

文章编号: 1000-6524(2003)03-0279-06

西藏蛇绿岩中硅铁合金组合及成因探讨

白文吉¹, 杨经绥¹, 陶淑凤³, 施倪承², 方青松¹, 马生²,
颜秉刚¹, 熊明², 代明泉²

(1. 中国地质科学院地质研究所, 北京 100037; 2. 中国地质大学 X 射线衍射分析室, 北京 100083;
3. 北京矿冶研究总院, 北京 100044)

摘要: 在雅鲁藏布江蛇绿岩带的东端罗布莎蛇绿岩的铬铁矿中发现不寻常的硅铁合金组合。4种硅铁合金的理论分子式分别为 $Fe_{0.84}Si_{2.00}(Fe_3Si_7)$ 、 Fe_7Si_3 、 Fe_6Si_4 以及 $Fe_4Ti_3Si_2P$ 。这些合金均选自铬铁矿石的人工重砂中, 在少数颗粒中见到由3种硅铁合金组成的交生结构, 明显表明这些合金的同生和同成因性。推测它们为化学反应成因, 来自于核幔边界地带。

关键词: 硅铁合金; 交生结构; 成因; 蛇绿岩; 西藏

中图分类号: P578.1⁺2

文献标识码: A

Si-Fe alloy assemblage in ophiolite of Tibet and their genesis

BAI Wen_ji¹, YANG Jing_sui¹, TAO Shu_feng², SHI Ni_cheng³, FANG Qing_song¹, MA Zhe_sheng²,
YAN Bing_gang¹, XIONG Ming³ and DAI Ming_quan²

(1. Institute of Geology, CAGS, Beijing 100037, China; 2. China University of Geosciences, Beijing 100083, China;
3. Beijing General Research Institute of Mining and Metallurgy, Beijing 100044, China)

Abstract: Four unusual varieties of Si-Fe alloys occur in ophiolite along the Yarlung Zangbo River. Podiform chromite deposits are distributed in the hurzburgite facies of the Luobusa ophiolite. The Si-Fe alloys are composed chemically of Fe_3Si_7 , Fe_7Si_3 , Fe_6Si_4 , and $Fe_4Ti_3Si_2P$, and the associated minerals comprising Fe, FeO, SiO_2 , Si and Mg silicates occur in chromitite. The intergrowth texture formed by 3 alloys indicate that these alloys have same genesis, and the texture developed in the Si-Fe alloys might be a product of chemical reaction between liquid iron and silicate on the boundary of mantle and core.

Key words: Si-Fe alloys; intergrowth texture; genesis; ophiolite; Tibet

目前地球上硅铁合金矿物除已定名的 Fe_3Si (古北矿, gubeite)、 Fe_5Si_3 (喜峰矿, xifengite)、 $FeSi$ (硅铁矿, fersilicite) 外, 还有 $FeSi_2$ (二硅铁矿, ferdasilicite)。只有化学成分而没有 X 射线衍射分析结构的有 Fe_3Si_7 , 产于乌拉尔肯皮尔赛铬铁矿中 (Melcher *et al.*, 1997), 在西藏罗布莎铬铁矿石中也发现过 (Hu

Xufeng, 1999; 白文吉等, 2000)。此外, Fe_3Si_7 合金呈包体矿物分布在雅库特金伯利岩的碳硅石 (SiC) 中 (Marshintsev, 1990)。在美国密西根曾发现 Fe_3Si_7 、 $FeSi_2$ -Si 组合包在玻璃状的闪电熔岩 (fulgurite) 中 (Essene and Fisher, 1986)。在中国, 古北矿、喜峰矿选自燕山一带天然重砂, 被认为是宇宙尘 (於祖相,

收稿日期: 2002-05-08; 修订日期: 2003-06-05

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (49972073)

