1988.6

河北省涉县符山铁矿石榴子石

特征及其形成条件

张金民

曹正民

(中国科学院地质研究所) (北京大学地质系)

提 要 符山铁矿是所谓"邯邢式"铁矿中较典型的中等矿床,石榴子石作为主要的矽卡岩矿物,其 成分变化较大,物理性质有较大差异,反映了形成时物理、化学条件的不同。本文对石榴子石进行 了矿床矿物学研究,总结了该矿区石榴子石的特点及其变化规律,并讨论了不同石榴子石的形成条 件以及和成矿的关系。

关键词 石榴子石 矽卡岩 "邯邢式"铁矿 红外光谱 石榴子石颜色 穆斯堡尔谱

"邯邢式"铁矿最主要的砂卡岩矿物通常为透辉石、石榴子石。多年来对于"邯邢式"铁矿 在区域构造、矿床构造、岩体和围岩、围岩蚀变以及地磁勘探等方面进行了大量工作,但对于和 成矿密切相关的矽卡岩矿物的研究则少见报道。本文选择石榴子石进行研究,一方面可以为 矿床成因提供资料,同时也属于矿床矿物学或成因矿物学的内容,目的在于研究与铁矿有关的 矽卡岩型石榴子石的特点、变化规律、形成条件、发育过程以及和磁铁矿的关系。

符山铁矿为较特征的砂卡岩矿床,发育有大面积的砂卡岩,其矿物成分较复杂多样而矿物 颗粒粗大。砂卡岩产在燕山期闪长岩与奥陶纪灰岩的接触带上,主要矿物为透辉石、石榴子 石、绿帘石、符山石以及蚀变矿物绿泥石、蛇纹石等。石榴子石主要与透辉石相共生,也可以形 成独立的砂卡岩,有时和磁铁矿密切共生而成为脉石矿物。

符山铁矿石榴子石晶体发育良好,且成分、性质变化较大。根据化学成分属钙铝一钙铁榴石系列,以钙铁榴石成分为主。最常见晶形为菱形十二面体 [110],菱形十二面体与四角三八 面体 {211} 的聚形也较常见,四角三八面体单形较少。可见到石榴子石的歪晶,菱形十二面体 沿四次轴被拉长。石榴子石颜色主要分红色和绿色两种,但颜色深浅有较大变化,可以为棕红 色、紫红色、黄绿色、翠绿色等。

另外,本矿区还产出一类与后期碱性岩浆有关的石榴子石,包括含 Ti 的黑榴石、以钙铝榴石为主要成分且镁铝榴石含量较高的石榴子石。本文也将其作为一个类别而和砂卡岩型石榴子石一起予以研究。

一、测试结果

1、湿法和电子探针化学成分

对于 16 个石榴子石进行了湿法化学全分析,另外 对 10 个薄片中 16 个点进行了电子探针分析,结果见 表 1。电子探针结果全铁表示为 Fe₂O₃,根据化学分析 和 Mössbauer 谱数据(下文),本区石榴子石中 FeO 很 少,由此造成的误差可忽略。表 1 同时列出了部分石 榴子石的折光率、密度和晶胞边长,但本区石榴子石存 在一个明显的特点,即其不均匀性,同一颗粒的不同部 位在成分上可以有较大的差异,试比较 Fy-1、Fy-2 和 Fy-3, F_{i----}和 F_{i---2},它们分别是两个石榴子 石颗粒的不同环带,其成分差异十分明显。同样,由成 分所决定的折光率,密度和晶胞边长也应有较大变化。 我们检查了几个颗粒的折光率差异情况,其变化范围 为:1.834—1.879,1.865—1.886,1.834—1.842。所 以表 1 中化学成分,晶胞边长和密度均代表平均值,而 折光率为个别颗粒的数据,其间不能很好地对应。

以12个氧原子为基准计算了分子式中阳离子数 目,同时计算了端员分子组成,结果见表2。

2、红外光谱分析

对于 18 个石榴子石进行了红外光谱分析,采用 KBr 压片法,扫描范围 4000—180 cm⁻⁷,结果见表 3。

李幼琴(1978)^[1]研究了钙铝一钙铁系列石榴子 石 883-915 cm⁻⁺和 510—540 cm⁻⁺两个吸收峰波数 与钙铁榴石含量的关系,指出这两个吸收峰的波数与



图 1 钙铝一钙铁榴石系列 180-1500 cm⁻¹ 范围内的红外吸收谱带

Fig. 1. The infra — red absorption bands of grandite garnets within the range of $180-1500 \text{ cm}^{-1}$,

