

古北矿、喜峰矿—燕山地区宇宙尘 中的两种新矿物

於 祖 相

中国地质科学院地质研究所

1979年作者在燕山地区滦河、潮河等水系采取了若干个天然重砂矿样,于其精淘磁性部份中发现较多的镍铁质及少量硅酸盐质小圆球,直径0.1—0.5mm。主要由锥纹石、镍纹石、磁铁矿、方铁矿、磁赤铁矿等组成。其次,为钛的碳化物—红旗矿^①、两种硅铁质矿物及少量石墨、自然铜等。

两种硅铁质矿物分别属于等轴及六方晶系,在世界上属首次发现。根据它们产在我国长城东段,与古北口、喜峰口等地临近,故分别命名为古北矿和喜峰矿。

古北矿(Fe_3Si)。等轴晶系, a_0 5.670(5) Å, 空间群 $Fm\bar{3}m$, $z=4$ 。

喜峰矿(Fe_3Si_3)。六方晶系, a_0 6.759(5), c_0 4.720(5) Å, 空间群 $P6_3/mc$, $z=2$ 。

从这些矿物小圆球体外部形态、表面结构、熔蚀构造、球体的分层以及组成矿物特征上,可以判断它们是来自地球以外的宇宙尘。

两种矿物均经国际矿物协会新矿物与矿物命名委员会审查,于1984年2月通过。

样品存放在中国地质科学院地质研究所。

一、产状

古北矿、喜峰矿产在某些含砂金与砂铂的现代河流的冲积层中。

冲积层厚3—4米。上部为富砾石的砂砾层,厚1米左右。砾石直径一般为5—15厘米,砾石成分主要为纯橄榄岩、辉橄岩、橄橄榄岩,其次为片岩、片麻岩、石英岩等。冲积层中部为泥砂层,往下泥质减少过渡为砾砂层,本层厚1—2米,与上、下层界线清楚。

宇宙尘均在上部富砾石砂砾层中找到,它与铬铁矿、钛铁矿、锆石、粗铂矿、自然金等重矿物共生。

二、与古北矿、喜峰矿有关的宇宙尘的组构、外部形态及物质组成特征

取2—3立方米天然砂矿,在河流中用木盘淘出重砂,再筛分、取小于60网目的进行摇床分选。其精矿、中矿的磁性部份在双目镜下观察并挑出100多颗宇宙尘。在整个选矿过程中,未采用重液、酸、碱溶等方法。

宇宙尘粒度在50—500微米间,一般为数十微米(图版I,照片1)。它常由二个层壳构成,有时还具有一个内核。在磨光面上为二个或三个环带的同心圆(图版I,照片

① 红旗矿在1974年地质学报第二期上报导,但成分有误。现经分析(重量%):C 20.0, Ti 79.1, Fe 0.1; a_0 4.325 Å, 空间群 $Fm\bar{3}m$, $Z=4$ 。

8)。外壳为铁的氧化物,由磁铁矿、方铁矿、磁赤铁矿等组成(经x-光粉晶确定)。它约占球体总体积的20—30%(图版I,照片8;图版II,照片2)。内层为铁镍质,由锥纹石—镍纹石组成(据探针分析,含Ni 7—31、Fe 90—60、Si 0.1—3%;还含少量Cu、Cr、Co等)。约占球体总体积的30—75%。

在有些铁镍矿或铁氧化物内部,还出现硅铁质矿物的核,由古北矿、喜峰矿等矿物组成。核部占球体总体积的15—35%。

宇宙尘球体的磁铁矿外壳很易脱落,成为锥纹石或古北矿、喜峰矿单矿物球体。

宇宙尘球体外形常呈钮扣状或达尔文构造状。为宇宙尘在地球大气层运行时,前锋物质熔融后流向尾部的结果(图版I,照片2、3),并在球体表面重结晶成叠瓦式鳞片状磁铁矿八面体(图版I,照片4)、米粒状丛生方铁矿小立方体(图版I,照片5)。而在球体内部因受地球大气层的挤压形成脑纹状(图版I,照片6)、网格状(图版I,照片7)、波纹状褶皱。这些表面形态尤其当铁氧化物脱落后,在锥纹石、镍纹石内核表面特别明显。

这些在大气层中受到变形的宇宙尘当降

落在地球表面或海洋中,因受地表空气氧化或海水的侵蚀,在球粒表面又形成一些溶蚀结构。

三、新矿物古北矿的研究

(一) 物理性质

钢灰色、金属光泽、强磁性、比重(计算)7.15、性脆、条痕黑色。常位于锥纹石或磁铁矿的核部,直径50—300微米。亦有外壳脱落呈单体者,常与红旗矿紧密连生(图版II,照片8)。

