

DOI:10.19751/j.cnki.61-1149/p.2020.01.004

郯庐断裂西侧大井头钾镁煌斑岩中金刚石 激光拉曼和红外光谱特征研究

王玉峰^{1,2}, 蔡逸涛^{3*}, 肖丙建^{1,2}, 周军^{1,2}, 陈军⁴

(1. 山东省第七地质矿产勘查院, 山东 临沂 276006; 2. 山东省金刚石成矿机理与探测重点实验室, 山东 临沂 276006;
3. 中国地质调查局南京地质调查中心, 江苏 南京 210016; 4. 山东省地质科学研究院, 山东 济南 250013)

摘要:大井头岩体为郯庐断裂带西侧首个发现的含金刚石钾镁煌斑岩。笔者对其中的金刚石进行了激光拉曼和傅里叶可变红外光谱研究。其激光拉曼和红外光谱特征研究表明,测试的 6 颗金刚石可分为 1a 型和 Ib 型 2 类,部分 Ib 型金刚石叠加有 1a 型金刚石所特有的 1175 cm^{-1} 或 1182 cm^{-1} 吸收谱峰。根据测试金刚石的外貌特征和 Ib 型初生金刚石向 1a 型金刚石转换的机制,认为大井头钾镁煌斑岩中的金刚石并非岩浆结晶成因,而是金刚石于地幔中率先形成,其后被超深源岩浆携带至地表,应属地幔捕掳晶成因。结合大井头地区优越的构造地质条件、金刚石重砂矿物异常及多处钾质超基性岩、火山角砾岩体的出露,认为该地区有望成为鲁西地区第四金刚石原生矿带。

关键词:金刚石;激光拉曼;红外光谱;钾镁煌斑岩;山东平邑

中图分类号:P5845

文献标志码:A

文章编号:1009-6248(2020)01-0035-14

Research of Characteristics on Laser Raman and Infrared Spectra of Diamonds in Dajingtou Lamproite, West of Tan-Lu Fault

WANG Yufeng^{1,2}, CAI Yitao³, XIAO Bingjian^{1,2}, ZHOU Jun^{1,2}, CHEN Jun⁴

(1. NO. 7 Exploration Institute of Geology and Mineral Resources, Linyi 276006, Shandong, China;

2. Key Laboratory of Diamond Mineralization Mechanism and Exploration, Linyi 276006, Shandong, China;

3. Nanjing Center of China Geological Survey, Nanjing 210016, Jiangsu, China;

4. Shandong Institute of Geological Sciences, Jinan 250013, Shandong, China)

Abstract: Dajingtou pluton is the first diamondiferous lamproite discovered in the west of Tan-Lu fault zone. This paper studies the laser Raman and Fourier transform infrared spectra (FTIR) of the diamonds. The laser Raman and infrared spectrum data shows that the six diamonds from the Dajingtou lamproite can be distinguished into type Ia and type Ib. Some of the type Ib diamonds are superimposed on the type Ia with 1175 cm^{-1} or 1182 cm^{-1} absorption spectrum, which

收稿日期:2019-06-09;**修回日期:**2019-07-01

基金项目:山东省地质矿产勘查开发局“山东省费县朱田地区金刚石普查”(KC2018007),江苏省自然科学基金面上项目“郯庐断裂西侧苏北地区碱性基性岩型金刚石及其包裹体对深部作用制约”(BK20191132),中国地质调查局“钦杭成矿带武宁-平江钨铜多金属矿地质调查”(DD20190153)项目联合资助

作者简介:王玉峰(1987-),男,工程师,主要从事金刚石原生矿勘查工作。E-mail:13325070322@163.com

*** 通讯作者:**蔡逸涛(1982-),男,高级工程师。主要从事金刚石矿产勘查及包裹体研究工作。E-mail:cyitao@cgs.cn

are unique to type Ia diamonds. According to the appearance features of the six tested diamonds and the conversion mechanism of type Ib to Type Ia, it is considered that diamonds in Dajingtou lamproite are not the cause of magma crystallization, but the mantle-derived xenocrysts, which were first formed in the mantle and then carried to the surface by ultra-deep magma. Taking into consideration of the excellent geological tectonic conditions, the abnormal heavy sand minerals in the diamonds, and the exposure of ultrabasic rocks and volcanic breccia, it is believed that this area is expected to be the fourth primary diamond belt in western Shandong.

Keywords: diamond; laser Raman; infrared spectra; lamproite; Pingyi area of Shandong province

山东省平邑县大井头地区位于郯庐断裂带西侧,蒙阴县坡里、西峪和常马三大金刚石原生矿带左行雁列式向南延伸约为 35 km 处。自 20 世纪 60 年代起,该地区自然重砂测量工作中累计选获 17 颗金刚石和大量金刚石指示矿物。同时,该地区出露多个与金刚石找矿关系密切的超基性岩体,成矿地质条件优越,被圈定为鲁西地区金刚石原生矿一级找矿靶区(山东省第七地质矿产勘查院,2011)。

大井头岩体为该地区最重要的含矿岩体。该岩体自 1972 年发现以来,累计从中选获 12 颗金刚石和大量高铬铬铁矿、镁铝-铁铝榴石、铬透辉石等金刚石指示矿物(山东省第七地质矿产勘查院,2019)。仲卫国等(2003)通过对比大井头岩体与周边第四系中的金刚石及其指示矿物特征,认为周边第四系中的金刚石及重砂矿物应由大井头岩体供给。刘安同等(2007)通过研究大井头地区金刚石成矿地质条件和地表岩石特征,认为大井头岩体的主体岩性为安山质火山岩,它截穿了地下深处的金伯利岩,并将其中的金刚石、铬铁矿等指示矿物携带至地表。王玉峰等(2019)根据最新深部钻探成果,从岩石学、岩石地球化学及所含金刚石重砂矿物特征角度,对大井头岩体的岩性进行了重新界定,认为大井头岩体为含金刚石的钾镁煌斑岩管。

然而,以往研究多集中在岩体地质特征和指示矿物特征方面,对于其中金刚石的认知仅停留在颜色、晶型及磨损度等外貌特征上,对于其类型划分和生长机制尚缺乏有效测试和科学分析。近年来,随着激光拉曼和红外光谱测试技术在金刚石研究领域的广泛应用,特别是红外光谱技术在金刚石晶体内部结构特征和类型划分方面的有效运用(何雪梅,2000;杨明星等,2000;杨志军等,2002;曾祥清等,2013;朱仁智等,2018),使得该技术成为研究天然金刚石成因和生长机制的有效手段。

