

中国大陆科学深钻主孔中 FeCrNi 合金球粒的发现

任玉峰, 方青松, 白文吉, 杨经绥, 戎 合, 颜秉刚, 张仲明, 许志琴

(国土资源部 大陆动力学重点实验室, 中国地质科学院 地质研究所, 北京 100037)

摘 要: 在中国大陆科学深钻主孔中发现了 2 粒 FeCrNi 合金球粒, 粒径约 200 μm , 其中 $w(\text{Fe}) = 71.07\% \sim 73.68\%$, $w(\text{Cr}) = 14.55\% \sim 16.79\%$, $w(\text{Ni}) = 9.91\% \sim 11.47\%$, 总和为 98.2% ~ 99.65%, 分子式为 $\text{Fe}_{0.74}\text{Cr}_{0.16}\text{Ni}_{0.10}$ 。球粒内均含氧化物包体, 由 Cr、Mn、Al、Si、Fe、Ti 和 O 组成。X 射线衍射分析表明, FeCrNi 球粒为多晶, 具立方晶系的晶体结构, 空间群为 $Fm\bar{3}m$, 晶胞参数为 $a = 0.3603 \text{ nm}$, $Z = 4$, 密度为 7.828 g/cm^3 。球粒经抛光后呈银灰色, 金属光泽, 平均莫氏硬度为 4.026, 主波长 S_{546} 反射率为 56%。球粒可能是 FeCrNi 合金组成的金属熔融液滴冷却的产物。

关键词: FeCrNi 合金; 球粒; 中国大陆科学深钻; 东海

中图分类号: P575

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2005)05-0485-04

The discovery of FeCrNi spherules from the main hole of CCSD

REN Yu_feng, FANG Qing_song, BAI Wen_ji, YANG Jing_sui, RONG He, YAN Bing_gang, ZHANG Zhong_ming and XU Zhi_qin
(Key Laboratory of Continental Dynamics, MLR, Institute of Geology, CAGS, Beijing 100037, China)

Abstract: Two FeCrNi spherules were discovered in the main hole of CCSD. They are about 200 μm in size. Their chemical compositions are Fe 71.07% ~ 73.68%, Cr 14.55% ~ 16.79% and Ni 9.91% ~ 11.47%, totally 98.2% ~ 99.65%. The spherules contain oxide inclusions, with elements of Cr, Mn, Ti, Al, Fe, Si, and O. X-ray diffraction analysis shows that the spherules, having molecular formula of $\text{Fe}_{0.74}\text{Cr}_{0.16}\text{Ni}_{0.10}$, is polycrystalline and of the cubic system, with space group of $Fm\bar{3}m$, cell parameter of $a = 0.3603 \text{ nm}$, $Z = 4$ and density of 7.828 g/cm^3 . The polished faces of the spherules are white gray in color and have metallic luster. The hardness of the spherules is about 4.026Hm. The reflectance of spherule is 56% ~ 63%, with S_{546} of 56%. The spherules were probably produced by cooling of melted FeCrNi metallic droplets which trapped oxygen and was thus oxidized.

Key words: FeCrNi alloy; spherules; CCSD; Donghai

在自然界中已发现众多球粒状金属和矿物, 产生于各种沉积环境, 如深海沉积物(庄世杰等, 1985; Herzog *et al.*, 1999; Bornhold and Bonardi, 1979)、陨石坑(Wright and Hodge, 1981)、火山锥(Gay, 1976)、地质界面沉积物(Bi *et al.*, 1993)、极地冰川(Nozaki *et al.*, 1999)等。在各种岩石中, 也发现了这些球粒, 如金伯利岩的金刚石(Stechel *et al.*, 1998)、阿尔卑斯型超镁铁岩(Rudashevsky *et al.*, 1987; Savochkina and Kudyarov, 1989; 白文吉等, 2004)、花岗岩(徐惠芳等, 1991; 周润权, 1992)、沉积岩(黄文明, 1992; 周瑶琪等, 1988)、变质岩(万渝生等, 1993)等。球粒金属和矿物的成因有来自陨石、陨石与地面撞击(王尚彦和殷鸿福, 2001; Simonson *et al.*, 2000; Glikson, 2000; Kettrup *et al.*, 2001)、