作者简介: 白文吉 (1935-), 男, 研究员, 长期从事镁铁-超镁铁岩及有关矿产研究。

1984),并且在花岗岩、变质岩和天然重砂中都发现过 Fe_5Si_3 合金(洪文兴, 1980^①; 张如柏等, 1985),在江苏北部石榴石二辉橄榄岩中也找到过 FeSi_2 合金(魏金生等, 1985)。西藏蛇绿岩铬铁矿中4种化学成分极不相同的共生硅铁合金的发现,尤其由3种硅铁合金交生而成的后成合晶结构十分罕见,蕴含丰富的成因意义。因此,笔者对其进行了深入研究。

1 技术方法

位于著名的雅鲁藏布江蛇绿岩带(缝合带)东端距拉萨市200 km的罗布莎蛇绿岩块面积约70 km²,主要由地幔橄榄岩、堆晶岩和蛇纹混杂岩3种岩相组成。橄榄岩相中赋存豆荚状铬铁矿体(王恒升等, 1983; Zhou Meifu, 1996; 白文吉等, 1999, 2000)。在罗布莎铬矿第II矿群正在开采的31号矿体中段取块状和豆状矿石1500 kg,就地粉碎成1 cm粒径矿石,用集装箱运到郑州矿产综合利用研究所进行选矿,选矿流程见文献(白文吉等, 2001)。该选矿设备从未选过铬铁矿、超镁铁岩和金伯利岩,因而可以排除选矿时设备的污染。在双目镜下挑选矿物,制成光、薄片在能谱仪和电子探针上分析,部分颗粒供X射线衍射分析。选出自然元素Si、Fe、Cu、Au、Pb、Sn、金刚石、Os、Ir、Pt、Rh等和Ni、Cr、Cr、Ni、Os、Ir、Ir、Os、Ti、C、Cr、C等合金,其中 Fe_xSi_y 合金比较常见,其他尚有硅酸盐和硫化物等。

由北京矿冶研究总院使用日立公司(HITACHI) S_350N型扫描电子显微镜和牛津公司(OXFORD) INCA能谱仪进行分析。工作条件:加速电压20 kV,工作距离15 mm,用Co标样和纯金属标样,部分样品又由国土资源部矿产资源研究所电子探针室经过JXA8800R型电子探针验证,分析条件:工作电压20 kV,电流 2×10^{-8} A,以纯金属为标样。

X射线衍射采用CCD(电子耦合)探测技术进行单晶分析,使用仪器为Bruker公司的SMART APEXCCD系统,旋转照相,工作条件:Mo α ,电压50 kV,电流30 mA,时间100 s。

2 硅铁合金特征

从罗布莎地幔橄榄岩的铬铁矿中分离出数十粒

硅铁合金,它们呈粒状,无完整晶形,钢灰色,暗灰-黑色条痕,具强金属光泽,贝壳状断口,无解理,无电磁性,不溶于强酸,粒径0.1~1 mm居多,摩氏硬度大约为6,反光镜下呈非均质性,在400~700 nm波长下反射率变化不明显。

2.1 $\text{Fe}_{0.84}\text{Si}_{2.00}(\text{Fe}_3\text{Si}_7)$ 合金

从铬铁矿中分离出数十粒 $\text{Fe}_{0.84}\text{Si}_{2.00}(\text{Fe}_3\text{Si}_7)$ 合金(图1d),在反光镜下观察其由众多细粒聚集而成,用粉末照相技术取得了其结构信息。该合金在400~700 nm波长下的反射率变化于42~62之间,有随波长增加而增加的趋势。该合金化学成分非常纯净,只含Fe和Si,不含其他元素杂质(表1),平均成分的分子式与 Fe_3Si_7 理论分子式非常吻合。该合金的代表性能谱图见图2。利用粉晶衍射数据的晶胞参数最小二乘法修正及指标化结果计算出该矿物的晶体学参数如下:斜方晶系,晶胞参数 $a = 9.912(4) \text{ \AA}$, $b = 7.790(3) \text{ \AA}$, $c = 7.832(3) \text{ \AA}$ 晶胞中的分子数 $Z = 16$,空间群可能为 Cmca , $D_{\text{计算}} = 4.49 \text{ g/cm}^3$ 。