笔者对大井头岩体中新选获的 6 颗金刚石进行了激光拉曼和红外光谱测试,在综合分析测试数据的基础上,按照金刚石分类标准,对 6 颗金刚石进行了归类,并就其成因机制和类型转换进行了探讨,为今后大井头岩体岩浆来源深度探讨和含矿性评价提供参考。

1 区域地质背景

大井头岩体位于华北板块东南缘,北东接蒙阴常马金刚石原生矿带,东靠岩石圈断裂-郯庐断裂带。随着近年来中国金刚石原生矿勘查工作的开展,相继在安徽的栏杆(蔡逸涛等,2014,2019;朱仁智等,2018)和徐州的四山(山东省第七地质矿产勘查院,2016)、塔山(黄友波等,2019)及西村(施建斌等,2017;周琦忠等,2019)等地发现含金金刚石岩体,从而形成一条北东自辽宁铁岭、桓台、瓦房店,向南西经山东坡里、西峪及常马和江苏韩旺、张集,南西至安徽栏杆(郭九皋等,1985)的原生金刚石成矿带(图 1)。大井头岩体处在该成矿带的中部偏西南位置,地质构造条件优越。

该地区广泛发育一套产状平缓的寒武系—奥陶系灰岩、白云岩及泥页岩等沉积地层,倾向北东,倾角 $5^{\circ} \sim 18^{\circ}$,呈盖层状,其中大井头岩体一带沉积盖层厚度约为 630 m(山东省第七地质矿产勘查院,2019),具备金伯利岩、钾镁煌斑岩等含金金刚石母岩侵爆所必需的密闭条件。盖层之下为新太古代泰山岩群和早前寒武纪变质变形侵入岩组成结晶基底,年龄超过 25 亿年,属于典型的 A 型克拉通。古生代该区域克拉通厚度达 200 km(郑建平等,1999,2006;郑建平,2013),具备金刚石形成和保存的温度、压力条件(王照波等,2014)。

区域断裂构造发育,大井头岩体东距郯庐断裂带最西侧的郯部-葛沟断裂约为 55 km,其南北两侧分别被切穿地壳的泗水-梁邱断裂和平邑-临沂断裂所

夹持, 西部 1.5 km 为切穿基底的燕甘断裂(图 2)。由深至浅, 各级次断裂一应俱全, 为金伯利岩、钾镁煌斑岩等超深源岩浆的上升侵爆提供了通道条件。

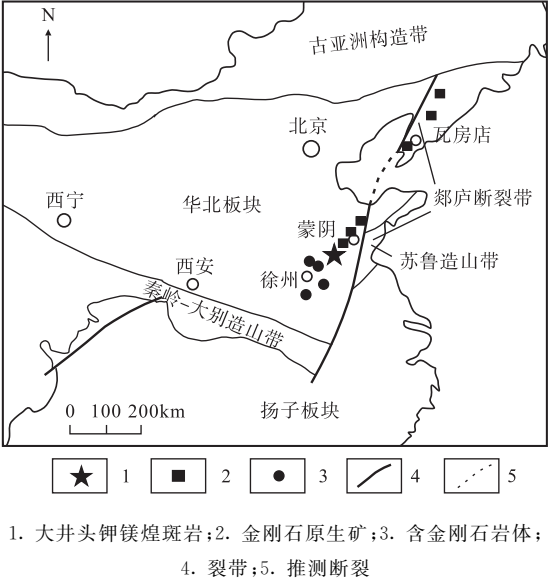


图 1 华北板块东缘含金刚石墨体分布图
Fig. 1 The distribution of diamond-bearing magmatic rocks in the eastern margin of North China plate

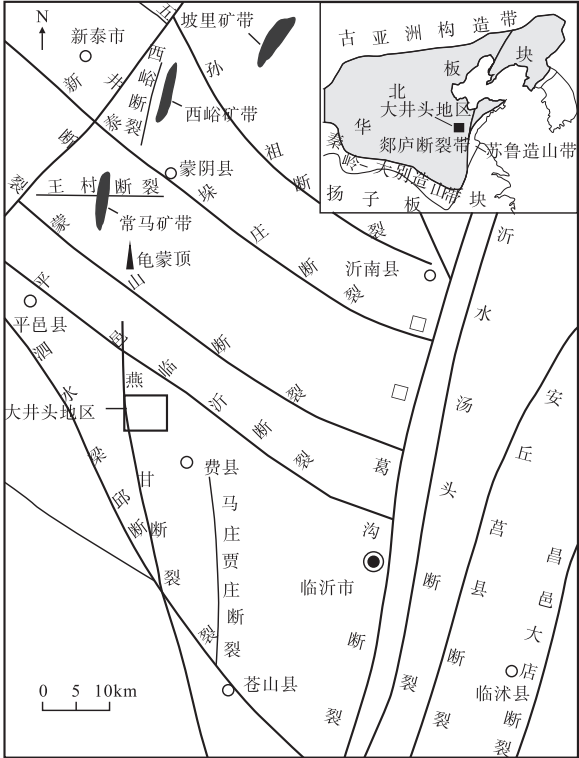


图 2 区域断裂分布图
Fig. 2 Distribution map of the regional fracture

区内岩浆岩主要呈岩管和岩脉形式存在, 除大井头岩管外, 区域内还存在东小山北、小泉庄西及大瑶草南等钾质超基性岩脉(图 3), 以及埠西桥、归后庄等凝灰质角砾岩体, 在这些岩体周边普遍存在金刚石指示矿物异常, 其中埠西桥岩体中曾选到金刚石(山东省第七地质矿产勘查院, 2011), 呈现出较广阔的找矿前景(王玉峰, 2019)。

大井头岩管东侧(下游)第四系中存在一条带状金刚石重砂矿物异常, 异常区上游界线在大井头岩管附近, 向下以岩体南北两侧水系分水岭为界, 呈南东东向带状展布(图 3), 显示出大井头岩管对该金刚石重砂矿物异常区的供源态势。

