扬子克拉通及华北克拉通大陆岩石圈地幔碳同位素组成及其差异: 金刚石碳同位素原位测试证据

陈华^①, 丘志力^{②*}, 陆太进^①, STERN Richard^③, STACHEL Thomas^③, 孙媛^②, 张健^①, 柯捷^①, 彭淑仪^②, 秦社彩^②

① 国土资源部珠宝玉石首饰管理中心北京珠宝研究所, 北京 100013;

② 中山大学地球科学系, 广州 510275;

③ Canadian Centre for Isotopic Microanalysis, University of Alberta, Edmonton, T6E 2E5, Canada

* 联系人, E-mail: qiuzhili@mail.sysu.edu.cn

2012-06-28 收稿, 2012-09-19 接受

国土资源部公益性行业科研项目(200811012)和国家自然科学基金(41272086)资助

摘要 金刚石碳同位素组成和对比是了解克拉通大陆岩石圈地幔物质组成及其演化的窗口. 本文用二次离子质谱(SIMS)方法对产于华北克拉通(山东蒙阴和辽宁瓦房店)和扬子克拉通(湖南沅水流域)的 11 颗金刚石不同生长层的碳同位素组成进行了 123 个点高精度原位(*in-situ*)测试. 结果显示, 华北克拉通和扬子克拉通金刚石碳同位素组成存在一定差异; 华北克拉通金刚石早期生长“核心”碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 组成平均为 -3.0‰ (VPDB), 分布范围为 -6.0‰ ~ -2.0‰ , 与全球橄榄岩型金刚石一致; 扬子克拉通金刚石早期“核心” $\delta^{13}\text{C}$ 平均为 -7.4‰ , 分布范围为 -8.6‰ ~ -3.0‰ , 和榴辉岩型金刚石特点一致; 3 个产地单颗金刚石不同生长层碳同位素变化不具有一致性, 与是否含包裹体无关, 但与金刚石是否存在溶蚀间断明显有关, 证实金刚石生长过程地幔流体碳同位素组成不均一, 碳储库(介质)不均一性对金刚石生长过程碳同位素变化的影响较分馏作用更为明显; 与此同时, 现有的测试结果显示, 华北和扬子克拉通金刚石中心-边缘生长层碳同位素变化与氮含量之间缺乏相关性, 反映我国两个克拉通金刚石生长过程中地幔流体碳和氮元素之间存在复杂的交换、地球化学环境可能相对开放. 上述结果暗示, 金刚石形成时扬子克拉通和华北克拉通地幔交代流体碳的组成及来源存在差异.

关键词

金刚石
碳同位素
SIMS 原位(*in-situ*)
分析
大陆岩石圈地幔
克拉通

金刚石主要由碳单元素组成, 是了解地幔碳同位素组成和岩石圈地幔碳通量及其变化最重要的载体矿物, 也是研究地球深部物质来源及地幔流体交代作用重要探针之一^[1-3]. 华北和扬子克拉通是我国金刚石主要产区, 主要产地有山东蒙阴、辽宁瓦房店及湖南沅水流域^[4-6]. 20 世纪 50 年代以来, 国外学者对金刚石碳同位素进行了大量研究, 发现橄榄岩型(P 型)和榴辉岩型(E 型)金刚石具有明显不同碳同位

素分布. 橄榄岩型金刚石相对富集 ^{13}C , 并具有较狭窄的碳同位素组成范围, 而榴辉岩型金刚石富集 ^{12}C , $\delta^{13}\text{C}$ 具有相当大的变化范围^[2,7-13]; 金刚石碳同位素组成除了受地幔碳同位素分馏影响外, 更多和碳储库及其物质来源有关, 地壳俯冲带来的壳源生物碳是导致金刚石 ^{13}C 碳同位素组成较大范围变化的原因之一. 精细 SIMS 原位测试显示, 金刚石碳同位素组成存在环带, 环带中碳和氮含量、氮同位素之间存在

引用格式: 陈华, 丘志力, 陆太进, 等. 扬子克拉通及华北克拉通大陆岩石圈地幔碳同位素组成及其差异: 金刚石碳同位素原位测试证据. 科学通报, 2013, 58: 355-364

英文版见: Chen H, Qiu Z L, Lu T J, et al. Variations in carbon isotopic composition in the subcontinental lithospheric mantle beneath the Yangtze and North China Cratons: Evidence from *in-situ* analysis of diamonds using SIMS. Chin Sci Bull, 2013, 58, doi: 10.1007/s11434-012-5509-0

复杂的变化关系^[14~22]. 我国对金刚石碳同位素组成研究开展较晚, 研究方法和程度也相对落后, 最早采用破坏性真空燃烧法在 MAT-251 质谱仪上进行碳同位素比值测定^[23]. 近年来张宏福等人^[24]采用激光烧熔质谱分析法测试了位于华北克拉通的山东蒙阴和辽宁复县金刚石同位素组成, 发现金刚石晶体中普遍存在碳同位素组成环带状变化. 他们通过对不同克拉通金刚石碳同位素组成对比分析, 提出华北克拉通金刚石的碳同位素组成非常类似全球橄榄岩型金刚石, 其碳来源来自地球深部(幔源碳). 相对于华北克拉通金刚石碳同位素组成研究, 扬子克拉通金刚石碳同位素组成的研究较为薄弱. 刘观亮等人^[25]的测试显示, 扬子克拉通金刚石碳同位素分布范围很宽(-22.15‰ ~ -2.53‰), 显示华北克拉通和扬子克拉通金刚石碳同位素来源和形成机理可能存在差异.