反光显微镜下灰白色带黄色色调,与粗铂矿有些相似。具均质性、无解理、无双晶、无内反射。磨擦硬度:红旗矿大于古北矿。磨光面光滑。 $VHN_{50-100} = 494.2-514.1 \text{ kg/mm}^2$ 。

(二) 矿物反射率

在西德 Orthoplan 反光显微镜下,以 MPV-1 型显微光度计进行测定,以(W、Ti)C为标准进行比较,测得数据列入表1中。

(三) 化学成分

以日本电子光学仪器厂制造 JXA-3 型电子探针进行分析。仪器工作电压 25kv,以

古北矿反射率

表 1

$\lambda(\text{nm})$	402	439	480	495	546	590	624	644	657
R(%)	48.4	48.4	51.0	51.2	53.5	53.4	53.9	54.0	54.3

古北矿电子探针成分分析

表 2

样号	重 量 (%)					原 子 数 比			
	Fe	Ni	Si	Mn	总量	Fe	Ni	Si	Mn
1	85.7	未测	13.6	1.7	100.9	2.997	—	0.946	0.057
2	84.9	未测	10.6	1.7	101.2	2.936	—	1.004	0.060
3	85.5	0.6	13.3	—	99.4	3.039	0.020	0.941	—
4	86.3	0.1	14.7	—	101.1	2.985	0.004	1.011	—
5	81.7	3.3	14.1	—	99.1	2.895	0.111	0.994	—
平均	84.8	0.8	14.1	0.70	100.3	2.971	0.027	0.979	0.023

纯金属为标样。在稳定样品电流条件下，Mn、Fe以石英晶体、Ni以LiF晶体、Si以KAP晶体进行分析。测得一级近似值在国产TQ-16电子计算机中进行ZAF修正，结果列入表2中。

以原子数为4计算，求得古北矿的化学式为： $Fe_{2.971}Ni_{0.027}Mn_{0.023}Si_{0.979}$ ，理论式

为 Fe_3Si 。

(四) X-光结晶学

用经电子探针分析过的试样5，以Fe靶未滤波 $K\alpha$ 、 $K\beta$ 射线对古北矿进行X-光粉晶照相(图版1，照片9)，测试矿结果列入表3中。

古北矿粉晶数据与人造 Fe_3Si 相同，对

古北矿X-光粉晶数据

表3

古北矿				人造 $Fe_3Si^{(1)}$			Suessite ⁽²⁾		
hkl	1/l。	d(观察)	d(计算)	hkl	1/l。	d	hkl	1/l。	d
111k β	10	3.60	3.60			—			—
111	30	3.26	3.27	111	40	3.25			—
209	20	2.83	2.83	200	40	2.83			—
220k β	20	2.20	2.21			—			—
220	90	2.00	2.00	220	100	1.99	110	10	2.005
311	20	1.706	1.709	311	40	1.70			—
222	10	1.632	1.634	222	20	1.62			—
400k β	20	1.563	1.563			—			—
400	60	1.415	1.417	400	100	1.41	200	1	1.41
331	10	1.300	1.300			—			—
422k β	30	1.275	1.275			—			—
422	100	1.156	1.157	422	100*	1.145	211	3	1.16
400k β	20	1.105	1.105			—			—
511	10	1.090	1.091			—			—
440	70	1.003	1.0025	44	100*	0.995			—
620k β	30	0.988	0.9887			—			—

照后者进行指标化。对高角度衍射线外推法修正，求得古北矿a。为5.670(5) Å。

根据古北矿衍射线消光规律:hkl,okl、hh1全为奇数或全为偶数；00l为2n,古北矿的空间群为Fm3m。

根据人造 $Fe_3Si^{(1)}$ ，古北矿的单元分子数(z)为4。

四、新矿物喜峰矿研究

(一) 物理性质

钢灰色、金属光泽、比重(计算)6.45、性脆、强磁性、条痕黑色。喜峰矿与古北矿一样，常分布在锥纹石—镍纹石或磁铁矿的核部，直径50—200微米。但两者尚未在同

一颗粒中见到。

在反光显微镜下，反射色灰色发黄，与镍黄铁矿相似。在正交偏光下非均质性中等。偏光色兰灰、淡棕。双反射、反射多色性未见。无解理、条痕黑色、磨光面光滑。 $VHN_{30}=633-694kg/mm^2$ (两次平均)。

