

中国的天然硅铁矿

胡 雄 健

(浙江省第七地质大队, 丽水 323000)

主题词 硅铁矿 二硅铁矿 自然硅

提 要 硅铁矿属于罕见的Si和Fe的互化物类矿物,目前在自然界已发现并命名的此类矿物相的矿物有:古北矿(Fe_3Si)、喜峰矿(Fe_5Si_2)、等轴硅铁矿($FeSi$)、二硅铁矿($FeSi_2$)及苏硅铁矿(αFe_3Si)等5种。本文着重介绍我国自1980年以来在藏、甘、冀、苏、皖、新、辽、浙诸省区所发现的二硅铁矿及其连生矿物自然硅。

1 引言

由于Si和Fe元素都具有强烈的亲氧性,故在自然界中产出的硅和铁的互化物类矿物十

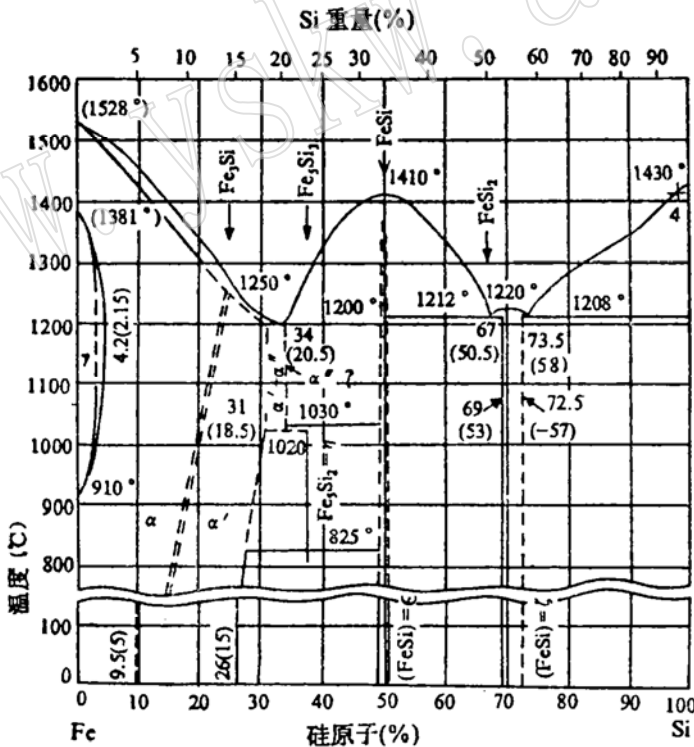


图 1 Si-Fe二元系相图(转引自参考文献[1])

Fig. 1 Si-Fe binary diagram

分罕见。实验研究证实,在高温下,硅和铁能够互相溶解并至少可形成四种 Si-Fe二元系化合物(图1): Fe_3Si 、 Fe_5Si_3 、 $FeSi$ 和 $FeSi_2$ ^[1]。前两种天然产物已被我国矿物学家发现,分别命名为古北矿(gupeite)和喜峰矿(xifengite)(表1)。它们产于燕山地区滦河和潮河水

表 1 中国硅铁矿物的电子探针分析及其化学式

Table 1 Electron microprobe analyses and chemical formula of Si-Fe minerals in China