显然, 我国至今获得的金刚石碳同位素组成大多是单颗粒金刚石碳同位素的平均组成, 据此难以了解金刚石形成过程中碳同位素组成及其影响. 本文选择我国华北及扬子克拉通具有不同生长特征的 11 个金刚石样品, 采用二次离子质谱(SIMS)获得了 123 个碳同位素测点和 42 个氮含量测点的精细原位测试数据(VPDB, 下同), 在对我国两个克拉通金刚石生长过程碳同位素的组成及氮含量变化进行分析的基础上, 探讨了影响两个克拉通大陆岩石圈地幔金刚石生长过程中碳同位素组成及其变化的因素.

1 样品和测试方法

研究样品选自辽宁瓦房店 50 号金伯利岩岩管, 山东蒙阴胜利 I 号岩管和湖南沅水流域砂矿来源的半宝石-宝石级金刚石原石. 样品粒径大小在 2~5 mm 之间. 为了方便对原石进行{111}和{110}定向切片,

选样过程中尽量选择晶形比较确定的八面体与十二面体聚形和八面体, 颜色为近于无色和浅褐色、包体较少的样品, 同时也专门选择了含有包裹体的样品, 以比较包裹体对钻石同位素组成变化可能产生的影响. 此外, 为了对比, 还选取了 3 个不确定方向的切片, 切片厚度在 0.5~1 mm 之间, 样品特征见图 1 和表 1.

在对样品进行碳同位素测试前, 先对部分样品进行了阴极发光(CL)图像测试, 或用钻石观测仪(DiamondView™, 简称 DV)进行了荧光图像测试. 其中, DV 超强短波紫外光波在金刚石表面激发的荧光影像在揭示金刚石内部形态、生长机制、生长结构、塑性变形等相关信息方面和 CL(阴极发光)近似^[26,27], 目的是帮助选择可以代表不同产地特征的样品作为研究对象, 以获得不同产地金刚石生长过程碳同位素的信息.

本文碳同位素测试是在加拿大 Alberta 大学碳同位素中心(CCIM)的二次离子质谱(SIMS)实验室完成的. 首先, 将待测样品和钻石标样(S0011)同时压在钢金属靶上, 样品和标样均进行过精细抛光, 并镀上 5 nm 厚的纯金, 以采集待测样品不同生长阶段 CL 图像信息; 在进行 $\delta^{13}\text{C}$ 值测试前, 还进行了二次镀纯金(20 nm)处理. 碳同位素及氮含量标样均为 Alberta 大学的 S0011 钻石, 其 $\delta^{13}\text{C}$ (VPDB)为 -22.58‰ .

SIMS 仪器型号为 Cameca IMS-1280, 仪器的绝对检出限为 10^{-12} ~ 10^{-19} g, 相对检出限 ppm~ppb 级, 空间分辨率为 1~30 μm . 采用~4 nA 20 keV Cs^+ 作为一次离子流激发, 电子束斑大小 15 μm , 分析区域 80 μm , 没有采用电子枪进行电荷补偿, ^{12}C 和 ^{13}C 二次离子采用双法拉第杯接受以分离干扰离子 $^{12}\text{CH}^-$, 积分时间为 80 s, ^{13}C 一般的传输效率为 3×10^7 cps, 每个点通常的不确定度为 0.03‰ (68%可信度). 仪器

图1 辽宁、山东和湖南3个产地金刚石样品形态特征图

表 1 测试金刚石样品的基本特征

产地	编号	质量(ct)	颜色	晶形	外观特征	包裹体	最大直径(mm)
辽宁瓦房店	L1	0.2785	无色	八面体	阶梯状滑移线, 闭合晕线	黑色包裹体	4.25
	L2	0.0630	微黄色	扁平八面体	倒三角凹坑	黑色包裹体	1.82
	L3	0.2235	黄褐色	阶梯状八面体	塑性变形滑移线, 束状晕线	无	2.86
	QL1	0.185	浅黄色	曲面菱形十二面体	鳞片状蚀像, 塑性变形滑移线	细小晶体包裹体, 内部较纯净	3.15
山东蒙阴	QS1	0.135	无色	八面体	三角锥状丘, 倒三角, 蛀穴状凹坑	内部纯净	3.49
	S1	0.099	褐色	八面体与曲十二面体的聚形	面缝合线, 滑移线, 溶蚀沟	无	2.25
	S2	0.125	褐色	阶梯状八面体异形晶	溶蚀沟, 腐蚀坑点	羽状裂隙, 黑色包裹体	2.5
	S3	0.145	无色	八面体与十二面体的聚形	滑移线, 倒三角	无	2.5
湖南	QH2	0.190	黄色	歪八面体	褐斑, 三角形生长阶梯, 三角丘	黑色包裹体, 内部较纯净	3.60
	QH1	0.409	浅黄色	类四面体	褐斑, 塑性变形滑移线, 环状晕线	黑色包裹体, 蓝晶石	4.27
	H1	0.077	浅褐色	阶梯状八面体	溶蚀沟, 滑移线	无	1.95

的质量分馏(IMF)约为-20‰, 每测定 4 次样品测定一次标准样品进行校正, 点与点之间的标准偏差低于或等于 0.05‰. 一般情况下, 总体的不确定度为 $\pm 0.15\%$ (95%可信度). 氮含量测定过程中, $^{12}\text{C}^{14}\text{N}^-$ 和 $^{12}\text{C}^{12}\text{C}^-$ (内部标准) 同时分别通过 EM(electron multiplier) 和 FC(法拉第杯) 接收杯进行接受, 以约为 7000 的质量分辨来消除特殊干扰, 氮含量精确度通过测定氮含量为 420 $\mu\text{g/g}$ 的标样 S0011 钻石进行校正(标样氮含量在 Alberta 大学独立采用红外方法(FTIR)标定). 为了保证结果的稳定性, 每组测试前后各测定一次标样, 氮含量测试误差范围为 0.2 atomic $\mu\text{g/g}$.

