1.725 + 0.00167 (X_{\text{CaFe}} + X_{\text{FeAl}}) \dots \dots (7)$$

式中,  $X_{\text{CaFe}} + X_{\text{FeAl}}$  指 钙铁榴石和铁铝榴石分子含量之和。

$N$  与矿物中  $\text{FeO}_3$  和  $\text{FeO}$  含量的关系可由下式表示:

$$N = 1.722 + 0.0054 \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ wt \%} + 0.0025 \text{FeO wt \%} \dots \dots (8)$$

式中,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ wt \%}$ 、 $\text{FeO wt \%}$  分别为三价铁与二价

表 3 钙柆石折光率实验值与计算值对比表

| 样品<br>编号 | $\frac{X_{CaFe} + X_{FeAl}}{X_{FeAl}}$<br>(%) | $Fe_2O_3$<br>Wt% | $FeO$<br>Wt% | 折光率<br>N实测 | 按(10)式<br>$N_1$ 计 | 按(11)式<br>$N_2$ 计 |
|----------|-----------------------------------------------|------------------|--------------|------------|-------------------|-------------------|
| 703      | 4.9                                           | 0.24             | 2.06         | 1.753      | 1.733             | 1.728             |
| 704      | 2.3                                           | 0.81             | 0            | 1.737      | 1.729             | 1.726             |
| 706      | 11.9                                          | 4.13             | 0.79         | 1.754      | 1.745             | 1.746             |
| 707      | 12.4                                          | 5.10             | 0            | 1.745      | 1.746             | 1.750             |
| 710      | 10.6                                          | 2.90             | 0.80         | 1.736      | 1.743             | 1.740             |
| 712      | 13.2                                          | 4.24             | 0.86         | 1.753      | 1.747             | 1.744             |
| 720      | 19.1                                          | 5.44             | 2.24         | 1.756      | 1.757             | 1.756             |
| 721      | 15.5                                          | 4.84             | 0.86         | 1.754      | 1.751             | 1.750             |
| 723      | 29.7                                          | 4.65             | 7.35         | 1.768      | 1.765             | 1.766             |
| 727      | 20.6                                          | 6.26             | 1.69         | 1.764      | 1.759             | 1.760             |
| 729      | 19.3                                          | 6.64             | 0.86         | 1.757      | 1.757             | 1.760             |
| 730      | 16.7                                          | 5.05             | 0.36         | 1.753      | 1.753             | 1.750             |
| 731      | 19.1                                          | 6.37             | 0.93         | 1.758      | 1.769             | 1.758             |
| 732      | 21.0                                          | 5.00             | 2.80         | 1.764      | 1.760             | 1.756             |
| 733      | 17.8                                          | 5.56             | 0.93         | 1.753      | 1.755             | 1.754             |
| 734      | 20.4                                          | 5.29             | 1.99         | 1.760      | 1.759             | 1.756             |
| 735      | 25.4                                          | 5.32             | 3.97         | 1.760      | 1.767             | 1.761             |
| 738      | 19.7                                          | 6.12             | 0.79         | 1.754      | 1.758             | 1.757             |
| 745      | 24.5                                          | 7.56             | 0.57         | 1.762      | 1.766             | 1.764             |
| 746      | 24.2                                          | 7.99             | 0.33         | 1.756      | 1.765             | 1.766             |
| 749      | 27.2                                          | 8.30             | 0.71         | 1.763      | 1.770             | 1.769             |
| 750      | 30.9                                          | 8.52             | 2.35         | 1.763      | 1.777             | 1.774             |
| 762      | 37.8                                          | 12.15            | 1.46         | 1.795      | 1.788             | 1.799             |
| 765      | 35.9                                          | 10.73            | 1.15         | 1.777      | 1.785             | 1.783             |
| 772      | 42.9                                          | 13.05            | 1.70         | 1.788      | 1.797             | 1.796             |
| 773      | 51.2                                          | 12.30            | 4.62         | 1.823      | 1.810             | 1.800             |
| 779      | 47.2                                          | 15.74            | 0.21         | 1.810      | 1.804             | 1.809             |
| 790      | 59.0                                          | 17.71            | 2.59         | 1.830      | 1.823             | 1.823             |
| 810      | 66.2                                          | 20.62            | 1.71         | 1.835      | 1.835             | 1.836             |
| 815      | 71.2                                          | 19.74            | 3.60         | 1.853      | 1.844             | 1.837             |
| 838      | 76.6                                          | 24.48            | 0.26         | 1.862      | 1.853             | 1.855             |
| 845      | 80.3                                          | 25.23            | 0.21         | 1.864      | 1.859             | 1.859             |
| 879      | 91.5                                          | 28.11            | 0.64         | 1.873      | 1.878             | 1.875             |
| 889      | 94.6                                          | 29.40            | 0.69         | 1.888      | 1.883             | 1.882             |
| 896      | 95.7                                          | 29.39            | 0.56         | 1.885      | 1.885             | 1.882             |
| 912      | 99.4                                          | 31.27            | 0.43         | 1.886      | 1.892             | 1.894             |
| 914      | 99.7                                          | 31.01            | 0.46         | 1.885      | 1.891             | 1.890             |
| 915      | 98.1                                          | 30.36            | 0.29         | 1.896      | 1.889             | 1.887             |
| 921      | 98.9                                          | 30.12            | 0.04         | 1.889      | 1.891             | 1.885             |
| 15-4     | 84.0                                          | 25.29            | 2.41         | 1.863      | 1.865             | 1.878             |
| 15-6     | 63.1                                          | 18.34            | 2.25         | 1.827      | 1.830             | 1.827             |
| 16-6     | 36.4                                          | 7.43             | 6.08         | 1.772      | 1.785             | 1.777             |
| K1.1     | 41.1                                          | 13.40            | 0.52         | 1.785      | 1.794             | 1.795             |
| K2.1     | 90.3                                          | 27.94            | 0.43         | 1.876      | 1.876             | 1.874             |
| K4.1     | 94.6                                          | 29.26            | 0.45         | 1.885      | 1.883             | 1.881             |
| K5.1     | 92.2                                          | 29.19            | 0.42         | 1.879      | 1.879             | 1.881             |