产地	Si	Fe	Ni	Mn	Al	Ti	Ce	Eu	Σ	化学式	矿物相	资料来源
燕山*	14.1	84.8	0.8	0.7					100.4	Fe_3Si	古北矿	〔1〕
	23.7	75.5	0.3	0.2					99.7	Fe_5Si_3	喜峰矿	
西藏	51.5	42.6		0.3	4.5				98.9	$FeSi_2$	二硅铁矿	洪文兴, 198
江苏**	55.7	44.8							100.5	$FeSi_2$	二硅铁矿	〔5〕
安徽	53.1	45.9							99.0	$FeSi_2$	二硅铁矿	〔7〕
	52.1	45.5							97.6	$FeSi_2$	二硅铁矿	
	52.8	44.9							97.7	$FeSi_2$	二硅铁矿	
	54.6	44.6							99.2	Fe_2Si_5	?	
	54.2	44.4		0.9					99.5	Fe_2Si_5	?	
	54.7	44.1		1.1					99.9	Fe_2Si_5	?	
	68.7	28.7		1.7					99.1	Fe_2Si_5	?	
新疆	55.9	41.1		3.0					100.0	$FeSi_2$	二硅铁矿	〔9〕
辽宁	42.5	57.5							100.0	Fe_2Si_3	等轴硅铁矿 + 二硅铁矿	〔10〕
	54.3	44.7	0.2						99.2	$FeSi_2$	二硅铁矿	〔12〕
	53.3	47.0							100.3	$FeSi_2$	二硅铁矿	
浙江	50.8	47.5	0.3	1.4					100.0	$FeSi_2$	二硅铁矿	〔15〕
	49.5	47.8	0.7	2.9					100.9	$FeSi_2$	二硅铁矿	
	51.1	48.5							99.6	$FeSi_2$	二硅铁矿	
	49.1	49.4	0.6				0.5	0.4	100.0	$FeSi_2$	二硅铁矿	
	43.9	54.7	0.3				0.3	0.8	100.0	Fe_2Si_5	等轴硅铁矿 + 二硅铁矿	
	24.8	70.8	1.0			0.4	1.5	1.4	99.9	Fe_5Si_3	喜峰矿	
16.8	79.7	1.0	1.3			1.2		100.0	Fe_5Si_2	?		
理论值	50.1	49.9							100.0	$FeSi_2$	二硅铁矿	

* 古北矿和喜峰矿分别为 5 个和 3 个颗粒的平均值

** 化学分析结果为 Si 50.5%, Fe 49.5%^[5]

系的冲积层中, 因临近长城东段的古北口和喜峰口而得名, 属宇宙尘矿物^[1,2]。后两种化合物分别称等轴硅铁矿① (fersilicite) 和二硅铁矿② (ferdisilicite), 于 60 年代末首次发现于前苏联的绿帘角闪岩和泥盆纪砂岩之中, 推测为陨石成因^[3,4]。此外, 在一些陨石中还发现多种 Fe_xSi_y 矿物^[3], 除 1981 年见之于 North Haig 陨石中的 α - Fe_3Si 被命名为苏硅铁矿

① 过去亦有人称之为单硅铁矿

② 旧译四方硅铁矿或正方硅铁矿

(suessite)^[1]外, 多未定名。在矿物学分类中, 等轴硅铁矿 (FeSi) 和二硅铁矿 (FeSi₂) 归属于单质及其类似物大类、硅化物配位基型亚类、等轴硅铁矿族, 空间群分别是 T^4-P2_13 和 D_{2h}^6-P4/mmm ^[3]。

80年代以来, 我国陆续在西藏、甘肃、江苏、安徽、新疆、辽宁、浙江和河北等省区发现了产于各类岩石之中的硅铁矿类矿物, 其中尤以二硅铁矿居多。现将它们的地质产状、矿物学特征和成因意义综述如下。

2 中国硅铁矿的地质产状

1980年, 洪文兴首先报导了国内发现的二硅铁矿。它有两种产状: 一种见于西藏皮康、羊八井和麦拉的冈底斯岩带的花岗岩中, 其在人工重砂样品中的出现率为10%, 与楣石、褐帘石、钛铁矿、磁铁矿等副矿物伴生; 另一种产于甘肃中泥盆统榆树坪组变质砂岩和板岩中, 与楣石、锆石等伴生。二者的成因均不明^①。

