

# 西藏罗布莎铬铁矿中硅铁合金矿物的 X 射线衍射研究

李国武<sup>1</sup>, 施倪承<sup>1</sup>, 熊明<sup>1</sup>, 马喆生<sup>1</sup>, 白文吉<sup>2</sup>, 方青松<sup>2</sup>

(1. 中国地质大学 晶体结构实验室, 北京 100083; 2. 中国地质科学院 地质研究所, 北京 100037)

**摘要:** 天然成因的硅铁合金, 通常认为与地幔及陨击事件有关。通过应用新的衍射技术, 得到了西藏罗布莎蛇绿岩块豆荚状铬铁矿床中硅铁合金的粉晶 X 射线衍射数据, 确认了合金物相为 FeSi<sub>2</sub> 和 FeSi 及少量自然硅, 确定了物相组合关系。本区硅铁合金具有 FeSi → FeSi<sub>2</sub> → 自然硅的晶出顺序, 推测其形成环境中的还原程度依次增高。

**关键词:** 硅铁合金矿物; X 射线衍射; 晶体结构; 地幔矿物; 西藏

中图分类号: P741<sup>+</sup>.1; P575.5

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2005)05-0453-04

## X-ray diffraction investigation of Si-Fe alloy from Luobusa, Tibet

LI Guo\_wu<sup>1</sup>, SHI Ni\_cheng<sup>1</sup>, XIONG Ming<sup>1</sup>, MA Zhe\_sheng<sup>1</sup>, BAI Wen\_ji<sup>2</sup> and FANG Qing\_song<sup>2</sup>

(1. China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 2. Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China)

**Abstract:** The native Si-Fe alloy minerals from podiform chromitites of Luobusha ophiolite in the Yarlung Zangbo suture zone were examined by a new Gandolfi method using SMART APEX CCD X-ray diffractometer. The powder diffraction pattern shows that the minerals are composed of FeSi, FeSi<sub>2</sub> and native silicon. The association of these minerals suggests that the crystallization order of the mineral may be from early to late FeSi → FeSi<sub>2</sub> → native silicon, accompanied by gradually increasing deoxidation.

**Key words:** native Si-Fe alloy minerals; X-ray diffraction; crystal structure; mantle minerals; Tibet

天然成因的硅铁合金在 20 世纪 60 年代末首次发现于前苏联的绿帘角闪岩和泥盆纪砂岩中, 我国在 80 年代开始陆续在西藏、新疆、安徽、辽宁、江苏、浙江等地的超基性岩、花岗岩、角闪岩相变质岩等岩石中发现了天然成因的硅铁系列矿物(胡雄健, 1995)。目前天然硅铁合金矿物除已定名的 Fe<sub>3</sub>Si (古北矿, gupeite)、Fe<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (喜峰矿, xifengite) 外, 还在一些陨石中发现多种 Fe<sub>x</sub>Si<sub>y</sub> 矿物(胡雄健, 1995)。关于 FeSi、FeSi<sub>2</sub>, 由于其自然成因尚存疑问, 其名称二硅铁矿(ferdisilicite)和硅铁矿(fersilicite)尚未得到 CNMMN 的认可。仅就目前的认识来看, 如果硅铁合金类矿物是天然成因的, 通常认为其与地幔及陨击事件有关。

由于处于特殊的大地构造位置以及含有丰富的地幔矿物, 20 年来西藏雅鲁藏布江蛇绿岩带的罗布莎豆荚状铬铁矿床一直倍受地质学者的关注。除发现金刚石外, 该区还发现了大量的 Fe-Ni-Cr-Co 及 W、Cr、Cu、Mn、Ag、Au 的金属单质及互化物(合金)矿物组成的地幔合金矿物群(白文吉等, 2003a, 2004a), 其中硅铁合金矿物在多个重砂样品中均有发