2 大井头岩体地质特征

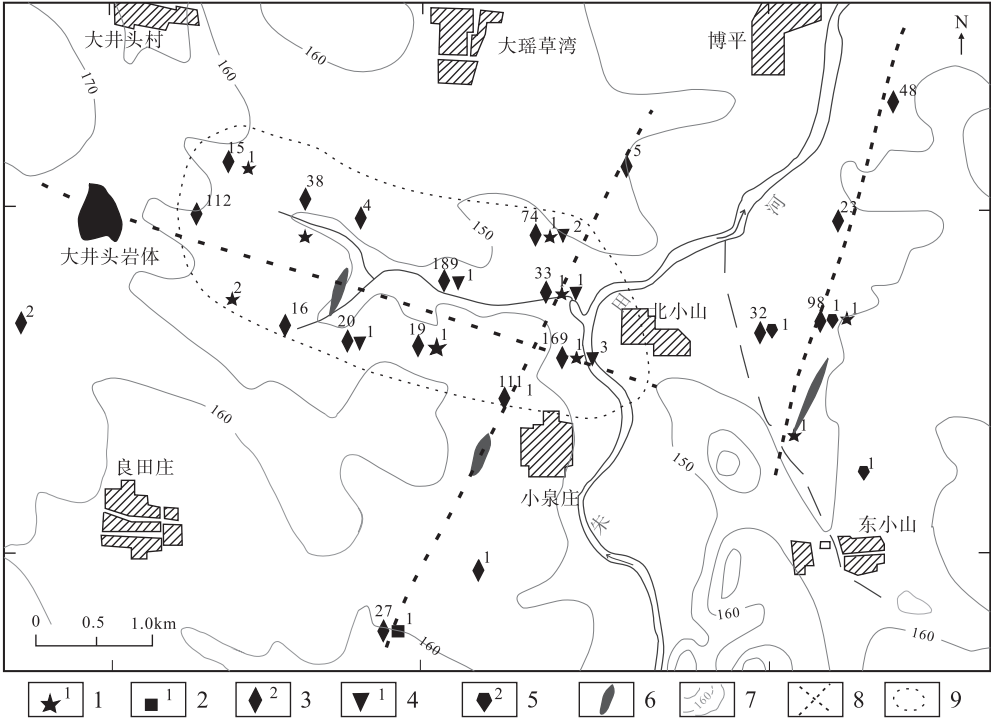
大井头岩体位于大井头村南 0.9 km、燕甘断裂东 1.5 km 处, 呈岩管状, 侵爆于 2 条北北东向断裂和 2 条北西向断裂复合交汇的构造薄弱区, 即“井”字型构造格架的中间位置(图 4)。

大井头岩管以其西南角为中心, 地表形态呈北东向展开的扇形。受北北东向大井头断裂和北西向小泉庄断裂共同制约, 南北向较长, 约为 105 m, 东西向稍短, 约为 65 m, 出露面积约为 5 761m²。

在卫星影像图上, 以大井头岩管为中心, 以环带状断裂为主, 配合不同颜色的岩石风化壳界线, 大致可勾画出 4 个环带(图 5), 反映出大井头岩管喷发时的强烈能量释放, 符合岩体富挥发分的特征(王玉峰等, 2019)。

大井头岩管近地表岩性主要为强风化蚀变的钾镁煌斑岩、凝灰质角砾岩、层状火山碎屑岩及火山集块岩; 岩石具煌斑结构、碎屑结构, 层状构造、角砾状构造; 绢云母化、蒙脱石化、绿泥石化、碳酸盐化、褐铁矿化等蚀变较为发育。

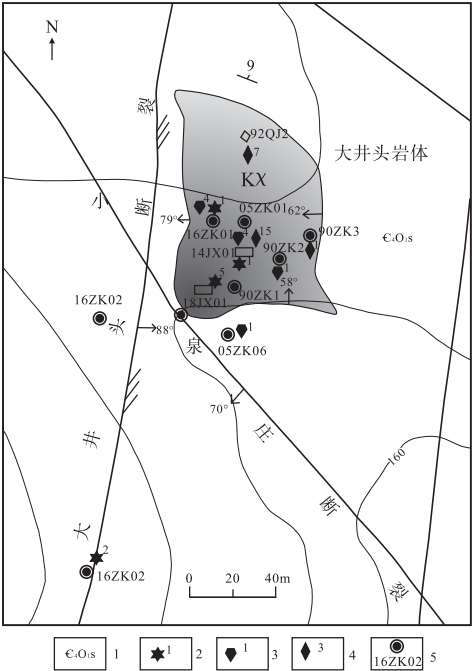
深部钻探工程于地表下 571~582 m, 见到新鲜的大井头岩体。经取样测试(王玉峰等, 2019), 新鲜岩石的 SiO₂ 含量为 43.90%~47.98%, 处于基性-超基性岩体范围; 岩石中 K₂O 含量较高, 7.11%~8.40%, K₂O/Na₂O 更是高达 45.05~81.91, 与典型钾镁煌斑岩的高 K₂O 含量和高钾钠比值一致。另外, 大井头岩体的烧失量(LOI)较高, 为 10.00%~11.49%, 与典型的钾镁煌斑岩一致, 均富含挥发分。



1. 金刚石及颗粒数;2. 透辉石及颗粒数;3. 铬铁矿及颗粒数;4. 利马矿及颗粒数;5. 镁铝榴石及颗粒数;
6. 钾质超基性岩;7. 等高线(m);8. 重矿物的线状分布趋势;9. 大井头重砂矿物范围

图 3 大井头地区重砂矿物异常分布图

Fig. 3 The anomaly map of the heavy sand minerals in the Dajingtou area



1. 三山子组白云岩;2. 金刚石及颗粒数;3. 镁铝榴石及颗粒数;4. 铬铁矿及颗粒数;5. 钻孔

图 4 大井头岩管地质简图

Fig. 4 Geological sketch map of the Dajingtou lamproite tube



1. 大井头岩体位置;2. 环形构造线;3. 环带编号

图 5 大井头岩管环形构造影像图

Fig. 5 Ring structure image of the Dajingtou lamproite

从形态产状看,大井头岩管呈南南西向倾斜,倾向 202°,倾角 81°,而地表白云岩的产状为 21°∠9°,

岩管与围岩产状近于垂直,类比蒙阴胜利 1 号岩管与围岩相互垂直的特征,推测大井头岩管是在地层形成后不久、尚未整体掀斜之前(张自桓, 1995),垂直地层向上侵位形成的。其后,岩管随地层整体发生掀斜,才造成当前向南南西方向倾斜的“假象”(图 6)。