2.2 Fe_7Si_3 合金

该硅铁合金的Fe和Si比例与 $\text{Fe}_{0.84}\text{Si}_{2.00}(\text{Fe}_3\text{Si}_7)$ 相反,以铁为主,其化学成分也非常简单,但除Fe和Si外,有时含有少量Ti(表2),经计算其实际分子式为 $\text{Fe}_{71.82}(\text{Si}, \text{Ti})_{28.18}$,少量Ti合并并在Si中,与理论分子式 Fe_7Si_3 也很接近。该合金呈羽毛状分布在合金 $\text{Fe}_{73.85}\text{Si}_{26.15}$ (平均成分)中(图1a),含少量Ti的羽毛状 Fe_7Si_3 反射亮度略低于 $\text{Fe}_{73.85}\text{Si}_{26.15}$ 合金。其能谱图见图2。

2.3 Fe_6Si_4 合金

Fe_6Si_4 合金与本区其他FeSi合金肉眼难以区分,其反射率随波长增大而增大,在400~750 nm波长范围内反射率变动于33~58之间。化学成分(表3)中Fe含量是固定的,含有大约4%(原子数百分比)的Ti, Ti与Si合并,其平均成分的分子式为 $\text{Fe}_{5.91}\text{Si}_{13.69}\text{Ti}_{0.4}$,理想分子式为 Fe_6Si_4 。 Fe_6Si_4 合金(可简化为 Fe_3Si_2)呈羽毛状与 Fe_7Si_3 呈交生或后成合晶结构(图1b),在电镜下观察其反射率低于 Fe_7Si_3 合金,但两个相的区分是清晰的。其能谱图见图2。

