

<http://www.geojournals.cn/dzxb/ch/index.aspx>

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

陈美华¹⁾, 李艳¹⁾, 狄敬如¹⁾, 路凤香²⁾, 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

内容摘要: 阴极发光(CL)技术可揭示金刚石生长结构、阶段和过程。利用该技术首次发现蒙阴金刚石中罕见的“似玛瑙状”生长结构,并分析了该典型结构的特征和生长机制。该样品定向切片的傅立叶变换红外光谱(FTIR)微区分析表明,氮、氢杂质分布不均一,从生长中心至边缘,总氮含量和B中心百分数逐渐降低,但变化幅度较小;氢浓度呈不规则振荡,边缘区最高。该生长结构和杂质不均一特点揭示了金刚石生长过程中熔/流体的参与作用和生长条件、环境的复杂性。

关键词: 生长结构;杂质不均一性;金刚石;蒙阴;山东

作为上地幔“探针”的金刚石,其生长过程、阶段及由此所揭示的生长条件和环境等方面的研究日益受到重视。复杂多变的生长环境往往会导致其晶格中产生多种缺陷,如位错、晶格参数变化、不同类型的包裹体、多类型杂质中心和塑性变形等,致使原来成分均匀的金刚石晶体发生了不同程度的晶格畸变。而高能阴极射线可激发金刚石中的杂质或晶格缺陷产生发光中心,由此表现出特定的发光图像。金刚石中不同的晶格缺陷、杂质类型及分布和浓度的变化都会导致不同颜色、不同强度的发光现象,因而可揭示金刚石生长结构和生长环境的变化和复杂性(Bulanova, 1995)。

Bulanova 等(1995a)通过对雅库特金伯利岩中微粒金刚石系统的阴极发光(CL)和傅立叶变换红外光谱(FTIR)研究,认为金刚石有三种生长结构类型,即单一的八面体生长环带;复杂的生长环带和多期、多阶段生长环带;大部分金刚石为较单一的平直八面体生长环带。陈美华等(1998, 2000)对辽宁瓦房店50号岩管产出的部分金刚石的生长结构进行了研究,亦发现了类似的多种生长结构类型。金刚石中出现的典型的“似玛瑙状”生长结构于1965年和1995年曾有过报道,其特点是生长环带具韵律型变化和近同心圆状结构,而没有显示出沿结晶方向的直线型结构特征(奥尔洛夫, 1977; Bulanova et al., 1995a)。目前资料表明,该结构是一种非常罕见的生长环带,

它是在特定的生长条件下由不同的生长机制所致。

随着测试技术的进步,对金刚石的谱学特征的解析亦日臻完善。Davies (1981)、Mendelsohn 等(1995)和元曾笃等(1985)曾根据红外谱学特征提出了氮在金刚石中的三种聚集体(A心、B心、D心)及氮浓度的计算方法。Woods 等(1983)对I型金刚石中杂质氢的成键方式进行过讨论。随后,微区红外光谱技术和阴极发光技术的发展及应用,为研究金刚石内部氮、氢杂质浓度的变化与生长过程的有机联系提供了可能(Taylor et al., 1995; 杨志军等, 2002)。

本文利用阴极发光技术和傅立叶变换红外光谱微区分析方法,分析了蒙阴“似玛瑙状”生长结构金刚石内部氮、氢杂质分布的不均一性和相关的生长信息,并初步探讨了该结构的特征和形成机制。

1 “似玛瑙状”生长结构

1.1 样品及测试条件

测试的金刚石样品(sm337)选自山东蒙阴的原生金伯利岩矿,重0.108 g,呈微褐色,为变形八面体的一部分,表面密布不平坦的熔蚀坑,属IaAB型。制样时先沿(100)方向定向切磨,再抛磨成两个平行的光亮镜面,最后在硫酸中进行洁净处理。切片大小为6.00 mm×5.23 mm,厚约1.34 mm。

样品测试使用LBY-I型阴极发光仪,配有双筒

注:本文为国家自然科学基金项目(编号40272021)资助成果。

收稿日期:2005-11-09; 改回日期:2006-03-30; 责任编辑:刘淑春。

作者简介:陈美华,男,1966年生,博士,教授。主要从事金刚石结构、物化性质、处理方法和找矿方向的研究。Email: mhchen@cug.edu.cn。

立体变焦显微镜和照相系统;照相使用 Nikon-4500 型数码相机,图像分辨率约400万像素,放大约30倍。测试条件:室温,13~14 kV,1.5~1.6 mA。