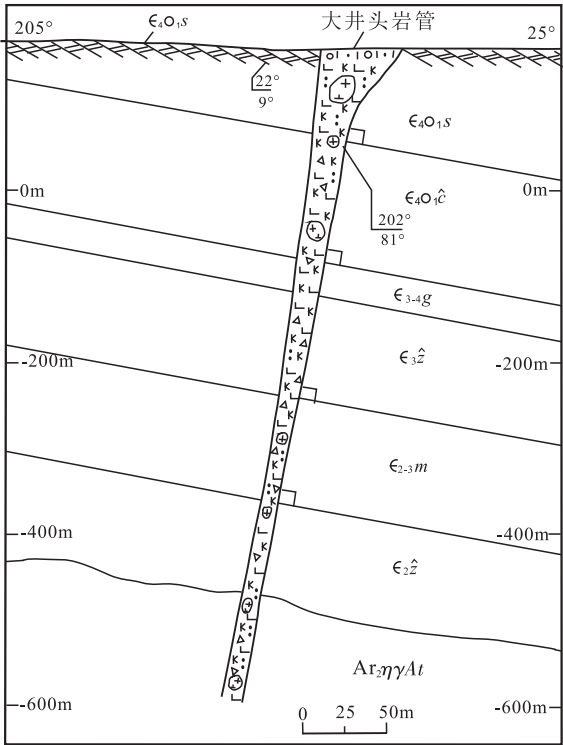


图 6 大井头岩管与地层产状关系图

Fig. 6 Relationship between the Dajingtou lamproite tube and the attitude of stratum

另外,大井头岩管中累计选获 12 颗金刚石及其

大量指示矿物,经电子探针测试的部分指示矿物中,有 G10 组低钙高铬镁铝榴石 1 颗、G9 组铬镁铝榴石 3 颗、含 G4 组 Na₂O 镁铝-铁铝榴石 7 颗及 S1、S2 组富 Mg 低 Ti 贫 Al 高 Cr 铬铁矿 16 颗,这些矿物或与金刚石共生,或是金刚石包体相矿物,或为钾镁煌斑岩、金伯利岩等金刚石母岩的指示矿物(表 1)。特别是岩管中选获的 12 颗金刚石和 1 颗 G10 组镁铝榴石,对于证明大井头岩管的金刚石含矿性具有重要意义。

3 样品采集与分析方法

本次工作共采集测试金刚石 6 颗,均选自大井头岩体,其中 5 颗(样号 JX101~JX105)选自地表基岩选矿大样,1 颗(样号 ZK101)选自钻孔岩心人工重砂样。样品处理和金刚石单矿物挑选均在山东省金刚石成矿机理与探测重点实验室完成。首先,将岩石样品进行破碎、筛分和淘汰;其次,通过重液、X 光、磁选及电磁选等工艺流程,制备成镜下鉴定样品;最后,由重砂矿物鉴定师在显微镜下进行挑选。

本次金刚石激光拉曼测试和显微红外光谱测试均在自然资源部第二海洋研究所海底科学重点实验室完成。其中拉曼光谱测试仪器为英国产的 RenishawinWia™型显微共聚焦拉曼光谱仪,测试条件为 514.5 nm 的 Ar+ 激发器,输出功率 20 mW,最佳分辨率达 1 cm⁻¹,光谱范围 1 800~400 cm⁻¹,曝光时间 10 s,扫描次数 3 次,夹缝设置为 1,斑束直径为 1~2 μm。显微红外光谱测试仪器为傅里叶变换显微红外光谱仪,实验温度 22℃,湿度 40%,分辨率 4 cm⁻¹,扫描次数 200,测试范围 3 000~600 cm⁻¹。

表 1 大井头岩体金刚石及典型指示矿物统计表

Tab. 1 Statistics of diamonds and typical indicative minerals in Dajingtou lamproite

矿物名称	数量(颗)	矿物分组(经电子探针测试)	指示意义
金刚石	12	9 颗选自基岩大样	岩体含金刚石
		3 颗选自钻孔岩心重砂样	
含铬透辉石	21	均选自基岩大样	金伯利岩、钾镁煌斑岩指示矿物
		G4 组 1 颗	金刚石包体相指示矿物
		G9 组 1 颗	金刚石原生矿指示矿物
镁铝-铁铝榴石	27	G10 组 1 颗	金刚石包体相指示矿物
		S1 和 S2 组,共 16 颗	金刚石包体相、金刚石原生矿指示矿物
		S5 组 18 颗	钾镁煌斑岩指示矿物
铬铁矿	86	S6 组 1 颗	金伯利岩、钾镁煌斑岩指示矿物
		S7 组 1 颗	钾镁煌斑岩、二型金伯利岩指示矿物
含钾绿辉石	2		榴辉岩指示矿物

本次测试的 6 颗金刚石均呈浅黄绿色, 金刚光泽, 粒径为 0.2~0.5 mm(图 7)。其中有 5 颗为立方体与八面体的聚型, 1 颗(样号 JX103)为立方体与菱形十二面体的聚型。部分样品(样号 ZK101、JX103 及 JX104)顶点处发生破碎, 多数金刚石表面存在麻点和溶蚀凹坑, 其中样品 ZK101 麻点最多,

外表呈现毛玻璃化蚀象。毛玻璃化蚀象是金刚石晶面受溶蚀变得粗糙而呈现乳白色的现象, 属天然金刚石晶面蚀象的一种(全国金刚石研究小组, 1977)。由晶面特征来看, 大井头岩体中的金刚石普遍遭受溶蚀, 且受溶蚀程度存在差异, 明显区别于人造金刚石。