含铁性 f 即钙铁榴石占钙铝榴石+钙铁榴石百分数呈线性关系。朱钟秀(1980)⁽²⁾得出 650— 550 cm⁻¹ 吸收峰波数也与钙铁榴石含量呈线性关系。实际上,钙铝一钙铁榴石系列红外光谱 中几个主要吸收峰波数均随成分变化。图 1 列出了不同成分的石榴子石 180—1500 cm⁻¹ 范 围内的吸收谱带,八个较明显且在不同成分石榴子石谱图中均能出现的吸收峰分别以数字标 示。表 4 中列出了各谱带波数与钙铁榴石百分含量(And)的回归直线方程及线性相关系数。 从线性相关系数可以看出,除谱带 1、2 外,其余谱带的波数与钙铁榴石百分含量均呈良好直线 关系,其中以谱带 5 即李幼琴(1978)所选择的 510—540 cm⁻¹ 吸收峰线性最佳。谱带 2 的线 性关系较差。谱带 1 即李幼琴所选 883—915 cm⁻¹ 吸收峰线性较差,主要是由于两个钙铁榴 "石含量低的点(Y-G•W-G)偏离较大,可能是由于含较多镁铝榴石组分所致,也可能该谱带 的线性关系在贫钙铁榴石一端不严格。剔除该两点后线性关系变好,即表 4 中数据数为 14 时 的线性关系。 石榴子石的化学与电子探针分析

表1

Table 1. Chemical and microprobe analyses of garnets

类 别	样号	SiO	, T ₁ O,	Al ₂ O	Fe,O,	FeO	MnO	MgO	CaO	Na,O	К,О	H ₂ O ⁺	н,о-	总计	n	a Â	d
	F,(q)	34.7	6 0.02	0.41	30, 84	0.40	0.12	0.18	32.56	0.32	-	0.04	0.12	99.80	1.879	12.063	
1	F) 35.3	6 0.01	1.28	29.10	0.48	0.04	0.69	31.69	0.13	0.02	0.21	0.08	99.09	1.879	12.050	3. 820
	* F(q)	35.8	0 0.06	0.54	30.29		0.20	0.08	31.25	0.02	-	1 -		98.24	1.886	12.064	3. 783
	$\mathbf{F}_{r \to n(r)}$	35. 7	2 0.08	6.02	23. 23	0.68	0.42	0.17	32.93	0.23	- 1	0.03	0.16	99.67	1.834	11.977	
2	F,) 36.8	1 0.23	7.36	19.77	0.65	0.36	0.22	33.40	0.11	0.01	0.70	0.12	99.74	1.828	11.976	3.756
	* F	, 36.4	5 0.34	10.47	18.77		0.42	0.27	31.71	0.03	-			98.46			
	Fy	35.3	6 0.05	4.41	24.87	0.77	0.61	0.22	33. 18	0.23	_	0.12	0.16	99.98	1.834 1.879	-	
	F,,_1	35.9	2 0.12	6.49	22. 09	1.26	0.32	0.20	32.75	0.25		0.21	0.08	99.69		11.988	
	F ₁₋₁₀ -,	36.1	6 0.20	7.02	20. 49	0.93	0.33	0.14	34.74	0. 08	0.01	0.57	0.24	100.64	I.834- 1.842	11.959	3. 777
	F	36.8	0 0.26	8.96	17. 32	1.12	0.43	0.25	34.80	0.07	0.01	0.60	0.16	100.78	1.834	11.907	3.730
Ů	F,_,_,	35.8	8 0.04	5.79	21.89	1.15	0.20	0.12	34.39	0.10	0.01	0.52	0.16	100.25	1.848	12.008	3. 795
	* F _{g-1}	37.4	8 0.06	6.28	24.01		0.33	0.12	31.22	0.03	_		1	99.53			
	* F _{y-1}	38.0	1 0.03	9.82	20.08		0.66	0.13	30.97	0.03	_			99.73			
	* F _y _,	36.0	2 0.00	0.81	31.22		0.61	0.06	30. 84	0.01	0.01			99.58			
[34.8	8 0.03	0.72	30.46	0.59	0. 18	0.20	32.34	0.29		0.06	0.16	99. 91	1.865-	12.062	<u> </u>
	F _,	36.3	1 0.02	1.58	27.20	0.28	0.14	0.23	32.95	0.10	0.01	0.87	0.24	99.93	1.879	12.064	3.801
	* F, _,	36.6	2 0.03	3.16	28.73		0.33	0.14	30.09	0.04	0.01	<u> </u>		99.15			
4	* F,,	35.7	2 0.03	0.43	31.66		0. 22	0.06	30.41	0.03	0.01			98.57			
	* F	35.5	7 0.06	5.82	24.17		0.50	0.06	31.73	0.02	_			97.92			
	* F,_	35.0	3 —	0.59	31. 39		0.36	0.14	32.96	0.04				100.50	1.879 12.0	12.008	8 3. 838
	۴,	36.8	ı —	7.07	22. 47		0.38	0.18	32.99	0.10	0.02		_	100.02			
	w—G	40.9	6 0.05	17.54	3. 20	0.63	0.10	1.73	34.40	0.07	0.01	0.50	0.16	99.35	1.739	11.873	3. 563
	Y-G	38. 5	2 0.33	15.66	10.22	0.20	0. 08	8.00	26.75	0.11	_	_	_	100.03	1.772	11. 923	3.650
	F,	34.6	4 2.85	4.68	22. 29	1.44	0.25	0.27	32. 57	0.38		0.50	0.04	160. 01			
	т—м	34. L	2 4.04	4.60	20.79	1.40	0.23	0.69	33.44	0.16	—	0.46	_	99. 93			
5	F M	34.8	1 3.71	2.22	23. 25	1.71	0.24	0.16	33.76	0.22	0.03	0.65	0.12	100. 98	1.873	12.001	
5	* F,	35.0	3.60	1.29	28. 48		0.40	0.12	32, 10	0.26	_			101.28			
	* F,_,_,	35.1	3 3.39	1.40	28.94		0.42	0.10	31. 55	0.22	_			101.18	1.876		3. 807
	* F,	34.4	5 4.82	1.13	27: 35		0.31	0.14	30. 04	0.33				98.56			
	* F	35.0	2.96	5.45	23. 50		0.18	0.23	30 92	0.15	0. 03			98.51			
	* F	35.5) 1.97	3.51	25.19		0.15	0.28	31.12	0.12	0.04			97.97			
6	* Y—G—G	35.2	0.00	1.08	29.51		0.02	0.10	33. 23	0.02	-			98.24	1.886	12.064	3. 783