1.2 “似玛瑙状”生长结构特征

样品 sm337的阴极发光图像显示出典型的“似玛瑙状”环带结构,如图1所示。该环带结构由 CL 蓝色和黄绿色密集圈层相间排列而成,环带宽窄、疏密不均,有波浪状溶蚀和随晶形方向拉长的特征。环带包含两个明显的生长中心区,核心部分早期生长区形态不规则,CL 颜色为较均一的深蓝色,无明显生长环带和熔蚀现象,后续生长分别围绕两个生长中心结晶成“似玛瑙状”同心圈层结构。

2 氮、氢杂质不均一性

2.1 测试条件

采用 Nicolet 360型傅立叶红外光谱仪对样品进

行 FTIR 微区分析,光斑直径为50 μm ,图象分辨率为8 cm^{-1} ,扫描次数为64次,扫描范围为900~3200 cm^{-1} 。根据阴极发光图像,从生长中心到边缘每隔约100 μm 依次取点测试,12个测试点位置见图1b。

2.2 测试结果

图2代表了定向切片样品 sm337核心和边缘的微区红外光谱图。本文采用 Davies(1981)和 Taylor等(1990)提出的光谱分解和计算方法,获得了样品自中心至边缘的 A 中心、B 中心及氮总量和 B 中心百分含量的变化情况,如表1和图3、4所示。

从图2~4和表1中可以看出,自中心至边缘 A 中心、B 中心及氮总量变化域均较小,整体上总氮含量呈逐渐减小的趋势;B 中心的原子百分比略小于 A 中心。

氢同氮一样是金刚石中普遍存在的杂质元素,在金刚石内主要以 $\text{C}=\text{CH}_2$ 形式存在,特征吸收峰

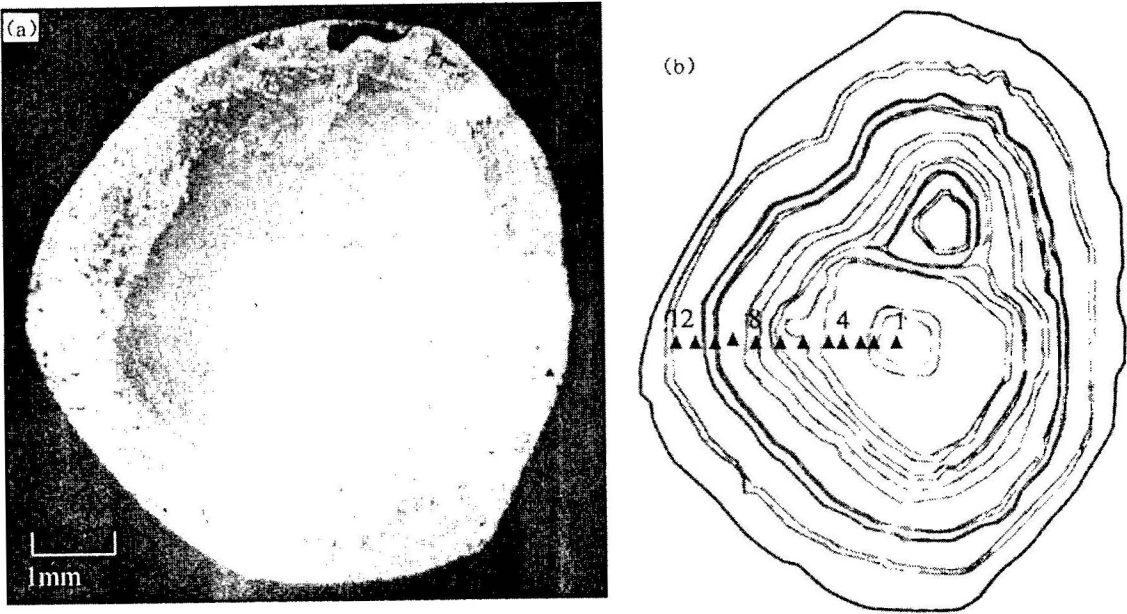


图 1 sm337金刚石的(100)切面 CL 图像(a)和 sm337 CL 测试点位置素描(b)

Fig. 1 CL image of the section (100) in sm337 (a) and CL sketch of sm337 with the location of the examined spots(b)

表 1 sm337从中心至边缘的 A 中心、B 中心、氮总量、B 中心百分含量及3107 cm^{-1} 吸收峰的 A/d 值
Table 1 A、B、 N_T defects contents、B-defect percentage and A/d in 3107 cm^{-1} absorption spectrum of sm337 from central to periphery