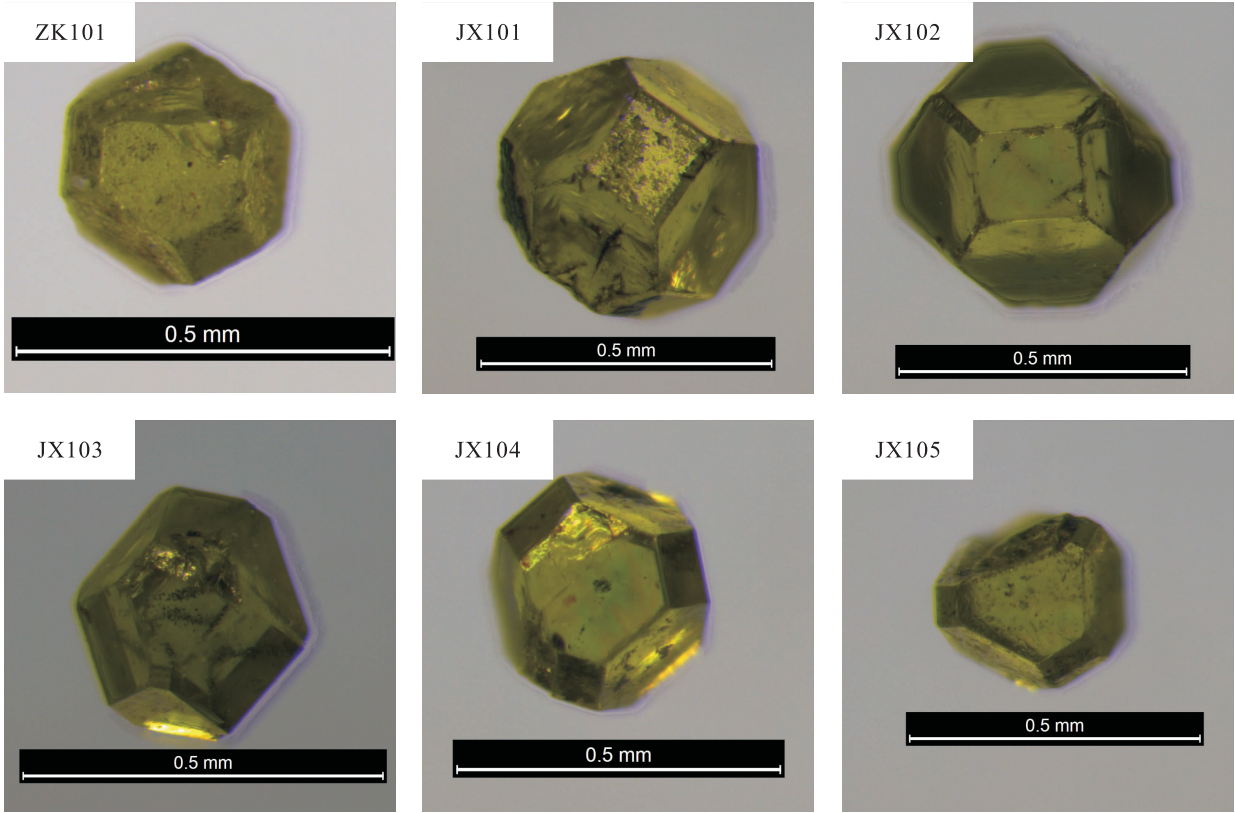


图 7 大井头岩体中 6 颗金刚石的显微照片

Fig. 7 Microscope of six diamonds from the Dajingtou lamproite

另外, 样品 JX101 和 JX104 表面有黑褐色附着物, 有些附着物沿晶面裂隙进入到金刚石内部(样品 JX101), 这与贵州镇远地区钾镁煌斑岩中的金刚石外貌特征比较类似(饶红娟等, 2016), 推测含金刚石岩浆在金刚石-石墨相变线附近有过停留, 以至于金刚石晶面普遍遭受溶蚀。同时, 在金刚石形成条件的临界点之上, 部分碳质成分未能及时转化为金刚石, 而附着到金刚石表面。

4 分析结果

4.1 激光拉曼光谱特征

激光拉曼光谱可以用来检测单矿物中的元素成

分和结构形式。金刚石主要由 C 元素组成, 元素 C 主要呈 sp^3 杂化, 对应的拉曼谱峰为 $1\,332\text{ cm}^{-1}$, 该谱峰也是金刚石的特征谱峰。在金刚石形成过程中, 极少数有缺陷 C 原子可能呈 sp^2 杂化, 从而在 $1\,430\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,470\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,590\text{ cm}^{-1}$ 及 $1\,600\text{ cm}^{-1}$ 附近出现其他拉曼谱峰(图 8)。另外, 当金刚石内部出现 H 杂质, 并且 H 杂质与 C 原子结合时, 则会出现 $1\,080\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,140\text{ cm}^{-1}$ 等谱峰(FREZZOTTI et al., 2014)。

本次激光拉曼光谱显示(图 8), 所测试的 6 件样品均在 $1\,332\text{ cm}^{-1}$ 处出现金刚石特征谱峰, 且并未存在其他谱峰, 表明测试矿物确为金刚石, 且金刚石中的元素 C 均为 sp^3 杂化。