1985年, 在苏北某超基性岩中, 发现了与铬尖晶石类矿物共生的二硅铁矿, 伴生矿物有镁铝榴石等, 推测该二硅铁矿为上地幔岩浆结晶分异的产物^[5]。同年, 安徽 324 地质队在贵池姚街附近的山溪沟谷自然重砂中发现二硅铁矿。该矿物的主岩为侵位于下古生界的中基性岩脉^[6]和闪斜煌斑岩^[7], 共(连)生矿物有更为稀少的等轴硅铁矿、等轴自然硅以及未定名的 Fe₂Si₅ 和 FeSi₅, 成因不详^[7,8]。

1987年, 在新疆某矿区的长石砂岩中发现成因不明的二硅铁矿^[9]。是年, 在辽宁宽甸新生代碱性玄武岩所携带的地幔岩(橄榄二辉岩)包体内发现了含 Si 的 α -Fe——自然铁的富硅变种矿物 (Fe 95.74%, Si 4.22%), 其中含有大量呈定向排列的硅铁矿微小包裹体^[10], 从其成分(表1)看, 似包括二硅铁矿和等轴硅铁矿两种矿物相。这类硅铁矿无疑来自于上地幔。嗣后, 在辽宁铁岭、复县和山东蒙阴的金伯利岩中陆续发现许多幔源成因的 Si-Fe 系列矿物, 其中有自然硅、二硅铁矿、硅铁石 (Si 27%—29%, Fe 67%—69%) 和自然铁 (Fe 97.01%, Mg 0.67%, Si 0.45%) 等, 形成温度 $\geq 1200^\circ\text{C}$ ^[11,12]。

寄主岩石形成时代最老的二硅铁矿见于河北太古宙阜平群混合岩化角闪斜长片麻岩中^[13]。

目前, 国内已发现的硅铁矿类, 以浙南元古界内分布最广、种类最多, 它们广泛出现于龙泉、松阳一带下元古界八都群 (2.05—2.40Ga) 和中元古界龙泉群 (1.0—1.4Ga) 高绿片岩相一角闪岩相区域变质岩中, 不同层位、不同岩性均有所见。在八都群中, 其出现率几乎达到100%, 甚至在糜棱岩(如松阳交塘一带)中亦不

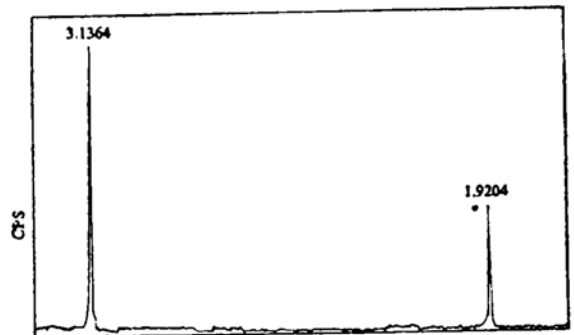


图 2 自然硅 X 射线粉晶衍射图
Fig. 2 X-ray powder diffraction patterns of native silicon

① 洪文兴. 关于二硅铁矿 (Ferdisicite) 的探讨. 全国矿床矿物成因矿物学会议资料, 1980。

例外。总的看来,该区二硅铁矿在斜长角闪岩类(变质基性火成岩)中的含量相对高于变质碎屑岩类,这类矿物的成因被初步论证为与太古宙陨石事件有关^[14-16]。除二硅铁矿外,还见有伴(共)生的等轴硅铁矿、喜峰矿(?)以及和硅铁矿呈连生晶的自然硅(表2,图2)。国内已知的原生自然硅仅见于辽宁铁岭金伯利岩^[11,12]、福建某透辉石砂卡岩^[17]等极少数地方。

表2 自然硅X射线粉晶衍射分析数据

Table 2 X-ray powder diffraction analyses of native silicon

hkl	T	d	k	$a_0(\text{Å})$
(111) α_1	33.14	3.1364	3.199	5.43235
(220) α_1	55.52	1.9204	1.649	5.43163
(311) α_1	66.22	1.6374	1.249	5.43078
(400) α_1	82.4	1.3579	0.823	5.4317
(331) α_1	91.76	1.246	0.64	5.43099
(422) α_1	107.6	1.1084	0.402	5.43012
$a_0 = 5.43003 \text{ Å}$				$D_x = 2.3304$