15-4、15-6、16-6取自文献〔1〕；K1.1、K2.1、K4.1和K5.1取自〔9〕；其余均取自〔7〕。

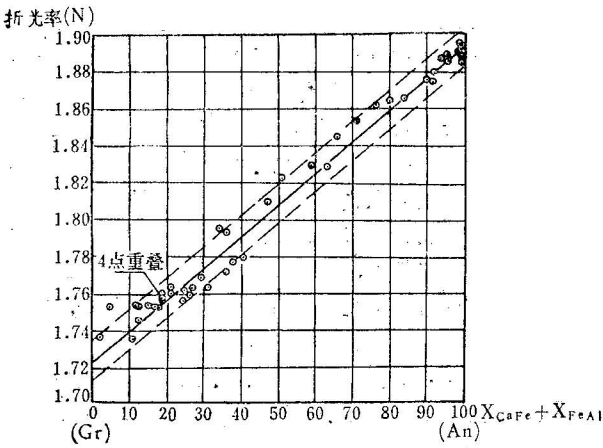


图 2 钙榴石的折光率 (N) 与钙铁榴石 ( $X_{CaFe}$ ) + 铁铝榴石 ( $X_{FeAl}$ ) 关系图

铁氧化物的重量百分数。该式与 H. B. Соболев<sup>〔7〕</sup>提出的石榴石中增加 1wt% 的  $Fe_2O_3$ , N 提高 0.0055 以及增加 1wt% 的  $FeO$ , N 提高 0.0025 的经验系数相符。现在把 (7)、(8) 式计算的折光率与实验值对照, 列于表 3。

$N_{实测}$  与  $N_1$  计、 $N_2$  计的误差一般小于 0.009, 对应  $X_{CaFe} + X_{FeAl}$  的分子含量误差约为  $\pm 5\%$ , 几乎比晶胞公式 (5) 的误差大一倍。但折光率公式能对晶胞参数的公式 (5)、(6) 起到验证作用。如果 (7) 式的结果高出 (5) 式结果 5% 以上分子含量, 可以考虑这是由于铁铝榴石分子含量较高所引起的, 应改用其它方法分析, 不宜由 (7) 式和 (5) 式的差值中求出  $X_{FeAl}$  值。

现在, 来分析整个铬钙铁榴石系列的晶胞参数和折光率的变化情况:

笔者首先注意到矽卡岩的钙榴石。若暂不计次要的铁铝榴石分子的影响, 根据 (5)、(7) 式, 晶胞参数  $a$  与折光率  $N$  两者都和钙铁榴石分子含量  $X_{CaFe}$  呈线性关系, 则  $a$  和  $N$  之间也应有线性关系。将文献〔1〕、〔7〕、〔8〕、〔9〕所有铬钙铁榴石系列的晶胞与折光率值, 都投在一张以晶胞  $a$  为纵坐标、以折光率  $N$  为横坐标的  $a$ - $N$  关系图上, 如图 3 所示。图中凡是矽卡岩的钙榴石几乎都投在钙铁榴石-钙铝榴石端元值的联线的附近, 图中用虚线表示它们的分布范围。

