

辽宁IaB、IaAB 混合型金刚石的发现及其生长结构特征

魏 然 陈 华 陆太进 张 健

(国土资源部 珠宝玉石首饰管理中心, 北京 100013)

摘 要: 利用显微红外光谱区域扫描, 在辽宁 50 号岩筒产出的金刚石中发现 1 粒 IaB、IaAB 混合型金刚石, 且 IaB、IaAB 间存在明显的界线。DiamondView 荧光图像观察显示, 该粒金刚石呈不规则的同心圈层生长结构, 并可分为两个生长阶段, 生长结构特征能够与显微红外光谱分析获得的结果相互验证。样品氮、氢含量的规律及变化趋势分析结果表明, 样品不同阶段生长环境变化大, 且出现明显的生长停顿, 也验证了金刚石由 A 中心逐渐向 B 中心的转化过程。该金刚石的发现对研究金刚石生长过程中地质环境的变化具有重要意义。

关键词: 金刚石; 类型; 红外光谱; DiamondView; 氮含量分布

中图分类号: P578.1⁺6; P573

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2011)04-0691-05

The discovery of a mixed IaB and IaAB type diamond from Liaoning kimberlite and its growth characteristics

WEI Ran, CHEN Hua, LU Tai-jin and ZHANG Jian

(National Gems & Jewelry Technology Administrative Center, Beijing 100013, China)

Abstract: Extensive investigations into diamond classification, growth structure and impurity have been performed by scientists, but rare studies have been devoted to the diamonds with mixed types. Using DiamondView and FTIR microscopic regional scanning techniques, the authors found that one of the sixteen diamonds collected in 50[#] pipe in Liaoning displays both IaB and IaAB types simultaneously. The boundaries between IaB and IaAB types are clear. In DiamondView UV-fluorescence images, the diamond displays an irregular circle-like growth zoning, which could be divided into two growth stages, i. e., early nucleation stage and late growth stage. At the early nucleation stage of the diamond, the growth ring is not apparent and there is no multiple growth center. At the late growth stage, the concentric circling structures is obvious, with clear boundaries between various envelops and uneven fluorescence colors. The shape and intensity of absorption peaks, obtained by the FTIR microscopic regional scanning spectra, are continuously variable. The infrared spectra have basic identical features at the same growth stage, except for the difference in absorbing intensity. The infrared spectrum characteristics are divided into two types, IaB and IaAB, at different growth stages. Pseudo-color mapping of concentration distribution related to total nitrogen and a pair of atoms nitrogen and hydrogen has been obtained by OMNIC Picta. The results of DiamondView and FTIR microscopy regional scan can be mutually validated from center to edge of the diamond, and the change in nitrogen and hydrogen concentrations corresponds to two stages observed by the DiamondView image. Based on the study of the variations of nitrogen and hydrogen of the diamond, the authors hold that the growth environment of the diamond underwent apparent changes with a clear growth pause between the two stages and, as a result, A centers could not be completely transformed into B centers at later growth stage. The consumption of nitrogen and hydrogen was remarkably at the nucleation

收稿日期: 2010-12-10; 修订日期: 2011-03-15

基金项目: 国土资源部公益性行业科研专项项目(200811012)

作者简介: 魏 然(1973-), 男, 工程师, 主要从事珠宝玉石研究及鉴定工作, E-mail: wrbj2003@163.com。

phase, and they were almost completely consumed at last, then the crystal growth stopped until the surrounding environment changed. With the complement of nitrogen and hydrogen, the diamond continued to grow. It is also shown that the concentrations of nitrogen and hydrogen might have played an important role in nucleation. Under low saturation, the growth of diamond might be slower or even stopped. The discovery of this kind of diamond is of great significance in the study of geological environment changes during diamond growth processes.

