辽宁瓦房店金刚石的阴极发光和红外光谱分析

陈美华^① 路凤香^② 狄敬如^① 郑建平^②

(^①中国地质大学珠宝学院, 武汉 430074; ^②中国地质大学地球科学学院, 武汉 430074.

Email: cmhd@public.wh.hb.cn)

摘要 阴极发光(CL)图像揭示辽宁瓦房店金刚石内部结构具有3种类型:(1)简单的生长环带结构,(2)复杂环带的多期生长结构,(3)罕见的“似玛瑙状”结构.这些特点反映了金刚石生长过程的复杂性.定向切片金刚石的微区 Fourier 变换红外光谱(FTIR)分析表明:杂质 N, H 在金刚石中分布不均匀,同一矿区的金刚石具有不同的氮聚集状态和类型,同一颗粒金刚石从中心至边缘亦可出现不同的 N 聚集态, N 的不同聚集态是聚集温度 T_{NA} , 金刚石在地幔中存留时间 t_{MR} 及 N 丰度值的函数,结合 FTIR 定量分析结果和相关地质信息,得知瓦房店金刚石中心与边缘结晶时间相差最高可达 6~7 亿年,如此长的生长时间跨度与 CL 图像揭示的多期生长结构相吻合.

关键词 阴极发光 微区 FTIR 分析 生长结构 金刚石 辽宁

通过高能阴极射线激发金刚石中的杂质或晶格缺陷造成发光中心,由此表现出特定的发光图像,杂质或缺陷的类型、分布式样、丰度变化导致不同 CL 图像形式,解析这些金刚石的 CL 图像能够:(1)揭示金刚石生长结构、生长机制、生长阶段及过程;(2)提供金刚石的塑性变形信息;(3)验证和解释金刚石微区红外光谱分析、稳定同位素分析及地质年代相关结果^[1];(4)为区分天然金刚石与合成金刚石提供关键的证据^[2].

传统的 FTIR 分析侧重于金刚石的分类,由于激光斑点较大,样品测试区域不易控制,并且一些金刚石具有生长环带,得出的红外光谱图应该是一种近似的结果.然而,对金刚石切片样品的微区 FTIR 分析精度高,获得的信息更多.它可以:(1)确定具有复杂生长结构的金刚石从中心至边缘不同区域 N 聚集类型、N 的聚集态丰度、H 含量的变化趋势^[3];(2)利用合成金刚石的实验研究成果和相关地质资料,估算金刚石在上地幔的存留时间 t_{MR} 或 N 聚集温度 T_{NA} ,讨论金刚石生长过程的热演化史^[4];(3)利用 N 的丰度、聚集类型、转化程度及 H 的含量不同,讨论金刚石的形成条件和环境,提供有价值的成因信息^[5].本文使用这两种方法对瓦房店金刚石进行研究,提供金刚石的内部结构类型,并应用 FTIR 定量分析结果估算其形成年龄,讨论其生长过程及地质意义.

1 CL 测试技术和结果

选择辽宁瓦房店 50 号金伯利岩管中的 20 粒金刚石单晶体进行 CL 测试,样品以八面体和菱形十二面体为主,粒径为 2.5~6 mm,有无色、微黄色、浅褐及棕褐色等.测试前对样品进行定向切磨,八面体以(100)或(110)切面为观察平面,菱形十二面体以(111)面为观察面.使用仪器为美国 ELM-3R Luminoscope systems,测试条件:室温,10 kV,0.5 mA,666.5~933.1 Pa.放大约 50 倍照相,分析这些 CL 图像,按内部生长结构型式可划分为 3 种类型的金刚石^[6]:

(1)具简单生长环带的金刚石:多数为立方或八面体的生长环带,环带平直,宽窄不一,由不发光区和蓝绿色发光区构成,自中心向外平行排列,明显地受层状生长机制控制.

(2)具复杂环带的多期生长的金刚石:典型的 CL 图像见封面图(Lc-35),其素描如图 1 所示. Lc-35 号金刚石可分为 3 个生长期,不同的生长期之间有较长时间的生长间断,并有熔蚀

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/csb2000-45-13-1424>

作用发生. 由中心至边缘依次为: 立方-八面体、浑圆状立方-八面体(或菱形十二面体)、生长间断和熔蚀 → 立方-八面体、熔蚀 → 密集层状分布的立方-八面体. 从 CL 发光特征看, 第 1 期又包含 3 个生长阶段或生长区, 最早阶段为不发光的近似矩形的暗色核心区, 随后为发黄绿色光的立方-八面体区, 最后阶段为不发光的浑圆状立方-八面体区; 第 2 期 CL 颜色以较亮的浅蓝色为特征, 而且立方体的生长区占优势, 其边部熔蚀为凸凹不平状; 第 3 期生长表现为黄绿色与深蓝色或暗色纹层密集排列, 该期生长中, 立方体方向熔蚀明显, 表现为近于平行的锯齿状纹层. 到晚期八面体生长区逐渐扩大, 最后发育为八面体外形的晶体. Lc-37 号金刚石(图 2)明显具两个生长时期, 早期均匀生长后, 生长停止并熔蚀, 形成不规则的“V”形晶体, 第 2 期在此基础上发育为规则的八面体.