岩浆作用(徐惠芳等, 1991; 周润权, 1992)、火山喷发、撞击和火山喷发混合作用(黄文明, 1992; 周瑶琪等, 1988)。

在中国大陆科学深钻主孔的钻进过程中, 需扩大孔径、放入套管和固定井壁。对其中 603.2~683.5 m 段的石榴石橄榄岩的岩性段取得岩屑进行选矿, 再经双目镜挑选出单矿物。本文报道来自该段岩屑重砂的 FeCrNi 合金球粒。

1 地质背景

中国大陆科学深钻主孔位于江苏省东海县毛北村, 地理坐标为东经 $118^{\circ}40'27''$, 北纬 $34^{\circ}24'01''$ 。主孔是在苏-鲁地块的超高压变质带上。该超高压变质带由长英质片麻岩、角闪

收稿日期: 2005-07-11; 修订日期: 2005-08-22

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2003CB716503); 国家自然科学基金重大项目(40399143)

作者简介: 任玉峰(1965-), 副研究员, 矿物、岩石学专业, E-mail: yfren@ccsd.cn。

岩、蓝晶石英片岩、大理岩、榴辉岩及橄榄岩组成(Xu *et al.*, 1998)。主孔(0~2000 m)中出现的岩石类型与区域上相似,主要由正、副片麻岩、榴辉岩、角闪岩、超基性岩组成,其中榴辉岩、片麻岩和斜长角闪岩中均发现了柯石英包体(刘福来等, 2005),表明钻孔中的岩石经历了超高压变质作用。

2 选矿和成分分析方法

本研究样品来自主孔中的扩孔岩屑,按岩屑的岩石类型分段采集。对603.2~683.5 m深度的超基性岩共采得岩屑2.3吨。有关岩屑的选矿方法和流程详见文献(杨经绥等, 2005)。通过重法、磁法、电磁法及浮选等方法来分选单矿物,经双目镜下挑选,将所选出的矿物制成光片和薄片。本研究所获得的FeCrNi球粒属于重矿物系列。矿物化学成分的普查采用牛津公司的INCA能谱仪,配有日立S_3500N型电子显微镜,加速电压为20 kV,工作距离15 mm,以Co为标样,在北京矿冶研究总院能谱分析室完成。探针分析在中国地质科学院矿产资源研究所完成,采用EPM1600型电子探针仪,加速电压为15 kV,电流为20 nA,以金属Fe、Cr、Ni、Mn、Al、

Si、Ti为标样。矿物的晶体结构在国土资源部大陆动力学实验室完成,仪器型号为JF_2(丹东晶体分析仪),相机直径57.3 mm,Fe靶无滤波,照相时间为12 h。

3 FeCrNi合金球粒的组成

共发现2粒FeCrNi合金球粒,大小约为200 μm(图1A、B),表面较光滑,缺少气孔。能谱分析表明,这两个球粒均含少量的碳,化学组成见表1。球粒的化学组成相似,Fe为73.87%~76.83%,Cr为14.67%~17.91%,Ni为6.19%~11.04%。对DH3_17B样品经探针分析,主要由Fe、Cr和Ni组成,含有少量的Mn、Al、Si、Ti杂质,其中,Fe为71.07%~73.68%,Cr为14.55%~16.79%,Ni为9.91%~11.47%,总和为98.2%~99.65%(表2)。总和较低者与样品中含少量的C有关。总的来看,探针和能谱分析结果很相似,且成分稳定。根据探针分析结果,该球粒化学组成的分子式为 $Fe_{0.74}Cr_{0.16}Ni_{0.10}$ 。