Key words: diamond; type; FTIR; DiamondView; nitrogen content distribution

依据氮元素的含量,金刚石被分为I、II两种类型。其中I型金刚石含有一定量的氮,并以孤氮、对氮、聚合氮、氮片晶等多形式取代金刚石中的碳,在红外吸收光谱 $1\ 000\sim 1\ 400\text{ cm}^{-1}$ 范围内能够表现出不同的特征吸收,而II型金刚石在 $1\ 000\sim 1\ 400\text{ cm}^{-1}$ 范围内无特征吸收。根据氮在晶体结构中的排列方式和聚集状态,I型金刚石主要分为以下类型(表1)。

表 1 I 型金刚石中氮的聚集状态及红外光谱特征

Table 1 Aggregation of nitrogen in type I diamond and its infrared absorption

类型	氮聚集形式	红外吸收峰
Ia	IaA 主要为双原子氮,也称 A 中心	$1\ 282\text{ cm}^{-1}$
	IaB 主要为 4 个氮原子包含 1 个空穴,也称 B 中心	$1\ 175\text{ cm}^{-1}$
	IaAB 同时存在 A 中心、B 中心和 B' 中心	
Ib	单原子氮,也称 C 中心	$1\ 130\text{ cm}^{-1}$

金刚石在生长过程中,氮原子逐渐聚集。首先由 C 中心聚集为 A 中心,A 中心进一步聚集为 B 中心,在由 A→B 的转换过程中同时形成氮片晶和 N₃ 中心。氮片晶也称 B' 中心,在红外光谱中表现为 $1\ 358\sim 1\ 380\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰。N₃ 中心由 3 个氮原子包含 1 个空穴组成,在红外光谱区无特征吸收(Evans *et al.*, 1981)。氮在金刚石晶体不同位置的浓度及赋存状态存在差异,其聚集是一个相当漫长的过程,因而绝大多数金刚石为 IaAB 型,单纯的 IaB 型金刚石极少(Field, 1992)。在对合成金刚石的研究中发现,大多数合成金刚石为 Ib 型,经过高温处理后逐渐转变为 Ia 型,如果在合成过程中引入硼元素,有时会出现(Ib+IIa+IIb)的混合型金刚石,不同类型间有明显的界线,这是由于杂质在不同区域富集所致(Shigley *et al.*, 2004)。对澳大利亚西部 Argyle 金刚石定向切片的研究显示,金刚石自中心至边缘,氮的丰度值逐渐降低,并且 B 中心原子分数逐渐减小,由 95% 降至 18%,金刚石类型依次为 IaB 型→IaAB 型→II 型(陈美华等, 1999)。

虽然很多文献中提到天然或合成金刚石中存在混合类型,但对于其生长结构及氮、氢元素的空间分布未做深入研究。本文利用 DiamondView 荧光成像仪与红外光谱区域扫描对 16 粒辽宁金刚石进行分析,发现 1 粒具明显分界的多类型混合金刚石,其生长结构与其他被测样品存在明显差异,类似于“似玛瑙状”结构(陈美华等, 2000),表明该样品的生长环境变化较大,这对研究金刚石生长过程中地质环境的变化具有重要意义。

1 样品和实验

对 16 粒选自我国辽宁省瓦房店 50# 岩筒的金刚石样品进行显微红外区域扫描,发现编号 LN-50-247 的样品同时存在 IaB、IaAB 两种类型,并具有较明显的界线。样品呈浅黄褐色,重 0.22 ct,八面体晶形完整,表面有倒三角凹坑,部分具毛玻璃化、塑性变形滑移线等外部特征,内部含透明矿物包体,长波紫外光下呈弱黄绿色荧光,短波无荧光。样品被定向切磨成(100)方向的两个平行抛光面,厚度 0.108 cm,测试前进行表面净化处理。

使用 De Beers 钻石贸易公司设计制造的 DiamondView 荧光成像仪观察样品的生长结构模式。DiamondView 是利用波长小于 230 nm 的强紫外光,激发不同类型的天然及合成金刚石产生荧光,并获得二维荧光图像。与阴极发光技术相比, DiamondView 具有操作简便、速度快等优势,所获得的荧光图像能够清晰地反映金刚石的内部结构、生长过程、杂质分布等信息(Christopher *et al.*, 1996)。Ia 型金刚石在 DiamondView 下通常显示具蓝色荧光并具不规则的天然生长模式(Christopher and James, 2009)。

使用 Nicolet iN10 MX 型傅里叶变换显微红外光谱仪对整个样品进行区域扫描,共采集数据点 1 188 个,其中有效数据点 1 000 个,采样位置见图 1。仪器扫描次数 2 次,分辨率 8 cm^{-1} ,谱峰范围 $650\sim 4\ 000\text{ cm}^{-1}$,采样间隔 0.38 s, HeNe 激光频率