图 1 多期生长复杂环带金刚石 CL 图像
样品号: Lc-35 八面体(110), ○为 FTIR 微区分析点

图 2 多期生长复杂环带金刚石 CL 图像
样品号: Lc-37 八面体(110), ○为 FTIR 微区分析

(3) 具罕见的“似玛瑙状”结构的金刚石: 这种圈层状结构仅出现于 LC-40 样品的颗粒的边部, 表现为暗色不发光层及黄绿色发光层构成的近同心圈层结构, 且包裹于主晶之中. 其成因可能为: 在金刚石生长的局部, 因多结晶中心聚集或相邻的种晶形态较复杂, 后续的结晶过程在混合生长机制(螺旋生长+层状生长)、局部不均匀熔蚀或变化的结晶条件等因素共同作用下, 沿早期不规则种晶形态生长成近同心的圈层结构^[7].

2 FTIR 分析及相关信息

现有资料表明^[8], 辽宁瓦房店 50 号岩管的金刚石 I 型占 99.45%, II 型含量较低, 约为 0.45%; I 型金刚石中绝大部分为 Ia 型, 在测试的近 60 颗单晶中, 大部分为 IaAB 型, 即既有代表 A 中心的 $1\ 282\ \text{cm}^{-1}$ 吸收率, 又有一定的 B 中心 $1\ 175\ \text{cm}^{-1}$ 吸收和少量的片晶 N $1\ 370\ \text{cm}^{-1}$ 吸收率. 少数为 IaA 型和 IaB 型^[9].

本文对典型定向切片样品进行 FTIR 微区分析, 使用的仪器为美国 Nicolet-Plan 750 型, 结果表明, 瓦房店金刚石生长过程中 N, H 的丰度值及 N 的聚集态均发生变化. 图 3 代表了定向

切片样品 Lc-35 由中心至边缘的不同位置红外光谱图. 这里采用国际上通用的计算方法^[10~12], 获得了样品 Lc-35, Lc-37 自中心至边缘的 A 中心、B 中心及 N 总量和转化程度(A→B)变化情况(表 1, 各点号位置分别见图 1 和 2).

由图 3 和表 1 可知, 瓦房店金刚石中不同颗粒 N 的含量及聚集程度不同. 大多数样品中, 自中心至边缘 N 总量逐渐降低, N 的聚集程度也发生变化. 在 Lc-35 样品中, 自中心至边部 N 总量变化与 3 个生长时期相对应, 其中第 2 期生长(对应点 3 和 4)N 丰度最高, 最后一期 N 丰度最低, 且 B 中心含量最低, FTIR 曲线亦证实了这一结论, 早两期(点 1 至 4)的曲线 1 370 和 1 175 cm^{-1} 吸收率强, 为

I aAB 型, 而逐渐向边缘过渡时, 该两处吸收率减弱, 到边部以 1 282 cm^{-1} 吸收为主, 为 I aA 型, Lc-37 样品中表现出类似的变化规律. 这些特点反映了具复杂结构的金刚石在从早至晚不同的生长时期(或阶段)所处的结晶环境和条件、或者金刚石捕虏 N 的能力发生变化, 这种变化刚好与 CL 图像揭示的金刚石多期生长相吻合. 而在一些相对简单的层状生长结构的金刚石中, 其变化较小.

图 3 金刚石切片(Lc-35)从中心至边缘(1~6)微区 FTIR 分析

表 1 金刚石定向切片中不同位置 N 的丰度($\mu\text{g/g}$)及转化程度

样品号 形态及切面 位置 点号	Lc-35 八面体(110)切面 中心→边缘						Lc-37 八面体(110)切面 中心→边缘		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
N _A	306	322	443	418	277	218	237	233	274
N _B	157	181	236	238	73	26	302	208	95
N _T	463	503	679	656	350	24	539	441	369
B%	33.9	36	34.8	36.3	20.8	10.6	56	47.2	25.7

H 同 N 一样是金刚石中普遍存在的杂质元素, 在金刚石内主要以 C=CH₂ 构成氢基团, 为 C—H 键的伸缩振动方式. 被测试的大部分金刚石样品中均有 H 的存在, 特征吸收峰为 3 107 cm^{-1} , 如图 3; 另外, 在 1 405, 3 400~2 750 和 2 786 cm^{-1} 还可能伴随有弱的吸收率^[13]. 大部分样品中, 从中心至边缘 H 吸收峰的强度逐渐减弱, 直至消失.