(二) 矿物反射率

测定条件与古北矿相同，测得结果列入表4中。

(三) 化学成分

以日本电子光学仪器厂制造“50A”型电子探针进行分析。仪器工作电压25KV，标样为纯金属。在样品电流稳定条件下，Mn、Fe以石英晶体、Ni以LiF晶体、Si以TAP晶

喜峰矿反射率

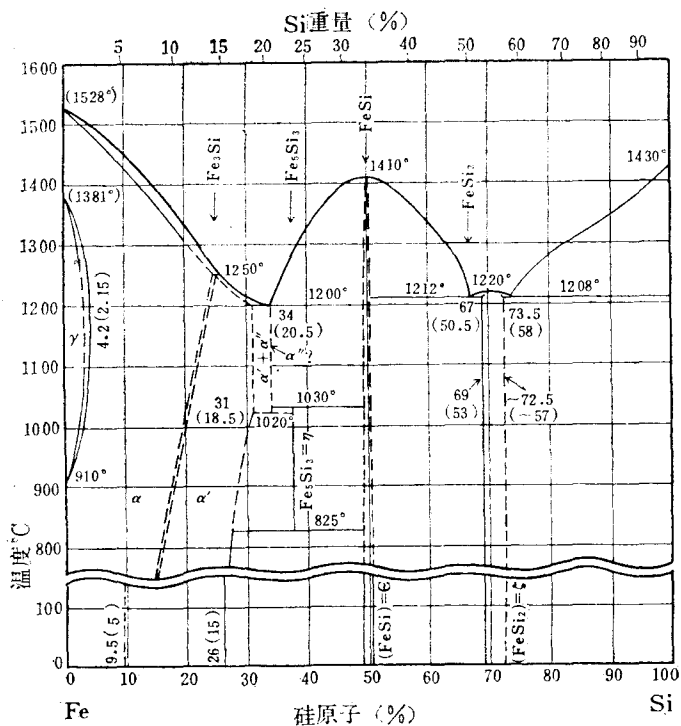
表4

$\lambda(\text{nm})$ (%)	402	439	480	495	546	590	624	644	657
R_1	38.3	38.4	40.1	42.0	44.1	46.2	47.6	45.3	45.9
R_2	37.9	38.9	39.8	40.4	43.0	44.9	44.7	44.2	45.3

喜峰矿成分电子探针分析

表5

样号	重量 (%)					原子数比			
	Fe	Ni	Si	Mn	总量	Fe	Ni	Si	Mn
1	74.0	0.7	22.3	—	97.0	4.980	0.036	2.984	—
2	75.5	0.1	25.3	—	100.9	4.797	0.006	3.197	—
3	77.0	未测	23.4	0.5	100.9	4.985	—	2.981	0.034
平均	75.5	0.3	23.7	0.2	99.7	4.905	0.018	3.062	0.014

图1 铁-硅系列相平衡图 (根据 Hansen, M⁽⁴⁾.)

喜峰矿X-光粉晶数据

表 6

喜 峰 矿				人造 $Mn_3Si_5^{(3)}$		
hk1	I/I ₀	d(实测)	d(计算)	hk1	I/I ₀	d(实测)
110	<10	3.35	3.37	110	40	3.43
200	10	2.92	2.92	200	60	2.98
111	<10	2.74	2.74	111	40	2.79
002	20	2.35	2.36	002	60	2.40
210	60	2.21	2.21	210	80	2.25
		—		102	60	2.22
211	100	2.00	2.00	211	100	2.04
300	80	1.94	1.95	300	60	1.99
112	80	1.92	1.93	112	80	1.97
202	10	1.83	1.83	202	40	1.87
		—		220	20	1.72
310	10	1.62	1.62	310	40	1.65
221	40	1.59	1.59	221	40	1.62
311	10	1.53	1.53	311	40	1.57
		—		302	20	1.52
400	30	1.46	1.463	400	40	1.49
		—		113	20	1.45
222	50	1.375	1.373	222	60	1.40
		—		320	20	1.37
312	20	1.330	1.337	312	40	1.36
321	10	1.291	1.291	321	60	1.32
213	80	1.282	1.282	213	80	1.31
		—		410	60	1.30
402	50	1.244	1.243	402	80	1.27
004	10	1.180	1.180	004	80	1.20
500	10	1.170	1.170	500	60	1.19*
		—		322	40	1.19
		—		223	40	1.17
104	40	1.157	1.157			
313	10	1.130	1.130			
420	20	1.106	1.106			
331	40	1.097	1.097			
510	60	1.050	1.051			
214	50	1.042	1.041			
511	40	1.025	1.026			
323	40	1.020	1.021			
332	40	1.017	1.0168			
304	50	1.010	1.0099			

