

我国首次发现的天然硅铋石的矿物学研究

王星星¹, 李国武^{1,2}, 杨光明², 刘知纲³

(1. 中国地质大学 科学研究院 晶体结构实验室, 北京 100083; 2. 中国地质大学 地质过程国家重点实验室, 北京 100083; 湖北 武汉 430074; 3. 北京金钻屋珠宝首饰有限公司, 北京 100029)

摘要: 硅铋石是一种极为罕见的铋的硅酸盐矿物, 本次报道的天然硅铋石产于我国内蒙古自治区东乌旗朝不楞砂卡岩型铁多金属矿床中, 附生在蔷薇辉石晶洞或裂隙中的透闪石纤维上。常见四面体{111}及三角四面体晶形, 一般粒径为0.07~0.15 mm, 颜色多为浅黄色, 透明, 玻璃光泽, 性脆, 条痕为无色, 维氏硬度 $VHN_{100g} = 487 \sim 583$ kg/mm², 平均535 kg/mm², 摩氏硬度5, 计算密度7.11 g/cm³, 计算折射率 $N = 2.15$ 。矿物化学分子式为 $Bi_4Si_3O_{12}$ 。X射线衍射强线 [$d(\text{Å})(I)$] 为 4.26(85), 3.29(100), 2.77(79), 2.11(45) 和 1.67(33), 结构精修晶胞参数 $a = 10.116(2) \text{Å}$, $V = 1035.2(7) \text{Å}^3$, 空间群为 $I\bar{4}3d$, $Z = 4$ 。本文还对硅铋石的成因进行了初步探讨。

关键词: 硅铋石; 架状硅酸盐; 成因探讨; 内蒙古

中图分类号: P578.94

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2014)03-0511-06

Mineralogical studies of eulytite found for the first time in China

WANG Xing-xing¹, LI Guo-wu^{1,2}, YANG Guang-ming² and LIU Zhi-gang³

(1. Crystal Structure Laboratory, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 2. State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, Beijing 100083, China; Wuhan 430074, China; 3. Beijing Golden Diamond Jewelry Company, Beijing 100029, China)

Abstract: Eulytite is an extremely rare bismuth silicate mineral. The natural eulytite reported in this paper is attached on the geodes or cracks of tremolite fibers produced in the Chaobuleng skarn-type iron-polymetallic deposit in Dong Ujimqin Banner of Inner Mongolia. The eulytite commonly has the forms of tetrahedron {111} and trigonal tristetrahedron, crystal size of 0.07~0.15 mm, transparent light yellow color, glass luster, brittleness and colorless streak. Its Vickers microhardness is 487~583 kg/mm² (near 5 on the Mohs hardness scale), its calculated density and N are 7.11 g/cm³ and 2.15 respectively, and its mineral chemical formula is $Bi_4Si_3O_{12}$. The strongest reflections in the X-ray powder diffraction pattern [$d(\text{Å})(I)$] are 4.26(85), 3.29(100), 2.77(79), 2.11(45) and 1.67(33), and the unit cell parameters are $a = 10.116(2) \text{Å}$, $V = 1035.2(7) \text{Å}^3$, and $Z = 4$. The genesis of eulytite is also discussed in this paper.

Key words: eulytite; shelf-like silicate; genetic discussion; Inner Mongolia

硅铋石 $Bi_4(SiO_4)_3$ 是一种罕见的架状硅酸盐矿物。自1827年在德国萨克逊尼尔的施内贝格附近被发现(Gamyaniin *et al.*, 2007)后, 这种矿物的研究

极少有报道。在我国, 这种矿物的产地、产状、矿物学及晶体结构研究都未见报道。本次报道的硅铋石附生在蔷薇辉石晶洞或裂隙中的透闪石纤维束上,

收稿日期: 2014-02-25; 修订日期: 2014-04-10

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 41172052)

作者简介: 王星星(1987-), 女, 硕士生, 从事矿物学研究方向, E-mail: xiaoxing0523@126.com; 通讯作者: 李国武, 男, 教授, 矿物学研究方向, E-mail: liguowu@cugb.edu.cn.