2个球粒内部均含有球形包体。其中DH_17中的最大包体约3 μm(图1A1),DH3_17B中包体较多,最大约10 μm

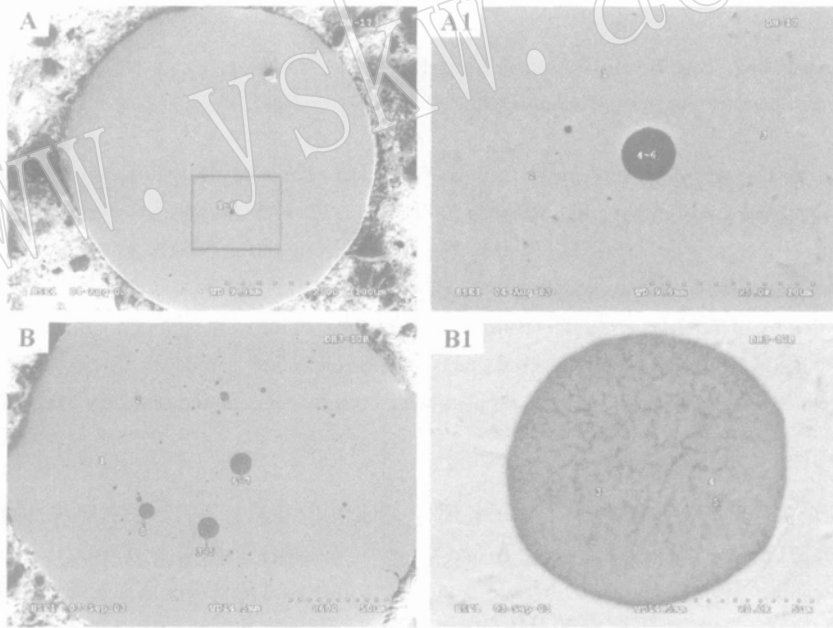


图1 FeCrNi球粒的背散射图像

Fig. 1 Back scattered electron images of FeCrNi spherules

表1 FeCrNi球粒的能谱分析结果 $w_B/\%$

Table 1 EDS analyses of FeCrNi spherules

样品号	DH_17			DH3_17B	
	1	2	3	1	2
测点					
Cr	16.98	17.91	17.45	14.67	16.20
Fe	76.83	75.63	75.56	74.29	73.87
Ni	6.19	6.47	6.99	11.04	9.93
总和	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

表2 FeCrNi球粒(DH3_17B)探针分析结果 $w_B/\%$

Table 2 Electron microprobe analyses of FeCrNi spherule

测点	Si	Ti	Fe	Al	Cr	Ni	Mn	总和	化学式
1	0	0.01	73.33	0	15.08	10.47	0.29	99.19	$Fe_{0.74}Cr_{0.16}Ni_{0.10}$
2	0.08	0.15	73.66	0.06	14.55	9.97	0.36	98.83	$Fe_{0.74}Cr_{0.16}Ni_{0.10}$
3	0.13	0.01	71.07	0	16.79	9.91	0.29	98.2	$Fe_{0.72}Cr_{0.18}Ni_{0.10}$
4	0.33	0.07	73.68	0.04	15.12	9.94	0.47	99.65	$Fe_{0.74}Cr_{0.16}Ni_{0.10}$

(图 1, B1)。它们的元素组成相似,由 Fe、Cr、Ni、Mn、Al、Si、Ti 和 O 元素组成(表 3),且金属元素种类与主晶相似。DH3_17B 的包体具有明显的快速冷却结构(图 1 中 B1)。从包体中金属元素与氧原子的比例来看, DH_17 中包体的氧含量过剩, DH3_17B 中包体的氧不足,与其中混有少量的金属有关。

表 3 FeCrNi 球粒中包体的能谱分析结果 $w_B/\%$

Table 3 EDS analyses of inclusions in FeCrNi spherules

样号	DH_17		DH3_17B					
测点	1	1	2	3	4	5	7	8
Al	5.47	3.71	3.59	3.78	3.70	3.72	3.5	3.49
Si	4.77	7.85	7.58	8.12	7.95	8.88	7.29	7.61
Ca	0.35	-	-	0.43	0.42	-	-	-
Ti	3.56	14.89	14.45	14.33	14.05	16.19	14.91	14.34
Cr	5.75	26.53	25.72	25.39	24.89	25.24	26.08	26.62
Mn	10.33	12.22	11.85	10.93	10.71	10.78	11.94	10.61
Fe	6.17	-	-	1.25	1.23	0.55	1.69	1.63
O	63.61	34.80	36.81	35.77	37.04	34.63	34.59	35.7
总和	100.00	100.00	100.00	100.00	99.99	99.99	100.00	100.00