15 798.6 cm^{-1} , 光阑直径 80.00 μm , X、Y 轴样品台步距 80.00 μm , 检测器为 MCT/A, 分束器为 KBr。

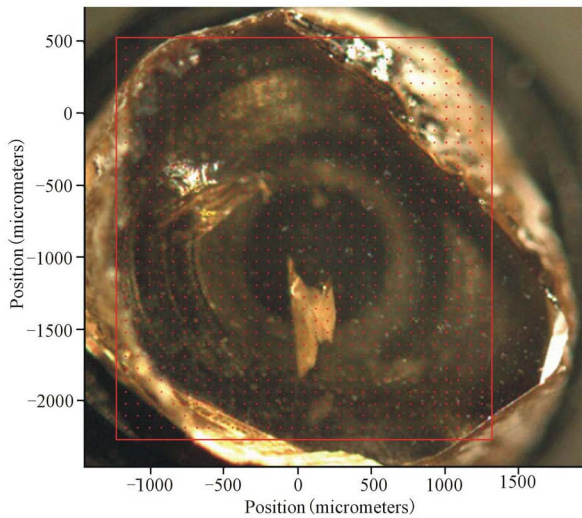


图 1 傅立叶变换红外光谱微区采样点

Fig. 1 Sampling point of FTIR microscopic regional scan

2 结果及讨论

2.1 样品的生长结构

所测金刚石样品在 DiamondView 下显示出具明显的同心圈层结构(图 2), 与陈美华等(2000, 2006)在山东、辽宁金刚石中发现的“似玛瑙状”环带结构相似。具有该结构的金刚石被认为结晶于粘性大、碳过饱和且远离平衡的特定生长环境中, 由早期多生长中心相邻或聚集形成复杂的结晶中心, 金刚石在高温下的塑性变形、生长过程中的生长停顿与熔/流体的熔蚀作用均可导致该类结构的形成。后续的结晶过程在混合生长机制(螺旋位错生长+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。

金刚石的生长形成可以划分为早期成核与生长、中期生长与末期生长等阶段。根据 DiamondView 获得的图像, 所测样品可划分为早期成核与生长、后期生长两个阶段。中央区域颜色较为均一, 为早期成核与生长阶段, 主要呈深蓝色荧光, 中央呈强蓝白色荧光。亮蓝色到深蓝色荧光被认为与 N3 中心有关(Field, 1992), 强蓝白色荧光可能是该处 N3 中心含量较高所致。样品在这一阶段并未形成多个生长中心, 生长环带不明显, 表明样品成核阶段可能处于相对封闭的环境之中, 且熔/流体的粘性、碳过饱和度等相对适中, 结晶环境较为平衡。

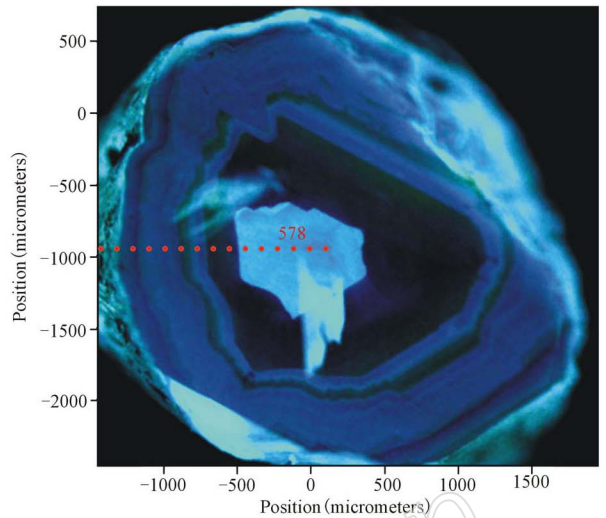


图 2 样品在 DiamondView 下的荧光图像

Fig. 2 DiamondView UV-fluorescence image of the sample

样品的后期生长阶段在 DiamondView 图像中表现为具明显的同心圈层结构, 各圈层界线清晰, 荧光颜色不均, 表明样品周围环境具周期性变化及生长过程中有熔流体的存在和参与。