样品测试一般沿着金刚石环带状生长构造的不同生长层位进行选点, 典型样品选点见图 2.

2 结果

2.1 金刚石晶体生长“核心”及其碳同位素组成和氮含量

目前, 采用高温高压人工合成大颗粒金刚石的实验大多采用种晶(籽晶)生长来完成^[28-30], 但天然金刚石形成过程中是否一定存在“籽晶”以及籽晶的种类是什么, 则仍然存在不同的认识^[31-33]. 本文分析的

图 2 部分金刚石样品阴极发光图及测点位置

11 颗金刚石样品中, 除辽宁样品 L2 没有发现比较明显的核心生长区域外, 大部分样品的阴极发光图像显示存在与后期生长环带具有明显差异的早期“核心”区域. 金刚石的环带构造实际上是围绕着这种核心区域向外推进形成的(见图 2). 我们认为, 这些核心区域很可能是金刚石早期生长的“晶核”, 且部分晶核内部又具更细层次晶核结构^[34]. 现有研究显示, 一颗金刚石从核心到边缘的结晶时间最长可以相差 1.2 Ga, 而辽宁瓦房店 50 号岩筒金刚石中心与边缘结晶时间相差最高达 0.6~0.7 Ga^[35,36]. 因此可以认为, “晶核”区域碳同位素和氮的组成代表了金刚石结晶早期克拉通岩石圈地幔碳同位素和氮组成(表 2).

阴极发光图像(图 2)显示, 金刚石早期生长“晶核”形态规则的相对较少, 比较确定的是湖南的 QH1(图 2, 右)和 H1 样品, 金刚石围绕一个具有规则晶面的核心成核并依次向外层状生长; 而大多数金

刚石的核心不规则, 例如山东样品 S2, 金刚石围绕一个不规则核心“碎块”生长, 碎块内具有和后期生长环带明显不同的阴极发光模式(图 3, 左). 碳同位素测试显示, 这种核心区域的碳同位素比较均匀, 但氮含量则具有较大的变化范围(表 2); 其中扬子克拉通 3 个样品“核心”区域碳同位素明显以轻碳样品为主(2 个样品 $\delta^{13}\text{C}$ 平均为 -7.4‰); 而辽宁 3 个样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 值平均为 -3.0‰ , 山东 3 个样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -3.0‰ , 两个产地的 $\delta^{13}\text{C}$ 值非常相似, 说明华北克拉通金刚石结晶早期的 $\delta^{13}\text{C}$ 明显比全球地幔平均值重 (-5.5‰), 而扬子克拉通金刚石结晶早期的 $\delta^{13}\text{C}$ 则比地幔平均值轻.

2.2 金刚石生长环带结构及其碳同位素、氮含量组成变化

3 个产地金刚石不同生长环带碳同位素变化见

表 2 辽宁、山东和湖南金刚石晶体早期“晶核”区域碳同位素组成和氮含量

产地	样品	氮含量(atomic $\mu\text{g/g}$)				$\delta^{13}\text{C}$ (VPDB, ‰)			
		点 1	点 2	点 3	平均	点 1	点 2	点 3	平均
辽宁	L1	929	372	—	651	-2.76	-2.60	—	-2.68
	L3	—	—	—	—	-3.00	-2.93	-2.89	-2.94
	QL1	—	—	—	—	-3.50	-3.34	—	-3.42
山东	S1	982	1090	967	1013	-3.11	-2.95	-2.80	-2.95
	S2	—	—	—	—	-2.97	—	—	-2.97
	QS1	—	—	—	—	-3.30	-3.00	—	-3.15
湖南	H1	273	417	—	345	-7.48	-7.70	—	-7.59
	QH1	—	—	—	—	-7.22	—	—	-7.22
	QH2	—	—	—	—	-3.36	-3.41	—	-3.39

图 3 金刚石早期生长“核心”和层状生长构造碳同位素变化($\delta^{13}\text{C}\text{‰}$)(左: S2, 右: QH1)

表 3 和图 2. 金刚石碳同位素原位测试结果显示, 3 个产地 11 颗金刚石 123 个测试点碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化范围为 $-8.6\text{‰}\sim-2.0\text{‰}$ (表 3), 平均值为 -4.6‰ , 与国际测定地幔原始碳同位素组成范围 $-9\text{‰}\sim-2\text{‰}$ 、平均值 -5‰ 或 -4.6‰ 一致^[2,7,14,37], 显示本次测定金刚石碳同位素组成特征和地幔来源碳基本一致. 本文相同样品及不同样品之间阴极发光强度与 $\delta^{13}\text{C}$ 值之间均不存在明确相关性, 与其他文献[19,38,39]的研究结果一致.

3 个不同产地金刚石单颗样品不同环带碳同位素和氮含量原位测试结果显示, 金刚石样品从中心到边缘, 碳同位素变化与其氮含量之间没有相关性,

其中山东单粒金刚石氮含量变化最大, 湖南单粒金刚石变化较少(表 3, 图 4); 同时, 阴极发光强度与氮含量值之间也不存在明确的相关性.