参 数 \ 测点	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$N_A(\mu\text{g/g})$	407	429	433	416	416	410	402	377	365	356	355	352
$N_B(\mu\text{g/g})$	425	425	373	369	365	333	332	335	297	306	299	297
$N_T(\mu\text{g/g})$	832	854	805	784	781	743	734	712	662	662	654	649
$P_B(\%)$	51.1	49.8	46.3	47.0	46.8	44.9	45.2	47.0	44.9	46.2	45.7	45.7
$S(A_{3107}/d)$	1324	946	1195	970	929	987	1164	2192	1343	2104	2188	2170

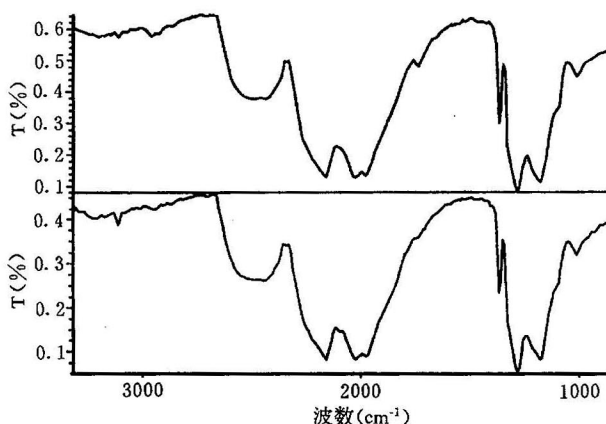


图 2 sm337中心和边缘(测试点1和12)微区红外光谱

Fig. 2 FTIR in-situ spectra of sm337 from central to periphery(examined spots 1 and 12)

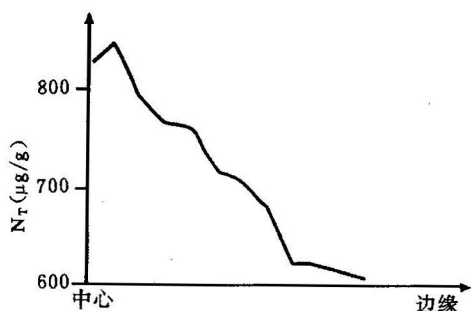


图 3 sm337中心至边缘氮总量的变化

Fig. 3 Variation in N contents of sm337 from central to periphery

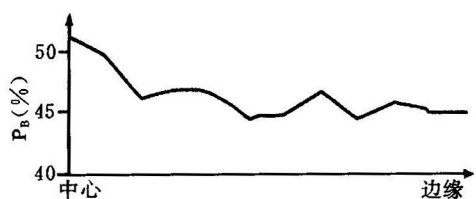


图 4 sm337中心至边缘B中心百分含量的变化

Fig. 4 Variation in B-defect percent age of sm337 from central to periphery

为 3107cm^{-1} (Mendelssohn et al., 1995) (图2)。根据红外光谱定量分析的原理及 Beer-Lambert 定律 (Woods et al., 1983):

$$A = \epsilon \cdot c \cdot d$$

式中, A : 吸光度; ϵ : 克分子吸收系数; c : 杂质浓度; d : 样品厚度 (cm)。

理论上可以测定任一峰位所对应的物质的绝对

浓度,但由于目前无法通过金刚石中已知 C-H 键的标准样品来分别求它们的 ϵ 值,因此要计算 3107cm^{-1} 吸收峰所对应的 C-H 键的绝对浓度很困难。但是, 3107cm^{-1} 吸收峰的 A/d 值同样可以反映 C-H 键的浓度变化规律,因为不同浓度的同一物质在相同波数处有着相同的吸收系数值。因此,在同一颗金刚石样品,自中心至边缘 A/d 的变化趋势可反映杂质浓度的变化趋势。

表1显示了不同测试点的 3107cm^{-1} 吸收峰的 A/d 值。图5和表1表明,自中心至边缘, $\text{C}=\text{CH}_2$ 基团中 C-H 键的浓度变化呈不规则振荡,边缘部分的浓度值最高。