2.2 氮元素分布及红外光谱定量计算

氮的主要吸收峰在 1 000~1 400 cm^{-1} 范围内, 为多类型氮的聚合峰, 用积分面积法能够较好地反映氮元素在金刚石中的相对浓度分布。对样品不同采样点的红外光谱选取基线范围 1 057~1 390 cm^{-1} 计算积分面积, 用 OMNIC Picta 软件处理得到氮总量相对浓度分布图(图 3a)。IaB 型金刚石的红外光谱缺失 1 282 cm^{-1} 的吸收峰, 该峰是由双原子氮引起。选择基线范围 1 233~1 390 cm^{-1} 得到双原子氮的相对浓度分布图(图 3b), 氮的主要吸收峰在 3 107 cm^{-1} , 选取基线范围 3 097~3 116 cm^{-1} 得到氢元素的相对浓度分布图(图 3c)。在这些元素浓度分布图中, 由红色到蓝色代表物质的浓度由高至低。

红外光谱测试发现, 样品由中心至边缘, 氮、氢浓度的变化与 DiamondView 观察到的两个生长阶段相对应。图 3b 中的蓝色区域基本无 1 282 cm^{-1} 吸收峰, 即无双原子氮存在, 为 IaB 型。该区域与 DiamondView 图像显示的样品早期成核与生长阶段较为吻合。结合图 3a、图 3c, 从氮、氢浓度的变化可以看出, 样品早期成核与生长阶段氮、氢浓度相对较高, 随着晶体的生长, 氮、氢被不断消耗, 浓度由中心向外围逐渐减少。后期生长阶段, 样品由内向外, 氮、

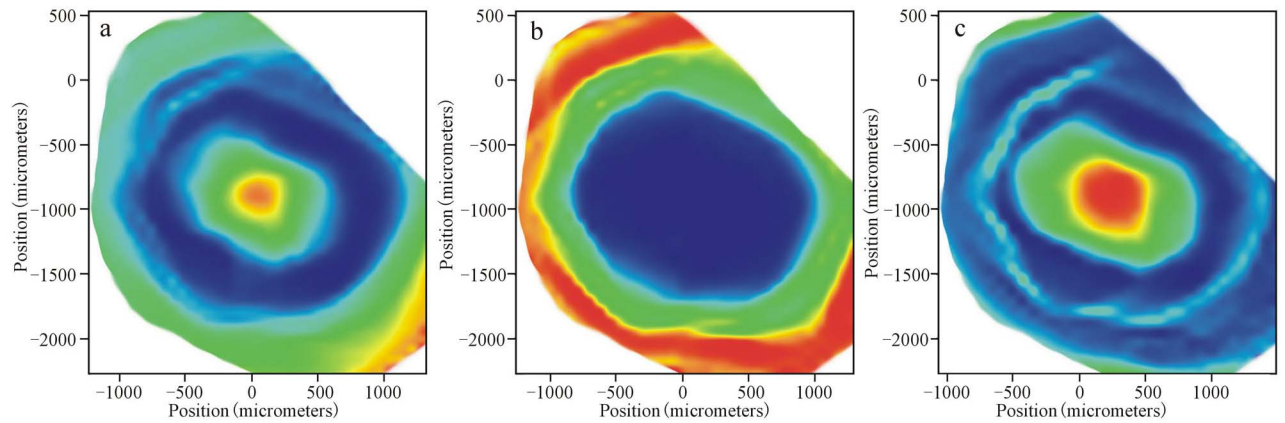


图3 氮浓度(a)、双原子氮浓度(b)和氢浓度(c)分布图

Fig. 3 Diagram of nitrogen concentration(a), diatomic nitrogen concentration(b) and hydrogen concentration(c) distributions

氢的浓度由中心向外围开始逐渐增加,表明在这一阶段,样品周围环境发生了较大的变化,环境中氮的供应量较为充足,氢也有所补充,结晶环境相对开放。

对样品进行区域扫描得到的光谱进行分析,发现样品吸收峰的峰形及强度呈连续变化,同一生长阶段不同位置获得的红外光谱特征基本一致,相同波数处的吸收强度存在差异,表现为谱图纵坐标吸收强度不同(图4)。但不同生长阶段红外光谱分别反映出IaB、IaAB两种钻石类型,且两种类型间的界线较为明显。在样品早期成核与生长阶段,随着时间的推移,氮原子逐步聚集,A中心基本转化为B中心,形成IaB型金刚石。样品的后期生长阶段,孤氮原子已转化为双原子氮,但部分双原子氮未完成进一步的聚合,而呈A中心、B中心的聚合形态,即IaAB型金刚石。表明样品两个生长阶段的环境变化较大,并在形成过程中出现过较长时间的生长停顿,使得在后期生长阶段补充的氮未完全转变为B中心。