注:包体直径较小,无法获得探针成分;-表示低于检测限。

4 球粒的晶体结构

FeCrNi 合金球粒经 X 射线衍射分析为多晶状颗粒,衍射数据见表 4。FeCrNi 球粒具立方晶系,经对比,发现其与镍纹石[$\gamma_1(\text{Fe}, \text{Ni})$, JCPDS 卡片号 23_297]相似,确定其空间群为 $Fm\bar{3}m$,进而计算出晶胞参数为 $a = 0.3603 \text{ nm}$, $Z = 4$, 计算密度为 7.828 g/cm^3 。

表 4 FeCrNi 球粒的 X 射线衍射数据(样号 DH_17)

Table 4 X-ray powder diffraction data of FeCrNi spherule (Sample No. DH_17)

d/nm	0.208	0.1801	0.1274	0.1087	0.104
I/I_0	10	8	5	4	2
hkl	111	200	220	311	222

5 球粒的物理性质

球粒在反射光下呈银灰色、金属光泽,单一相,无解理或颗粒边界。对样品表面进行了硬度分析,分析结果见表 5。两个样品共分析了 7 个点,其硬度相似,无各向异性,平均莫氏硬度为 4.026。在中国矿业大学对样品的反射率进行了测定,采用 MPV_3 型显微光度仪,在 23℃ 的室温和 70% 的湿度条件下,以 SiC 为标准,测得在 400~750 nm 的可见光范围内样品的反射率变化随入射光波长的增大而缓慢增加,变化范围在 56%~63%,主波长 S_{546} 反射率为 56%,其反射率曲线特征如图 2。

表 5 FeCrNi 球粒的硬度分析结果

Table 5 Hardness of FeCrNi spherules

样号	序号	压痕俩对角线长度/mm			Hv/ $\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$	Hm
		d_1	d_2	$d_{\text{平均值}}$		
DH3_17B	1	41.3	42.0	41.6	214.4	4.039
	2	42.7	42.1	42.3	206.2	3.987
	3	42.3	42.3	42.3	207.2	3.994
	4	40.0	40.7	40.3	228.4	4.12
DH_17	1	43.3	42.0	42.6	204.4	3.976
	2	41.0	40.7	40.8	222.8	4.09
	3	43.2	42.0	42.6	204.4	3.976

仪器型号: Leitz ORTHOLUX_BK; 观察条件: 50 W 反光; 放大倍数: 500×; 负荷(试验压力): 200N; 保持时间: 10 s; 加压时间: 10 s; 室温: 23℃; 中国地质大学(北京)材料物理实验室测定。

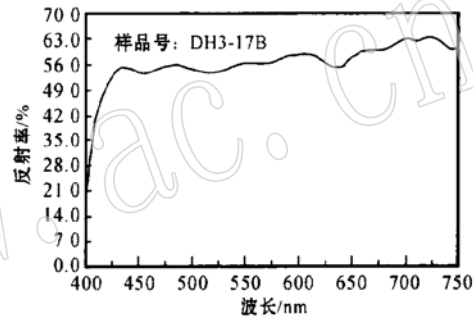


图 2 400~700 nm 的波长范围内 FeCrNi 球粒的反射率曲线

Fig. 2 Reflectance diagram of FeCrNi spherule in the wavelength range of 400~700 nm

6 成因讨论

从 FeCrNi 球粒的包体形态、产状和成分来看,包体的阳离子组成与主晶相似(表 3),表明包体和主晶同时形成,即主晶在同一熔融的过程中发生了局部快速氧化,然后冷凝结晶。按球粒的成分来推测,其对应的氧化物成分复杂。X 射线衍射分析表明,该球粒是多晶的。从包体的结构来看(图 1, B1),也存在快速冷却结构,因此球粒可能是组成为 FeCrNi 的金属熔融液滴在有氧环境下快速冷却形成的。由于球粒是多晶的,是非平衡的产物,因此,该球粒的产生可能与热事件有关,而与橄榄岩部分熔融的岩浆作用关系不大。

从球粒的成分来看,主要由 Fe、Cr 和 Ni 组成。其中 Cr 的含量高达 14% 以上。对比国际衍射数据中心粉末衍射库(ICDD PDF_2 Release 2004),无该组成的天然矿物。