2.4 $\text{Fe}_4\text{Ti}_3\text{Si}_2\text{P}$ 合金

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

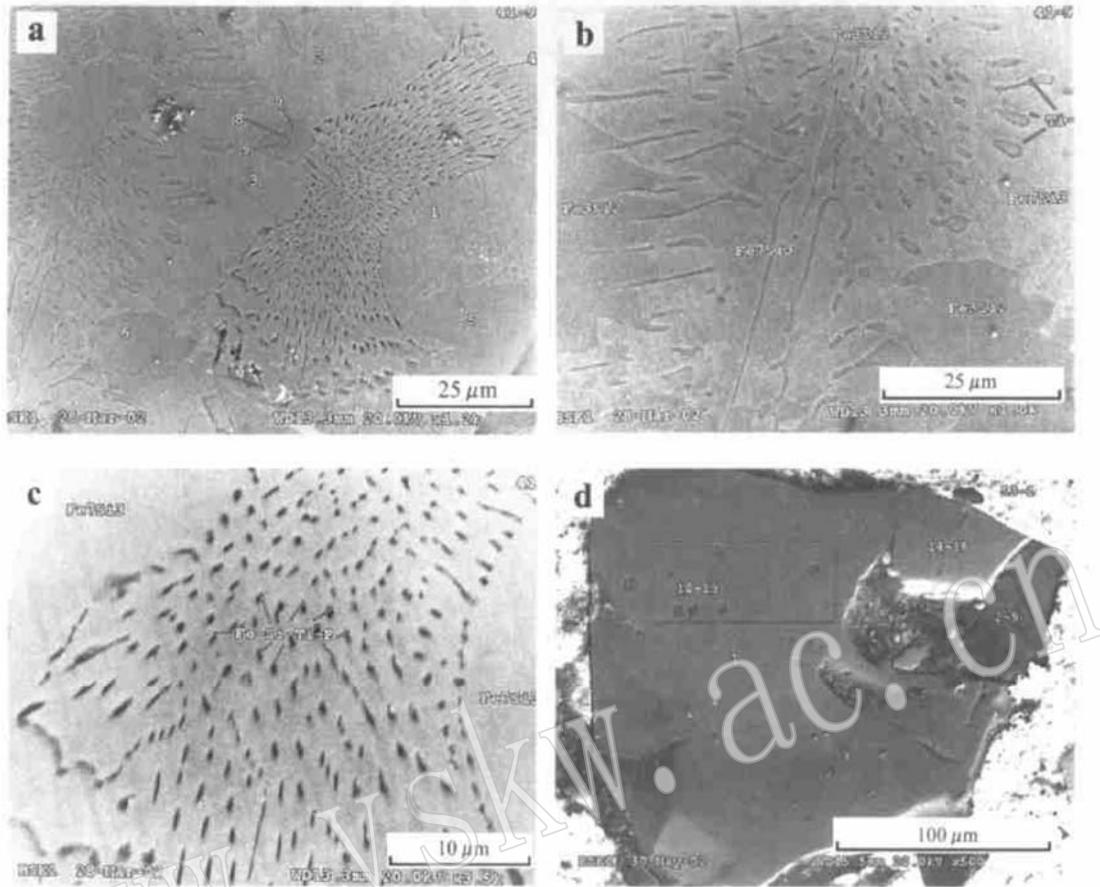


图 1 硅铁合金的显微照片

Fig. 1 Microphotographs of Si-Fe alloy

a— Fe_7Si_3 合金(1~ 4 点, 不含 Ti)与 Fe_7Si_3 合金(5~ 9 点, 含 Ti) 呈交生结构, 后者呈羽毛状分布在前者中; b— Fe_7Si_3 (含少量 Ti) 和 Fe_6Si_4 (Fe_3Si_2) (含少量 Ti) 合金组成的交生结构; c—由 Fe_7Si_3 与 $Fe_4Ti_3Si_2P$ 合金组成的交生结构; d—3 种成分不同的硅铁合金呈交生结构, 点 1 为 Fe_7Si_3 合金, 2~ 9 为 Fe_3Si_7 合金与 $(Si, Ca)_2O_3$ 交互条带, 10~ 13 为 Si_7Ca_3 合金, 14~ 16 为 $(TiFe)Si$ 合金

a—intergrowth texture of Fe_7Si_3 (with Ti, dot 5~ 9) and Fe_7Si_3 (without Ti, dot 1~ 4), featherlike Fe_7Si_3 (with Ti) is distributed in Fe_7Si_3 (without Ti); b—intergrowth texture of Fe_7Si_3 (with Ti) and $Fe_6Si_4(Fe_3Si_2)$ (with Ti); c—intergrowth texture of Fe_7Si_3 and $Fe_4Ti_3Si_2P$; d—intergrowth texture formed by 3 kinds of alloys, dot 1 is Fe_7Si_3 , dot 2~ 9 are Fe_3Si_7 and $(Si, Ca)_2O_3$, dot 10~ 13 are Si_7Ca_3 , dot 14~ 16 are $(TiFe)Si$

$Fe_4Ti_3Si_2P$ 合金除含 Fe 和 Si 外, 还含有一定量的 Ti 和 P。该合金不呈单晶, 而是与 Fe_7Si_3 合金呈羽毛状交生结构(图 1c)。它的化学成分如表 4, 能谱图见图 2。

3 讨论

在西藏雅鲁藏布江沿岸的罗布莎蛇绿岩铬铁矿中, 分离出的 4 种合金目前均未定名。这些硅铁合金具交生结构, 表明它们的成因相同。在同一矿体中笔者另分离和鉴定出 60 多种矿物或合金, 如镁