体进行分析。测得一级近似值在国产TQ-16电子计算机中进行ZAF修正。分析结果列入表5中。

分析结果以原子数8进行计算，矿物的

化学式有 $Fe_{4.905}Ni_{0.018}Mn_{0.014}Si_{3.062}$ 。其理论化学式为 Fe_5Si_3 。

(四) X-光结晶学

经电子探针作过成分分析的样1，以Fe

靶Mn滤波K α 进行X-光粉晶照相(图版II, 照片9)。测得结果列入表6中。

喜峰矿粉晶图谱与人造Fe₃Si₃^[1]、人造Mn₅Si₃^[3]相似。在Fe₃Si₃资料中,原作者Ogawa^[1]等人认为是超结构,但经彭志忠教授审阅后指出:Fe₃Si₃在理论上不存在超结构,它的Fe₃Si₃指标化有错误。本文喜峰矿是根据Mn₅Si₃进行指标化的。由高角度衍射线以外推法修正后求得喜峰矿晶胞参数: $a_0 6.759(5) \text{ \AA}$, $c_0 4.720(5) \text{ \AA}$ 。

同样也根据人造Mn₅Si₃,求得喜峰矿的空间群:P6₃/mcm, $z=2$ 。

五、与古北矿、喜峰矿有关的宇宙尘的来源探讨

燕山地区宇宙尘的研究工作首先由叶连俊^[5]先生等开始的。他认为表生物质来自:(1)地表变生的,(2)地下喷溢的,(3)宇宙散落的,即“三元论”,以代替古来传统囿于地表一途的“一元论”。他的论点在解释燕山迁安等地围岩震旦纪地层长城石英岩中Ni/Fe比值异常高而认为其中可能存在着宇宙物质并通过工作得到证实。

作者在同一地区现代冲积层中发现的宇宙尘,它的矿物形态、大小、表面结构以及物质组成上与叶等人在震旦纪地层中找到的十分相似。根据本区现代河道强烈冲刷、侵蚀震旦纪、前震旦纪石英岩、片麻岩等古老地层。因此,作者找到的古北矿、喜峰矿以及有关宇宙尘可能全部或部分来自十亿年前的地层。

小结

铁可以溶解一定量的硅,硅亦可以溶解一定量的铁。人类对硅铁的认识从1858年在陨石中发现后开始的^[6]。经实验室进一步研究证实,硅铁系列中可以出现以下几个相的

化合物^[4](图1),即Fe₃Si、Fe₅Si₃、FeSi、FeSi₂。这些物质并陆续在陨石或宇宙尘中发现。

α -Fe₃Si,在1120℃正常情况下,Fe可以溶解硅原子数27.9%。 α -Fe₃Si为体心晶格(BiFe₃型),1981年在North Haig陨石中^[2]发现,名Suessite。

当硅成分增高或温度降低情况下(900—1120℃),形成有序化的 α -Fe₃Si。结构由体心转变为面心,即本文介绍的新矿物古北矿。在它的衍射线中除具有(200)、(220)、(222)、(400)、(422)、(440)体心结构的线外,还具有(111)、(311)、(331)、(511)超结构的线。根据本区古北矿的成份中含硅原子数24.2%,它的形成温度应在1100—1120℃间。

γ -Fe₅Si₃,形成温度为825—1030℃,具Mn₅Si₃型结构。六方晶系,即本文介绍的喜峰矿。

FeSi、 ϵ 相。等轴晶系,形成温度在968—1200℃间,1969年在苏联陨石中找到,名ferrosilicate^[7]。

FeSi₂、 ζ 相。高温下为六方晶系,冷却后转变为四方晶系。1969年在苏联陨石中发现,名ferdisilicate。

燕山地区宇宙尘中古北矿、喜峰矿的发现,对于了解宇宙的奥秘会有一定意义。

致谢:以上两种新矿物承中国地化学会及中国矿物学会新矿物与矿物命名委员会蒋溶、郭宗山、彭志忠、张培善同志以及其他全体成员给以审查和帮助,表示感谢。

作者也感谢胡匀同志协助扫描电镜二次电子图象照相,戎合同志协助X-光粉晶照相时装片、X-光机开机等工作。

参 考 文 献

- [1] Shiro Ogawa, Yoshinobu Matsuzaki, 1951, Study on the superlattice of ternary alloys

by X-ray. Sci. Rep. Reser. inst. Tohoku.

[2] Kell, K., Berley, J. L., 1980, *Suessite, A new mineral in the North Haig ureilite meteorites* Vol. 15, p. 312

[3] Amark, Boren et. al., (1935), JCPDS. 3-1039

[4] Hasen, M., 1958, *Constitution of Binary alloys*, p. 711-715

[5] 叶连俊等, 1964, 十亿年前的宇宙尘. 地质科学, 第三期.

