

我国某金伯利岩管中混型金刚石的 紫外形貌和光谱特征

范良明 杨永富 闻轲

(成都地质学院)

众所周知, 金刚石按含氮量分成 I 型和 II 型。I 型含氮高, 氮浓度大于 0.01%; II 型一般不含氮, 氮浓度小于 0.001%。I 型中, 含顺磁氮的称为 Ib 型, 其余为 Ia 型。根据红外吸收光谱中 7—10 微米范围内各吸收峰的出现情况及强度差别, Ia 型又

分为 IaA 型和 IaB 型。II 型中具有半导体性能的称为 IIb 型, 其余为 IIa 型⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾。1973 年, S. 托兰斯基 (Tolansky) 发表了采用紫外照相法在南非普雷米尔 (Premier) 等三个矿区中发现了混型金刚石的论文⁽⁵⁾。所谓混型金刚石, 指的是同一颗金刚石晶体

内,氮的分布不均匀,既有含氮高的I型区域,又有几乎不含氮的II型区域。在研究我国某地金伯利岩管中的金刚石过程中,我们也发现有混型金刚石存在,由于具有重要地质意义,因此进行了较详细的光谱特征研究,现将结果报导如下。

所研究的混型金刚石产于斑状金伯利岩中,主要造岩矿物为橄榄石、金云母,其次为富铬镁铝榴石,重要副矿物有镁质富铁铬铁矿、铬尖晶石、磁铁矿、磷灰石、碳硅石、锐钛矿等。金伯利岩中的金刚石以无色、微黄色为主,粒径大于1毫米的颗粒占总重量的1/3,晶形以阶状八面体、菱形十二面体为主,其次为平面八面体、八面体与十二面体聚形晶、立方体等。约有28%的晶体含有包体,包体矿物以石墨居多,占99%,此外,有镁铝榴石、橄榄石、铬尖晶石、金刚石等。对采自金伯利岩管近地表的100粒金刚石进行了I、II型鉴定,结果为I型92颗,混型6颗,II型2颗。各型金刚石所占比例,与S.托兰斯基研究的南非迪比尔斯(De Beers)、芬什(Finsch)两矿区各型金刚石的比例十分接近^[6]。显然,该金伯利岩管中混型金刚石的含量比II型高,但远比I型低。

一、紫外形貌特征

岩管中的混型金刚石均为无色透明,晶粒普遍细小,多数小于1毫米,大于1毫米的很少。晶形均为八面体,其中呈薄板状的扁八面体较多,约占60%,正八面体仅占40%。晶面平直,晶棱尖锐,说明形成之后,没有遭受过明显的蚀蚀。

紫外形貌照相是发现混型金刚石的重要手段。采用氘灯作光源,在石英物镜的显微镜上,以峰值为2370 Å的紫外光透过金刚石晶体进行照相。试验表明,厚度大于0.2毫米(更薄的未试验)的I型金刚石晶体,在该紫外光下不透明;而厚度达2毫米(更厚的未试验)的II型晶体,在相同条件下却十分透明。因此,除部分IaB型外,采用现有的紫外透过形貌照相法,可以准确、快速区分I型和II型金刚石晶体,并能发现混型晶体。对所研究岩管中采得的100粒金刚石进行紫外透过形貌照相的结果,发现了六粒混型金刚石,与紫外谱图、红外谱图的鉴定结果完全一致。六粒混型金刚石,根据紫外形貌特征,可分成三种类型,分别以75#、78#、82#三粒金刚石为代表,如照片1、2、3所示。各照片a为透可见光实体像,边缘黑色轮廓是晶体四周与入射光斜交的晶面反射了入射光引起的,晶体中