在产状上不同于德国产出的硅铋石(产于石英表面)(Menzer, 1931)。

1 产状及矿物组合

硅铋石产于我国内蒙古自治区东乌珠穆沁旗(简称东乌旗)朝不楞砂卡岩型铁多金属矿床中。矿床位于东乌旗东北约 180 km, 地理位置为东经 118°41'23", 北纬 46°19'23"。该铁多金属矿床主要矿物为磁铁矿, 次为方铅矿、闪锌矿、辉铋矿、斜方辉铋铅矿、脆硫锑铅矿、自然铋, 透明矿物主要为方解石、石英(水晶)、黑云母、萤石、石榴石、日光榴石、鱼眼石、磷灰石、蔷薇辉石、透辉石、透闪石等近 30 种矿物。

在蔷薇辉石晶洞中生长的纤维状、毛发状透闪石为硅铋石的主要载体(图 1), 这种纤维状透闪石晶体与蔷薇辉石密切共生。蔷薇辉石多呈板状集合体, 常见透闪石纤维连续穿插数颗蔷薇辉石晶体(图 2a), 并以蔷薇辉石为基底向晶洞中延长, 形成纤维状或毛发状透闪石不规则状从生体(图 1a)。在偏光显微镜下, 晶洞中的透闪石可见两种纤维形态(图 2b): 一种呈细长纤维状单体透闪石, 硅铋石围绕该细长单体生长, 形似这种微细单体透闪石纤维“穿插”硅铋石晶体(图 2c); 另一种单体较大, 通常大致平行分布成束状, 硅铋石附着在该种较粗的透闪石纤维束上(图 2d)。硅铋石的这两种生长形式表明, 矿物是在空洞中的透闪石纤维上自结晶而成, 属后期作用产物。

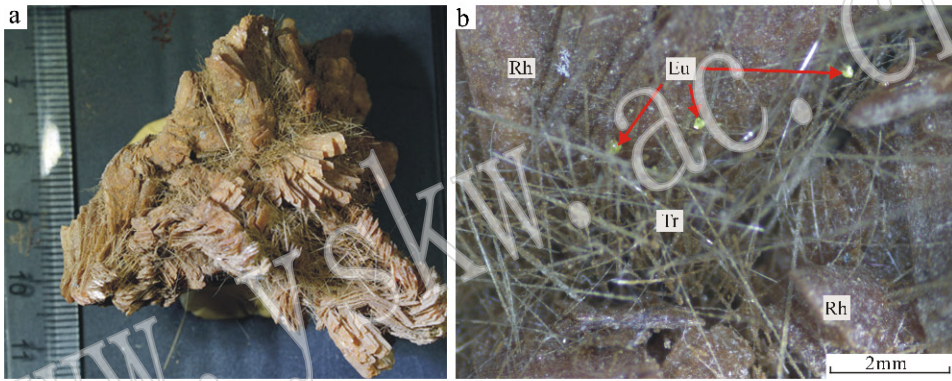


图 1 硅铋石产状

Fig. 1 Modes of occurrence of eulytite

a—标本(采自矿体晶洞); b—显微镜照片; Rh—蔷薇辉石; Tr—透闪石; Eu—硅铋石

a—specimen (from orebody vug); b—photos under microscope; Rh—rhodonite; Tr—tremolite; Eu—eulytite

2 形态及物理化学性质

硅铋石大多呈完整晶形(图 2b), 晶体常见四面体 {111} 及三角四面体晶形(图 3a), 有时为粒状细小集合体, 一般粒径为 0.07~0.15 mm, 颜色多为浅黄色, 条痕为无色, 透明, 玻璃光泽, {110} 解理不完全, 参差状断口, 性脆, 在 Leitz ORTHOLUX-BK 显微硬度仪上实测维氏硬度 $VHN_{(100g)} = 487 \sim 583 \text{ kg/mm}^2$, 平均 535 kg/mm^2 , 摩氏硬度 5, 计算密度为 7.11 g/cm^3 。根据实测化学成分, 采用格拉斯顿-代尔定律计算的折射率 $N = 2.15$, 该矿物溶于 5% 盐酸后缓慢折出硅胶, 在浓 HNO_3 中缓慢溶解, 不溶于 H_3PO_4 。

3 化学成分

对该矿物进行的成分扫描分析表明, 矿物成分简单, 只含 Bi、Si、O 这 3 种元素, 且元素分布均匀(图 3), 未检出其它杂质元素或矿物包体。

硅铋石的化学成分是通过针对不同颗粒的扫描电镜能谱法测试分析获得的, 并根据软件所带标准进行了校正。实验条件为: 电压 20 kV, 电流 15 mA。分析结果显示, 本区硅铋石主要组成元素变化较小, 归一化后总量均为 100%, 其中 Bi_2O_3 82.84%~84.7%, SiO_2 15.3%~17.16%, 由于成分单一且较均一, 多个样品和测点的成分变化不大, 因此该成分测定精度可以满足要求。根据 10 个测点的平均成