注:①化学分析、电子探针分析均由北京大学地质系实验室完成。

②注*号者为探针分析结果,全铁表示为Fe,O,。

-

以 12 个氧为基准的分子式中阳离子数目和端员分子组成

表 2

•	Table 2. Number of cation	in the formula on	the basis of 12 O and	the percentages of end members

类	# P	x				Y			z		端员分子组成			
别		Mg	Fe'+	Mn	Ca	Al	Fe' +	Tì	Si	Al	And	Gro	Pyr	Spe
	$F_{r-r(g)}$	0. 020	0. 031	0.010	2.970	-	1.973	-	2.960	0.041	100	-		-
1	F,(q)	0.087	0.034	-	2.881	0.123	1.858	-	3.001	-	93.55	3.15	2.93	0.10
	F,_*(q)	0.01	-	0.01	2.80	0.01	1.99	-	3.09	-	98.69	-	0.35	0.50
	F,_0(r)	0.020	0.045	0.030	2. 920	0.547	1.443		2.960	0.040	73.12	25.01	0.71	0.99
2	F ₇₋₁₂ -1(r)	0.035	0.044	0. 025	2.936	0.709	1.222	0.015	3.020	_	63.17	35.04	0.93	0.86
	* F ₇₋₁₂₋₁	0.03	-	0.03	2.76	0.96	1.15		2.96	0.04	60.01	36.76	1.19	1.04
	Fy	0. 025	0.055	0.045	2.960	0.375	1.560		2.945	0.055	79.20	18.33	0.93	1. 44
	F ₁ -13-1	0.025	0. 089	0.025	2.898	0.603	1.370		2.968	0.032	68.99	28. 20	0.83	0.75
	F ₁ -10-5	0.015	0.064	0.025	3. 030	0.646	1.261	0.015	2.966	0. 034	65.08	33. 55	0.59	0.79
2	F ₁ -10-2	0.029	0.078	0. 029	3.029	0.849	1.054	-	2.990	0.010	55.24	42.67	1.05	1.03
	F, _, _,	0.015	0. 080	0.015	3.050	0.537	1.363	_	2.970	0. 030	70.71	28.29	0.51	0.48
	* F _{y-1}	0.02		0.02	2.73	0.60	1.47	_	3.06	—	79.93	18.72	0.53	0.82
	* F _{y-1}	0.02		0.05	2.65	0.93	1.21		3.04		66.79	30. 99	0.57	1.65
	* F _g ,	0.01		0.04	2.78	0.08	1.98	_	3.03	_	97.63		0.27	1.54
4	F,	0.026	0.041	0.015	2.944	0.034	1.949		2.964	0.036	98.45	0.17	0.86	0.46
	F,,	0. 030	0.020	0.010	2.984	0.152	1.725		3.071	_	91.66	6.96	1.02	0.35
	* F ₇₋₅	0.02		0.02	2.69	0.31	1.80		3.05		98. 29	_	0.64	0.85
	* F,_,	0.01		0.02	2.78	0.04	2.03		3.04		98.94		0.27	0.57
4	* F ₇₋₁₁₋₁	0.01		0.04	2.85	0.55	1. 52		2.98	0.02	79.06	19.45	0.26	1.23
	* F,	0.02		0.03	2.98	0.01	1.99		2.95	0.05	100.00			-
	* F	0.02		0.03	2.87	0.67	1.38		2.99	0.01	70.58	27.58	0.75	0.90
	W—G	0.198	0.041	—	2.825	1.585	0.184	_	3. 143	_	10.43	81.87	7.45	0.24
	Y—G	0.904	0.014	0.005	2.178	1.333	0. 584	0.018	2.927	0.073	29.12	39.30	30.77	0.17
	F ₄₋₂₇₋₃	0.035	0.100	0.020	2.905	0.345	1.400	0.180	2.885	0.115	75.25	22.91	1.20	0.63
5	т—м	0.085	0.095	0.015	2.980	0.290	1.300	0.253	2.840	0.160	74.26	21.87	3.26	0.62
	F,- <i>M</i>	0. 020	0.121	0.015	3.025	0.136	1.467	0.231	2.915	0.085	86.99	11.54	0.79	0.67
	* F ₄₋₃₋₁	0.02		0.03	2.85	0.03	1.77	0.22	2.90	0.10	93.18	5.11	0.52	0.98
	* F ₁₋₃₋₂	0.02	-	0.03	2.87	0. 05	1.80	0.21	2.91	0.09	95. 22	3.10	0. 43	1.04
	* F	0.02		0.02	2.72	0.02	1.74	0.31	2.91	0.09	94.54	3.69	0.64	0.80
	* F ₄₂₇	0.03	_	0.01	2.75	0.44	1. 47	0.19	2.91	0.09	78.89	19.42	1. 02	0.45
6	* YG	0.01	—	-	3.02	0.11	1.88	-	2.99	-	94.58	4.95	0.42	0.05