心的黑线(照片1,2)是大晶面上的生长纹。各照片b为晶体的紫外透过形貌像。从b上可以看出,各粒混型金刚石内部,均存在不透紫外光(峰值2370 Å,下同)的黑色部分,其平面形态有靠近中心的三角形状(照片1-b)、靠边缘的不规则椭圆状(照片3-b)和三角形状(照片2-b),显然是晶粒中含氮高的I型区域。紧靠黑色部分的白色部分为透紫外光区域,显然为几乎不含氮的II型区域。I型和II型两区域之间的接触界限多数比较清晰,只在II型区域较宽的一边比较模糊,其间存在着宽度为0.1—0.2毫米的灰色过渡区。不同的混型金刚石颗粒中,I型和II型的比例有所差别,按分布面积积计,I型比II型,介于1:3到1:5之间。很明显,所研究岩管中的混型金刚石晶体,实际上大部分是对紫外光透明的II型,仅在晶体内的局部区域含有对紫外光不透明的I型。

二、紫外吸收谱

在UV—190型双光束分光光度计上,采用波长范围为2000 Å—4000 Å,分别对混型金刚石紫外形貌上的黑区、白区及黑区加白区作了紫外谱图,如图1、2、3所示。可以看出,各晶体中黑区的紫外吸收边(各图中的a曲线)在2916 Å—2970 Å之间(以半波高计),平均为2944 Å(以六个样品计),显然是Ia型金刚石的紫外吸收谱特征。各晶体中白区的紫外吸收谱,均在2230 Å开始透过(各图中的b曲线),并在2260 Å附近出现陡峻的禁带吸收边,相应的禁带宽度约5.51eV,无疑是II型金刚石的紫

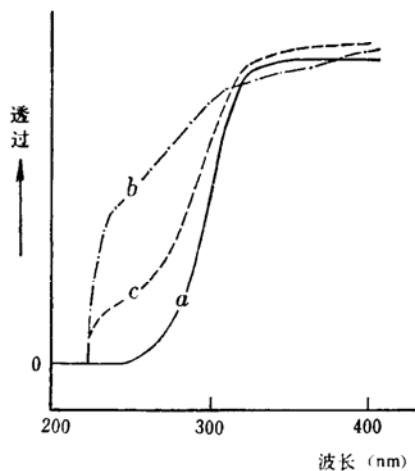


图1. 75#混型金刚石的紫外谱图

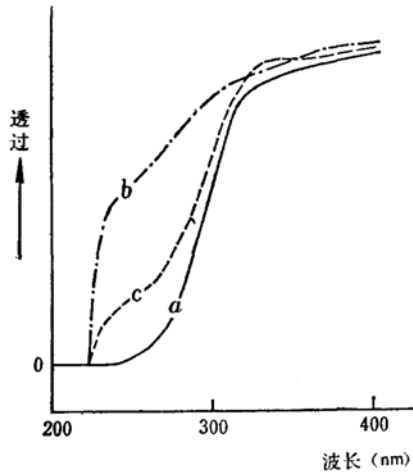


图 2. 78#混型金刚石的紫外谱图

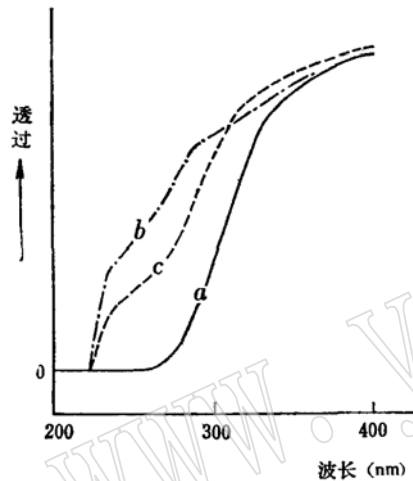


图 3. 82#混型金刚石的紫外谱图

说明：各紫外谱图中，
a—紫外形貌像上，黑区的紫外谱图；
b—紫外形貌像上，白区的紫外谱图；
c—紫外形貌像上，黑区加白区的综合紫外谱图。

外吸收谱特征。同时，包括每个晶体中黑区和白区在内的紫外谱图（各图中的c曲线），很明显，是一种合成的综合谱图，兼具I型和II型的谱图特征，即既具有I型的吸收边，又具有II型的吸收边，据此，使我们有可能根据紫外吸收谱的形态来判定金刚石晶体是否为混型。