现。白文吉等(2003b)根据探针成分分析, 计算了 Si、Fe 原子比并提出了 4 种硅铁合金的理论分子式, 分别为 Fe<sub>0.84</sub>Si<sub>2.00</sub>(Fe<sub>3</sub>Si<sub>7</sub>)、Fe<sub>7</sub>Si<sub>3</sub>、Fe<sub>6</sub>Si<sub>4</sub> 以及 Fe<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>P。但由于结晶颗粒过于细小以及样品数量较少, 通过大量的重砂分离也只能得到几个颗粒, 因此用传统的广角 X 射线粉末衍射仪几乎不可能取得合格的粉末衍射图谱进行物相分析。本次利用中国地质大学(北京)晶体结构实验室在 CCD 单晶衍射仪上开发的单晶德拜衍射新方法(李国武, 2005), 解决了稀有微量矿物的 X 射线粉晶衍射鉴定问题, 得到了该区稀有合金矿物的 X 射线粉晶衍射数据, 通过单晶衍射测定了 FeSi<sub>2</sub> 的晶体结构。

## 1 硅铁合金矿物的化学成分

经电子探针成分测定, 本区的硅铁合金矿物主要是 Fe<sub>x</sub>Si<sub>y</sub>Ti<sub>z</sub> 系(白文吉等, 2004b), 也是该矿区人工重砂中最常见的合金之一。该矿物系除主要组分 Fe 和 Si 外, 尚含有一定量的 Al 和 Ti。Fe、Si 化学成分在一定范围内变化, 几种元素的

收稿日期: 2005-07-30; 修订日期: 2005-08-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40472025)

作者简介: 李国武(1964-), 男, 博士, 副教授, 研究方向: X 射线晶体结构学。

变化范围(原子数)分别为: Fe 66.48~69.85, Si 29.63~31.98, Al 0.56~2.24。经X射线粉晶衍射分析该组分的合金物相主要为FeSi<sub>2</sub>, 少量为FeSi, 其成分是Fe 50.75, Si 49.75(原子数)。除此之外在FeSi<sub>2</sub>中还发现有自然硅析离体。

## 2 粉晶X射线衍射

### 2.1 使用单晶颗粒拍摄粉晶德拜衍射图的新方法

中国地质大学X射线衍射实验室自2000年引进带有CCD装置的SMART APEX X射线单晶衍射仪以后, 进行地球深部物质的晶体学研究一直是该实验室实验工作的重要组成部分。特别是开发了利用单晶衍射仪来实现德拜衍射图的新方法, 为难以进行常规衍射工作的稀有合金矿物研究开辟了新的途径。使用该方法已分别对多批西藏罗布莎铬铁矿中的地幔矿物进行了衍射实验研究, 得到了很好的粉晶衍射数据。实验表明, 该方法对分析某些介于单晶及粉晶之间的颗粒状晶粒尤为有效。

粉晶衍射的实验样品是从罗布莎地幔橄榄岩的铬铁矿重砂中分离出的硅铁合金颗粒微粒, 多呈粒状, 无完整晶形, 钢灰色, 粒径大多为0.05~0.3 mm。X射线粉晶衍射实验是在Bruker公司的SMART APEX\_CCD单晶衍射系统上进行的。所测颗粒大小为0.05~0.2 mm, 实验条件: MoK $\alpha$ ( $\lambda=0.71073 \text{ \AA}$ ), 石墨单色, 45 kV, 35 mA, 多帧旋转图的 $\Delta\omega=10^\circ \sim 20^\circ$ , 曝光时间为60~120s, 利用单晶颗粒拍摄粉晶德拜图的新方法(李国武, 2005), 可以得到十分清晰的德拜衍射环, 并进行数字化得到粉晶衍射图和衍射数据。

### 2.2 X射线衍射结果与分析

#### 2.2.1 FeSi<sub>2</sub>相

是Fe<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>Ti系中的主要合金, 得到的样品最多, X射线粉晶衍射谱的主要衍射峰是1.85(100)、5.22(90)、2.37(80)、1.89(80)  $\text{\AA}$ (表1), 其主要物相为FeSi<sub>2</sub>。从衍射数据可以发现, 不同样品中的衍射线基本相同(图1), 且主要衍射峰与卡片数据库中的相同, 在32\_12、32\_3\_8号样品中还发现有少量的单晶Si, 其特征线为3.122、1.894、1.629  $\text{\AA}$ (图1)。