3 讨论

3.1 金刚石环带碳同位素变化与岩石圈深部地质作用

从上述 3 个产地不同颗粒金刚石碳同位素的变化趋势可以看出(表 3, 图 5):

辽宁金刚石 $\delta^{13}\text{C}$ (‰)变化范围为 $-6.0\text{‰}\sim-2.6\text{‰}$, 平均值为 -3.9‰ , 与 Cartigny^[37]测试的 55 颗橄榄岩型

表 3 辽宁、山东和湖南金刚石样品不同生长环带碳同位素和氮含量原位测试数据

产地		辽宁					山东					湖南			
测试点		N (atomic μg/g)	δ ¹³ C (‰)				N (atomic μg/g)	δ ¹³ C (‰)				N (atomic μg/g)	δ ¹³ C (‰)		
		L1	L1	L2	L3	QL1	S1	S1	S2	S3	QS1	H1	H1	QH1	QH2
<div>核心 ↓ 边缘</div>	1	651	-2.68	-3.99	-2.94	-3.42	1013	-2.97	-2.97	-5.15	-3.15	345	-7.59	-7.22	-3.39
	2	0	-2.57	-3.82	-4.53	-3.33	1	-2.49	-3.36	-5.15	-2.37	36	-8.46	-6.66	-3.60
	3	2	-2.59	-3.53	-5.20	-3.20	1	-2.51	-4.35	-5.14	-2.01	388	-7.90	-6.38	-3.26
	4	502	-3.98	-3.51	-4.95	-3.19	5	-2.73	-4.60	-4.80	-2.26	2	-8.55	-6.37	-3.33
	5	28	-3.35	-3.77	-5.41	-3.12	211	-2.87	-5.46	-4.67	-2.56	62	-8.28	-6.25	-4.36
	6	441	-3.93	-3.74	-5.26	-3.14	22	-2.74	-4.93	-4.75	-2.30	147	-7.30	-6.30	-2.99
	7	321	-4.74		-5.42	-3.08	385	-4.47	-5.42	-4.87	-3.45	3	-6.63	-6.75	
	8	54	-5.77		-4.95	-2.96	364	-4.43	-5.60	-4.69	-2.66	32	-5.34	-6.52	
	9	380	-5.64		-5.70	-2.92	447	-4.56		-5.04	-2.84			-8.31	
	10				-5.47	-2.96	461	-5.14		-4.81	-2.69				
	11				-6.02	-3.17	343			-4.53	-3.04				
	12										-2.97				
	13										-3.35

图 4 单颗金刚石不同环带碳同位素组成和氮含量(atomic $\mu\text{g/g}$)变化

图5 3个产地金刚石(单一颗粒)不同生长环带碳原位同位素变化模式

(50号金伯利岩岩筒)金刚石碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 值($-6.22\text{‰} \sim +0.81\text{‰}$, 平均值 $-3.54\text{‰} \pm 1.5\text{‰}$), 张宏福等人^[24]获得的 $\delta^{13}\text{C}$ 值($5.03\text{‰} \sim -1.37\text{‰}$)基本一致, 但重碳范围略窄. 辽宁不同金刚石样品生长环带的碳同位素有3种变化模式: 升高-降低(L2和QL1)两阶段变化, 升高-降低-不规则波动(L3), 以及升高-降低-升高-降低多阶段变化(L1). 虽然中间过程不同, 但结晶开始时, 3种不同变化模式基本上都是先升高后降低, 大部分样品(占75%)结晶到最后, 碳同位素变轻(L1轻微变重). 其中变化最大的是溶蚀间断明显但基本无包裹体的L1样品($\{100\}$), $\delta^{13}\text{C}$ 最大值与最小值相差 -3.2‰ (表4); 含有黑色包裹体L2样品和内部比较纯净QL1样品 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化最小(-0.5‰).

山东金刚石样品 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化在 $-5.6\text{‰} \sim -2.0\text{‰}$ 之间, 56个点的平均值为 -3.6‰ , 变化范围较张宏福等人^[24]获得的 $\delta^{13}\text{C}$ 值范围($-6.4\text{‰} \sim -0.4\text{‰}$)稍小. 有4种类型变化模式: 升高-降低(S1), 降低-升高-降低(S2), 升高-降低-升高(S3), 升高-降低-升高-降低(QS1). 结晶开始时, 大部分都是先升高后降低(S2例外). 与辽宁金刚石相似, 大部分金刚石样品(占83%)结晶到最后阶段, 碳同位素也变轻. $\delta^{13}\text{C}$ 值变化最大的是不含包裹体S1样品($\{111\}$), 达到 2.0‰ , 变化最小(0.6‰)的S3也是比较干净的样品.

湖南3颗金刚石样品 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化范围为 $-8.6\text{‰} \sim -3.0\text{‰}$; 平均值为 -6.1‰ , 其中 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化范围最大的是干净无包裹体但溶蚀间断明显的H1样品

表4 辽宁、山东和湖南金刚石晶体 $\delta^{13}\text{C}$ 值的变化(‰)

产地	样号	氮集聚类型	最小值	最大值	$\delta^{13}\text{C}$ 平均值	$\Delta\delta^{13}\text{C}$
辽宁	L1	IaAB-IaB	-5.77	-2.57	-3.79	3.21
	L2	IaAB-IaA	-3.99	-3.51	-3.73	0.48
	L3	IaAB	-6.02	-2.89	-4.75	3.13
	QL1	IaAB	-3.50	-2.92	-3.16	0.58
山东	S1	IaAB-IaB	-5.14	-2.40	-3.26	2.75
	S2	IaAB	-5.60	-2.97	-4.59	2.63
	S3	IaAB	-5.15	-4.53	-4.87	0.62
	QS1	IaAB	-3.45	-2.01	-2.77	1.45
湖南	H1	IaAB	-8.55	-5.34	-7.52	3.21
	QH1	IaAB-IaB	-8.31	-6.25	-6.75	2.06
	QH2	IaAB-IaB	-4.36	-2.99	-3.47	1.37