橄榄石($MgSiO_4$)、顽火辉石、铬透辉石、八面体假象蛇纹石、碳硅石、镁铝榴石、金刚石、石墨、Cr-C 合金、 $Cr-Ni-Fe$ 合金、钶铱矿、铱铱矿、自然铁、方铁矿、方镁矿、石英、自然硅、自然铬等等(Hu Xufeng, 1999, 白文吉等, 2000), 近期又发现硅金红石($TiSiO_2$) (另文发表)、 FeO 和 SiO_2 的交生结构或后成合晶结构, 均表明这些矿物形成于地幔较深部位(白文吉, 2001)。

罗布莎的硅铁合金与 $Fe-FeO-Si$ 以及镁硅酸盐共生, 恰恰与 Knittle 和 Jeanloz (1986, 1991) 的实验结果相吻合。该实验表明, 在地球核幔边界的温度

表1 西藏罗布莎 $\text{Fe}_{0.84}\text{Si}_{2.00}(\text{Fe}_3\text{Si}_7)$ 合金的代表性化学成分Table 1 Representative chemical compositions of $\text{Fe}_{0.84}\text{Si}_{2.00}(\text{Fe}_3\text{Si}_7)$ from Luobusa, Tibet

样品	w _B /%			x _B /%	
	Fe	Si	误差	Fe	Si
23_6_1	45.79	54.21	0.54	29.81	70.19
23_6_2	46.05	53.95	0.54	30.03	69.97
23_6_3	45.90	54.10	0.54	29.90	70.10
23_11_1	44.92	55.08	0.54	29.09	70.91
23_11_2	45.05	54.95	0.54	29.20	70.80
23_11_3	45.20	54.80	0.56	29.32	70.68
13_2_1	45.69	54.31	0.53	29.73	70.16
13_2_2	45.83	54.17	0.55	29.81	70.76
13_2_3	45.90	54.90	0.54	29.24	71.29
23_3_1	44.47	55.53	0.53	28.71	71.29
23_3_2	44.81	55.19	0.54	28.99	71.01
23_3_3	45.18	54.82	0.54	29.30	71.70
32_9_3	45.61	54.39	0.55	29.66	70.34
32_7_1	45.37	54.63	0.55	29.46	70.54
32_7_2	44.47	55.25	0.55	28.95	71.05
32_7_3	45.38	54.62	0.55	29.47	70.53
38_3_1	45.32	54.68	0.51	29.23	70.77
38_3_2	45.18	54.33	0.50	29.90	70.01

表2 西藏罗布莎 Fe_7Si_3 合金的代表性化学成分Table 2 Representative chemical compositions of Fe_7Si_3 from Luobusa, Tibet

样品	w _B /%			x _B /%		
	Fe	Si	Ti	Fe	Si	Ti
41_9_5	80.27	15.38	4.35	69.25	26.25	4.50
41_9_6	82.43	15.85	1.72	71.09	27.18	1.73
41_9_7	81.21	15.97	2.83	69.85	27.31	2.84
41_9_8	82.20	15.53	2.27	71.03	26.68	2.29
41_1_1	84.81	15.19		73.73	26.26	
41_1_2	84.60	15.40		73.43	26.57	
41_1_3	85.24	14.76		74.39	25.61	

表3 西藏罗布莎 Fe_6Si_4 合金代表性化学成分Table 3 Representative chemical compositions of Fe_6Si_4 from Luobusa, Tibet

样品	w _B /%			x _B /%		
	Fe	Si	Ti	Fe	Si	Ti
41_9_1	72.16	23.27	4.57	58.31	37.38	4.31
41_9_2	72.51	23.09	4.39	58.69	37.17	4.14
41_9_3	73.36	23.33	4.30	59.75	36.17	4.08
41_9_4	72.38	23.30	4.32	58.49	37.44	4.07
41_1_9	72.79	22.57	4.64	59.14	36.46	4.39
41_1_10	73.13	22.83	4.04	60.55	36.84	3.83
41_1_11	74.44	22.71	2.85	60.55	36.74	2.70