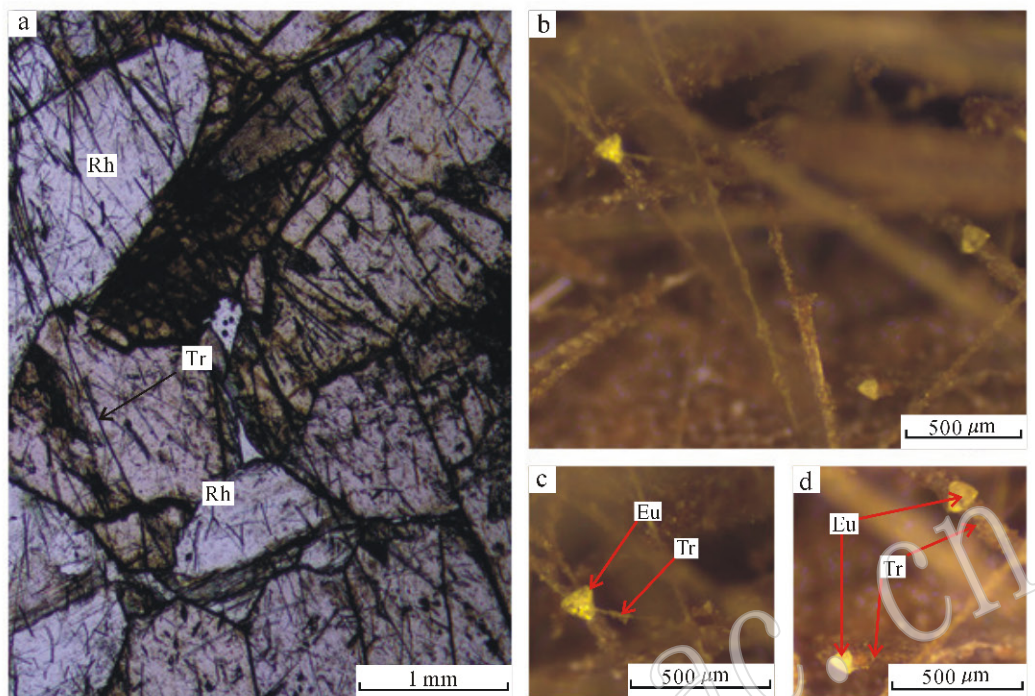


图 2 显微镜照片

Fig. 2 Photos under microscope

a—偏光显微镜照片；b—透闪石的两种纤维形态；c、d—b 的两种形态局部放大图；Rh—蔷薇辉石，Tr—透闪石，Eu—硅铈石
 a—polarizing micrograph；b—two forms of tremolite fibers；c、d—partially enlarged diagrams of the two forms in b；
 Rh—rhodonite；Tr—tremolite；Eu—eulytite