(//{100}), 达到-3.2‰。可能是样品数量较少, $\delta^{13}\text{C}$ 变化范围较前人用燃烧法获得的结果稍窄, 但以轻碳为主的特征没有变^[25]。湖南金刚石样品生长环带碳同位素的变化具有缓慢降低-升高(H1, QH2)两阶段变化以及缓慢升高-降低-升高-降低(QH1)两种类型, 其中的2个样品与辽宁和山东多数样品的变化不同, 金刚石结晶开始时是先降低后升高, 而结束结晶时, 碳同位素反而变重了。

显然, 就单颗金刚石而言, 3个产地样品单颗金刚石内碳同位素变化与其是否含包裹体没有明确关系, 干净无包裹体样品既可以是碳同位素变化最明显也可以是变化最小的(表1和4)。与金刚石的类型也无关, 同样为IaAB型的金刚石, 其 $\delta^{13}\text{C}$ 变化既可以是大的(例如L3)也可以是小的(例如QL1); 但与金刚石环带出现溶蚀的程度有关, 没有环带的样品或环带比较规则的样品, 其碳同位素变化小, 如辽宁的L2和QL1, 山东的QS1和湖南QH1和QH2(前面生长阶段)等; 而生长过程中出现明显溶蚀的样品(如辽宁L₁和L₃, 山东S₁)变化则比较明显, 显示出 $\delta^{13}\text{C}$ 变化和金刚石形成过程流体组成变化之间具有相关性。

上述结果显示, 山东和辽宁金刚石形成过程中, 碳同位素既有变化幅度很小(最大和最小值最大相差-0.5‰)的, 也有波动明显的(最大和最小值最大相差-3.2‰), 总体上变化范围为-6.0‰~-2.0‰, $\delta^{13}\text{C}$ 峰值集中在-5.5‰和-3.0‰, 显示华北克拉通金刚石碳同位素的变化可能同时受结晶过程储库不均一性及分馏作用的影响^[35,40]。与此不同, 湖南金刚石 $\delta^{13}\text{C}$ 值总体变化范围为-8.6‰~-3.0‰, $\delta^{13}\text{C}$ 峰值在-6.5‰和-3.5‰附近。结合湖南金刚石早期“晶核” $\delta^{13}\text{C}$ 平均值明显较辽宁和山东金刚石“晶核”轻, 推测金刚石形成时扬子克拉通大陆岩石圈地幔碳同位素具有更轻的 $\delta^{13}\text{C}$ 值组成; 同时, 由于3个产地具有溶蚀间断的金刚石, 其碳同位素变化范围明显大于具正常生长层结构样品碳同位素变化范围, 显示出地幔高温条件下碳储库(介质)不均一性对碳同位素影响明显大于分馏作用的影响^[41,42]。结合湖南金刚石橄榄岩型和榴辉岩型包体(包括KCl, NaCl, 铬铁矿, 绿辉石, 柯石英和碳硅石等矿物包体)出现比例相似^[35,43], 燃烧法测得的金刚石平均 $\delta^{13}\text{C}$ 碳同位素^[25]范围达-22.2‰~-2.5‰, 特别是扬子克拉通早元古代-晚元古代存在俯冲碰撞和消减作用的特点^[44~47], 我们认为, 两个克拉通金刚石生长过程碳同位素组成的差

异和扬子克拉通与华北克拉通深部地幔交代流体碳同位素组成存在差异有关, 也暗示了扬子克拉通大陆岩石圈地幔存在含轻碳同位素高地壳物质的可能性。

3.2 碳同位素与氮(N)含量变化关系及其指示意义

关于金刚石中N丰度、碳同位素组成及氮同位素组成之间相关关系的研究, 目前还存在明显的分歧。部分学者研究显示, 非皮壳状金刚石氮和碳同位素变化两者之间几乎没有关联^[40,48,49]; 但另一部分学者^[2,11,17,18]对皮壳状钻石(coated diamonds)^[15,17,40]研究后认为, 部分金刚石碳同位素组成变化与金刚石中杂质N含量、聚合态以及氮同位素组成间存在着某种相关性。例如, Javoy等人^[12]对Mbuji Mayi (Zaire)金刚石的研究显示, 在 f_{O_2} 下降环境中结晶的金刚石, $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 负相关; 而Bulanova等人^[21]对一颗来自雅库特Mir分层生长金刚石从核心到边缘 $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ 和N含量的研究发现: 金刚石核到边缘 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 逐渐变重, 而N丰度则降低。Ukhanov等人^[50]对采自雅库特省Zapolyarnaya和Poiskovaya金伯利岩管(Verkhnemnsky地区)及一条小型的贫矿岩管Leningrad(Ukukitsky地区)金刚石的研究也显示, $\delta^{13}\text{C}$ 值越高则N含量越低。显然, 目前对金刚石结晶过程 $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ 和N含量的变化关系的研究还没有取得一致认识, 金刚石结晶过程环境 f_{O_2} 增加可以导致晚期碳同位素变重^[51], 相应地N含量应该增加^[52]。因此, 对于 $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ 和N含量之间的相关性, 比较一致的认识是, 三者之间的关联可能反映了金刚石是在相对封闭系统中连续生长结晶形成, 这种情形下, N和碳同位素及含量主要受到结晶分馏作用影响^[21]。