72 第三卷 第二期

石榴子石的红外光谱数据

Table 3. Data of infra-red spectra of garnets

	THE ST		SiO	内部振动			
7+ 44 4	₩ 10/13	反对	称伸缩振动 Y,	弯	曲振动 ү, + ү,		
w-G	钙铝榴石	(945)	911 856 838		615 538	469 450 390 295 237 220	
Y—G	钙铝榴石		905 851 833		610 533	464 435 382 246 239 227 221	
F1-10-2	钙铝铁榴石	(937)	904 845 827		604 525(488)	454 422 369 338 242 234 226	
F,,_1(7)	钙铝铁榴石	(929)	901 844 826		602 524 488	454 420 368 336 246 240 235 227	
$F_{1-12-1}(\tau)$	钙铝铁榴石	(933)	900 844 823		600 523 487	452 419 365 335 245 223	
F,	钙铁榴石	(937)	901 842 825		600 521 486	450 412 364 330 240 237 231 219	
$F_{i=0-1}$	钙铁榴石	(933)	898 841 821		600 520 486	450 411 363 331 247 241 233 226	
F _y	钙铁榴石	(933)	897 839(819)	(669)	600 518 484	446 407 360 317 227	
F 27 _ 3	黑榴石	(933)	895 835 819		595 517 482	443 405 355 319 242 236 230	
т-м	黑榴石	(1070)	897 839	674 636	595 517 481	443 406 355 325 240 228	
F M	黑榴石		891 828	697 633	591 513 479	438 394 352 314 247 243 236 218	
F,	钙铁榴石	(929)	891 835 817		592 512 480	438 391 353 313 235 223	
F_:=(g)	钙铁榴石	(929)	887 834 815		590 511 479	437 388 352 314 239 237 233	
F,_,	钙铁榴石	(929)	889 833 813		590 511 479	437 388 351 313 246 242 239 221	
YGG	钙铁榴石		890 831 815		589 511 478	437 385 350 310 240 236 230	
F,_*(g)	钙铁榴石	(929)	886 839 813		590 510 479	437 389 352 313 237 226	
F,	钙铁榴石		888 836 814		590 510 479	436 387 351 313 247 244 241 232 228	
F,	钙铁榴石		889 832 813		589 510 479	436 389 352 313 243 238 235 228 221	

分析者:北京大学地质系红外光谱实验室

八个主要吸收谱带波数与钙铁榴石百分含量的线性关系

表 4

Table 4. Linear relations between the wave numbers of the eight major absorption

bands and the contents of andradite

谱带编号	回归方程	线性相关系数	数据个数
	$\gamma_1 = 916.3 - 0.280$ And	-0.955	16
	$\gamma_1 = 925.2 - 0.388$ And	-0. 980	. 14
2	$\gamma_2 = 858.8 - 0.265$ And	-0.905	16
3	$\gamma_3 = 841.8 - 0.289$ And	-0.989	14
4	$\gamma_{\star} = 619.3 - 0.304$ And	-0.975	16
5	$\gamma_s = 542.7 - 0.333$ And	-0.994	16
6	$\gamma_6 = 475.5 - 0.402$ And	-0.983	16
7	$\gamma_7 = 460.7 - 0.746$ And	-0.984	16
8	$\gamma_{s} = 394. \ 3 - 0. \ 463$ And	-0.981	16