注: 该测试样品同表2的测试样品为同一交生体。

表 4 西藏罗布莎 Fe₄Ti₃Si₂P 合金的代表性化学成分

Table 4 Representative chemical compositions of Fe₄Ti₃Si₂P from Luobusa, Tibet

样品	w _B /%				x _B /%			
	Fe	Si	Ti	P	Fe	Si	Ti	P
41_11_4	48.05	13.70	30.99	7.26	38.59	21.88	29.02	10.51
41_11_5	52.00	13.79	27.49	6.73	42.07	22.18	25.93	9.82
41_11_6	48.72	13.47	30.22	7.59	39.16	21.53	28.32	10.99
41_11_7	48.18	13.72	30.61	7.49	38.65	21.89	28.63	10.84
41_11_8	47.93	13.42	31.11	7.55	38.50	21.43	29.14	10.93

注: 该测试样品与表 2、表 3 的测试样品为同一共生体。

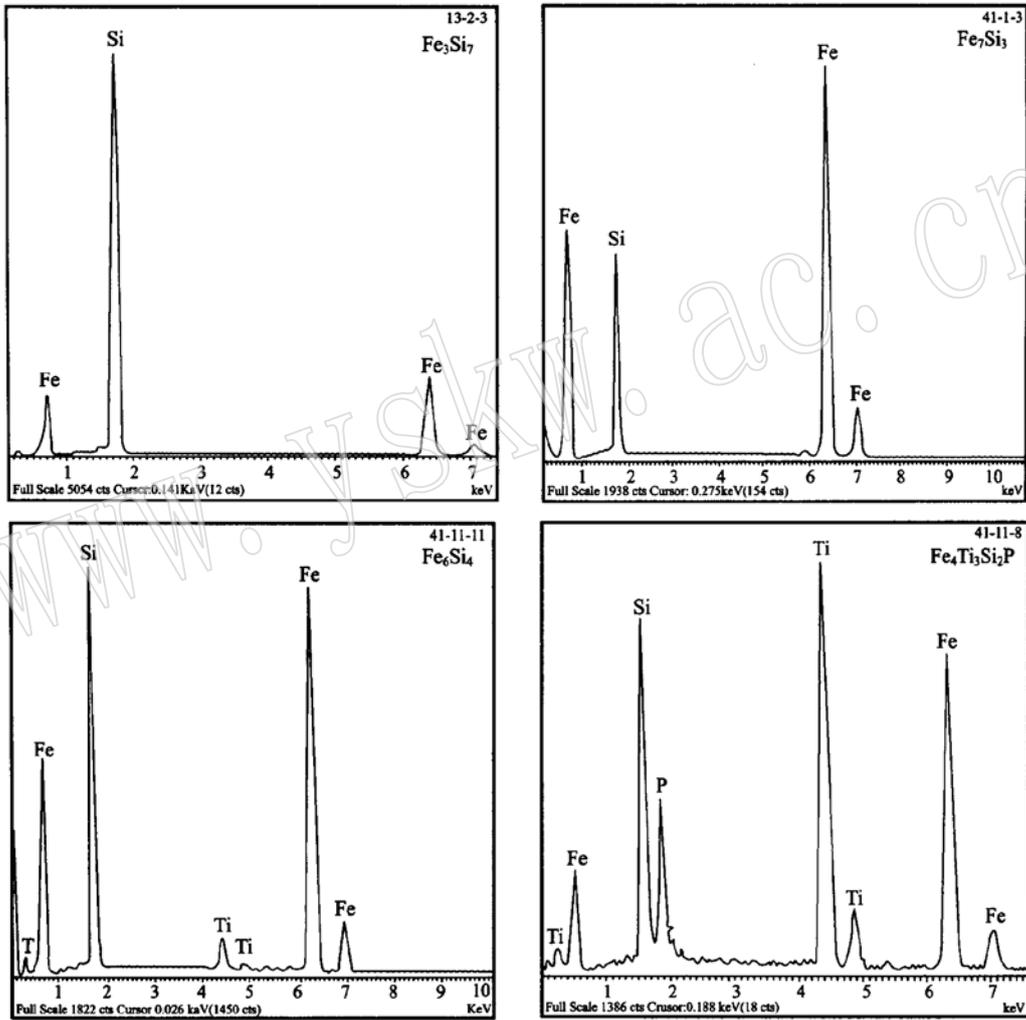


图 2 罗布莎 Fe₆Si₄、Fe₄Ti₃Si₂P、Fe₇Si₃ 及 Fe₃Si₇ 合金的能谱图

Fig. 2 Energy spectra of Fe₆Si₄, Fe₄Ti₃Si₂P, Fe₇Si₃ and Fe₃Si₇ alloys in the chromitite from Luobusa, Tibet