测试条件:铁靶,未滤波, $D = 57.3\text{mm}$,电压 = 40kV,电流 = 20mA,曝光2小时。

分析者:浙江省地质矿产研究所 宋永勤

3 二硅铁矿的矿物学特征

二硅铁矿多呈不规则的粒状或粒状集合体(照片1),少数为片状、薄板状(照片2)。单个颗粒大小一般 $\leq 0.2\text{mm}$,集合体粒径可达 $0.4-1.2\text{mm}$ 。矿物的颜色为黑色—钢灰色,有的呈锡白色,条痕灰黑色—褐色。强金属光泽,不透明,无解理,具贝壳状断口(照片2),断口面上金属光泽更强。性脆,无一弱电磁性,不溶于强酸。在反光显微镜下有明显的非均质性,反射色灰白—黄白色,双反射弱或无,无内反射。不同波长下测定的反射率(R)变化不大,但不同产地的二硅铁矿的反射率稍有不同,如江苏的为42.5%,安徽的为43.4%^[6]和38.1%^[7],新疆的为44.7%^[9]。矿物的显微硬度 $H_v = 687-847\text{kg/mm}^2$,摩氏硬度 $H_m = 6.1-6.6$,比重4.7—5.0,密度值约 4.72g/cm^3 。在WCF-2型电磁仪上,当室温为 5°C 、相对湿度为85%时,测得二硅铁矿的比磁化系数为 $0.68 \times 10^{-6}\text{C. G. S. M. cm}^3/\text{g}$ 。根据反射率数据求得安徽二硅铁矿的颜色系数为 $x = 0.3370$, $y = 0.3367$, $R_{\text{vis}} = 38.13\%$, $\lambda d = 578\text{nm}$, $Pe = 0.041$ ^[7]。

我国二硅铁矿的X射线粉晶分析结果示于表3。经计算求得其晶胞参数为 $a = 2.689 \text{ Å}$, $c = 5.080 \text{ Å}$ ^[7]或 5.144 Å ^[9]或 $5.16 \pm 0.01 \text{ Å}$ ^[5]。 $V = 36.732 \text{ Å}^3$, $Z = 1$ ^[7]。

中国自然界产出的Si-Fe二元系矿物的化学成分如表1所示,除主元素Si、Fe外,还普遍含有Mn、Al等微量元素,而龙泉变质岩中的硅铁矿物则出现稀土元素Eu、Ce。另据报导,安徽二硅铁矿的光谱半定量分析还显示有Y、Co、Cu、Pb、Zn等20余种元素^[6]。这些微量(杂质)元素在硅铁矿物中的晶格占位情况尚不清楚,从地球化学性质推测,它们以类质同象替代Fe为主,而Al、Ce、Eu则可能与Si呈类质同象。与理论值相比,我国二硅铁矿普遍富Si贫Fe。Fe原子不足,也许是其他元素类质同象替代Fe之故。