本文现有的数据显示, 华北和扬子克拉通钻石结晶过程中从中心到边缘生长层, 碳同位素变化和其N含量之间均没有相关性。而对包括本文测试样品在内14个金刚石切片进行红外光谱填图(Mapping)结果也显示, 两个克拉通金刚石成核阶段N含量可高于或低于其他生长阶段, 不同生长阶段N杂质含量变化不具有单向变化规律, 暗示了金刚石生长过程中地幔流体碳和N之间存在复杂的交换^[53]。华北和扬子克拉通均没有确切的金刚石包裹体年龄数据, 通过N的含量来获得金刚石核心和边缘结晶温度的变化, 这种复杂的交换过程受什么因素影响目前并

不清楚. 鉴于金刚石碳同位素组成、N 丰度及氮同位素三者间关系涉及到同位素动力学效应、生长过程中流体变化以及其后氮集聚态改变等多个方面^[2,21], 如果考虑到本文 3 个产地金刚石碳同位素组成和金刚石是否发育溶蚀结构明显相关, 和金刚石是否含包裹体及其集聚类型的关系不明显的特征, 我们认为, 目前比较好的解释可能是: 我国两个克拉通金刚石生长过程地球化学环境相对开放, 金刚石地幔储库交流体碳同位素和氮的组成不均一、存在复杂的交换过程. 由于样品较为有限, 有关认识还是初步的, 需要今后更多测试结果的验证.

4 结论

本研究运用二次离子质谱(SIMS)方法对华北克拉通的山东和辽宁, 以及扬子克拉通的湖南金刚石(砂矿)不同生长层碳同位素和氮元素组成进行了高精度的原位分析, 证实和得到了如下认识:

(1) 华北克拉通和扬子克拉通金刚石样品均具

有碳同位素分层结构, 碳同位素组成存在一定差异, 前者分布范围为 $-6.0‰ \sim -2.0‰$, 与全球橄榄岩型金刚石一致; 后者范围为 $-8.6‰ \sim -3.0‰$, 与榴辉岩型为主的金刚石近似; 金刚石生长“核心”早期的碳同位素组成显示, 华北克拉通金刚石早期流体的 $\delta^{13}\text{C}$ 组成明显较扬子克拉通金刚石早期的 $\delta^{13}\text{C}$ 组成重(平均值分别为 $-3.0‰$ 和 $-7.4‰$), 扬子克拉通大陆岩石圈地幔金刚石结晶早期 $\delta^{13}\text{C}$ 组成较轻是其固有的特征, 暗示扬子克拉通大陆岩石圈地幔在金刚石结晶前存在含轻碳同位素地壳物质的可能性.

(2) 单颗金刚石分层碳同位素原位精细测定显示, 我国两个克拉通金刚石不同生长层阴极发光强度与其 $\delta^{13}\text{C}$ 值之间不存在明确相关性, 单颗金刚石不同生长层碳同位素变化与是否含包裹体及其氮集聚类型也没有明确的关系, 但与金刚石是否存在溶蚀间断有关. 这种情况说明, 两个克拉通金刚石生长过程中地幔流体碳同位素组成不均一, 地幔碳储库流体不均一性对碳同位素影响较分馏作用影响更为明显.

致谢 感谢辽宁省地勘局第六地质队原/现任总工程师韩柱国和林少全, 山东省地质矿产勘察七院总工办主任杨道荣, 湖南常德 413 地质队原/现任总工程师李子云和董斌, 山东建材 701 矿, 大连瓦房店金刚石股份有限公司, 中国地质调查局宜昌地质矿产研究所在本项目野外工作及样品收集过程中提供的热情帮助.

参考文献

- 1 郑建平, 余淳梅, 路凤香, 等. 不连续生长的金刚石与克拉通地块内部增生过程中的地幔流体作用. 地学前缘, 2001, 8: 103–109
- 2 Stachel T, Harris J W, Muehlenbachs K. Sources of carbon in inclusion bearing diamonds. Lithos, 2009, 1125: 625–637
- 3 张舟, 张宏福. 金刚石与深部碳循环. 地学前缘, 2011, 18: 268–283
- 4 韩友科, 安娜. 金刚石剥层燃烧法分析其碳同位素组成. 岩矿测试, 1986, 4: 296–303
- 5 池际尚, 路凤香. 华北地台金伯利岩及古生代岩石圈地幔特征. 北京: 科学出版社, 1996. 301
- 6 郭九皋, 蔡秀成, 邓华兴, 等. 湖南金刚石砂矿中的 I b 型金刚石. 科学通报, 1985, 18: 1403–1405
- 7 Craig H. The geochemistry of the stable carbon isotopes. Geochim Cosmochim Acta, 1953, 3: 53–92
- 8 Wickman E. The cycle of carbon and the stable carbon isotopes. Geochim Cosmochim Acta, 1956, 9: 136–153
- 9 Galimov M. The relation between formation conditions and variations in isotope composition of diamonds. Geochem Inter, 1985, 22: 118–142
- 10 Peter D. The carbon isotopic composition of diamonds: Relationship to diamond shape, color, occurrence and vapor composition. Geochim Cosmochim Acta, 1980, 44: 943–961
- 11 Swart P K, Pillinger C T, Milledge H J, et al. Carbon isotopic variation within individual diamonds. Nature, 1983, 303: 793–795
- 12 Javoy M, Pineau F, Demaiffe D. Nitrogen and carbon isotopic composition in the diamonds of mbuimayi (zaïre). Earth Planet Sci Lett, 1984, 68: 399–412
- 13 Boyd S R, Matthey D P, Pillinger C T, et al. Multiple growth events during diamond genesis: An integrated study of carbon and nitrogen isotopes and nitrogen aggregation state in coated stones. Earth Planet Sci Lett, 1987, 86: 341–353
- 14 Galimov E M. Isotope fractionation related to kimberlite magmatism and diamond formation. Geochim Cosmochim Acta, 1991, 55: 1697–1708
- 15 Boyd S R, Pillinger C T, Milledge H J, et al. C and N isotopic composition and the infrared absorption spectra of coated diamonds: Evidence for the regional uniformity of $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ rich fluids in the lithospheric mantle. Earth Planet Sci Lett, 1992, 109: 633–644