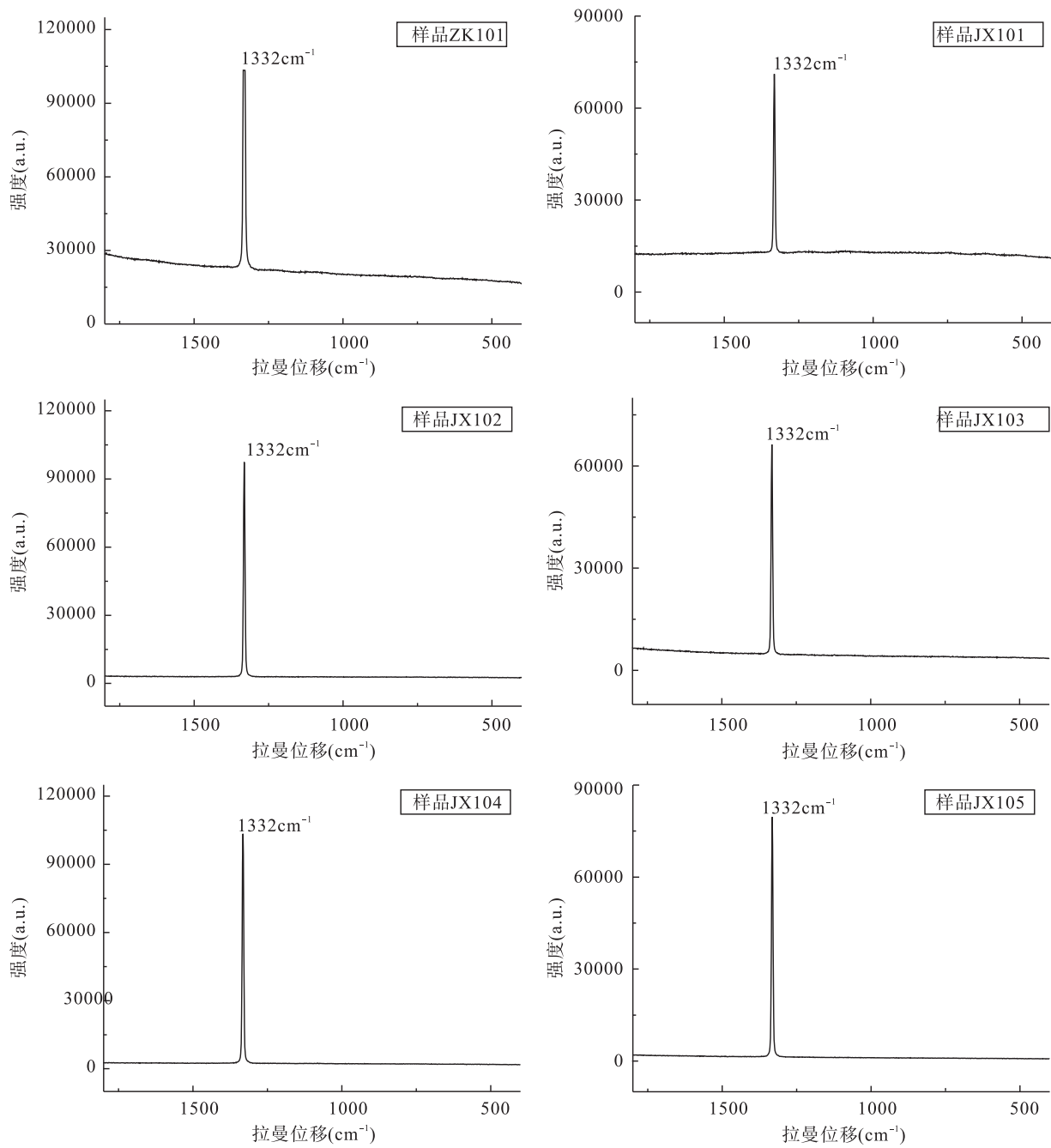


图 8 大井头岩体 6 颗金刚石的激光拉曼光谱特征图

Fig. 8 Characteristics of Raman spectra of six dimonds from the Dajingtou lamproite

4.2 显微红外光谱特征

红外光谱测试是鉴定天然金刚石与否的重要手段(何雪梅, 2000)。由于金刚石晶格中 C 原子的热震动,使得波长在 3~6 μm 之间的红外光被部分吸收,红外光谱图上表现为 2 350 cm^{-1} 、2 160 cm^{-1} 、2 030 cm^{-1} 及 1 975 cm^{-1} 等附近出现吸收谱峰,这些谱峰属于金刚石内部结构固有的震动谱峰(何雪

梅, 2000),是鉴别金刚石的重要标志。

本次工作所测试的 6 颗金刚石图谱形态差异不大,除 JX102 仅出现 2 350 cm^{-1} 、2 160 cm^{-1} 和 1975 cm^{-1} 附近的红外吸收谱峰外,其余金刚石均全部出现与 C - C 键有关的 2 350 cm^{-1} 、2 160 cm^{-1} 、2 030 cm^{-1} 和 1 975 cm^{-1} 附近的红外吸收谱峰,证明测试样品确为金刚石(图 9)。

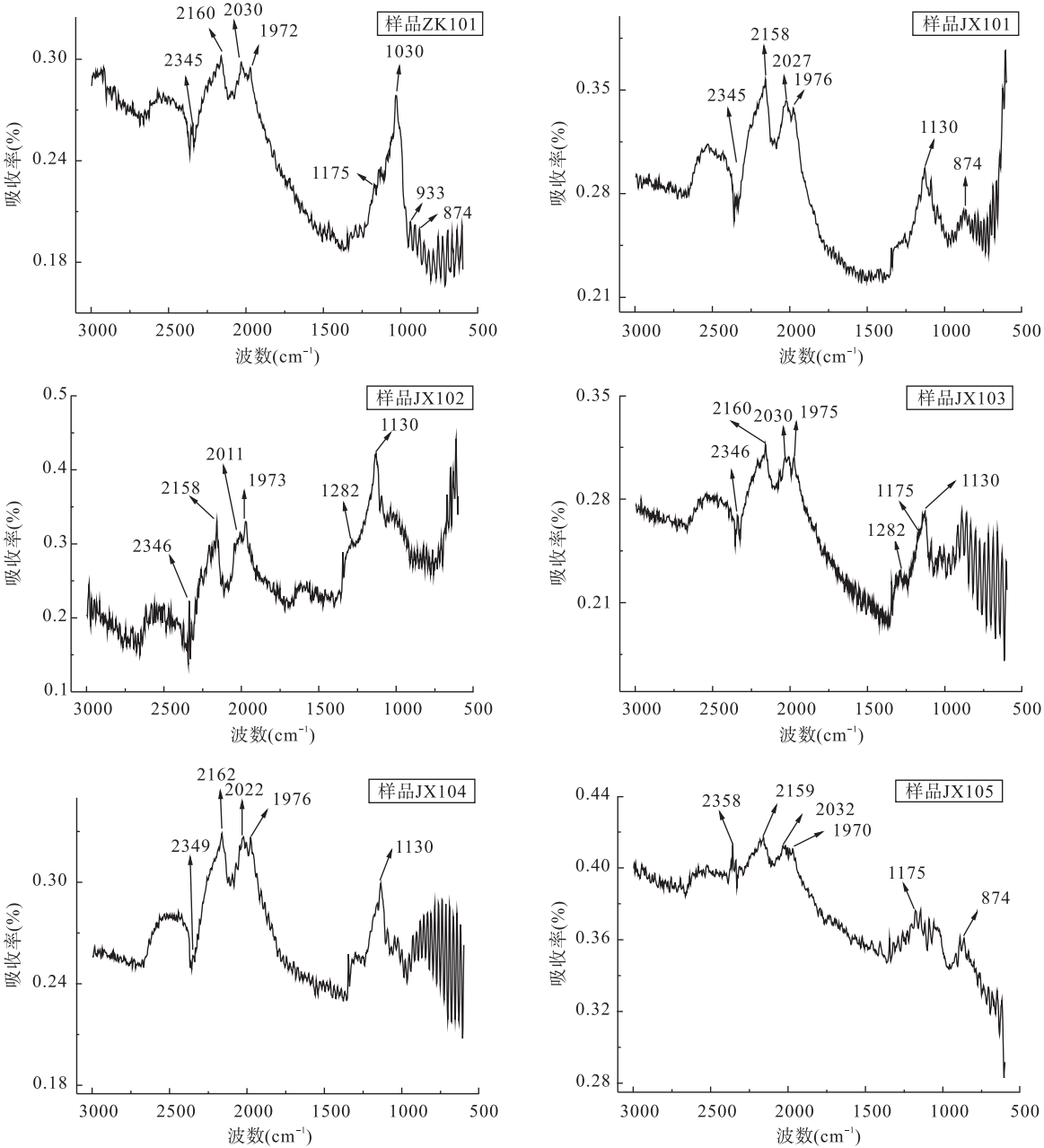


图 9 大井头岩体六颗金刚石的红外光谱特征图

Fig. 9 Characteristics of infrared spectrum of the six dimomds from the Dajingtou lamproite