紫外吸收谱图的研究表明，混型金刚石的I型部分，其紫外吸收边均小于3000 Å，由此说明其中氮的浓度比标准的I型金刚石要小。该岩管中的单纯I型金刚石晶体，其吸收边多在3000 Å—3200 Å范围内。

三、红外吸收谱

金刚石晶格中碳原子的热振动，使3—6微米区域内出现红外吸收，表现在红外谱图上为2030 cm^{-1} ，2160 cm^{-1} ，2350 cm^{-1} 等处的本征吸收峰，并为各型金刚石所共有^[3,5]。由于金刚石晶格中杂质氮的进入，则在7—10微米区域内出现红外吸收，表现在红外谱图上为1430 cm^{-1} —1000 cm^{-1} 之间的附加吸收峰或称杂质峰，并为I型金刚石所特有。II型金刚石基本上没有杂质峰出现。杂质峰中以1282 cm^{-1} 为主峰的吸收为双原子氮（A氮）的特征吸收，而1175 cm^{-1} 和1370 cm^{-1} 为主峰的吸收分别为集合体氮和小片氮（B氮）的特征吸收，它们的吸收系数与天然金刚石中的总含氮量成比例^[3,4,6]。

在PE-683型双光束红外分光光度计上，采用聚光体系对混型金刚石晶体进行了分区遮挡红外吸收谱测定，结果见图4,5,6。测定结果表明，紫外

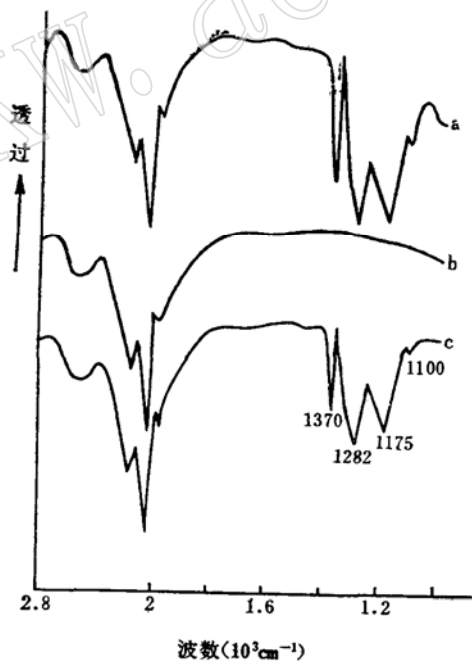


图 4. 75#混型金刚石的红外光谱

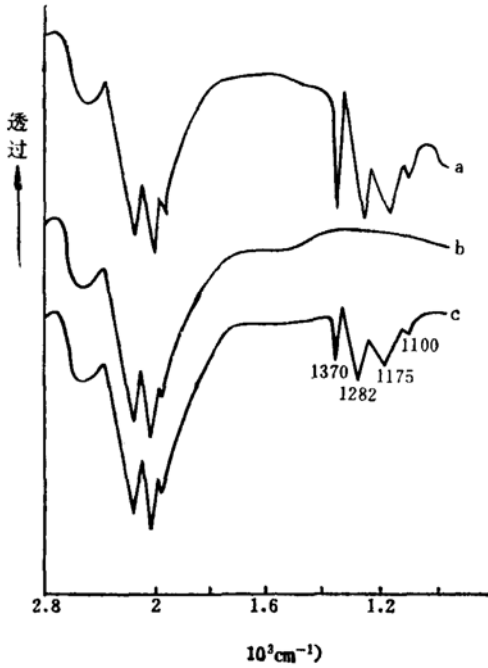


图 5. 78#混型金刚石的红外光谱

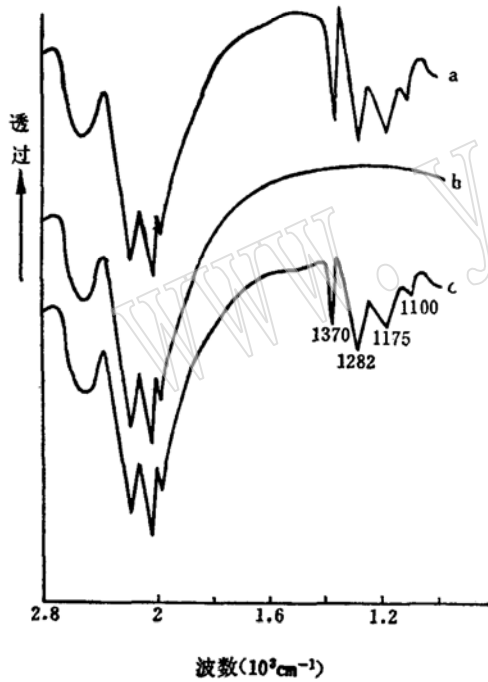


图 6. 82#混型金刚石的红外光谱

说明：各红外谱图中，

a—紫外形貌像上黑区的红外谱图，

b—紫外形貌像上白区的红外谱图，

c—紫外形貌像上黑区加白区的红外谱图。