表1 FeSi<sub>2</sub>的X射线衍射数据  
Table 1 X-ray powder diffraction data of FeSi<sub>2</sub>

32_3_8		38_3		97_3		32_12		ICDD73_1843	
<i>d</i> / $\text{\AA}$	<i>I</i>	<i>d</i> / $\text{\AA}$	<i>I</i>	<i>d</i> / $\text{\AA}$	<i>I</i>	<i>d</i> / $\text{\AA}$	<i>I</i>	<i>d</i> / $\text{\AA}$	<i>I</i>
5.150	5773	5.163	7963	5.142	4759	5.092	3770	5.128 0	999
2.373	3988	2.376	8661	2.377	3320	2.372	3595	2.684 0	8
1.895	3689	1.899	4101	1.897	2286	1.894	2552	2.564 0	3
1.848	6049	1.851	6880	1.851	4438	1.847	5466	2.378 0	710
1.776	654	1.774	1369	1.776	795	1.773	905	1.897 9	520
1.704	780	1.708	995	1.707	402	1.699	416	1.854 0	925
1.436	72	1.440	180	1.439	96	1.434	82	1.779 9	148
1.340	891	1.342	1044	1.341	812	1.339	936	1.709 3	80
1.297	77	1.299	378	1.300	83	1.297	151	1.525 4	4
1.267	461	1.271	903	1.269	535	1.267	743	1.441 8	30
1.167	349	1.169	729	1.169	363	1.167	500	1.342 0	131
1.086	1171	1.087	2139	1.088	1239	1.085	1368	1.298 3	38
1.061	455	1.061	919	1.063	554	1.059	798	1.282 0	47
0.957	197	0.958	450	0.959	258	0.956	258	1.270 1	92
0.926	336	0.927	433	0.949	198	0.948	147	1.200 3	3
0.847	172	0.846	487	0.927	290	0.925	319	1.189 0	2
0.813	84	0.779	310	0.845	317	0.844	331	1.168 7	83
								1.156 8	2

#### 2.2.2 FeSi相

FeSi的X射线粉晶衍射数据如表2和图2。测定样品中除主要是FeSi外还发现有少量FeSi<sub>2</sub>, 用CHKCELL精修的晶胞参数为 $a=4.4527(4) \text{ \AA}$  其主要的特征峰是1.990、1.816、2.568  $\text{\AA}$ 。据前人所测定的FeSi晶体结构, 晶胞中Fe、Si基本呈均匀分布, Fe-Si趋于共价键, Fe-Si键长2.288~2.346  $\text{\AA}$ 。

## 3 FeSi<sub>2</sub>的单晶X射线衍射结构测定

单晶衍射结构分析是在BRUKER SMART CCD衍射仪上进行的, 单晶样品大小为0.2 mm  $\times$  0.1 mm  $\times$  0.1 mm。实验条件: MoK $\alpha$ 射线, 石墨单色器, 管压45 kV, 管流35 mA, 衍射强度的收集采用 $\omega$ 扫描方式, 每帧曝光10 s, 扫描步宽