5 金刚石的分类

5.1 金刚石的分类原则

关于金刚石类型的划分原则,当前普遍认可的方法是根据内部杂质的种类、含量及杂质氮的存在方式,其中最简便有效的测试手段便是红外光谱技术(杨志军等, 2002; BREEDING et al. , 2009)。

金刚石内部常含有 N、Sr、Ba、Cr 等杂质元素及

橄榄石、镁铝榴石、铬铁矿等捕掳晶。根据杂质元素和捕掳晶的红外光谱特征可有效鉴定金刚石内部杂质成分的种类及赋存状态。其中 N 元素是金刚石中最主要的结构性杂质,由于金刚石晶格中杂质 N 的进入,在波长 7~10 μm 范围内出现红外吸收现象,表现在红外光谱图上,在波数 1 430~1 000 cm⁻¹之间出现附加吸收峰(何雪梅, 2000)。

杂质氮吸收峰很强的为 I 型,无吸收或吸收很弱的为 II 型。I 型金刚石中具 1 430cm⁻¹、1 370 cm⁻¹、

1 282 cm^{-1} 、1 175 cm^{-1} 、1 130 cm^{-1} 、1 100 cm^{-1} 、1 010 cm^{-1} 等红外吸收谱峰。这其中又以有 1 130 cm^{-1} 吸收谱峰为标准, 划分为 I a 型和 I b 型 2 类, 无 1 130 cm^{-1} 吸收峰的属 I a 型金刚石, 而有 1 130 cm^{-1} 吸收峰的属 I b 型金刚石。对于 I a 型金刚石, 还可继续划分 I aA 和 I aB 2 种类型, I aA 型金刚石具 N_2 (偶氮) 1 282 cm^{-1} 红外吸收谱峰; 而 I aB 型金刚石具有 N_4 (4 个氮集合体) 1 175 cm^{-1} 红外吸收线谱峰。

此外, 对于无吸收或吸收很弱的 II 型金刚石而言, 红外光谱中存在波数 2 800 cm^{-1} 吸收峰的为 II b 型金刚石, 其他则为 II a 型金刚石。

5.2 大井头岩体金刚石的分类

本次测试的 6 颗金刚石中, 杂质氮吸收峰普遍较强, 均为 I 型金刚石 (图 9)。其中样品 JX105 具有较强的 N_4 (4 个氮集合体) 1 175 cm^{-1} 吸收峰, 为 IaB 型金刚石。另外, 5 颗具有 1 130 cm^{-1} 吸收峰, 属 I b 型金刚石。但在这 5 颗 I b 型金刚石中, 样品 JX102 具有较明显的 N_2 (偶氮) 1 282 cm^{-1} 叠加吸收峰, 样品 ZK101 具有较弱的 N_4 (4 个氮集合体) 1 175 cm^{-1} 叠加吸收峰, 而样品 JX103 同时具有 1 282 cm^{-1} 和 1 175 cm^{-1} 叠加吸收峰, 说明金刚石中 N 元素类型正在或者已部分发生转变。

此外, 红外光谱曲线上波数 933 cm^{-1} 和 874 cm^{-1} 附近的吸收峰, 被认为是橄榄石的特征吸收峰, 在山东和辽宁样品中普遍存在 (何雪梅, 2000)。本次测试的 6 颗金刚石中, 样品 JX101、JX105 和 ZK101 均在 874 cm^{-1} 处出现吸收峰, 特别是样品 JX101 和 JX105 的吸收峰较为明显, 说明测试金刚石中存在橄榄石包裹体的可能较大, 这可作为区别人工培育金刚石的重要特征。

6 讨论

6.1 大井头岩体金刚石的类型转换分析

研究表明, 地幔中金刚石形成之初, 氮以孤原子形式分布于金刚石晶格中, 此时的金刚石为 I b 型 (BREEDING et al., 2009)。在地幔高温高压的稳定环境下, 金刚石中的孤氮会向偶氮 (N_2) 和四氮 (N_4) 转变, 相应的金刚石会由 I b 型逐渐转变为 I aA 型和 I aB 型 (GURNEY et al., 2005)。

山东蒙阴地区的金刚石形成于 1.8~1.7 Ga、1.3~1.1 Ga 和 0.9~0.6 Ga 3 个时期 (尹作为等, 2005), 而目前普遍接受的金伯利岩浆侵位时间为 450~480 Ma (毛志海等, 1989; YANG et al., 2009; 吕青等, 2016), 明显晚于金刚石形成时间, 因此, 蒙阴地区金刚石有充足的时间进行氮的转换, 故该地区金刚石多为 Ia 型, 部分为 IIa 型 (何雪梅, 2000), 几乎不存在 Ib 型金刚石。而近年来在安徽栏杆、徐州四山以及湖南马迹塘等地选获的微粒金刚石多为 Ib 型 (蔡逸涛等, 2016; 朱仁智等, 2018)。

本次测试的 6 颗金刚石, 在红外光谱曲线上存在一定差异, 根据杂质氮吸收谱峰特征, 可划分为 I aB 型和 I b 型 2 类, 其中 IaB 型金刚石有 1 颗 (样品 JX105); 其余 5 颗为 I b 型金刚石。在这 5 颗金刚石中, 有 3 颗在 1 282 cm^{-1} 或 1 175 cm^{-1} 处叠加有弱的杂质氮吸收峰, 说明这些金刚石在被深源岩浆捕掳之前, 其中的杂质氮已部分发生转换, 即大井头岩体中的金刚石形成年龄要早于大井头岩体岩浆侵位年龄。另外, 6 颗金刚石红外光谱特征的多样性也反映它们并非形成于单一稳定的环境中, 这同样可作为非人工培育金刚石的有力证据 (表 2)。

表 2 大井头岩体 6 颗金刚石典型特征统计表
Tab. 2 Statistics of Typical features of six diamonds from the Dajingtou lamproite

金刚石样品编号	典型外貌特征	金刚石类型及典型光谱特征
ZK101	表面麻点最密集, 具毛玻璃蚀象; 顶点处发生破碎	具有较弱的 1 175 cm^{-1} 次吸收峰; 在 874 cm^{-1} 处出现橄榄石吸收峰
JX101	表面有黑褐色附着物, 并沿裂隙进入金刚石内部	在 874 cm^{-1} 处出现橄榄石吸收峰
JX102	—	具有较明显的 1 282 cm^{-1} 次吸收峰
JX103	立方体与菱形十二面体的聚型; 顶角处破碎	具有 1 282 cm^{-1} 和 1 175 cm^{-1} 次吸收峰
JX104	顶角处破碎; 晶面有黑褐色附着物	—
JX105	—	IaB 型, 在 874 cm^{-1} 处出现橄榄石吸收峰