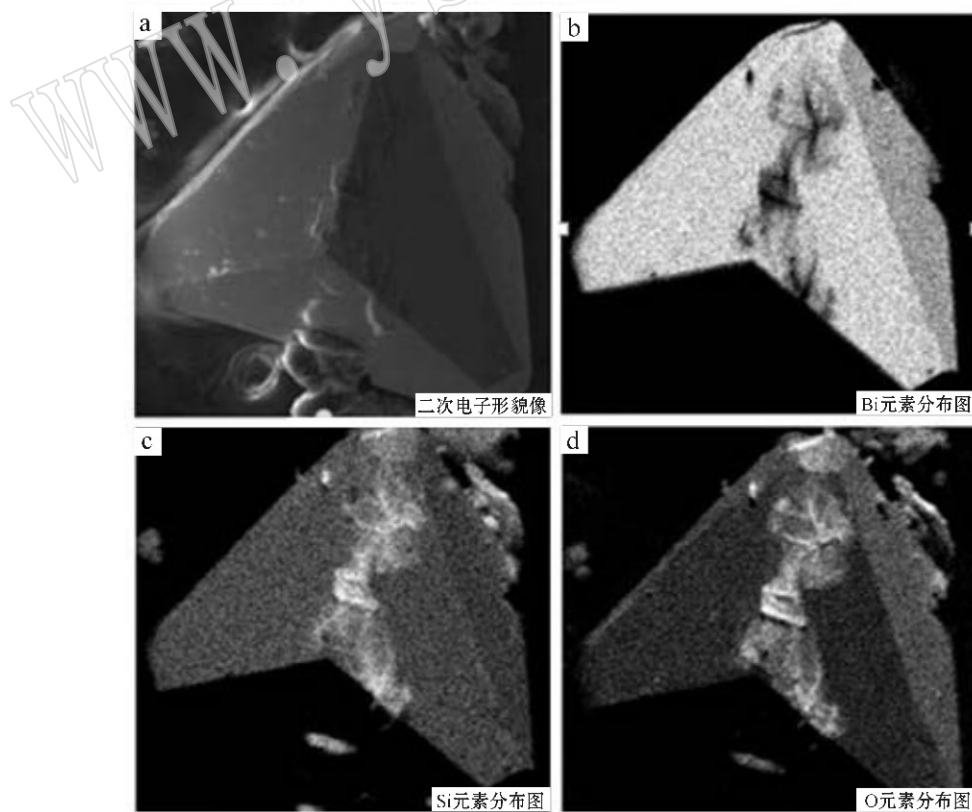


图 3 硅铈石元素面扫描分布图(亮色表示有此元素)

Fig. 3 Scanning images of eulytite

分采用 $O=12$ 的阴离子算法和阳离子数等于 7 的阳离子算法(李胜荣等, 2008)(表 1)分别计算的

分子式为 $Bi_{3.96}Si_{3.03}O_{12}$ 和 $Bi_{3.97}Si_{3.03}O_{12.02}$ 。根据化学式电价守恒可知用 $O=12$ 的阴离子算法相对较好。

表 1 按阴离子和阳离子算法计算的硅铋石晶体化学式
Table 1 Crystal chemical formula of eulytite by anion approach and cation approach

组分	10 个点的平均含量($w_B/\%$)	相对分子质量	摩尔数	氧原子数	阳离子数	$O=12$ 时单位分子中的阳离子数	阳离子总数 = 7 时单位分子中的阳离子数	阳离子总数 = 7 时单位分子中的阴离子数
SiO_2	16.48	60.08	0.274 3	0.548 6	0.274 3	3.03	3.03	6.07
Bi_2O_3	83.52	465.96	0.179 2	0.537 7	0.358 4	3.96	3.97	5.95
总和	100.00			1.086 3	0.632 7			12.02

4 X 射线衍射分析

由于该矿物产出量极少,很难分离出足够的单矿物对其进行粉末衍射分析,因此本次选取数颗粒度为 0.1 mm 左右、经扫描电镜检查相当纯净的硅铋石颗粒进行 X 射线衍射测试。粉晶 X 射线衍射实验是在 SMART APEX CCD 单晶衍射仪上进行

的,并采用李国武等(2005)提出的多帧旋转图法进行微量粉末衍射分析,实验条件为: $MoK\alpha$ 射线,石墨单色器,晶体与 CCD 的距离 50.017 mm ,管压 45 kV ,管流 35 mA ,多帧旋转图 ω 间隔 10° 。最终测试获得的 X 射线粉末衍射图如图 4 所示。将 X 射线衍射分析所得数据与 ICDD 卡片(卡号 PDF76-1726)人工合成的 $Bi_4(SiO_4)_3$ 衍射数据进行了对比,结果列于表 2。由表 2 可以看出,二者主要衍射数据非常相