3 瓦房店金刚石 t_{MR} 值

目前,国内未见有关金刚石包裹体测年的报道.根据 Clark 等人^[12]和 Evans 等人^[14,15]对金刚石中 N 的转变过程及影响因素和动力学机制的研究成果,可以认为金刚石中不同的 N 聚集态(如 A 中心或 B 中心)的丰度值是聚集温度 T_{NA} , 地幔存留时间 T_{MR} 和 N 的丰度值函数. N 的丰度或不同的聚集态的丰度值可根据 Davies^[10]和 Clark 等人^[12]提出的计算公式获得,这些计算公式是基于对金刚石红外光谱的解析得出的.因此,当依据金刚石包裹体中地质温度计给出结晶温度后,可以计算出金刚石在上地幔的存留时间 t_{MR} , 由此可获得金刚石的形成年龄,即 t_{MR} 与其寄主岩浆(金伯利岩浆或钾镁煌斑岩浆)喷发年龄之和.

聚集温度采用路凤香等人^[18]根据金刚石中包裹体成分计算结果,温度范围为 1 115~1 171 °C (压力范围为 5.17~7.47 GPa), 计算时取其平均温度值 1 123 °C, 并假设金刚石整个结晶过程中温度相似或变化较小,在样品 Lc-35 中,获得的结果是金刚石从中央至边部位置 t_{MR} 变化为: 1.1~1.2→0.8~0.9→0.52 Ga. 辽宁瓦房店金伯利岩浆侵位年龄为 462 Ma^[9], 因此可得出金刚石中央位置形成时间约 1 650 Ma, 边部形成时间约为 980 Ma, 二者结晶时间相差约 650 Ma. Lc-37 样品中,中央区域 N 的丰度值高,聚集程度高, B 中心占 56%, 边部则为 26%, 亦说明中心部分结晶时间明显早于边部,这一现象与 CL 图像所揭示的明显的两期生长也相吻合.

4 讨论

上述实验结果及研究表明:

(1) 瓦房店金刚石生长结构具有多样性和复杂性特点,具体表现为同一地区的金刚石具有不同的生长结构,同一金刚石表现为多期或多阶段的生长环带特征;生长过程既受控于单一的生长机制又存在混合生长机制的作用. FTIR 分析及相关地质信息表明,同一矿区内不同金刚石 N 丰度值及类型有差异,部分金刚石生长经历了相当长的时间跨度(早期与晚期结晶时间相差约 6.5 亿年),中间的生长间断或熔蚀,说明在金刚石的生长过程中受到深部岩浆活动或地台边部构造运动的影响,使金刚石生长暂时中止,致使已结晶的晶体不能完好地保存.一些学者在研究华北地台金刚石中发现同位素 ^{13}C 在边部的比例大于核部以及同一金刚石中具 I 和 II 型交替生长现象,亦说明金刚石生长存在不连续性和阶段性^[9, 17]. 瓦房店金刚石 CL 图像所展示的结构支持了该论点的合理性.

(2) 金刚石形成机制有两种主要观点^[18]: 一种认为金刚石结晶于岩石圈底部,形成于固态环境,控制金刚石形成的主要因素是温度和压力;另一种认为金刚石并不一定是在固态的环境中生长,而是与熔/流体的活动密切相关.对有经济价值的金伯利岩型金刚石进行研究,在粗粒金刚石中发现了流体包裹体^[19]. 合成金刚石的实验亦证明了金刚石可以在流体环境中结晶^[18]. 瓦房店金刚石的 CL 图像所反映的内部结构支持了这一观点. 金刚石生长过程的熔蚀、刻蚀现象、脉动式的结晶环境产生的密集的圈层结构以及似玛瑙状结构均说明了熔/流体的存在及参与作用.

(3) 熔/流体是指含大量挥发分的熔体或流体,它们一般温度较低,会因脉动式的周期性作用导致金刚石形成不规则的生长纹及反映多阶段的密集纹层,这种特征可能表明金刚石生长时处于动荡的温压及流体状态条件. 熔体的温度高于前者,古老地幔孕育着多次熔融作用,它们因构造条件所限没有上升喷出地表,而是在地幔中形成夭折的岩浆^[18], 这些熔体很可能

对金刚石起了熔蚀、破坏作用. Lc-35 号样品的中心部位, 无明显的生长环带及熔蚀, 代表了最早阶段没有熔体及熔/流体的活动, 反映了金刚石在固态平衡条件下结晶的特点. 熔体及熔/流体对金刚石生长影响的差异性在今后研究的重要问题之一.