与已知陨石、撞击事件、火山和岩浆作用产生的球粒相对比,由于无快速冷却外壳,缺少陨石球粒所特有的壳层结构;陨石成因的金属球粒以高 Fe 和 Ni 为特征,含有一定量的 Co, Cr 是以微量元素存在的(Bi et al., 1993; Bornhold and Bonardi, 1979),经对比尚无高 Cr 含量的陨石球粒;从包体元

素组成来看,接近深海球粒中火山成因的E类氧化物球粒(Fe、Ti、Si、Al、Mn和Cr),但与深海球粒相比较,该球粒的Cr、Mn、Ti的含量过高而Fe的含量过低(Bornhold and Bonardi, 1979; Monte *et al.*, 1975)。由于该组成的球粒数量有限,无法做进一步的地球化学工作。通过同位素、地球化学等分析方法,有可能确定FeCrNi球粒的确切来源。

致谢 感谢中国矿业研究总院能谱实验室陶淑凤、中国地质科学院矿产资源研究所探针实验室陈振宇、中国地质大学(北京)材料物理实验室孙维珍所做的测试分析。

References

- Bai Wenji, Yang Jingsui, Shi Nicheng, *et al.* 2004. A discovery of ultrahigh pressure minerals—wustite and native iron from the mantle, ophiolite at Luobusa, Tibet[J]. *Geologic Review*, 50, 2: 184~187 (in Chinese with English abstract).
- Bi Dong, Morton R D and Wang Kun. 1993. Cosmic nickel-iron alloy spherules from Pleistocene sediments, Alberta, Canada [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57: 4 129~4 136.
- Bornhold B D and Bonardi M. 1979. Magnetic spherules in Arctic Ocean sediments[J]. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 16 (9): 1 778~1 788.
- Gay N C. 1976. Spherules on shatter cone surfaces from the Vredfort Structure, southern Africa[J]. *Science*, 194 (4 266): 724~725.
- Glikson A. 2000. Archaean impact fallout spherules and early terrestrial maria basins[J]. *Australian Geologist*, 114: 30~34.
- Herzog G F, Xue S, Hall G S, *et al.* 1999. Isotopic and elemental composition of iron, nickel, and chromium in Type I deep-sea spherules; implications for origin and composition of the parent micrometeoroids [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63 (9): 1 443~1 457.
- Huang Wenming and Chen Yushen. 1992. On ferro- and glassy-sphaerolites discovered in the Fangchang area[J]. *Geology of Anhui*, 2 (3): 1~5 (in Chinese with English abstract).
- Kettrup D, Gersonde R and Deutsch A. 2001. Preliminary report on the frequent occurrence of spherules in sedimentary layers related to the Eltanin impact event[J]. *Meteoritics and Planetary Science*, 36 (9), Suppl.: 97.
- Liu Fulai, Xue Huaimin, Meng Fancong, *et al.* 2005. Sm-Nd dating of eucrites from the main drill hole of the Chinese Continental Scientific drilling project and out crops in the southwestern Sulu terrane, eastern China[J]. *Geology in China*, 32 (2): 195~203 (in Chinese with English abstract).
- Monte M D, Nanni T and Tagliuzucca. 1975. Ferromagnetic volcanic particulate matter and black magnetic spherules: a comparative study [J]. *Journal of Geophysical Research*. 80(14): 1 880~1 884.
- Nozaki W, Nakamura T, Iida A, *et al.* 1999. Trace element concentrations in iron type cosmic spherules determined by the SR-XRF method[J]. *Antarctic Meteorite Research*. 12: 199~212.
- Rudashevsky N S, Dmitrenko G G, Mochalov A G, *et al.* 1987. Native metals and carbides in alpine type ultramafics of Koryak Highland [J]. *Mineral Zh.*, 9 (4): 71~82 (in Russian).
- Savochkina Y N and Kudyarov I S. 1989. The nature of spheroid magnetite in ultramafics of Apayav' Lake, Murmansk region[J]. *Byulleten' Moskovskogo Obshchestva Ispytateley Prirody, Otdel Geologicheskoy*. 64 (2): 117~124 (in Russian).