表 3

73





总之,钙铝一钙铁系列石榴子石的红外光谱中,多数主要谱带的波数均随成分发生线性变化,根据这种关系可以鉴定该系列石榴子石的成分,误差<5%,其优点是快速、节省、且用量极少。

3、穆斯堡尔谱

测定了 6 个石榴子石的 ⁵ Fe 穆斯堡尔谱, 并运用 Teillet 程序进行了拟合, 结果见图 2 和 表 5、

石榴子石的`Fe 穆斯堡尔谱参数

表ā

Table 5. "Fe Môssbauer spectral data of garnets 拟合判据 同质异能 四极分裂 半高宽 峰面积 对「 祥 品 号 配位状况 离子数 MISFIT 价态 位移(毫米·秒)(毫米/秒) (毫米/秒) 百分比 校正 $M \pm \triangle M$ 0.118% + $Fe^{i \parallel}$ Y - G - G $\mathbf{Y}(\mathbf{N}=6)$ 0.402 0.616 0.284 100 1100 0.009 % 0.019%±± Fe' Y(N=6)0.1040.5640.278100 100 $\mathbf{F} = \dots = \dots$ 0.00300 0.023°,± Y - GFe' + Y(N = 6)0.394 0.591 0.290 100 100 0.006 % $0.\ 020^{\circ},\pm$ Fe¹⁺ Y(N=6)0.398 0.576 0.262 97.23 75.84 1.221 F _ (2 - (17) X(N = 8)Fe'+ 1.276 3.5270.2622.77 2.77 0.045 0.005% Fc' 1 $\mathbf{Y}(\mathbf{N}=6)$ 0.578 74.86 1.257 0.017 % ± 0.399 0.270 95.98 F 0.0010; 1.272 0.270 4.02 0.068 Fe^{2+} X(N=8)3.565 1.02 Fe' Y(N=6)0.403 0.594 0.294 91.84 71.61 1.271 $0.099\% \pm$ Fe^{z+1} Z(N = 1)0.180 1.231 0.2941.82 1.33 0.021 T---M Fe' ⊢ 3.33 0.059 0.007 %... X(N=8)1.215 3. 553 0.2943.33 $\mathbf{Y}(\mathbf{N} = 6)$ 0.956 2.387 0. 294 3.01 2.35 0.042 Fe''

分析者:地科院穆斯堡尔谙实验室。

穆斯堡尔谱揭示出石榴子石颜色的变化规律。Y一G一G和F, IP-1(g) 均为绿色, 其穆斯堡 尔谱中只有 Fe³⁺(r)的一对双峰(按照习惯以 X 表示石榴子石结构中十二面体位置, Y 表示八 面体位置, Z 表示四面体位置), Lin (1978)⁽³⁾认为这种绿色是由于 Fe³⁺(Y)的电子跃迁引起 的。穆斯堡尔谱中出现 Fe³⁺(X)、Fe⁴⁺(Y)两对双峰者(图 2d、e)均为红色,且 Fe³⁺(X)含量越 高颜色越深, 据此认为石榴子石的红色与 Fe³⁺(X)有关, 但由较少量的 Fe³⁺(X)含量越 高颜色越深, 据此认为石榴子石的红色与 Fe³⁺(X)有关, 但由较少量的 Fe³⁺(X)本身引起很深 的颜色似有困难,可能是由于 Fe³⁺(X)和 Fe³⁺(Y)之间的作用所引起。当石榴子石含钛时, 其 穆斯堡尔谱变得复杂(图 2f), 其颜色也变为全吸收的黑色。颜色深浅与 Ti 含量密切相关, 表 2 中 F₄₋₃, F₄₋₃, 为同一黑榴石的不同环带, 其颜色明显随 TiO, 含量增加而加深, F₄₋₄, 和 F₄₋₄, 为同一黑榴石的不同环带, 其颜色明显随 TiO, 含量增加而加深, F₄₋₅, 和 F₄₋₅, 专利同一黑榴石的不同环带, 其颜色明显随 TiO, 含量增加而加深, F₄₋₅, 和 F₄₋₅, 为同一黑榴石的不同环带, 其颜色明显色显然不是由 Ti⁴⁺ 直接引起的, 因为 Ti⁴⁺ 无 3d 电子, 本身不能致色, 而 O— Ti⁴⁺ 电荷转移也不可能产生全吸收, 因为 TiO, 是人们熟知的白色颜料。即使存在 Ti¹⁺, 因其含量甚微, 也不可能导致全黑色。根据一