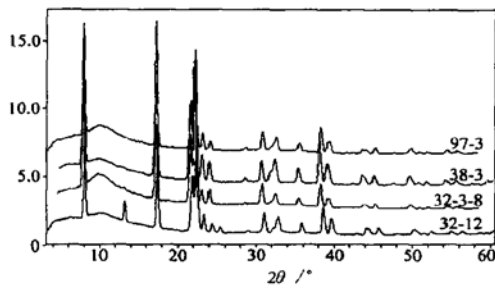


图 1 FeSi<sub>2</sub> 的粉晶 X 射线衍射图

Fig. 1 X-ray powder diffraction pattern of FeSi<sub>2</sub>

表 2 FeSi 的粉晶 X 射线衍射数据

Table 2 X-ray powder diffraction data of FeSi

样号 97_8_2				ICDD86_795		
<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> /Å	<i>I</i>	<i>d</i> /Å	<i>I</i>
1	1	0	3.148	360	3.154 3	200
1	1	1	2.568	436	2.575 5	166
2	0	0	2.222	73	2.230 4	61
2	1	0	1.990	1820	1.995 0	999
2	1	1	1.816	1011	1.821 1	487
2	2	0	1.573	74	1.577 2	3
2	2	1	1.485	62	1.487 0	32
3	1	0			1.410 7	23
3	1	1	1.344	182	1.345 0	93
2	2	2			1.287 8	23
0	2	3			1.237 2	49
1	2	3			1.192 2	216
4	0	0			1.115 2	58

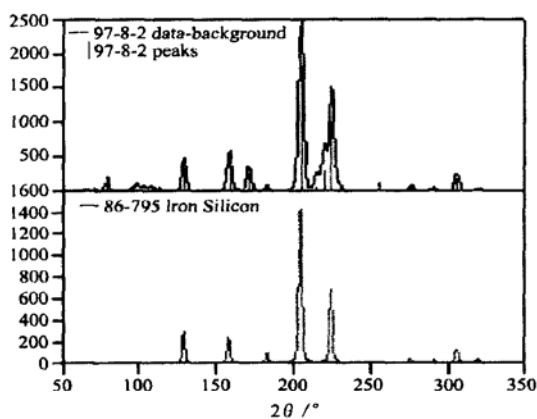


图 2 FeSi 的粉晶 X 射线衍射图

Fig. 2 X-ray powder diffraction pattern of FeSi

$\Delta\omega = 0.3^\circ$ , 扫描范围  $0 \sim 180^\circ$ , 对倒易空间  $h$  为  $-3 \sim 3$ ,  $k$  为  $-3 \sim 4$ ,  $l$  为  $-5 \sim 7$  范围共收集到衍射数据 304 个, 对衍射强度数据进行了 PL 校正和经验吸收校正 (SADABS 程序)。将  $F_0 > 3\sigma F_0$  的衍射视为可观测点和数据合并以后, 共 245 [R

(int) = 0.03] 个独立衍射用于晶体测定和修正。

样品的空间群利用 SHELXTL 5.1FOR NT 晶体结构解析软件包中的 XPREP 统计得出, 结构测定用 SHELXLS 的直接法求得, 利用 SHELXL 93 程序对原子进行了坐标占位度各向同性及各向异性温度因子的最小二乘修正, 最终的 R 因子为  $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.057$ ,  $wR2(F^2) = 0.153$ ; 差值电子密度图中,  $\Delta\rho_{\max}(e\text{\AA}^{-3}) = 1.456$ ,  $\Delta\rho_{\min}(e\text{\AA}^{-3}) = -1.828$ 。经结构测定, 本区发现的合金 FeSi<sub>2</sub> 的晶体结构参数为: 空间群  $P4/mmm$ ,  $a = 2.725(3)\text{\AA}$ ,  $b = 2.725(3)\text{\AA}$ ,  $c = 5.202(10)\text{\AA}$ ,  $Z = 1$ , 晶胞体积  $38.62(9)\text{\AA}^3$ , 计算密度  $4.817\text{ g/cm}^3$ , 原子坐标及各向同性参数见表 3, 合金结构中 Fe—Si 键长  $2.388(2)\text{\AA}$ , Fe—Fe 键长  $2.725(3)\text{\AA}$ , Si—Si 键长  $2.379(5)\text{\AA}$  晶体结构见图 3。

表 3 天然 FeSi<sub>2</sub> 的原子坐标和各向同性参数

Table 3 Atom coordinates and equivalent isotropic displacement parameters of FeSi<sub>2</sub>

	x	y	z	U(eq)
Fe	1/2	1/2	0	0.002 (1)
Si	0	0	0.271 3 (2)	0.006 (1)