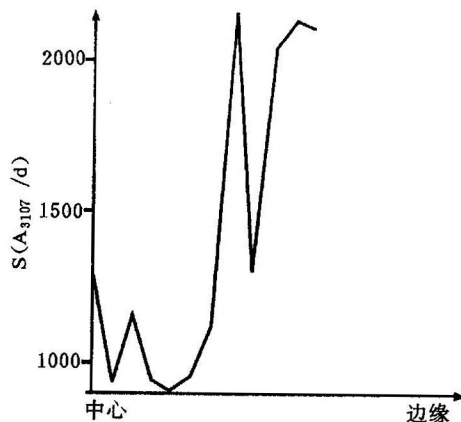


图 5 sm337中心至边缘 C-H 键浓度的变化

Fig. 5 Variation in C-H contents of sm337 from central to periphery

3 讨论

(1) 前人的研究表明 (Bulanova et al., 1995a), “似玛瑙状”生长结构的金刚石结晶于粘性大、碳过饱和且远离平衡的特定生长环境中。早期多生长中心相邻或聚集所形成的复杂的结晶中心、金刚石在高温下的塑性形变及金刚石生长过程中生长停顿与熔/流体的熔蚀作用等均可导致该类结构的形成。样品 sm337 的 CL 图像所显示的典型的“似玛瑙状”环带结构,反映了金刚石生长过程中两个明显的生长阶段:早期不规则结晶中心连生阶段和后续的“似玛瑙状”同心圈层结构形成阶段。该结构除早期多中心聚集所形成复杂的结晶中心所致外,局部不均匀熔蚀、混合生长机制(螺旋生长和层状生长)及变化的结晶条件等因素综合作用亦是其原因之一。

(2) sm337 的 CL 图像中,早期多中心的聚集反映了金刚石结晶于粘性大、碳过饱和的环境

(Bulanova et al., 1995a); 早期生长区无明显生长环带与熔蚀的特征, 指示这一阶段熔/流体处于相对封闭的环境里, 金刚石在相对平衡条件下结晶的特点; 后期密集的圈层结构说明金刚石结晶于脉动式的生长环境, 该特征揭示了在非平衡条件下熔/流体的周期性作用(Taylor et al., 1995; 路凤香等, 1998)。

(3) 发光强度的均匀性在一定程度上揭示出晶体生长过程中流体化学成分均一度(路凤香等, 1998); 不同环带的 CL 颜色不仅代表了不同的生长时期, 还反映了结晶环境中 CO_2 浓度特征。Chinn 等(1995)研究认为, 在富含 CO_2 环境中生长的金刚石表现出异常的 CL 颜色, 如粉红、浅紫、橙色、褐色等, 而在贫 CO_2 环境中则以蓝色为主。sm337 的 CL 中, 早期以蓝色为主, 后期环带结构由蓝色和黄绿色圈层相间排列而成, 暗示着这一阶段金刚石生长于较贫 CO_2 的环境。CL 环带的宽窄与晶体生长过程中流体变化阶段相关; 环带界线的平直与否指示生长过程是否受熔蚀作用(Bulanova et al., 1995a, 1995b; Taylor et al., 1995)。样品 sm337 中, 环带的宽窄和形状的不规则性反映出生长过程中存在生长间断和不均匀熔蚀; 亦证明了金刚石生长过程中熔/流体的存在与参与作用(路凤香等, 1998)。

(4) 金刚石 CL 图像中, 结晶中心及后期生长环带沿某向拉长的不规则形状与晶体最终拉长形态相吻合, 说明金刚石最终的结晶形态除受结晶学规律、结晶环境、塑性形变等因素外, 还受结晶中心形态和生长过程中熔蚀作用的制约。

(5) 定向切片金刚石的微区 FTIR 分析揭示: 杂质氮、氢在金刚石中分布不均一, 从中心至边缘氮的浓度及 B 中心的原子百分比含量呈下降趋势, 氮的转化程度逐步降低, 早期结晶中心部分高聚集态氮的比例略高, 反映了金刚石不同生长期内捕虏杂质能力的差异性, 但未发现氮、氢杂质的差异性与不同颜色 CL 环带之间是否有明确的对应关系。上述各参数的变化域较小, 或在某一小范围内波动, 暗示该金刚石生长尽管存在不连续性, 但总体上生长过程中熔/流体组分变化较小。这一特点与华北地台瓦房店矿区金刚石相比差别较大(陈美华等, 2000; Lu et al., 2001), 至少可部分反映克拉通中部与边缘金刚石结晶的深部环境可能存在一定的差异。

4 结论

山东蒙阴金刚石矿区中的 sm337 样品的阴极发光和微区 FTIR 研究表明: 该罕见的“似玛瑙状”生

长结构源于早期不规则的多结晶中心聚集和随后的生长过程中的不规则熔蚀、生长间断及变化的结晶条件和生长机制综合作用, 暗示了金刚石生长时熔/流体的存在和参与作用以及生长环境的脉动式变化。自中心至边缘的氮的类型、含量以及 C-H 键浓度的不均一特点揭示了金刚石生长期内捕虏杂质能力的差异性。该样品所显示的生长结构和杂质不均一性与蒙阴矿区其他样品和瓦房店矿区的金刚石有明显不同, 反映了不同地区金刚石结晶的深部环境的差异。

致谢: 感谢中国地质大学(武汉)珠宝学院和南京地质矿产研究所检测中心的支持和帮助!