4、包体测温

本区石榴子石含有大量包裹体,既有气体包裹体、液体包裹体,也有气液包裹体和含有 NaCl子晶的三相包裹体,本文利用后两种包裹体测定了均一温度。加热时均向液相均一。

大量共存的气、液包裹体说明捕获时热液处于沸腾状态,压力较低。在较低压力下(<50 兆帕),温度无需校正,因此均一温度即作为晶体形成温度。测温结果列于表 6,其中 Fy 之 (1),(2)分别是同一颗粒从内向外两个明显环带中包体的均一温度,Y--G--G的温度值为共 生方解石中包体均一温度,这种石榴子石颗粒很细,不含包体。

二、形成条件

本区石榴子石形成条件有很大差异,其特点也有明显不同,根据成分、形成温度和共生情况等将其归纳为6类。

1、石榴子石绿核

这是一类很纯的钙铁榴石, And>93.6, 各种数值接近纯端员分子, 以了绿色为特征外, 尚 包裹有一红色外壳。

这种石榴子石可能具有宝石价值,鲜艳的苹果绿色,切片晶莹剔透,无磁铁矿包裹体,少裂纹.高折光率,粒度大,一般1-2cm,最大达10cm。

这种石榴子石是本区最早期的石榴子石,由于围岩较"冷",形成温度较低,为540—620 C (表 6 F_{7-12-3(q})、F_{7-12-1(q})),其形成反应可能是:

 $3CaCO_3 + Fe_2O_3 + 3SiO_2 \longrightarrow Ca_3Fe_2SiO_2O_{12} + 3CO_2$

据 Liou (1973)⁽⁵⁾、Huckenholz 和 Yoder (1971)⁽⁶⁾,很纯的钙铁榴石指示着高的 fo₂,另外 Kalinin 和 Deniskina (1971),据[7]从实验中发现,富钙铁榴石的石榴子石指示着碱性溶液。因此,这类石榴子石应当形成于高 fo₂ 的碱性条件下,氧和碱质来源于石灰岩。

2、石榴子石红壳

这类石榴子石作为第一类的薄的外壳,二者形成同一个颗粒,但二者明显不同。红壳含有 高得多的钙铝榴石组分,Gro25-35,且穆斯堡尔谱中出现 Fe²⁺(X)的双峰。这两种石榴子石 之间应当是一种不协调的衡接,因为其晶胞边长差异较大,绿核为12.05-12.06Å,红壳为 11.98-11.99Å。界线附近绿核有蚀变现象,包体测温得出令人惊奇的结果,红壳比绿核形 成温度反而高出许多。同一颗粒(表 6 F₇₋₁₂₋₁,绿核(g)温度为 570 C,红壳(r)则为 638 C,这

Table 6. Homogenization temperatures of garnets								
			温					
尖 剂	竹、丁	气泡消失	气泡再现					
		570	550					
1		540	530					
1	F	590	553					
		619	583					
2	$F_{7-12-1(7)}$	638	629					
	E	475	460					
	F ₁₋₁₀₋₂	480						
3	E (1)	449	442					
	r, (2)	420	411					
4	F.	622	615					
	N C	686	683					
	1—6	686	670					
5	W—G	630	616					
	F3-6	>700						
6	YG	150	146					

石榴子石均一法包体测温结果

与一般所认为的晶体随温度降低而生长的概念是不同的。

我们认为,虽然这两类石榴子石形成同一个颗粒,但却是两次热液活动的结果。第二次热液温度较高,这时形成的石榴子石在原来的绿核上结晶,而且热液时绿核表面有侵蚀作用。根据前面的讨论,介质的性质应较酸性,fo,较低,温度高。不仅钙铁榴石含量降低指示fo,的降低,而且出现 Fe²⁺,据 Liou(1973)^[5],对于钙铝一钙铁榴石二元系,随着 fo,的降低, Fe²⁺ 才加入进来。

3、与磁铁矿共生的石榴子石

这类石榴子石自形程度差,紫红色,与透辉石组成矿石中的脉石矿物。镜下最特征的是环 带发育,强双折射性,这在整个邯邢地区的接触交代铁矿床中都是普遍的^[8]。张金民、曹正 民^[9]认为强双折射性是由于合适的成分和较低的形成温度造成的。本区石榴子石的强双折 射性可以做为指示矿体的标型特征。

这类石榴子石含钙铝榴石组分较多,且 Fe²⁺ 有较明显的含量,应指示低 fo₂,较酸性。按 照卡尔波娃的阶段说^[10],磁铁矿形成作用一般认为是:

 $FeCl_2 + 2H_2O \Longrightarrow Fe(OH)_2 + 2HCl$

$$2Fe(OH)_2 + FeCl_2 \Longrightarrow Fe_3O_4 + 2HCl + H_2$$

反应过程中放出大量 HCl 和 H_a,从而使介质变为酸性、还原。另外, Huckenholz et al、

表6

(1974)^[11]发现,在固定压力和相同的总成分下,钙铝榴石的含量随温度下降而增加。因此,这一类石榴子石钙铝榴石组分高可能还与其形成温度低有关。均一温度(表 6 F₁₋₁₀₋₁₂)为 460-480 C,与磁铁矿爆裂温度^[12]395-466 C的高值相近。

4、矽卡岩期后石榴子石

这类石榴子石组成单矿物岩产出,晶体直径 6-7cm,风化强烈,易碎,表面铁锈色,内部紫 红色,含有大量自形磁铁矿包裹体,据此认为其形成时间较晚,为砂卡岩期后石榴子石,与苏联 乔鲁赫一戴朗矿床中的钙铁榴石晶簇^[13]十分相似。

在本区的红色石榴子石中,这类石榴子石的钙铁榴石组分含量最高,双折射很弱。形成温度高,为620 C(表 6 F_{*}),代表了矽卡岩期后又一次热液活动。

上述四类石榴子石有一共同特征,就是有着大量含 NaCl 子晶的包体、盐度 20—50%。 Shvedenkov 和 Kalinin(1972,据[7])发现,钙铁榴石的生长速率与溶液盐度有很大关系,500 C, 500atm 条件下,在含有 1.64 和 51 克/升 NaCl 的溶液中,钙铁榴石合成速率要比在水中分别 快 140 倍和 1000 倍。正是因为热液盐度高很高,才使得上述石榴子石快速生长,从而形成很 大的晶体。

5、低温热液石榴子石

这是一种相对极细粒的石榴子石,与其他石榴子石迥然不同,粒径 0.3mm,完好的菱形十 二面体晶形,鲜艳的黄绿色,镜下表现出扇形双晶,是较纯的钙铁榴石。

这类石榴子石是在很晚期的热液中缓慢结晶的, 疏松地附着在透辉石表面. 形成温度很低, 共生方解石中包体均一温度为 150 C。

Taylor 和 Liou (1978)^[14]认为,在富水而相对贫 CO,的流体中,钙铁榴石局限在 400 C以下,这类石榴子石的形成条件与此是相吻合的。在晚期低温热液中,天水成为主要的流体成分,溶液浓度很低, Pco,小而 fo,增大,造成适宜这类石榴子石结晶的条件。

6、与碱性岩脉有关的石榴子石

这是一类与伟晶正长岩脉有关的石榴子石,包括含 Ti 的黑榴石与浅色(白色、蜜黄色)石 榴子石。黑榴石直接产在伟晶正长岩脉及其蚀变岩中,形成温度很高,加热至 700 C 仍不能使 包体完全统一。Huckenholz(1969)^[15]和 Vairgo et al,(1976)^[16]都认为,天然黑榴石和钛榴石 的确是在低氧逸度的条件下形成的。穆斯堡尔谱(图 2 f)中 Fe⁻⁺(r)的不寻常出现也指示着 形成条件的还原性。

浅色石榴子石仅产在伟晶正长岩岩脉附近,特点是钙铝、镁铝榴石组分比其他石榴子石高 **得多**。形成温度很高,密黄色者(表 6Y-G)为 680 C,白色者 630 C。密黄色石榴子石的颜色 **可能与 TiO**,有关,其 TiO,含量为 0.33%,除黑榴石外为最高值。穆斯堡尔谱(图 2 C)中只出 **现 Feⁱ⁺**(Y)一对双峰,无 Feⁱ⁺的影响。

我们认为浅色石榴子石由于和伟晶岩脉有关的热液活动而产生的.这种热液高铝而铁质 少,不形成磁铁矿。

三、结论

本区石榴子石类型较多,从钙铝榴石为主的石榴子石到很纯的钙铁榴石。石榴子石形成 期很长,从早砂卡岩阶段直至晚期低温热液阶段都有形成,形成温度范围很宽。主要石榴子石 的形成温度都较高,而且晚形成的石榴子石可以比早形成的石榴子石形成温度更高。晚期石 榴子石可以在早期石榴子石的晶体上继续生长,形成同一颗粒。多数石榴子石有着大量含 NaCl 子晶的包体,反映了热液的高盐度,高盐度使石榴子石得以快速生长,因而一般形成较大 的晶体。

钙系石榴子石红外光谱的各个主宴吸收峰波数均随钙铁榴石组分含量而变化,831—856 cm⁻¹ 吸收峰波数与 And 的线性关系较差,883—915 cm⁻¹ 吸收峰在贫钙铁榴石一端较多地偏 离线性,其余各个主要吸收峰波数均与 And 成良好直线关系,可用于快速、节省、微量地鉴定 钙铝一钙铁系列石榴子石成分。