- 16 Pearson D G, Boyd S R, Haggerty S E, et al. The characterization and origin of graphite in cratonic lithospheric mantle: A petrological carbon isotope and Raman spectroscopic study. *Contrib Mineral Petrol*, 1994, 115: 449–466
- 17 Deines P, Harris J W, Gurney J J. Depth-related carbon isotope and nitrogen concentration variability in the mantle below the Orapa kimberlite, Botswana, Africa. *Geochim Cosmochim Acta*, 1993, 57: 2781–2796
- 18 Deines P, Harris J W, Gurney J J. Carbon isotope ratios, nitrogen content and aggregate state and inclusion chemistry of diamond from Jwaneng, Botswana. *Geochim Cosmochim Acta*, 1997, 61: 3993–4005
- 19 Harte B, Fitzsimons I, Harris J W, et al. Carbon isotope ratios and nitrogen abundances in relation to cathodoluminescence characteristics for some diamonds from the Kaapvaal Province, S Africa. *Mineral Mag*, 1999, 63: 829
- 20 Zedgenizov D A, Harte B, Shatsky V S, et al. Directional chemical variations in diamonds showing octahedral following cuboid growth. *Contrib Mineral Petrol*, 2006, 151: 45–57
- 21 Bulanova G P, Pearson D G, Hauri E H, et al. Carbon and nitrogen isotope systematic within a sector-growth diamond from the Mir kimberlite, Yakutia. *Chem Geol*, 2002, 188: 105–123
- 22 Smith C B, Bulanova G P, Kohn S C, et al. Nature and genesis of Kalimantan diamonds. *Lithos*, 2009, 112: 822–832
- 23 刘观亮, 汪雄武. II型金刚石形成的地质条件探讨. 中国地质科学院宜昌地质矿产研究所所刊, 1989, 14: 41–81
- 24 张宏福, 路凤香, 赵磊, 等. 中国原生金刚石的碳同位素组成及其来源. 地球科学, 2009, 34: 37–42
- 25 刘观亮, 韩友科, 翟丽娜, 等. 金刚石碳同位素组成和成因. 中国地质科学院宜昌地质矿产研究所所刊, 1994, 20: 1–16
- 26 Welbourn C M, Cooper M, Spear P M. De Beers natural versus synthetic diamond verification instruments. *Gems Gemol*, 1996, 32: 156–169
- 27 Kitawaki H, Abduriyim A, Okano M. Identification of melee-size synthetic yellow diamonds in jewelry. *Gems Gemol*, 2008, 44: 202–213
- 28 Hall H T. Ultra-high pressure apparatus. *Rev Sci Instrum*, 1960, 31: 125
- 29 Bovenkerk H P, Bundy F P, Hall H T, et al. Preparation of diamond. *Nature*, 1959, 184: 1094
- 30 Hazen R M. *The Diamond Makers*. Cambridge: Cambridge University Press, 1999
- 31 Sunagawa I. Morphology of natural and synthetic diamond crystals. In: Sunagawa I, ed. *Materials Science of the Earth's Interior*. Tokyo: Terra Scientific Publishing Co, 1984. 303–330
- 32 Orlov Y. *The Mineralogy of Diamond*. California: John Wiley and Sons, 1973. 264
- 33 肖化云, 刘丛强, 黄智龙. 金刚石包裹体中的古地幔信息. 地球科学进展, 2001, 16: 244–250
- 34 Lu T J, Chen H, Qiu Z L, et al. Multiple core growth structure and nitrogen abundances of diamond crystals from Shandong and Liaoning kimberlite pipes, China. *Europ J Mineral*, 2012, 24: 651–656
- 35 陈美华, 路凤香, 郑建平. 辽宁复县金刚石的阴极发光特征及其意义. 地球科学, 1999, 24: 179–182
- 36 陈美华, 路凤香, 狄敬如, 等. 辽宁瓦房店金刚石的阴极发光和红外光谱分析. 科学通报, 2000, 45: 1424–1428
- 37 Cartigny P. Stable isotopes and the origin of diamond. *Elements*, 2005, 1: 79–84
- 38 Stepanov A S, Shatsky V S, Zedgenizov D A, et al. Causes of variations in morphology and impurities of diamonds from the Udachnaya Pipe eclogite. *Russ Geol Geophys*, 2007, 48: 758–769
- 39 Liu Y, Taylor L A, Sarbadhikari A B, et al. Metasomatic origin of diamonds in the world's largest diamondiferous eclogite. *Lithos*, 2009, 112(S2): 1014–1024
- 40 陈美华, 李艳, 狄敬如, 等. 山东蒙阴金刚石的“似玛瑙状”生长结构及氮、氢杂质分布的不均一性. 地质学报, 2006, 80: 1197–1201
- 41 储雪蕾. 地幔的碳同位素. 地球科学进展, 1996, 11: 446–452
- 42 郑永飞. 地幔稳定同位素地球化学. 见: 郑永飞, 编. 化学地球动力学. 北京: 科学出版社, 1999. 62–118
- 43 陈华, 丘志力, 陆太进, 等. 中国金刚石(钻石)产地来源的“指纹”特征及联合国金伯利进程框架下钻石原产地研究. 北京: 地质出版社, 2012
- 44 Li X H, Zhao J X, McCulloch M T, et al. Geochemical and Sm-Nd isotopic of Neoproterozoic ophiolites from southeastern China: Petrogenesis and tectonic implications. *Precambrian Res*, 1997, 81: 129–144
- 45 丁炳华, 史仁灯, 支霞臣, 等. 江南造山带存在新元古代(~850 Ma) 俯冲作用——来自皖南 SSZ 型蛇绿岩锆石 SHRIMP U-Pb 年龄证据. 岩石矿物学杂志, 2008, 27: 375–388
- 46 郑永飞, 吴福元. 克拉通岩石圈的生长和再造. 科学通报, 2009, 54: 1945–1949
- 47 Liu C Z, Liu Z C, Wu F Y, et al. Mesozoic accretion of juvenile sub-continental lithospheric mantle beneath South China and its implications: Geochemical and Re-Os isotopic results from Ningyuan mantle xenoliths. *Chem Geol*, 2012, 292: 186–198
- 48 Harte B, Otter M L. Carbon isotope measurements on diamonds. *Chem Geol*, 1992, 101: 177–183
- 49 Fitzsimons I C W, Harte B, Chinn J J, et al. Extreme chemical variation in complex diamonds from George Creek, Colorado: A SIMS study of carbon isotope composition and nitrogen abundance. *Min Mag*, 1999, 63: 857–878