参 考 文 献

- 奥尔洛夫. 见: 1977. 金刚石矿物学. 黄朝恩, 陈树森译. 中国建筑工业出版社, 58~62.
- 陈美华, 路凤香, 郑建平. 1998. 辽宁复县金刚石的阴极发光特征及其意义. 地球科学, 24(2): 179~182.
- 陈美华, 路凤香, 狄敬如, 等. 2000. 辽宁瓦房店金刚石的阴极发光和红外光谱分析. 科学通报, 7(13): 1424~1428.
- 路凤香, 郑建平, 陈美华. 1998. 有关金刚石形成条件的讨论. 地学前缘, 5(3): 125~132.
- 元曾笃, Evans T. 1985. 金刚石中氮存在状态的转变. 中国科学(B 辑), 28(10): 1009~1021.
- 杨志军, 彭明生, 谢先德, 等. 2002. 金刚石的微区显微红外光谱分析及其意义. 岩矿测试, 21(3): 161~164.
- Bulanova G P. 1995. The formation of diamond. Journal of Geochemical Exploration, 53: 1~23.
- Bulanova G P, Milledge H J. 1995a. Origin and history of growth of Macro-diamonds from Yakutian kimberlites. In: 6th IKC Extended Abstract. Novosibirsk; Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, 77~79.
- Bulanova G P, Griffin B J. 1995b. The origin of complex "Agate" texture's in octahedral diamonds from Kimberlites. In: 6th IKC Extended Abstract. Novosibirsk; Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, 74~76.
- Chinn I L, Gurney J J, Milledge H J, et al. 1995. Cathodoluminescence properties of CO_2 -bearing and CO_2 -free diamonds from the George Creek k1 kimberlite dike. International Geology Review, 37: 254~258.
- Davies G. 1981. Decomposing the IR absorption spectra of diamonds. Nature, 290: 40~41.
- Lu F X, Chen M H, Di J R, Zheng J P. 2001. Nitrogen distribution in diamonds from the kimberlite pipe No. 50 at Fuxian Eastern China: a CL and FTIR study. Physics and Chemistry of the Earth, Part A: Solid Earth and Geodesy, 26 (9~10): 773~780.
- Mendelssohn M J, Milledge H J. 1995. Geologically significant information from routine analysis of the Mid-Infrared Spectra of diamonds. International Geology Review, 37: 95~110.
- Taylor W R, Gurney J J, Milledge H J. 1995. 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, 614~616.
- Taylor W R, Jaques A L, Ridd M. 1990. Nitrogen-defect aggregation characteristics of some Australasian diamonds; Time-temperature constraints on the source regions of pipe and Alluvial diamonds. *American Mineralogist*, 75: 1290~1310.
- Woods G S, Collins A T. 1983. Infrared absorption spectra of hydrogen complexes in type I diamonds. *J. Phys. Chem. Solids*, 44 (5): 471~475.

Agate-like Structure and Heterogeneities of Nitrogen and Hydrogen Impurities of Diamond in Mengyin, China

CHEN Meihua¹⁾, LI Yan¹⁾, DI Jingru¹⁾, LU Fengxiang²⁾, ZHENG Jianping²⁾

1) *Gemological Institute of China University of Geosciences, Wuhan, 430074*

2) *Faculty of Earth Sciences of China University of Geosciences, Wuhan, 430074*

Abstract

The growth structure, period and process of diamond can be revealed by the cathodoluminescence (CL) technique. The rare agate-like structure of diamond is first discovered in Mengyin area, Shandong Province, China and its characteristics and genetic mechanism are discussed. The FTIR in-situ analysis of the oriented plate of the diamond shows that there exist heterogeneities of N and H impurities. The total contents of N and percentage of B defects decrease gradually, and the H contents fluctuate irregularly from central to periphery of the diamond. The growth structure and heterogeneities of the impurities indicate participation of melts/fluids and the complexities in growth processes and environments in upper mantle.

Key words: growth; structure; heterogeneity of impurities; diamond; Mengyin; Shandong Province

~~~~~