众所周知, 铝榴石系列与铬钙铁榴石系列的 X 射线粉末衍射图差别明显, 但不容易把钙铬榴石与钙铝榴石-钙铁榴石分开。然而在  $a$ - $N$  关系图上则可加以区分, 且可把钙铬榴石或钙铁榴石的分子含量估计出

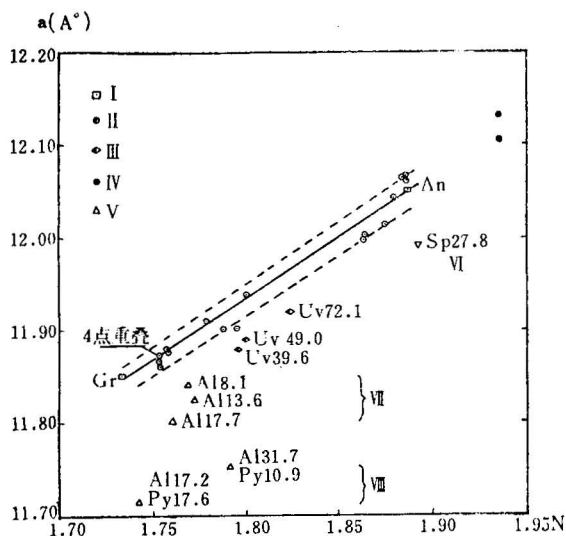


图 3 铬钙铁榴石的晶胞 ( $a$ ) 和折光率 ( $N$ ) 关系图

I: 纯矿物端元; II 矽卡岩钙榴石; III: 钙铬—钙铝榴石; IV: 碱性岩钛榴石; V: 变质岩钙榴石; VI: 锰铁矿床; VII: 透辉—斜长石变粒岩钙榴石; VIII: 粗粒的片麻岩辉岩钙榴石; 图中数字代表分子组成的含量, 端元组符号为: 钙铝榴石 (Gr); 钙铁榴石 (An); 钙铬榴石 (Uv); 镁铝榴石 (Py); 铁铝榴石 (Al); 锰铝榴石 (Sp)

来。

钙铁榴石中含钛高的亚种称为钛榴石, 它是一种碱性侵入岩和喷出岩的标型矿物。钛占据四面体和八面体空隙, 折光率与晶胞都大大超过钙铁榴石, 位于该图的右上角。富锰的钙榴石也有特殊的分布位置。变质岩的钙榴石位于图的左下角。图中, 各种石榴石置换的斜率不同造成它们的分布位置不同。有的置换产生正斜率,  $a$  与  $N$  值增大, 有的置换导致晶胞的减小, 在图上是负斜率。

随着变质程度的不同, 钙榴石中镁铝—铁铝榴石分子的含量也不同, 在榴辉岩中可达35%; 在粗粒的石榴石片麻岩中, 可达42%; 但在透辉—斜长石变粒岩中, 镁铝榴石一般不高, 而铁铝榴石可达8—18%。表明随着变质的温度和压力的增加, 钙榴石和铝榴石两系列之间固溶体的范围有所扩大。

### 三、某些矽卡岩铜矿钙榴石的研究

笔者运用本文的方法, 通过测定我国长江中下游若干矽卡岩铜矿50个钙榴石的晶胞参数, 发现它们的成分即使在一个矿床中变动也较大, 并且是多阶段形成的产物。

例如, 铜官山11个钙榴石可分成三期: 岩浆期后形成的早期内矽卡岩中, 多为浅棕黄色的较富钙铝的成分,  $X_{CaFe}$  值30—70%; 汽成热液阶段形成的外矽卡岩中, 多为褐红、褐绿和黄绿色,  $X_{CaFe}$  值76.5—88%; 中低温热液阶段形成的脉状钙榴石, 亮褐黄色,  $X_{CaFe}$  值98—100%, 几乎为纯的钙铁榴石。继脉状钙榴石之后, 金属硫化铜矿物穿插充填矽卡岩的内、外带的构造裂隙中。后两期均与铜矿化有关, 称为“矿化”钙榴石, 第一期称为“非矿化”钙榴石。

通过铜官山的笔山剖面7个钙榴石的研究, 发现近地表者呈亮褐黄、暗红色, 含  $X_{CaFe}$  76.5—98%。延伸到深部, 钙榴石颜色逐渐变浅, 从  $X_{CaFe}$  值70%开始, 到方柱石内矽卡岩带则变为  $X_{CaFe}$  值30.5%。