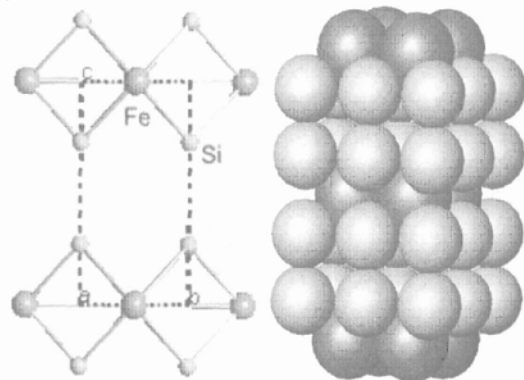


图 3 FeSi<sub>2</sub> 单位晶胞晶体结构图和原子堆积图

Fig. 3 The cell structure and atom accumulation of FeSi<sub>2</sub>

FeSi<sub>2</sub> 的晶体结构可以看作是一种层状结构, 结构层沿  $ab$  平面展开, 在该层内硅铁原子呈立方体心式堆积, 立方格子顶点为 Si 而中心为 Fe 充填。由于铁的原子半径较大, 将 Si 组成的立方最紧密堆积撑开形成近似的紧密堆积 (图 3)。结构的层间为 Si—Si 连接。

## 4 讨论

目前已发现的天然硅铁合金矿物有以下几种: Fe<sub>3</sub>Si、 $\alpha$ Fe<sub>3</sub>Si、Fe<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>、FeSi 和 FeSi<sub>2</sub>。它们的晶体学参数如表 4, 这些矿物的结构特点是对称程度较高, 晶胞体积较小, 结构趋于最紧密堆积, 其中 Hapkeite 中 Fe 呈六方最紧密堆积, 在 B 层的 Fe 有 1/2 被 Si 代替。FeSi、Fe<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>、Fe<sub>3</sub>Si 中硅与铁趋于共价

表4 硅铁合金的晶体化学参数  
Table 4 Crystal chemistry parameters of native Si<sub>2</sub>Fe alloy

矿物名	Gupeite		Hapkeite	Xifengite			
分子式	FeSi	Fe <sub>3</sub> Si	Fe <sub>2</sub> Si	Fe <sub>3</sub> Si <sub>3</sub>	FeSi <sub>2</sub>	FeSi <sub>2</sub>	FeSi
晶胞参数	4.495 (2) Å	5.644 Å	2.831 Å	6.7416 (6) Å	2.684 Å	2.725 (3) Å	4.452 (7) Å
	4.495 (2) Å	5.644 Å	2.831 Å	6.7416 (6) Å	2.684 Å	2.725 (3) Å	4.452 (7) Å
	4.495 (2) Å	5.644 Å	2.831 Å	4.7079 (6) Å	5.128 Å	5.202 (10) Å	4.452 (7) Å
	90°	90°	90°	90°	90°	90°	90°
	90°	90°	90°	90°	90°	90°	90°
	90°	90°	90°	120°	90°	90°	90°
晶胞体积/ Å <sup>3</sup>	90.82	179.79	22.69	185.3	36.94	38.62(9)	88.28
Z	4	4	1	2	1	1	4
计算密度/g·cm <sup>-3</sup>	6.14	7.23	6.85	6.51	5.03	4.817	
空间群	P2 <sub>1</sub> 3	Fm <sub>3</sub> m	Pm <sub>3</sub> m	P6 <sub>3</sub> /mcm	P4/mmm	P4/mmm	P2 <sub>1</sub> 3
资料来源	ICSD402761	ICSD53545	Mineral data	ICSD42585	ICSD24360	本次测定	粉晶计算

键,结构中只有 Fe—Si 键,键长 2.288~ 2.346 Å 在 FeSi<sub>2</sub> 结构中具有 Fe—Si 键和 Si—Si 键,前者键长 2.349 Å 后者键长 2.359 Å 而自然硅中的 Si—Si 键长为 2.335 Å。