B中心转换的程度取决于初期氮浓度、地幔停留时间和温度(Taylor, 1996),在一定的温度条件下,停留时间越久,B中心转换的百分比越高,即金刚石由中心向外围B中心的百分比应逐渐降低。从氮浓度分布最高的578号(X轴:43.71,Y轴:-896.25)红外光谱,选取沿X坐标轴由中心向外至562号光谱(X轴:-1236.29,Y轴:-896.25),共17个采样点(图2红点标示),用国际通用的计算方法对氮含量进行定量计算(Kiflawi *et al.*, 1994),得到17个采样点的A中心、B中心、N总量和B中心转化百分比的变化情况(表2、表3、图5)。可以看出,样品成核阶段氮含量不断减少,而B中心的百分含量几乎为100%。后期生长阶段,氮含量不断增

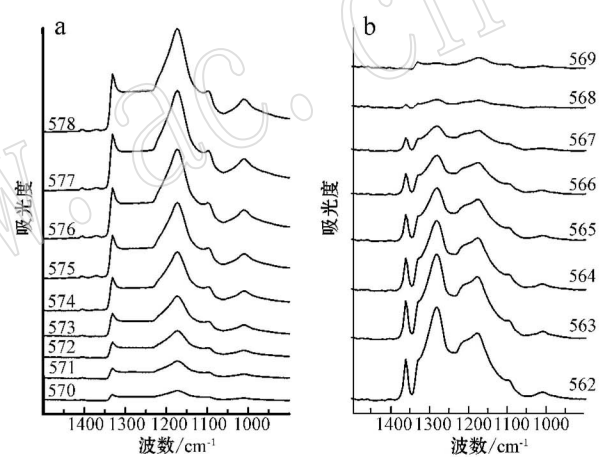


图4 早期成核与生长阶段(a)和后期生长阶段(b)的红外光谱图

Fig. 4 Infrared absorption spectra at the early nucleation stage(a) and the late growth stage(b)

加,B中心的百分含量逐渐下降,表明样品成核阶段的氮、氢的消耗量较大,而在阶段后期几乎被完全消耗掉,随后晶体生长发生中断直至周围环境发生改变,重新补充了氮、氢后,晶体继续生长。这也表明氮、氢的浓度可能与金刚石的成核与生长有关,当氮、氢饱和度较低时,金刚石生长缓慢或停止生长。

3 结论

在辽宁金刚石中发现了IaB、IaAB混合型金刚石,DiamondView荧光图像所反映的晶体生长特征与显微红外区域扫描数据对应研究表明,该金刚石晶体的生长环境变化较大,具明显的两期生长结构。

早期成核与生长阶段生长环带不明显,表明结

表 2 早期成核生长阶段氮元素含量及 B 中心转化百分比表

Table 2 Nitrogen concentration at the early nucleation stage and NB/NT ratio

光谱编号	578	577	576	575	574	573	572	571	570
N _A	2.2	2.0	1.6	1.0	0.2	0.2	0.2	0.3	0.5
N _B	295.4	284.9	256.7	218.2	172.6	115.7	77.1	50.3	28.5
N _T	297.6	286.9	258.3	219.2	172.8	115.9	77.3	50.6	29.0
B/%	99.26	99.30	99.38	99.54	99.88	99.83	99.74	99.41	98.28

表 3 后期生长阶段氮元素含量及 B 中心转化百分比表

Table 3 Nitrogen concentration at the late growth stage and NB/NT ratio

光谱编号	569	568	567	566	565	564	563	562
N _A	1.0	4.2	12.6	19.6	27.2	36.3	44.6	49.1
N _B	13.3	7.4	16.2	23.4	28.2	32.5	36.5	38.2
N _T	14.3	11.6	28.8	43.0	55.4	68.8	81.1	87.3
B/%	93.01	63.79	56.25	54.42	50.90	47.24	45.01	43.76