(4) 辽宁瓦房店金伯利岩区位于冀鲁辽陆核边部, 直至 1 700 Ma 才完全固结, 结束了地幔导源的大规模岩浆活动^[9], 这一年龄与本区金刚石开始结晶的年龄近似, 表明金刚石形成于克拉通完全固结的环境. 寄主岩浆喷发时间为 462 Ma, 金刚石在稳定的克拉通内有较长的结晶及存留时间(约 0.7 Ga), 这也是瓦房店金伯利岩含矿性较好的重要原因之一. 但比澳大利亚 Argyle 的金刚石在地幔存留时间(1.2 Ga)还要短^[20]. 从找矿的角度来看, 克拉通固结稳定的时间与金伯利岩侵位的时间间隔愈长, 愈有利于优质的有经济价值的金刚石形成.

致谢 本工作为国家自然科学基金重点资助项目(批准号: 49711330).

参 考 文 献

- 1 Bulanova G P. The formation of diamond. *Journal of Geochemical Exploration*, 1995, 53: 1~23
- 2 Burns R C, Davies G J. Growth of synthetic diamond. In: Field J E, ed. *The Properties of Natural and Synthetic Diamond*. London: Academic Press, 1992. 395~422
- 3 Mendelsohn M J, Milledge H J. Geologically significant information from routine analysis of the mid-infrared spectra of diamonds. *International Geology Review*, 1995, 37: 95~110
- 4 Evans T. Aggregation of nitrogen in diamond. In: Field J E. ed. *The Properties of Natural and Synthetic Diamond*. London: Academic Press, 1992. 259~290
- 5 Taylor W R, Milledge H J, Grririn B J, et al. Characteristics of microdiamonds from ultramafic massifs in Tibet: Authentic ophiolitic diamonds or contamination? In: 6th IKC Extended Abstract. Novosibirsk: Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, 1995. 623~624
- 6 陈美华, 路凤香, 郑建平. 辽宁瓦房店金刚石的阴极发光特征及其意义. *地球科学*, 1999, 24(2): 179~182
- 7 Bulanova P, Griffin B J. The origin of complex "agate" textures in octahedral diamonds from kimberlites. In: 6th IKC Extended Abstract. Novosibirsk: Siberian Branch of Russian Academy of Science, 1995. 74~76
- 8 池际尚, 路凤香, 刘永顺, 等. 中国原生金刚石成矿条件研究. 武汉: 中国地质大学出版社, 1996. 52~55
- 9 陈美华, 狄敬如. 阴极发光及红外光谱技术在金刚石研究中的应用. *地质科技情报*, 1999, 18(2): 97~100
- 10 Davies G. Decomposing the IR absorption spectra of diamonds. *Nature*, 1981, 290: 40~41
- 11 Allen B P, Evans T. Aggregation of nitrogen in diamond including platelet formation. *Proc Roy Soc Lond*, 1981, 375A: 93~104
- 12 Clark C D, Collins A T, Woods G S. Absorption and luminescence spectroscopy. In: Field J E, ed. *The Properties of Natural and Synthetic Diamond*. London: Academic Press, 1992. 35~80
- 13 Woods G S, Collins A T. Infrared absorption spectra of hydrogen complexes in type I diamonds. *J Phys Chem Solids*, 1983, 44(5): 471~475
- 14 Evans T, Qi Z. The kinetics of aggregation of nitrogen atoms in diamond. *Proc Roy Soc Lond*, 1982, 381A: 159~178
- 15 Evans T, Harris J W. Nitrogen aggregation, inclusion equilibration temperatures and the age of diamonds. In: 4th International Kimberlite Conference Extended Abstracts. Perth: Geological Society of Australian, Abstracts Series, 1986, 16: 386~388
- 16 Taylor W R, Jaques A L, Ridd M. Nitrogen-defect aggregation characteristics of some Australian diamonds: Time-temperature constraints on the source regions of pipe and alluvial diamonds. *American Mineralogist*, 1990, 75: 1290~1310
- 17 Heerden L A, Boyd S R, Pillinger C T, et al. The fractionation of nitrogen and carbon stable isotope ratios in western Australian diamonds. In: 6th IKC Extended Abstract. Novosibirsk: Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, 1995. 228~230
- 18 路凤香, 郑建平, 陈美华. 有关金刚石形成条件的讨论. *地学前缘*, 1998, 5(3): 125~132
- 19 郑建平, 路凤香, 郭 晖, 等. 金刚石中流体包裹体研究. *科学通报*, 1994, 39(3): 253~256
- 20 Taylor W R, Gurney J J, Milledge H J. Nitrogen aggregation and cathodoluminescence characteristics of diamonds from the Point Lake kimberlite pipe, Slave province, nwt, Canada. In: 6th IKC Extended Abstract. Novosibirsk: Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, 1995. 614~616

(2000-01-27 收稿, 2000-04-10 收修改稿)