表3 二硅铁矿X射线粉晶分析数据
Table 3 X-ray powder diffraction data of ferdisilicite

产地	苏联	西藏	江苏	安徽	新疆	浙江*	浙江**	人工合成
<i>hkl</i>	<i>d</i> <i>I</i>	<i>d</i> <i>I</i>	<i>d</i> <i>I</i>	<i>d</i> <i>I</i>	<i>d</i> <i>I</i>	<i>d</i> <i>I</i>	<i>d</i> <i>I</i>	<i>d</i> <i>I</i>
001β				5.60 1		(5.66) 3	(5.64) 3	
001	5.00 6	5.10 6	5.10 9	5.05 10	5.17 4	5.10 8	5.10 7	5.10 30
101β				2.60 1	(2.64) 1	(2.62) 3	(2.62) 3	
101	2.37 9	2.38 8	2.39 10	2.38 10	2.40 9	2.38 10	2.37 9	2.37 63
110β				2.10 1	(2.11) 2	(2.10) 2	(2.08) 3	
102β				2.04 1	(2.04) 2	(2.05) 3	(2.04) 4	
110	1.89 6	1.90 5	1.90 7	1.90 10	1.91 9	1.91 9	1.91 8	1.89 30
102	1.84 10	1.85 10	1.84 8	1.85 10	1.84 10	1.85 10	1.85 10	1.84 10
111	1.78 9	1.70 1	1.78 1	1.78 3	1.79 2	1.78 3	1.78 4	1.78 5
003				1.71 2		1.71 2	1.71 3	1.70 8
200	1.34 5		1.35 1	1.35 3	1.34 4	1.33 6	1.34 5	1.34 13
004			1.26 2	1.27 1	1.29 1	1.28 1		1.27 8
113	1.27 5			1.26 1	1.27 2	1.28 1		
211	1.17 5		1.17 1	1.17 1	1.17 3	(1.20) 6	1.17 4	1.17 7
212	1.09 10	1.09 2	1.09 3	1.09 5	1.09 7	1.09 8	1.09 9	1.08 20
114	1.06 7		1.06 2	1.06 3	1.07 3		1.06 6	
203	1.06 5							
参考文献	[3]	洪文兴 (1980)	[5]	[7]	[9]	[15]	本文	[7]

* 八都群斜长角闪岩; ** 龙泉群二云变粒岩。

测试条件: Fe靶, 未滤波, D=57.3mm, 电压=40kV, 电流=20mA, 曝光2小时。

测试者: 浙江省地质矿产研究所 孔佑华

4 硅铁矿的成因讨论

实验矿物学(图1)和人类认识实践均证实, Si-Fe金属互化物类只能在高温(800—1200℃)和氧逸度极低的环境下结晶生成。这类环境在自然界不外乎是地幔和地外星体(陨石)两种。像江苏超镁铁质岩体、安徽闪斜煌斑岩、辽宁金伯利岩中产出的二硅铁矿和辽宁橄榄二辉岩包体中产出的硅铁矿(Fe_2Si_3)微晶, 无疑都是上地幔岩浆结晶的产物, 而且硅铁矿的晶出时间比含Si的 α -Fe更早^[10], 从等轴硅铁矿 \rightarrow 二硅铁矿 \rightarrow 自然硅, 还原程度渐次增强^[12]。在陨石中也已发现一系列的硅铁矿物, 如前苏联最初发现的二硅铁矿^[3,4], 中国发现的古北矿、喜峰矿以及苏硅铁矿等均系天外来物^[1], 而且后者就是具体心晶格的 α - Fe_3Si (形成温度1120℃), 当Si成分增加或温度降低(900—1120℃)时, 苏硅铁矿即转变为面心结构的古北矿(Fe_3Si)^[1]。

虽然我国目前在陨石中直接找到硅铁矿的实例罕见, 但这并不排除硅铁矿类作为宇宙尘散落物或陨石分解物存在的可能性, 象燕山第四系砾岩层中的古北矿、喜峰矿与锥纹石、镍纹石等典型陨石矿物共生而即被肯定为10亿年前的宇宙尘成因^[1]。对那些产出于非地幔岩岩系

中的硅铁矿物, 如果没有发现伴生的宇宙尘, 那么, 这类硅铁矿的来源则可能与成岩前的陨落事件有关。如浙南大面积 ($>200\text{km}^2$) 广泛出现于不同时代、不同层位和不同性质原岩的元古宙变质岩中的硅铁矿类, 可能有一个统一的源区——曾经历过陨击事件的太古宙花岗岩质古陆壳, 元古宙的剥蚀沉积、岩浆熔融作用使得本区结晶基底中的硅铁矿继承性地进入八都群和龙泉群^[15,16] (图3)。而且, 最近在八都群中确已发现宇宙尘。