Si<sub>2</sub>Fe 金属化合物是在高温(800~ 1 200 °C)和低氧逸度环境下生成。Knittle and Jeslnoz(1991)进行的模拟核幔边界的液态 Fe 与 (Mg, Fe) SiO<sub>3</sub> 反应的高温高压实验证实了硅与铁的互化物物相的形成机理。这类环境的自然条件只能是地幔和外星体。在本区样品的 X 射线衍射中发现以 FeSi 为主的单颗粒中含有 FeSi<sub>2</sub> 的衍射峰,而在另一些 FeSi<sub>2</sub> 单颗粒样品中含有自然硅的衍射峰,说明可能存在 FeSi → FeSi<sub>2</sub> → Si 的晶出顺序,推测其环境中的还原程度依次增高。因此,可以认为罗布莎铬铁矿重砂中的硅铁合金矿物可能是地球早期演化分异作用的结果。金属液态铁、镍物质由地幔柱上涌时,一部分可能与地幔层圈中的 D" 层物质发生化学反应形成 Fe<sub>2</sub>Si 合金物质(施倪承等,2005)。

## Reference

- Bai Wenji, Robinson P T, Fang Qingsong, *et al.* 2004a. The PGE and base metal alloys in the podiform chromitites of the Luobusa ophiolite, southern Tibet [J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 25(4): 385~ 396 (in Chinese).
- Bai Wenji, Yang Jingsui, Fang Qingsong, *et al.* 2003a. A unusual mantle mineral group in ophiolites of Tibet [J]. *Geology in China*, 30(2): 144~ 150 (in Chinese).
- Bai Wenji, Yang Jingsui, Fang Qingsong, *et al.* 2004b. Chemical composition of alloy from podiform chromitites in the Luobusa ophiolite, Tibet [J]. *Acta Geologica Sinica*, 78(5): 675~ 682 (in Chinese).
- Bai Wenji, Yang Jingsui, Tao Shufeng, *et al.* 2003b. Si<sub>2</sub>Fe alloy assem-

- blage in ophiolite of Tibet and their genesis [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 22(3): 279~ 284 (in Chinese with English abstract).
- Hu Xiongjian. 1995. Native fersilicite of China [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 14(1): 71~ 77 (in Chinese with English abstract).
- Knittle E and Jeslnoz R. 1991. Earth's core-mantle boundary: Results of experiments at high pressure and temperatures [J]. *Science*, 25: 1438~ 1443.
- Li Guowu, Shi Nicheng, Ma Zhesheng, *et al.* 2005. A new method for powder-like diffractograms of small single crystals using a SMART APEX CCD detector [J]. *Acta Mineralogica*, 25(1): 8~ 12 (in Chinese with English abstract).
- Shi Nicheng, Bai Wenji, Li Guowu, *et al.* 2005. Crystal chemistry of metallic carbide minerals in the depths of earth [J]. *Earth Science Frontiers*, 12(1): 29~ 35 (in Chinese with English abstract).

## 附中文参考文献

- 白文吉, Robinson P T, 方青松, 等. 2004a. 藏南罗布莎蛇绿岩豆荚状铬铁矿中的铂族元素和贱金属合金 [J]. *地球学报*, 25(4): 385~ 396.
- 白文吉, 杨经绥, 方青松, 等. 2003a. 西藏蛇绿岩中不寻常的地幔矿物群 [J]. *中国地质*, 30(2): 144~ 149.
- 白文吉, 杨经绥, 方青松, 等. 2004b. 西藏罗布莎蛇绿岩豆荚状铬铁矿中的合金成分 [J]. *地质学报*, 78(5): 675~ 682.
- 白文吉, 杨经绥, 陶淑凤, 等. 2003b. 西藏蛇绿岩中硅铁合金组合及成因探讨 [J]. *岩石矿物学杂志*, 22(3): 279~ 284.
- 胡雄健. 1995. 中国的天然硅铁矿 [J]. *岩石矿物学杂志*, 14(1): 71~ 78.
- 李国武, 施倪承, 马喆生, 等. 2005. CCD 单晶衍射仪进行单晶德拜衍射研究 [J]. *矿物学报*, 25(1): 8~ 12.
- 施倪承, 白文吉, 李国武, 等. 2005. 地球深部金属碳化物的晶体化学 [J]. *地学前缘*, 12(1): 29~ 35.