[6] Von G. Volkert K. -D. Frank, 1972, *Metallurgie der Ferrdegiierungen*.

[7] Геворкьян Н. 1969, О находке природного ферросилиция на северном привозные доклады Академии наук, СССР, 416-418.

图版说明

图版 I

1. 呈钮扣状或达尔文构造宇宙尘。
× 30
2. 前锋物质熔融后流向尾部, 呈典型钮扣状或达尔文构造宇宙尘。× 270
3. 在宇宙尘表面叠瓦式鳞片状磁铁矿八面体。× 240
4. 在宇宙尘表面有方向性磁铁矿八面体。× 270
5. 在宇宙尘表面有米粒状丛生方铁矿小立方体。× 210
6. 锥纹石表面脑纹状构造。× 270
7. 锥板石表面网格状构造。× 140
8. 宇宙尘截面上的层壳状构造。外层氧化物外缘为富解理方铁矿、内缘为磁铁矿,

内层为锥纹石。× 80

9. 古北矿 X-光粉晶图谱, $FeK\alpha$, $K\beta$, 30kv, 8mA, 8小时。

图版 II

1. 锥纹石中包有硅酸质玻璃。× 400
2. 宇宙尘截面环带状同心圆, 外壳为磁铁矿, 内核为锥纹石。× 450
3. 同上, $NiK\alpha$ 图象。
4. 同上, $FeK\alpha$ 图象。
5. 喜峰矿截面, 外缘为镍纹石环带。
× 500
6. 同上 $FeK\alpha$ 图象。
7. 同上 $SiK\alpha$ 图象。
8. 锥纹石外壳脱落后古北矿, 尾部有树枝状红旗矿。× 150
9. 喜峰矿 X-光粉晶图谱。 $FeK\alpha$, 30kv 8mA, 12小时。

Two New Minerals Gupeite and Xifengite in Cosmic Dusts from Yanshan

Yu Zuxiang

Abstract

In placers, many iron spheres, 0.1-0.5mm in size were found, they are often composed of two or three layers of different phases. The outer shell consists of magnetite, wustite and maghemite. The inner shell is of Ni-Fe metal phase which consists of kamacite and taenite, they are composed mainly of iron,

minor nickel, a few of Si (various in composition from 0.1-3%) and a trace amounts of Cr, Cu and Co. The centre part is sometimes composed of Si-Fe core of gupeiite and xifengite.

The iron sphere's shape is very characteristic, it is produced by the migration of the melting material from head to tail on outer surface of the iron spheres after friction in the atmosphere. The head of the globule is round and the tail is flat with a few concentric circular troughs and a cavity is observed in the centre, thus forming typical button-like shape.

The surface of iron spheres put up an appearances of wrinkles, brain patterns, and scales.

All these characters indicate that iron spheres are of cosmic genesis derived from extraterrestrial space.

Gupeite

Opaque, black to steel-grey with metallic luster. G (cal.) 7.29, strongly magnetic, streak and powder black.

Under the reflect microscope, it appears greyish-white with yellow tint in air, similar to polyxene. Isotropic, no cleavage, no twining, no internal reflection, polishing hardness: $TiC >$ gupeiite, having a good polished section. VHN_{50-100} 494.2—514.1.

The analyses calculated on the basis of four atoms, its formular is $Fe_{2.971}Ni_{0.027}Mn_{0.023}Si_{0.979}$, and the ideal formular is Fe_3Si .

Its patterns identical with sythetic Fe_3Si , which has a facecentered cubic unite cell and a space group $Fm\bar{3}m$. High-angles extrapolation graphs gave the cell dimension a 5.670 Å, $Z=4$.

Xifengite

Steel grey, metallic luster, G (cal.) 6.43. brittle. Strongly magnetite, streak and power being black.

In plan light, xifengite is grey with yellowish tint in air, which much resembles pentlandite, but not so under crossed polars. It is a moderately anisotropic mineral, with bluish grey, brownish anisotropism. Bireflectance and reflectance pleochroism are not detectable by eye, no cleavage. Occurs as xenomorphic aggregates, VHN_{50} 633-694.

The analyses are calculated on the basis of eight atoms and its formula is $Fe_{4.905}Ni_{0.018}Mn_{0.015}Si_{3.062}$. The ideal formula is Fe_5Si_3 .

Xifengite is hexagonal with cell dimensions a 6.759, c 4.720 Å, and a space group $P6_3/mcm$ $Z=2$.