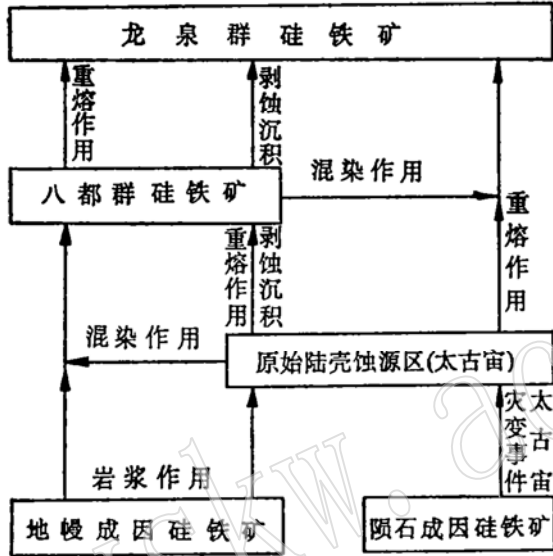


图3 浙南元古宙硅铁矿来源模式图

Fig. 3 Model showing origin of Proterozoic fersilicite in southern Zhejiang

5 天然硅铁矿的研究意义

天然产出的硅铁矿类十分罕见, 在岩石中的含量也非常稀少, 有关这类矿物的鉴定特征也未被广泛接受, 因此, 目前矿物学界对硅铁矿的研究尚处于资料积累阶段, 对其还缺少系统的矿物学、结晶学和成因学探讨。我国许多省区都已发现硅铁矿, 尤其是浙南元古宙变质岩区, 硅铁矿的数量和种类都十分丰富, 可为开展系统矿物学研究提供必要的和充裕的测试样品, 通过一定的工作, 可望使我国的硅铁矿矿物学研究处于世界领先地位。

在一定的地质环境中, 硅和铁组成 Fe_nSi_m 型化合物的推测已基本上得到了证实。自然界中 Si-Fe 二元系矿物及其端元矿物自然硅 (Si) 和自然铁 (Fe) 的不断发现, 促使对 Si 和 Fe 的地球化学行为进行新的思索。硅和铁均属地壳最主要组成元素之列, 二者都具有强烈的亲氧性, 故通常都以氧化物或含氧盐类矿物出现在自然界。化学家甚至认为, 自然界中不可能形成单质硅 (在实验室条件下可合成低温相单质硅)^[8]。因此, 深入进行硅铁矿类的结晶化学和成因学研究, 将会获得更多的自然界中矿物生成的奥秘。象天然产出的等轴自然硅 (含 Si 97.26%—100.00%, Fe 0.09%—0.27%)^[8,13] 与二硅铁矿呈连生晶体, 它们的结晶机理如何等都是饶有兴趣的问题。

硅铁矿类的成因与地幔事件和陨击事件有关, 这为人们了解地幔的物质组成和物理化学

环境以及天体演化等提供了矿物学研究的新途径。现代同位素年代学研究已使精确测定宇宙尘的生成年龄和落地年龄成为现实^[18]，因此，进行硅铁矿类的定年研究，对深化大陆地壳增生演化史和灾变史的认识，也是大有裨益的，何况我国的硅铁矿从太古宙到新生代都有分布。