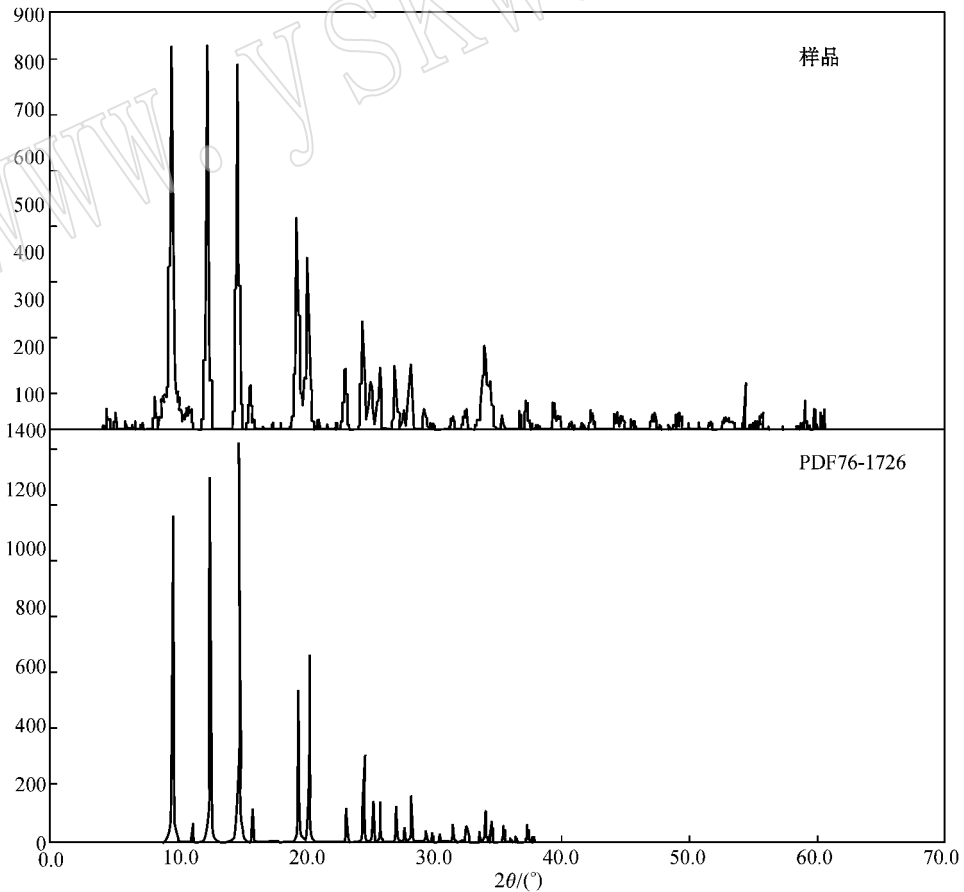


图 4 粉晶衍射图(测试样品与 PDF 卡片)

Fig. 4 X-ray powder diffraction pattern of eulytite and PDF card

表 2 硅铋石 X 射线衍射数据与 PDF 卡片 76-1726 的比较

Table 2 Comparison of the X-ray diffraction data between eulytite and No. 76-1726 PDF card

硅铋石			PDF 76-1726	
<i>hkl</i>	<i>d/nm</i>	<i>I/I₀</i>	<i>d/nm</i>	<i>I/I₀</i>
211	0.426 0	85	0.419 4	79
220			0.363 2	5
310	0.328 9	100	0.324 8	88
320	0.277 1	79	0.274 5	100
400			0.256 8	9
332			0.219 0	1
422	0.211 0	45	0.209 7	40
431	0.202 5	33	0.201 5	50
530			0.176 2	9
611	0.167 2	33	0.166 6	24
620			0.162 4	11
541	0.159 0	18	0.158 5	12
631	0.151 8	21	0.151 5	11
			0.148 3	5
710	0.145 7	21	0.145 3	13
...				

似。晶胞参数用单晶衍射全部可观察点通过最小二乘法求得, 结果为: 等轴晶系 $a = 10.116(2) \text{ \AA}$, $V = 1035.2(7) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, 空间群: $\bar{1}43d$ 。并对其晶体结构进行了精修, 精确结构研究见另文报道。

5 红外光谱特征

硅铋石的红外光谱测试在中国地质大学(北京)矿物标型实验室完成, 选取单颗粒样品, 使用德国 BRUKER 27 红外显微镜, 扫描范围 $600 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$, 扫描次数 32。红外光谱图见图 5。从图 5 可以看出硅铋石的红外特征谱比较简单, 吸收带主要

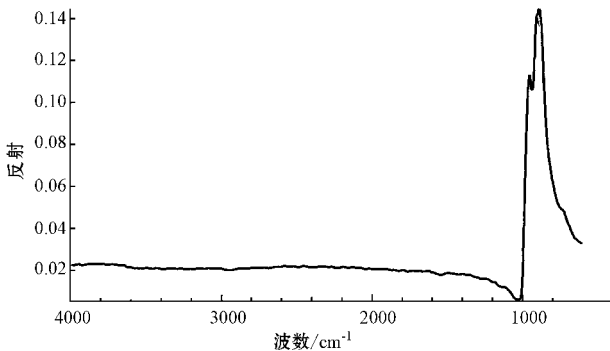


图 5 硅铋石的红外光谱图

Fig. 5 IR spectra of eulytite

分布为两个区域, 即位于 1020 cm^{-1} 左右和 936 cm^{-1} 左右, 可以归属于 Si—O 伸缩振动吸收。

6 讨论与结论

内蒙朝不楞铁多金属矿床, 被誉为“一处集黑色、有色和贵金属元素于一体的多金属‘宝库’”。前人对矿床找矿勘察、矿床成因等进行过大量研究(聂凤军等 2007, 徐延铭等, 2011)。已查明 Fe、Bi、Ag、Sn、In、Cd、Gd 均达中型矿床规模, 矿床经历复杂漫长的不同成矿期。内生成矿期成矿温度变化在 $480 \sim 220^\circ\text{C}$ 。在此温度之后, 矿床又经受复杂的表生地质作用, 在矿床上部形成一套具铁帽特征的氧化带。本次发现的硅铋石是在这种条件下形成的硅酸盐矿物。它具有以下特征:

(1) 硅铋石仅见于矿石晶洞或裂隙中生长的透闪石细长纤维体上, 多以完好四面体和三角四面体自形晶产出, 表明硅铋石是在相对开放的自由生长空间结晶而成。且无论硅铋石“附生”在透闪石纤维上还是被纤维“穿插”, 都表明其形成晚于晶洞中产出的纤维状透闪石。

(2) 块状蔷薇辉石岩薄片, 常见透闪石纤维穿插蔷薇辉石, 但在该透闪石上从未观测到这种具明显光学特征的自形硅铋石, 也不存在硅铋石与透闪石纤维呈“串珠”附生现象, 表明硅铋石是附生在晶洞中产出的透闪石纤维体上的特有生长现象。

(3) 朝不楞多金属矿床中的 Bi 元素丰度为成矿作用提供丰富的物质来源。生长在晶洞或裂隙中的透闪石纤维是硅铋石成矿物质的“疏导体”, 也是硅铋石的“载体”。其形成条件是有充足的造岩矿物质 Bi 和 Si(或 Bi_2O_3 和 SiO_2) 来源, 在相对开放的自由生长空间以及低温 ($< 200^\circ\text{C}$) 条件下, 缓慢自结晶作用形成四面体自形晶体。

(4) 硅铋石首次发现于德国萨克逊尼地区, 产于石英表面, 与自然铋伴生, 而我国内蒙古地区发现的硅铋石产状不同于前者。无疑, 对我国发现的硅铋石成因研讨, 不仅具有重要的矿物学意义, 而且对朝不楞矿床中占重要地位的铋矿石增添了新的铋矿物种, 也为前人研究矿床表生期矿物组成增添了硅铋石和透闪石两种重要的硅酸盐矿物, 对深入研究朝不楞多金属“宝库”的成矿作用具有一定意义。

References

- Menzer G. 1931. Die Kristallstruktur von Eulytit [J]. Zeits. Krist. , 78 : 136~163 (in German).
- Gamyranin G N , Bortnikov N S , Zhdanov Y Y , *et al.* 2007. New Pb-As-bearing eulytite from the Galechnoe Deposit , eastern Yakutia [J]. Doklady Earth Sciences , 413(2) : 300~303.
- Li Guowu , Shi Nicheng , Ma Zhesheng , *et al.* 2005. A new method for powder-like diffraction grams of small single crystal using a SMART ARES CCD detector [J]. Mineral Journal , 1 : 9~14 (in Chinese).
- Li Shengrong , Xu Hong , Li Guowu , *et al.* 2008. Crystallography and Mineralogy [M]. Beijing : Geological Publishing House (in Chinese).
- Nie Fengjun , Zhang Wanyi , Du Andao , *et al.* 2007. The age and geological significance of molybdenite Re-Os isotopic from the Chaobuleng iron-polymetallic deposit , Inner Mongolia [J]. Earth Journal , 4 : 315~323 (in Chinese).
- Xu Yanming , Lu He and He Hongxia. 2011. Genesis and prospecting mark of Chaobuleng Iron-polymetallic deposit , Inner Mongolia [J]. Information Development and Economy , 12 : 154~157 , 161 (in Chinese).

附中文参考文献

- 李国武,施倪承,马生,等. 2005. CCD 单晶衍射仪进行单晶德拜衍射 [J]. 矿物学报, 1:9~14.
- 李胜荣,许虹,李国武,等. 2008. 结晶学与矿物学 [M]. 北京:地质出版社.
- 聂凤军,张万益,杜安道,等. 2007. 内蒙古朝不楞砂卡岩型铁多金属矿床辉钼矿铼-钨同位素年龄及地质意义 [J]. 地球学报, 4: 315~323.
- 徐延铭,卢贺,何红霞. 2011. 内蒙古朝不楞铁多金属矿床成因及找矿标志 [J]. 科技情报开发与经济, 12: 154~157, 161.

www.yskw.ac.cn