- Simonson B M, Davies D and Hassler S W. 2000. Discovery of a layer of probable impact melt spherules in the late Archaean Jeerinah Formation, Fortescue Group, Western Australia[J]. *Australian Journal of Earth Sciences*, 47 (2): 315~325.
- Stachel T, Harris J W and Brey G P. 1998. Rare and unusual mineral inclusions in diamonds from Mwadui, Tanzania[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 132: 34~47.
- Wan Yusheng, Wu Jiashan and Yang Mingming. 1993. The discovery of microspherules in Archean lamellar plagioclase amphibolite of Gongchangling area, Liaoning Province[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 12: 108~114 (in Chinese with English abstract).
- Wang Shangyan and Yin Hongfu. 2001. Discovery of microspherules in claystone near the Terrestrial Permian-Triassic boundary[J]. *Geologic Review*, 47(4): 411~414 (in Chinese with English abstract).
- Wright F W and Hodge P W. 1981. A comparison of the composition and morphology of spherules from meteorite craters with those of deep-sea spherules[J]. *Meteoritics*, 16 (4): 405.
- Xu Huifang, Xu Hongwu, Xu Ning, *et al.* 1991. Discussion on the genesis of iron-spherules in granitoid rocks [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica* 10 (3): 228~232 (in Chinese with English abstract).
- Xu Zhiqin, Yang Wencai, Zhang Zeming, *et al.* 1998. Scientific significance and site selection research of the first Chinese Continental Scientific Deep Drill hole[J]. *Continental Dynamics*, 3: 1~13.
- Yang Jingsui, Bai Wenji, Rong He, *et al.* 2005. Discovery of Fe₂P alloy in garnet peridotite from the Chinese Continental Scientific Drilling Project (CCSD) main hole[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 21 (2): 271~276 (in Chinese with English abstract).
- Zhou Runquan. 1992. Discovery of wustite-magnetite fused beads in north Guangdong granites[J]. *Guangdong Geology*, 7 (4): 47~50 (in Chinese with English abstract).
- Zhuang Shijie, Peng Hanchang, Yu Zhong, *et al.* 1985. Cosmic spherules from deep-sea sediments[J]. *Scientia Geologica Sinica*, 1: 70~77 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 白文吉, 杨经绥, 施倪承, 等. 2004. 西藏罗布莎蛇绿岩超高压矿物方铁矿和自然铁的发现[J]. *地质论评*, 50 (2): 184~187.
- 黄文明, 陈玉山. 1992. 繁昌地区铁质、玻璃质球粒的发现与研究 [J]. *安徽地质*, 2 (3): 1~5.
- 刘福来, 薛怀民, 孟繁聪, 等. 2005. 中国大陆科学深钻主孔榴辉岩 Sm-Nd 年龄及其地质意义[J]. *中国地质*, 32 (2): 195~203.
- 徐惠芳, 徐洪武, 徐宁, 等. 1991. 花岗岩岩石中铁质球粒的成因探讨[J]. *岩石矿物学杂志*, 10 (3): 228~232.
- 王尚彦, 殷鸿福. 2001. 滇黔地区陆相二叠系—三叠系界线附近粘土岩中发现微球粒[J]. *地质论评*, 47 (4): 411~414.
- 杨经绥, 白文吉, 戎合, 等. 2005. 中国大陆科学钻探 (CCSD) 主孔石榴石橄榄岩中新发现 Fe₂P 合金矿物[J]. *岩石学报*, 21 (2): 271~276.
- 万渝生, 伍家善, 杨明明. 1993. 辽宁弓长岭太古宙斜角闪岩中微球粒的发现[J]. *岩石矿物学杂志*, 12: 108~114.
- 周瑶琪, 柴之芳, 马建国, 等. 1988. 四川广元上寺 P/T 界线粘土中铁质小球的初步研究[J]. *科学通报*, 33 (5): 397~398.
- 周润权. 1992. 粤北花岗岩发现方铁矿、磁铁矿熔球[J]. *广东地质*, 7 (4): 47~50.
- 庄世杰, 彭汉昌, 于众, 等. 1985. 深海沉积物中的宇宙球粒[J]. *地质科学*, 1: 70~77.