形貌像上黑区的红外吸收曲线（各图中的a曲线），均有氮杂质引起的附加峰，其中 1175cm^{-1} ， 1282cm^{-1} 和 1370cm^{-1} 等处吸收强， 1100cm^{-1} 处的吸收弱，表明为A氮和B氮都同时存在的Ia型区域，但由于 1282cm^{-1} 处吸收最强，故应定为以A氮为主的IaA型区域。不同的混型晶体，杂质峰的吸收强度有所差别，其中黑区面积较大的75#晶体，杂质吸收峰较强，黑区面积较小的82#和78#晶体，杂质吸收峰较弱。紫外形貌像上白区的红外吸收曲线（各图上的b曲线）表明，在7—10微米范围内，几乎无氮质引起的吸收峰，为II型金刚石的红外谱特征。各图上的c曲线为同时包括黑区、白区在内的综合红外谱图，可以看出，在7—10微米范围内各相应位置的吸收峰强度，介于同一晶体上的a、b两曲线之间。

四、讨论

采用紫外形貌照相技术，并通过紫外谱和红外谱进一步验证，首次证实了我国某金伯利岩管中混型金刚石的存在。后来，又在另外两个地区的近10个金伯利岩管和岩脉中发现了混型金刚石，并在金刚石中占有相当的比例（占金刚石总颗粒数的5%至22%），这是值得引起注意的。我们认为，在进行金刚石的分类和研究时，有必要将混型金刚石单独列为一类。在金刚石晶体的技术应用中分清混型更是有意义的。

虽然紫外谱和红外谱是研究金刚石的重要手段，然而对于混型金刚石而言，谱图仅仅反映出I型和II型的综合特征，无法准确地鉴别混型金刚石，更无法搞清楚混型金刚石中I型和II型的空间分布关系。因此，在金刚石的紫外谱和红外谱研究中，必须引入紫外形貌照相技术，才能使研究工作深入一步。

混型金刚石的红外谱上，杂质附加峰往往呈中等强度，既不是I型、更不是II型的红外谱特征，过去对这类金刚石的类型鉴定十分难办。同一粒金刚石，当聚焦在晶体边缘区域测量时，具II型红外谱特征；当入射光对准中心区域测量时，却具有I型红外谱特征。这样，同一粒金刚石就出现定型差异。紫外形貌照相澄清了这一问题，证明了这种金

刚石颗粒是既有I型区域,又有II型区域的混型金刚石,而不是单独的I型或II形金刚石。

型混型金刚石的紫外谱上,往往出现明显的由I型和II型吸收边组成的双吸收边(图1,2,3中的c),过去我们就曾疑为混型金刚石,经上述几种方法配合研究得到证实后,这种紫外谱上的双吸收边,也可作为鉴别混型金刚石的一种依据。