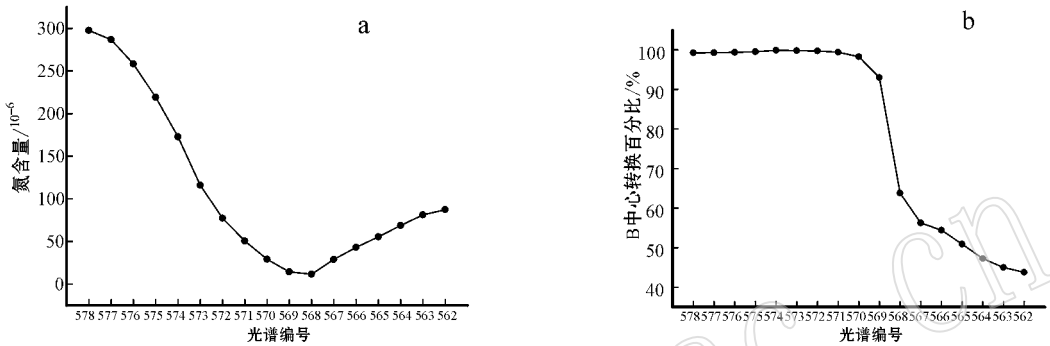


图 5 N 含量变化趋势(a)和 B 中心转化百分比(b)
Fig. 5 Variation trend of nitrogen concentration(a) and change in N_B/N_T ratio(b)

晶环境相对稳定,中央的强蓝白色荧光可能是 N₃ 中心的含量较高所致。后期生长阶段,呈现明显的同心圈层结构,各圈层界线清晰,荧光颜色不均,表明样品周围环境的周期性变化及生长过程中熔/流体的存在和参与。

红外光谱分析结果表明样品的成核阶段 A 中心基本完成向 B 中心的聚集,为_{IaB}型金刚石。后期生长阶段 A 中心的聚集不完全,为_{IaAB}型金刚石。这表明金刚石生长的两个阶段间出现过较长时间的生长停顿。

该混合型金刚石的发现有助于理解辽宁金刚石生长过程中地球化学环境的演变。

References

Chen Meihua and Di Jingru. 1999. Application of cathode luminescence and FTIR analysis in diamond studies[J]. Geological Science and Technology Information, 18(2): 97~100 (in Chinese with English abstract).
Chen Meihua, Li Yan, Di Jingru, et al. 2006. Agate-like structure and heterogeneities of nitrogen and hydrogen impurities of diamond in Mengyin, China[J]. Acta Geologica Sinica, 80(8): 1197~1201 (in Chinese with English abstract).
Chen Meihua, Lu Fengxiang, Di Jingru, et al. 2000. Cathode luminescence and FTIR analysis of diamond in Liaoning Wafangdian[J]. Chinese Science Bulletin, 45(13): 1424~1428 (in Chinese).
Christopher M B and James E S. 2009. The "type" classification system

of diamonds and its importance in gemology[J]. Gems & Gemology, 45(2): 96~111.
Christopher M W, Martin C and Paul M S. 1996. De beers natural versus synthetic diamond verification instrument[J]. Gems & Gemology, 32(3): 156~169.
Evans T, Qi Zengdu and Maguire J. 1981. The stages of nitrogen aggregation in diamond[J]. Journal of Physics C: Solid State Physics, 14(12): L379~L384.
Field J E. 1992. The Properties of Natural and Synthetic Diamond[M]. London: Academic Press.
Kiflawi I, Mayer A E, Spear P M, et al. 1994. Infrared absorption by the single nitrogen and A defect centres in diamond[J]. Philosophical Magazine B, 69(6): 1141~1147.
Shigley J E, Breeding C M and Shen A H. 2004. An updated chart on the characteristics of HPHT-grown synthetic diamonds[J]. Gems & Gemology, 40(4): 303~313.
Taylor W R, CANIL D and Milledge H J. 1996. Kinetics of I_b to I_{aA} nitrogen aggregation in diamonds[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 60(23): 4725~4733.

附中中文参考文献

陈美华,狄敬如. 1999. 阴极发光及红外光谱技术在金刚石研究中的应用[J]. 地质科技情报, 18(2): 97~100.
陈美华,李艳,狄敬如,等. 2006. 山东蒙阴金刚石的“似玛瑙状”生长结构及氮、氢杂质分布的不均匀性[J]. 地质学报, 80(8): 1197~1201.
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[J]. 科学通报, 45(13): 1424~1428.