

钙钒榴石的新变种—— 铬钙钒榴石的研究

张慧敏 吴乾荣

(江苏省地矿局中心实验室)

卜永红

(江苏省地矿局第三地质队)

主题词: 铬钙钒榴石, 石榴石族矿物, 江苏省

提 要: 铬钙钒榴石发现于江苏省句容县铜山铜钼矿外接触带的大理岩中。该矿物属等轴晶系, 空间群为 $O_h^8-Ia\bar{3}d$ 。晶胞参数 $a_0 = 11.9470 \text{ \AA}$, $Z = 8$, 化学成分中 $\text{SiO}_2 = 34.99\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 7.61\%$, $\text{CaO} = 32.95\%$, $\text{V}_2\text{O}_5 = 13.41\%$, $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 10.13\%$, 其化学式为: $(\text{Ca}_{2.638}\text{Na}_{0.003})_{2.041}(\text{V}_{0.737}\text{Cr}_{0.666}\text{Fe}_{0.006}\text{Al}_{0.531})_{2.00}(\text{Si}_{2.938}\text{Al}_{0.156})_{3.094}\text{O}_{12}$ 。折光率 $n_D = 1.799 (\pm 0.0015)$ 。计算比重为 3.72。VHN₁₀₀ = 1168.71 kg/mm², 摩氏硬度 7.1。它是一种既有钒, 又有铬的同生沉积和岩浆侵入接触交代变质矿物。它的发现为石榴石族增添了新成员, 并为铬钙钒榴石成因提供了新的产状资料, 同时对铬钒元素的地球化学研究也具有重要意义。

一、产状与共生矿物

铬钙钒榴石产于江苏省句容县铜山铜钼矿外接触带的大理岩中。矿区位于龙仓背斜南翼, 为一南倾的单斜构造。出露地层有泥盆系上统五通组、石炭系下统金陵组、高骊山组、和州组、二叠系下统栖霞组、孤峰组、上统龙潭组、大隆组、三叠系青龙组。花岗闪长岩浆主要沿五通组或高骊山组及栖霞组断裂带侵入, 与栖霞组地层接触, 形成砂卡岩。此外, 还有正长闪长岩、闪长玢岩、细晶岩、煌斑岩等脉岩。

与铬钙钒榴石共生的矿物主要有方解石、黄铁矿、铁闪锌矿、透辉石、镜铁矿、钙铝榴石—钙铁榴石, 含钒铬阳起石、毒砂、方铅矿、石英、榍石等。

由于栖霞组灰岩中含有少量泥质和有机质, 这些物质具有吸附作用, 使钼、铜、钒、铬、锌等元素比较丰富, 又由于燕山晚期岩浆侵入与栖霞组灰岩接触, 发生接触交代变质作用, 形成一个完整的砂卡岩蚀变带, 因此, 该矿物具有同生沉积和岩浆侵入接触交代变质作用的特点。

二、形态、光学及其它物理性质

本矿物呈菱形十二面体和菱形十二面体歪晶以及它形粒状。粒度0.4—0.06mm。翠绿色、黄绿色。玻璃光泽,半透明。条痕为微带绿色之白色。硬度 $VHN_{100} = 168.7 \text{ kg/mm}^2$ (加压时间30秒); 摩氏硬度7.1。计算比重值为3.72。中—弱电磁性。在显微镜透射光下呈淡绿—绿色,嵌布在方解石的晶隙间。有的具有环带构造。 $n = 1.799 (\pm 0.0015)$, 常呈弱非均质性。

三、化学成分

用美国KeveX—8000型能谱仪对该矿物进行定性分析,其成分以钙、硅、钒、铬、铝元素为主(见图1)。又在法国制造的CAMEBAX—MICRO型电子探针上对铬钙钒榴石三个样品进行定量分析,其分析结果见表1。

对本矿物的铬、钒进行了X射线面扫描(见照片1、2)。从照片中可看出,铬、钒点呈均匀分布。铬、钒、铝的离子半径接近,表明铬、钒以类质同象形式置换了铝而组成铬钙钒榴石。计算化学式为: $(\text{Ca}_{2.938}\text{Na}_{0.003})_{2.941}(\text{V}_{0.737}\text{Cr}_{0.866}\text{Fe}_{0.006}\text{Al}_{0.591})_{2.00}(\text{Si}_{2.938}\text{Al}_{0.158})_{3.094}\text{O}_{12}$ 。