穆斯堡尔谱表示出,只含有 Feⁱ⁺(Y)者为绿色,同时含有 Feⁱ⁺(Y)和 Feⁱ⁺(X)者为棕红, 紫红色,含 Ti 时出现复杂的吸收谱, Feⁱ⁺(X) 与 Feⁱ⁺(Z) 之间的电荷转移引起黑榴石全吸收 的黑色。

与矿石关系最密切的是较为富钙铝榴石的石榴子石,紫红色,环带发育,很强的双折射性, 可做为指示矿体的石榴子石标型特征。

作者感谢藏启家副教授指导并帮助进行了包裹体测温。第一作者感谢叶大年教授对于论 文整理工作的指导并审阅全文。

参考文献

[1]朱钟秀:钙铝榴石一钙铁榴石矿物系列红外光谱研究,《长春地质学院学报》,1980年,第2期,58-60页。 [2]Lin,C.Y.,Bull.Min.,Vol. 104,1980,P.218-222.

〔3〕 牟保磊、吴功保: 钛榴石的晶体化学和穆斯堡尔谱研究,《地质学报》,1985年,第4期,304—317页。

[4]Liou, J. G. ; J. Petr., Vol. 14, 1973, P. 381-413.

[5] Huckenholz, H. G. and yoder, H. S. ; Neues Jahrb. Min. , Abhdl. , Vol. 114, 1971, P. 246-280.

[6]Deer, W. A., Howie, R. A. and Zussman, J. Rock - forming minerals, Vol. 1A, second edition, orthosilicates, Longman, 1982.
[7] 袁见齐、朱上庆、翟裕生:《矿床学》, 地质出版社, 1979年, 145页。

[8] Huckenholz, H. G., Lindhuber, W. and Springer, J. Neues Jahrb. Min., Abhdl., Vol. 121, 1974, P. 160-207.

[9]图巴诺夫、费可利契夫,《成因矿物学概论》,金兹堡主编,徐海江、王剑峰译,地质出版社,1982, P. 129-133。

(10) Taylor, B. E. and Liou, J. G. : Amer. Min., Vol. 63, 1978, P. 378-393.

(11)Huckenholz, H. G. ; Amer. J. Sci., Vol. 267A, 1969, P. 209-232.

(12) Virgo, D., Rosenhauer, M. and Huggins, F. E. ; Carnegie Inst. Washington, Ann. Rep. Dir. Geophys. Lab. 1975-76, P. 720-729.

CHARACTERS AND GROWTH CONDITIONS OF GARNETS FROM FUSHAN IRON DEPOSIT, HEBEI PROVINCE

Zhang Jinmin

(Institute of Geology, Academia Sinica, Berjing)

Cao Zhengmin (Department of Geology, Peking University, Beijing)

Abstract

The present paper makes a thorough investigation of the garnets from the Fushan deposit, which is a typical one of what are generally thought to be skarn type iron deposits in North China. The garnets are mainly in the skarn, but some are also associated with dike synite. Presented are the chemical analyses, microprobe analyses, infrared spectral data, Mössbauer spectra and homogenization temperatures.

The garnets belong to the grandite series. The contents of andradite vary from almost 100% to less than 10%. The wave numbers of the major absorption bands in the infra-red spectrum vary with the percentage of andradite. Except two bands, there exist excellent linear relations between the wave number and the percentage of andradite for the other six major absorption bands. The two exceptions are the 831-856 cm⁻¹ and 883-915 cm⁻¹ bands. The linear relation for the former is relatively poor. For the latter, garnets rich in andradite show an excellent linear relation, but those lack of andradite deviate quite a bit. The linear relations can be used to determine the compositions of grandite garnets.

Mossbauer spectra reveal that the colors of the garnets are connected with the valent states and structural sites of Fe. Green garnets have only a Fe^{3+} (Y) doublet. When a Fe^{2+} (X) doublet appears the garnets become red—brown or purple, the more the Fe^{2+} (X) doublet appears, the garnets become red—brown or purple, the more the Fe^{2+} (X), the darker the color. The Mössbauer spectrum of a melanite is complicated with four doublets. The dark color of melanite is proposed to be associated with the interaction between Fe^{2+} (X) and Fe^{3+} (Z). Because of the substitution $Fe^{3+}(Z) + Ti^{4+}(Y) \iff Si^{4+}(Z) + M^{3+}(Y)$, more TiO₂ brings more Fe^{3+} (Z). So melanites get darker with increasing TiO₂.

The garnets are divided into six groups. They are different in composition and character and are formed at different stages. Their growth conditons are discussed.

The purple garnet with strong zoning and strong birefringence is an indicator of ore bodies.