笔者认为, 钙榴石八面体空隙中的  $Fe^{3+}$  离子, 可以作为矽卡岩铜矿的热液活动的强度指示剂。一般情况是: 内矽卡岩偏钙铝榴石, 外矽卡岩偏钙铁榴石; 在垂直方向上, 浅部富钙铁榴石, 深部富钙铝榴石。这是由于矽卡岩成矿的各个阶段, 随着温度的下降, 水蒸汽压的加大, 热液的 pH 值变大, 化学性活泼的  $Fe^{3+}$  离子更大量地交代钙榴石中惰性的  $Al^{3+}$  离子, 于是形成这类“矿化”钙榴石, 它们往往与一些含水矿物, 如透闪石、阳起石、绿帘石、绿泥石、绢云母等共生, 形成所谓“含水”矽卡岩带, 同时伴随硫化物的堆积, 便可形成铜的工业矿床。

当然, “矿化”与“非矿化”的钙铁榴石分子含量的界限不是固定不变的。笔者发现这与沉积母岩的成分有关。上述两矿床是在接触变质的石炭—二叠纪纯灰岩中, 所形成的多为深色含钙铁榴石较高的矿物 ( $X_{CaFe}$  值80%); 若是在接触变质的三叠纪泥质灰岩中, 所形成的多为浅色富钙铝的矿物 (一般  $X_{CaFe}$  值小于50%), 后期交代作用可形成较深色的富钙铁榴石 ( $X_{CaFe}$  值50—80%以上)。例如金口岭铜矿, 在角岩和内矽卡岩中的淡黄、淡绿色钙榴石 ( $X_{CaFe}$  值37—47%), 均为“非矿化”的钙榴石, 在外矽卡岩中为黄绿、灰绿色 ( $X_{CaFe}$  值51.5—80%) 以及脉状浅褐红色 ( $X_{CaFe}$  值57%) 的“矿化”钙榴石。狮子山的情况与上相似, 只是外矽卡岩的钙榴石含钙铁榴石分子更高一些。

此外, 还须注意石榴石中微量元素的指示作用。例如, 矽卡岩锡石矿床中有的钙榴石含 Sn 很高。

本文承蒙杨敏之、姜齐节审阅, 郭永芬帮助挑选矿物, 白正华协助测定一些物性, 谨此深表感谢!

### 参 考 文 献

[1] Deer, W. A. et al., 1964, Rock-Forming

Minerals, Vol. I, Longmans.

[2] Гневушев, М. А. и Михеев, В. И., 1956, Изменение размеров ячейки гранатов в зависимости от состава. Зап. Все. Мин. Общ., 185, Вып. 4, 472—490.

[3] Bertaut, F. & Forrat, F., 1957, Etude des paramètres des grenats. Compt. Rend. Acad. Sci., Vol. 244, p. 96, Paris.

[4] Novak, G. A. and Gibbs, G. V., 1971, The Crystal Chemistry of the Silicate garnets. Amer. Miner., Vol. 56, 5—6, 791—825.

[5] Winchell, H., 1958, The Composition and

physical properties of garnet. Amer. Miner., Vol. 43, p. 595.

[6] Skinner, B. J., 1956, Physical properties of end-members of the garnet group. Amer. Miner., Vol. 56, p. 260.

[7] Соболев, Н. В., 1964, Парагенетические типы гранатов. Из-Во. Наука, Москва.

[8] 中国科学院贵阳地球化学研究所, 1978, 矿物X射线粉晶鉴定手册. 科学出版社.

[9] 陈义贤, 1965, 某矽卡岩型多金属矿床石榴石类矿物的研究. 地质论评. 第四期, 263—273.

## THE FORMULA OF CELL PARAMETERS OF CALCIC GARNET AND ITS GEOLOGICAL IMPLICATION

Wei Mingxiu

(Geological Institute, Ministry of Metallurgical Industry)

### Abstract

The formula of the empirical curve for cell parameters of calcic garnet (An-Gr series) relates a (unit cell) to  $X_{CaFe}$  ( $X_{CaFe}$  denotes the mole percentage of andradite in garnet):

$$a = 11.844 + 0.00202X_{CaFe}(A)$$

where  $X_{CaFe}$  ranges from 0—85%. When  $X_{CaFe}$  exceeds 85%, the a value can be given by the curve in Fig. 1.

A single parameter (unit cell value) can be used to determine the

composition of the An-Gr series accurately. The following equation of N (refractive index) vs. the composition is given in Fig. 2:

$$N = 1.725 + 0.00167(X_{CaFe} + X_{FeAl})$$

The cell parameter a of calcic garnet of different origin is projected onto N in Fig. 3. It may yield valuable information on some important geological phenomena.