- 50 Ukhanov A V, Khachatryan G K. Carbon isotope and Ir evidence in favor of fluid origin of natural diamonds from kimberlite pipes in Yakutian Province. In: 9th International Kimberlite Conference Extended Abstract, 1–2, 2008
- 51 Deines P. The carbon isotopic composition of diamonds: Relationship to diamond shape, color, occurrences and vapour composition. *Geochim Cosmochim Acta*, 1980, 44: 943–961
- 52 Deines P, Harris J W, Spear P M, et al. Nitrogen and $\delta^{13}\text{C}$ content of Finch and Premier diamonds and their implications. *Geochim Cosmochim Acta*, 1989, 53: 1367–1378
- 53 孙媛, 丘志力, 陆太进, 等. 显微红外光谱填图法示踪中国 3 个产地天然钻石中氮杂质的非均匀生长. *光谱学与光谱分析*, 2012, 32: 2070–2074

· 动 态 ·

拓扑绝缘体-超导体异质结构的电输运研究进展

拓扑绝缘体-超导体异质结构的输运特性研究已经成为凝聚态物理研究领域的热点之一. 最近的一篇综述文章总结了该方向的实验进展, 探讨了在这种异质结构中观测到马约喇纳费米子的可能性.

该篇文章名为《拓扑绝缘体异质结构中的量子输运——关于拓扑绝缘体和超导体的结合》, 发表在《中国科学: 物理学 力学 天文学》英文版 2012 年第 12 期上, 由北京大学量子材料科学中心王健研究员担任通讯作者撰写.

拓扑绝缘体由于其奇特的量子自旋霍尔效应及表面态成为近年来物质科学领域研究的热点. 拓扑绝缘体体内是绝缘体, 表面是良好导体并且自旋和动量耦合在一起, 可实现低能耗的自旋电流输运. 重要的是其表面态受体态的时间反演不变拓扑保护, 一般非磁性杂质不会破坏表面态的性质, 使其在未来低能耗的自旋电子器件, 容错量子通信及量子计算机中有着广泛的应用前景. 超导体是 100 年前发现的在低温下电阻为零的无耗散量子材料, 当前在医学、军事、科研、工程等领域已得到广泛的应用. 将拓扑绝缘体与超导体结合在一起做成异质结构, 能够在拓扑绝缘体表面引入超导配对, 可望观察到理论上期望已久的新粒子, 马约喇纳(Majorana)费米子. 这在科学上意义非

凡. 同时, 马约喇纳费米子在数学上可以用于拓扑量子计算. 因此纳米尺度的拓扑绝缘体-超导体体系为可能的拓扑量子计算机提供了一个新的平台. 此外, 纳米拓扑绝缘体与超导体的结合, 将自旋电子与超导电流有机结合在了一起, 有望发展新的无能耗或低能耗的超导自旋电子器件, 同时解决运算、存储、能耗三大问题, 进而推动下一代的信息科技革命.

该综述研究从拓扑绝缘体的发现谈起, 简明扼要地介绍了其特殊的物理性质, 详细梳理了近年来国际上对拓扑绝缘体-超导体异质结构的实验研究和重要成果, 如零偏压下的电导峰值效应, 总结了超导转变温度以下电阻反常增大、反常约瑟夫森效应等一些始料未及的实验现象, 并通过分析对比, 指出了该领域有待进一步澄清和研究的问题, 为该体系中马约喇纳费米子的观测提供了线索. 此外, 文章还介绍了拓扑超导体、拓扑半金属以及新型的拓扑绝缘体, 并对未来的拓扑绝缘体-超导体异质结构作出了展望.

该研究得到了国家重点基础研究发展计划(2012CB-921300)、国家自然科学基金(11174007)和美国 Penn State MRSEC (DMR-0820404)的资助.

(本刊讯)