压力下, 液态铁(地球外地核)同下地幔的 MgSiO₃ (钙钛矿结构)之间产生化学反应, 反应生成物为 FeO、SiO₂、Fe、Fe_xSi_y、MgSiO₃ 等, 其反应式为: Mg_xFe_(1-x)SiO₃+ 3[(1-x)^{-y}]Fe= x MgSiO₃+ ySiO₂+ [3(1-x)-2y]FeO+ [(1-x)^{-y}]FeSi, 其中 x 是钙钛

矿 Mg_xFe_(1-x)SiO₃ 中的 Mg 组分的分数, y 是 SiO₂ 分子数。该实验证明, 在核幔边界高压下氧溶解到铁液中形成 FeO, Si 同铁液反应形成 Fe_xSi_y, Fe 和 Si 之间比例是变化的。Knittle 和 Jeanloz 的实验, 在罗布莎矿物组合中得到证实。罗布莎硅铁合金是液态

铁的地核与下地幔硅酸盐之间化学反应产物, 共生结构可能为化学反应结构而不是出溶结构。该实验同时也解释了地球外核之所以比纯铁外核的密度小约 10%, 即地球外核除含铁外, 还含一部分合金如 $\text{FeO-Fe}_x\text{Si}_y$ 等。

总之, 罗布莎硅铁合金可能形成于核幔边界, 并被超地幔柱作用带到上地幔, 核幔边界可能是地球内部热动力的源泉和超地幔柱发源地 (Haggerty, 1994; Larson, 1991)。西藏罗布莎硅铁合金具有重要的地球动力学意义。