表1. 铬钙钒榴石电子探针分析结果

Table 1. Electron microprobe analyses of chromian goldmanite

含量 (%)	成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	V ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	FeO	Na ₂ O	总计							
1		35.02	7.60	33.41	14.34	9.17	0.06	0.01	99.61							
2		35.02	8.07	32.92	13.09	9.55	0.07	0.08	98.78							
3		34.93	7.17	32.53	12.83	11.68	0.12	0.00	99.26							
平均		34.99	7.61	32.95	13.41	10.13	0.083	0.03	99.20							
分子组成 (%)			钙钒榴石	37.63		钙铬榴石	34.00		钙铝榴石	28.06		钙铁榴石	0.31		总计	100.00

实验条件: 加速电压20kV。束流 $1.5 \times 10^{-8} \text{ A}$, 束斑 2μ , 标样说明: Ca、Fe、Si用法国制造 Andradite, V用法国制 Vanadinite, Cr用法国制Cr₂O₃, Al用法国制Al₂O₃

四、X射线分析

用日本理学公司D/MAX—RA型X射线衍射仪,并在样品中加入标准多晶硅粉(上海市测试技术研究所提供)当内标修正物质,对本矿物进行粉晶定性分析,分析结果见图2、表2。

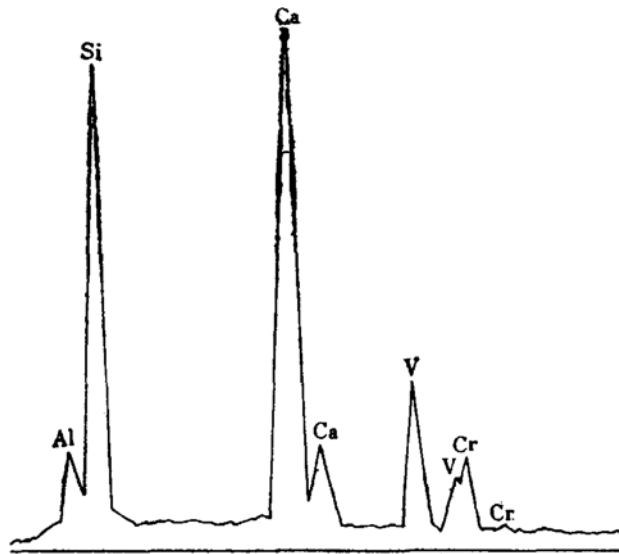


图 1 铬钙钒榴石能谱图

Fig. 1. Energy spectrum of chromian goldmanite

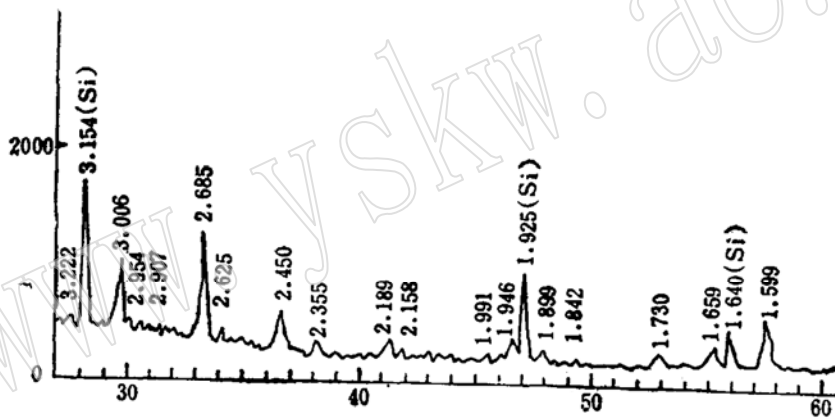


图 2 铬钙钒榴石的X射线粉晶衍射图谱

Fig. 2. X-ray powder diffraction pattern of chromian goldmanite

工作条件: D/MAX-RA, 靶: 铜 (Kα); 滤波: 石墨单色器 (C); 管流/管压: 100mA/40kV.