作者衷心感谢浙江省地质矿产研究所张银珍、赵炎明同志在矿物鉴定工作中所给予的大力帮助。

参 考 文 献

- 1 於祖相. 古北矿、喜峰矿——燕山地区宇宙尘中的两种新矿物. 岩石矿物及测试, 1984, 3(3): 231—237.
- 2 於祖相. 我国燕山、藏北地区某些含铂岩体中的一些新矿物. 中国地质科学院地质研究所所刊, 1986, 15: 53—54.
- 3 中国地质科学院地质矿产所. 金属矿物显微镜鉴定. 北京: 地质出版社, 1978. 616—648.
- 4 王 濮等. 系统矿物学(上册). 北京: 地质出版社, 1984. 199.
- 5 魏金生等. 四方硅铁矿的研究及其地质意义. 矿物学报, 1985, 5(2): 184—186.
- 6 李培新、余同仁. 一种罕见新矿物——四方硅铁矿在安徽贵池发现. 中国区域地质, 1985, (14): 173.
- 7 张如柏等. 我国安徽贵池发现四方硅铁矿 (Ferdisilicite, FeSi_2). 成都地质学院学报, 1985, (4): 48—52.
- 8 张如柏等. 等轴自然硅在我国的发现. 矿物学报, 1986, 6(1): 63—66.
- 9 宋大康等. 新疆二硅铁矿的发现及研究. 地质实验室, 1987, 3(2): 136—138.
- 10 藏启家、丁奎首. 辽宁宽甸地幔岩中新发现的含Si α -Fe. 矿物学报, 1987, 7(2): 169—171.
- 11 张宏福. 在金伯利岩中首次发现二硅铁矿和自然硅. 地质科技情报(中国地质大学, 武汉), 1989, (1): 40.
- 12 赵 磊等. 在金伯利岩中新发现的几种矿物及其意义. 岩石矿物学杂志, 1993, 12(3): 284—287.
- 13 吕士英. 河北省地质科技成果丰硕的十年. 见: 八十年代中国地质科学. 北京: 北京科学技术出版社, 1992. 223.
- 14 胡雄健. 浙江龙泉地区元古宙发现硅铁矿. 岩石矿物学杂志, 1990, 9(1): 91.
- 15 胡雄健. 浙西南元古宙硅铁矿的初步研究. 矿物学报, 1991, 11(3): 285—289.
- 16 胡雄健等. 浙西南前寒武纪地质. 北京: 地质出版社, 1991. 160—164.
- 17 周再锐等. 我国首次发现原生——自然硅. 矿物学报, 1993, 13(4): 335—340.
- 18 李增慧、马来斌. 河北蓟县常州沟组宇宙尘落地年龄. 地质论评, 1992, 38(5): 449—456.

Native Fersilicite of China

Hu Xiongjian

(No. 7 Geological Party of Zhejiang Province, Lishui 323000)

Key words: fersilicite; ferdisilicite; native silicon

Abstract

Fersilicite is a rare Si and Fe metallic mineral. Up till now, five sorts of mineral facies have been discovered, namely gubeiite (Fe_3Si), xifengite (Fe_5Si_3), fersilicite (FeSi), ferdisilicite (FeSi_2) and suessite ($\alpha\text{-Fe}_3\text{Si}$), of which the first two minerals were found in the alluvial bed of Yanshan area,

belonging to cosmic dust minerals. In 1980, Hong Wenxing first reported the discovery of ferdasilicite in Tibet and Gansu; afterwards, this mineral was successively found in such provinces (regions) as Jiangsu, Anhui, Xinjiang, Liaoning, Hebei and Zhejiang, and its host rocks are magmatic rocks, sedimentary rocks and metamorphic rocks, with mafic and ultramafic rocks being dominant. The host rocks were formed from Archean to Cenozoic, and the southern Zhejiang Proterozoic metamorphic area seems most widely distributed. Ferdasilicite of China contains Fe 41.1%—49.9% and Si 49.1%—55.9%, being deficient in Fe and rich in Si as compared with the theoretical values. In addition, ferdasilicite contains such minor elements as Mn, Al, Ce, Eu, whose contents are different in different areas. Besides ferdasilicite, the associated minerals of ferdasilicite include sporadic native silicon (Si), and this has been confirmed by mineralogical and electron microprobe analyses and X-ray diffraction data. The areas producing primary native silicon so far known include Liaoning, Zhejiang and Fujian.

Genetically, ferdasilicites are derived either from mantle magma or meteorite falling. The ferdasilicites in the southern Zhejiang metamorphic area might have been related to the Archean meteorite falling event.