References

- Bai Wenji, Fang Qingsong, Zhang Zhongming, *et al.* 1999. The genesis of Luobusa mantle peridotites in the Yarlung Zangbo River ophiolite zone, Tibet [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 18(3): 193~206 (in Chinese with English abstract).
- Bai Wenji, Yang Jingsui, Robinson P T, *et al.* 2001. Study of diamonds from chromitites in the Luobusa ophiolite [J]. *Acta Geologica Sinica*, 75(3): 404~409 (in Chinese with English abstract).
- Bai Wenji, Zhou Meifu, Robinson P T, *et al.* 2000. Origin of Podiform Chromitites, Diamonds and Associated Mineral Assemblage in the Luobusa, Tibet [M]. Beijing: Seismological Press, 98 (in Chinese with English abstract).
- Essene E J and Fisher D C. 1986. Lightning strike fusion: extreme reduction and metasilicate liquid immiscibility [J]. *Science*, 234: 189~193.
- Haggerty S E. 1994. Superkimberlites: a geodynamic diamond window to the Earth's core [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 122: 57~69.
- Hu Xiongjian. 1995. Native fersilicite of China [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 14(1): 71~77 (in Chinese with English abstract).
- Hu Xufeng. 1999. Origin of diamonds in chromitites of the Luobusa ophiolite, southern Tibet, China [D]. Halifax, Canada: Dalhousie University.
- Knittle E and Jeanloz R. 1986. High-pressure metallization of FeO and implication for the earth's core [J]. *Geophysical Research Letters*, 13: 1541~1544.
- Knittle E and Jeanloz R. 1991. Earth's core-mantle boundary: results of experiments at high pressures and temperatures [J]. *Science*, 25: 1438~1443.
- Larson R L. 1991. Latest pulse of earth: evidence for a mid-Cretaceous superplume [J]. *Geology*, 19: 547~550.
- Marshintsev V K. 1990. Nature silicon carbide in Yakutian kimberlites [J]. *Mineral Magazine*, 3: 17~26 (in Russian).
- Melcher F, Grum W, Simon G, *et al.* 1997. Petrogenesis of the ophiolitic giant chromite deposit of Kempirsai, Kazakhstan: a study of solid and fluid inclusions in chromite [J]. *Journal of Petrology*, 38: 1419~1458.
- Wei Jinsheng, Zheng Zili and Chen Sisong. 1985. A study on ferdilicite and its geological implications [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 5(2): 184~186 (in Chinese).
- Yu Zuxiang. 1984. Two new minerals gubeite and xifengite in cosmic dusts from Yanshan [J]. *Acta Petrologica Mineralogica et Analytica*, 3(3): 230~237 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Rubo, Wang Ziyou, Wang Yougen, *et al.* 1985. The discovery of ferdilicite in Anhui Province [J]. *Journal of Chengdu College of Geology*, 4: 48~51 (in Chinese with English abstract).
- Zhao Lei, Lu Fengxiang, Ren Yingxin, *et al.* 1993. The recent discovery of several minerals in kimberlites of the North China Platform and its significance [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 12(3): 284~288 (in Chinese with English abstract).
- Zhou Meifu. 1996. Petrogenesis of the Podiform chromitites in the Luobusa ophiolite, Southern Tibet [D]. Canada: Dalhousie University.
- Zhou Meifu, Robinson P T, Malpas J, *et al.* 1999. Podiform chromitites in the Luobusa ophiolite (southern Tibet): implications for melt-rock interaction and chromite segregation in the upper mantle [J]. *Journal of Petrology*, 37: 3~21.

附中文参考文献

- 白文吉, 方青松, 张仲明, 等. 1999. 西藏雅鲁藏布江蛇绿岩带罗布莎地幔橄辉岩的成因 [J]. *岩石矿物学杂志*, 18(3): 193~206.
- 白文吉, 杨经绥, Robinson P T, 等. 2001. 西藏罗布莎蛇绿岩铬铁矿中金刚石的研究 [J]. *地质学报*, 75(3): 404~409.
- 白文吉, 周美付, Robinson P T, 等. 2000. 西藏罗布莎豆荚状铬铁矿、金刚石及伴生矿物成因 [M]. 北京: 地震出版社, 98.
- 胡雄建. 1995. 中国的天然硅铁矿 [J]. *岩石矿物学杂志*, 14(1): 71~77.
- 王恒升, 白文吉, 王炳熙, 等. 1983. 中国铬铁矿及其成因 [M]. 北京: 科学出版社, 198.
- 魏金生, 郑子丽, 陈思松. 1985. 四方硅铁矿物的研究及其地质意义 [J]. *矿物学报*, 5(2): 184~186.
- 於祖相. 1984. 古北矿、喜峰矿——燕山地区宇宙尘中的两种新矿物 [J]. *岩石矿物及测试*, 3(3): 231~237.
- 赵磊, 路凤香, 任迎新, 等. 1993. 在金伯利岩中新发现的几种矿物及其意义 [J]. *岩石矿物学杂志*, 12(3): 284~287.
- 张如柏, 王自友, 王友根, 等. 1985. 我国安徽发现四方硅铁矿 [J]. *成都地质学院学报*, 4: 48~52.