表 2 铬钙钒榴石的X射线粉晶数据

Table 2. X-ray powder diffraction data of chromian goldmanite

d(Å)	l	d(Å)	l	d(Å)	l	d(Å)	l
3.222	4	2.625	10	1.991	4	1.659	25
3.006	70	2.450	40	1.946	30	1.599	50
2.954	6	2.355	20	1.899	7		
2.907	10	2.189	7	1.842	4		
2.685	100	2.158	7	1.730	15		

按等轴晶系进行指标化, 并经X射线单晶衍射分析数据核对, 用 $a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ 公

式⁽¹⁾求出各面网的晶胞参数(见表3),然后对 $\frac{1}{2}\left(\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta} + \frac{\cos^2\theta}{\theta}\right)$ ⁽¹⁾进行外推至 $90^\circ(\theta)$,其晶胞参数 $a_0 = 11.9470 \text{ \AA}$, $V = 1705.204 (97) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$ 。

表3 由各组面网求得的晶胞参数

Table 3. Unit cell parameters evaluated from various sets of net plane (hkl)

d^*	hkl	a	d^*	hkl	a
2.9858	400	11.9432	1.938	611	11.9466
2.669	420	11.9361	1.724	444	11.9442
2.547	332	11.9465	1.6563	640	11.9442
2.437	422	11.9388	1.59636	642	11.9461
2.432	510	11.9419	1.493	800	11.944
2.18	521	11.9404			

* d 值已修正

单晶分析:将晶体($d = 0.2\text{mm}$ 左右)顶在日本理学公司制造的CAD4四圆单晶X射线衍射仪的侧角头上,以石墨单色化的 $\text{MoK}\alpha$ 辐射作入射X射线,用 $W/2\theta$ 的扫描方式在 θ 角度为 $1.0^\circ - 25.0^\circ$ 的扫描范围内收集780个衍射强度数据(衍射点)。根据衍射强度的消光规律,其空间群为 $O_h^3 - Ia\bar{3}d$,求得晶胞参数为 $a_0 = 11.9350 \text{ \AA} (\pm 0.0092)$ ①。

五、红外吸收光谱分析

铬钙钒榴石的红外吸收光谱分析见图3。该矿物红外吸收光谱的图谱形态属钙质系列的石榴石形态。主要红外吸收位置为 963cm^{-1} (肩), 902cm^{-1} (强), 843cm^{-1} (强), 610cm^{-1} (中), 540cm^{-1} (强), 458cm^{-1} (强), 435cm^{-1} (强), 374cm^{-1} (强)。

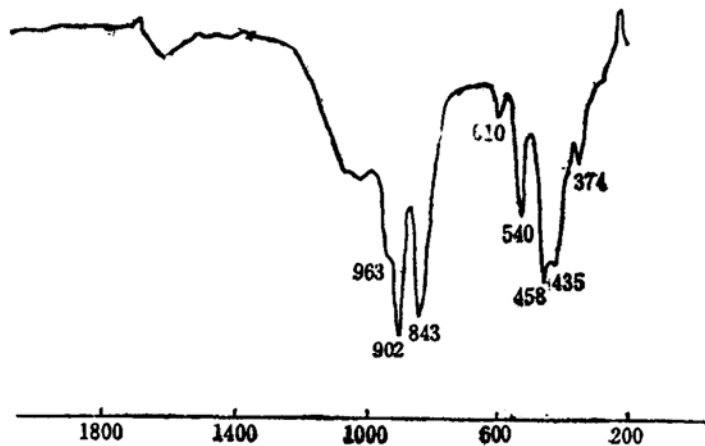


图3 铬钙钒榴石的红外吸收光谱

Fig. 3. Infrared absorption spectrum of chromian goldmanite

工作条件: P.E.983G; 溴化钾压片法

① 由南京大学现代分析测试中心分析

六、本矿物与国内外类似矿物对比

将本矿物化学成分、主要物理光学特性、晶胞参数与国内外类似矿物进行对比（见表4）。

表4 铬钙钒榴石与类似矿物的特征对比

Table 4. Comparison between chromian goldmanite and similar minerals

矿物名称	铬钙钒榴石	钙铬榴石	钙钒榴石	钙钒榴石	钙铝榴石
SiO ₂	34.99	37.31	39.73	36.6	38.30
Al ₂ O ₃	7.61	5.34	0.08	4.9	13.72
Cr ₂ O ₃	10.13	22.60	—	—	—
V ₂ O ₅	13.41	—	26.33	18.30	—
Fe ₂ O ₃	—	0.30	0.01	5.4	11.60
MnO	—	0.15	—	0.3	1.13
TiO ₂	—	—	0.405	—	0.30
MgO	—	0.25	—	0.7	0.51
CaO	32.95	34.25	29.50	33.3	33.60
K ₂ O	—	—	—	—	0.15
Na ₂ O	0.03	—	—	—	0.10
FeO	0.08	—	—	—	0.88
P ₂ O ₅	—	—	—	—	0.04
总计	99.20	100.20	96.055	99.50	100.33
钙铁榴石	0.31	0.90	0.02	11.90	35.00
钙钒榴石	37.63	—	97.46	66.36	—
钙铬榴石	34.00	72.1	—	—	—
钙铝榴石	28.06	25.7	0.26	19.26	57.30
锰铝榴石	—	0.3	—	0.51	2.70
钙钛榴石	—	—	1.93	—	1.00
镁铝榴石	—	—	—	1.93	2.00
铁铝榴石	—	—	—	—	2.00
总计	100.00	100.00	99.67	99.96	100.00
a ₀	11.9470	11.922	12.025(±0.005)	12.011	11.909
N ₀	1.799	1.821—1.829	>1.750	1.821	1.776
D	3.72	3.809	3.68	3.74	3.66
颜色	翠绿、黄绿	深绿至鲜绿	翠绿	暗绿—棕绿	褐红
产地	本文	芬兰 ^(*)	湖北 ^(*)	美国 ^(*)	安徽 ^(*)