就我们测量的混型金刚石而言,其中I型区域是以IaA型为主的,它的紫外吸收的波长较长,在2900—3000 Å就开始吸收,因而在2370 Å峰值的紫外光透射下,易于与2230 Å左右才开始吸收的II型相区别,在紫外形貌像上I型和II型区域黑白分明,容易辨别。但由于IaB型金刚石吸收边的波长较IaA型短,更为靠近II型金刚石的吸收边,因而上述紫外光对由IaB型和II型组成的混型金刚石分辨力差,用相同的紫外形貌照相法观察到的IaB区域仅为界限不清的灰影。可以设想,用单色器得到适当波长的单色光照相是可以达到好的效果的。

由于仅仅是用未加工的天然金刚石晶体观察混型现象,故能发现的都是Ia型心,II型边,即II型包裹Ia型为特征的混型金刚石。即使有I型包裹II型的金刚石出现,由于晶体外部被不透短波紫外光的I型覆盖,在紫外形貌像上也无法观察到混型现象,紫外谱和红外谱也无能为力。因此,用通过晶体中心的金刚石切片作研究是十分必要的。这样不但能观察II型包裹I型,亦能揭示I型包裹II型,甚至I型和II型的多套层结构的发现也不是不可能的。

总之,深入研究混型金刚石问题,不但有益于金刚石的鉴定和分型,也一定会在晶体生长和成因上提供重要信息。

滨海金刚石公司提供了研究的金刚石样品,研究工作中得到辽宁地矿局第六地质大队的大力协助、支持,特此致谢。

参 考 文 献

- [1] 郭九皋等, 1882, 矿物物理和矿物材料论文集, 科学出版社, 第47—52页。
- [2] 朱和宝等, 1982, 我国某地金伯利岩中高比率II型金刚石的发现及其地质意义, 矿物学报, 第4期, 第283—289页。
- [3] Davies, G., 1980, Industrial Diamond Review, pp. 466—469.
- [4] Davies, G., 1977, Chem, Phys. Carbon, Vol. 13, pp. 1—143.
- [5] Tolansky, S., 1973, Diamond Research, pp. 28—31.
- [6] Ю. Л. 奥尔洛夫著, 黄朝恩等译, 1977, 金刚石矿物学, 中国建筑工业出版社, 第89—100页。

图版说明:

照片1 75#混型金刚石(粒度 $1 \times 0.8 \times 0.3$ mm)

照片2 78#混型金刚石(粒度 $1 \times 1 \times 0.6$ mm)

照片3 82#混型金刚石(粒度 $1 \times 1 \times 0.8$ mm)

照片说明: a—可见光透光像, b—紫外形貌像。

Ultra-Violet Photographs and Spectral Characteristics of Mixed Type Diamonds in a Kimberlite Tube in China

Fan Liangming, Yang Yongfu, Wen Lu

Abstract

Mixed type diamonds occur in porphyritic Kimberlite tube in China. It amounts to 6% of the total diamonds yield. Mixed type crystal of diamond is composed mainly of type II molecules and a less amount (about third to fifth of the crystal) of type I molecules. The crystals are colorless, transparent and small octahedra (most size < 1 mm). On the ultra-violet transparent pho-

tographs, within the crystal, shows small black area of opacities, and outside of this area shows white area transparent under emissive ultra-violet light (wavelength 2370 \AA). On the ultra-violet spectrogram, absorption edge of the black area is between 2916 \AA — 2970 \AA , but the white area transmits ultra-violet light beginning at 2230 \AA , Its representing forbidden band width is 5.51 ev. On the infrared spectrogram, the black area shows strong absorption at $1175, 1282, 1370 \text{ cm}^{-1}$ and weak absorption at 1100 cm^{-1} that they were lead by rich bi-nitrogen and poly-nitrogen; But the white area have no absorption peak leading by impurities of nitrogen. Therefore, in a mixed type diamond, local small black area marks type I, and vast white area indicates type II.

www.yskw.ac.cn