七、新变种矿物的确定

由上所述，铬钙钒榴石的化学式为 $(Ca_{2.938}Na_{0.003})_{2.941}(V_{0.737}Cr_{0.866}Fe_{0.006}Al_{0.591})_{2.00}(Si_{2.938}Al_{0.150})_{3.094}O_{12}$ ，此化学式与石榴石的共同化学式 $A_3B_2(SiO_4)_3$ 是一致的。虽然铬钙钒榴石和钙铬榴石、钙钒榴石及钙铝榴石同属钙系石榴石，某些特征较接近，但成分有明显差

别。本矿物既有钒，又有铬和铝，主要端元分子含量：钙钒榴石37.63%，钙铬榴石34.00%，钙铝榴石28.06%。前两者近乎1:1，且钒铬X射线面分布图表明，质点均匀分布，属类质同象置换。该矿物晶胞参数介于钙钒榴石和钙铬榴石之间， $a_0 = 11.9470$ ，略偏小，主要是因有一定量的铝之故，而它又比钙铝榴石大得多。折光率 $n = 1.799$ ，比钙钒榴石和钙铬榴石都小，比钙铝榴石大。由此表明，该矿物既不属於钙钒榴石和钙铬榴石，更不属於钙铝榴石，所以初步认为这种矿物是钙系石榴石中含钒、铬的又一个新变种，定名为铬钙钒榴石。

该矿物的测试工作由本室张淑君、王名瑟、周师立、王素玲等同志承担，本室高级工程师陈思松和南京大学地球科学系罗谷风教授给予热情指导，在此一并致谢！

参 考 文 献

- [1] 南京大学地质系矿物岩石教研组，1980，粉晶X射线物相分析。地质出版社，第26页、第123页。
 [2] 王 濮等编著，1984，系统矿物学。地质出版社，第184—187页。

Chroiman Goldmanite—A Newly Discovered Variety of Garnet Group

Zhang Huimin, Wu Qianrong

(Central Laboratory, Bureau of Geology and Mineral Resources of Jiangsu Province)

Bu Yonghong

(No. 3 Geological Party, Bureau of Geology and Mineral Resources of Jiangsu Province)

Key words: chromian goldmarite; minerals of garnet group; Jiangsu province

Abstract

Chromian goldmarite is discovered in marble along exocontact zone of the Tongshan copper-molybdenum deposit, Jurong county, Jiangsu province. It is of isometric system, with space group O_h^3-Ia3d , unit cell parameters $a_0 = 11.9470 \text{ \AA}$, $Z = 8$; its chemical composition is $\text{SiO}_2 = 34.99\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 7.61\%$, $\text{CaO} = 32.95\%$, $\text{V}_2\text{O}_5 = 13.41\%$, $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 10.13\%$, giving a chemical composition of $(\text{Ca}_{2.938}\text{Na}_{0.003})_{2.941}(\text{Cr}_{0.666}\text{V}_{0.737}\text{Fe}_{0.006}\text{Al}_{0.591})_{2.00}(\text{Si}_{2.938}\text{Al}_{0.156})_{3.094}\text{O}_{12}$ Refractive index $n = 1.799 (\pm 0.0015)$. Calculated specific gravity 3.75, $\text{VHN}_{100} = 1168.7\text{kg/mm}^2$, Moss hardness 7.1. It is a mineral formed as a result of syngenetic deposition and intrusive contact metamorphism and containing vanadium, chromium and aluminium.

The discovery of this mineral has added a new member to the garnet group and also provided new data of occurrence for chromian-vanadic minerals. In addition, it is of great significance to the study of chromium-vanadium geochemistry.