6.2 大井头岩体金刚石成因机制探讨

关于金刚石的成因理论,目前主要有地幔捕掳晶成因说、幔源岩浆结晶说、变质作用成因说、陨击作用成因说和大洋板块俯冲说(张培元, 1998)。其中,地幔捕掳晶成因说和幔源岩浆结晶说被普遍认可(蔡逸涛等, 2017)。

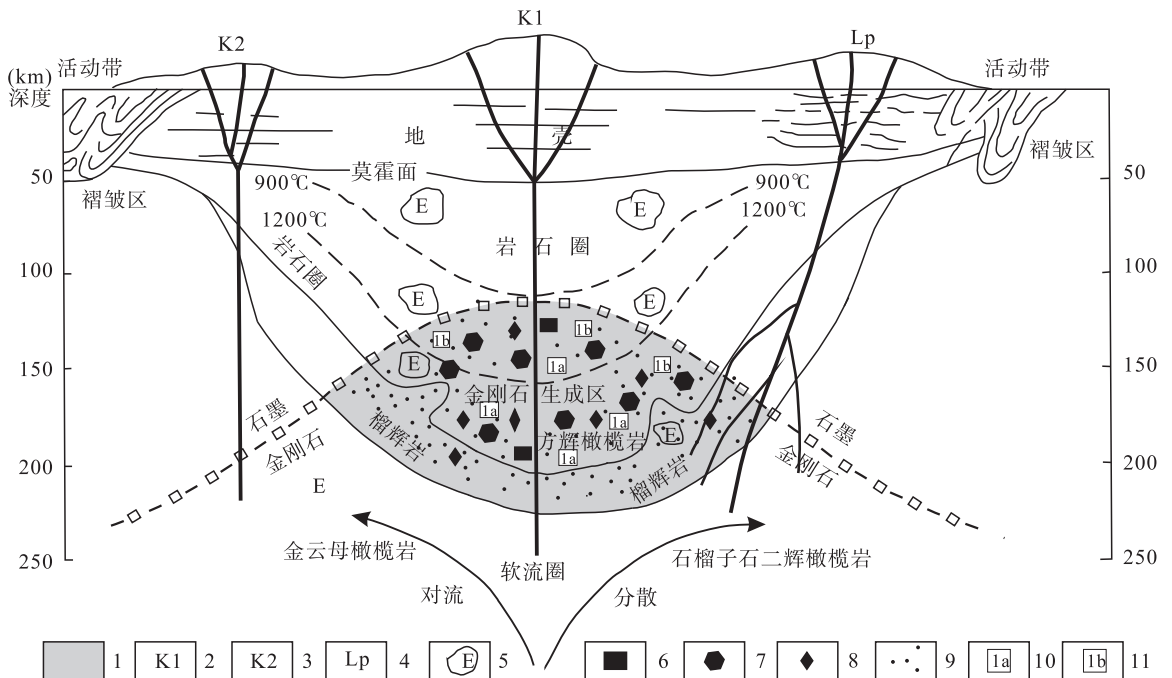
地幔捕掳晶成因说认为,金刚石是在岩石圈底部和软流圈的交界处,距地表约为 150~250 km 深处,在温度约为 1 150~1 400℃、压力 4.5~6.0 GPa 的高温和超高压热动力条件下,由 CO₂、CO、CH₄ 等还原而生成,其后被金伯利岩、钾镁煌斑岩等超深源岩浆携带至地表(杨宗镜, 1986; 张培元, 1998)。这点可从金刚石结晶年龄普遍大于其母岩侵位年龄的事实得以证明。例如,南非“金伯利”和“芬契”2 个金伯利岩筒中金刚石的形成年龄为 3 300 Ma,而 2 个金伯利岩筒的侵位时代分别仅为 90 Ma 和 120 Ma。金刚石生长期长,金刚石类型多为 I a 型,颗粒也较为粗大。

幔源岩浆结晶说承认大多数金刚石形成于上地幔,为地幔捕掳晶成因,但不排除一些晶形完整的小颗粒金刚石自幔源岩浆中结晶而来。幔源岩浆晶出

金刚石,需具备 3 个条件。①足够的原生碳源。②高温超高压条件。③富 CO、CO₂、F 等挥发组分(杨本锦等, 1989; 张培元, 1998)。岩石地球化学资料显示,金伯利岩、钾镁煌斑岩及个别地区辉绿岩等碱性超基性岩中的上述挥发组分含量明显高于其他岩浆岩(张培强, 2006; 周维贵等, 2017; 朱仁智等, 2018)。因此,岩浆结晶成因的金刚石主要出现在上述岩类中。该成因的金刚石粒径普遍较小,类型为 I b 型,如近年来在安徽栏杆地区辉绿岩中发现的金刚石(蔡逸涛等, 2018; 朱仁智等, 2018)。

本次测试的 6 颗金刚石粒径为 0.2~0.5 mm,属微晶一类。但是,部分金刚石类型已发生转变,具体表现在金刚石中的杂质氮,已经由孤氮向偶氮(N₂)和四氮(N₄)进行转变。不过这种转变的不充分性,显示转变的时间或条件有限。大致推测存在 2 种情形:①金刚石生成后不久,便被深源岩浆携带至地表,未来得及充分转换。②金刚石形成于石墨-金刚石相变线附近,金刚石稳定生长的条件有限,从而导致金刚石粒度偏小,转换的条件也相对有限。

从金刚石成因模式图看(图 10),金刚石生成于由石墨-金刚石相变线和“锅底状”的岩石圈底界围



1. 金刚石生长区;2. 含金金刚石金伯利岩;3. 不含金刚石金伯利岩;4. 钾镁煌斑岩;5. 榴辉岩;6. 立方体金刚石;7. 八面体金刚石;8. 菱形十二面体金刚石;9. 微粒金刚石和晶质碳;10. Ia 型金刚石;11. Ib 型金刚石

图 10 金刚石成因模式图(宋瑞祥, 2013)

Fig. 10 Genetic model of diamond deposit

成的透镜状空间内。由于金伯利岩多产于板块中部, 穿越更多的金刚石生长空间, 而钾镁煌斑岩多形成于板块边缘, 透过金刚石生长空间的厚度有限, 故携带金刚石的能力相对要弱。特别是穿过透镜体边缘的钾镁煌斑岩, 不仅携带金刚石的数量少, 质量也相对要差。

大井头岩体金刚石虽然粒度偏小, 不过该金刚石类型多已发生转换, 个别已转换为 IaB 型; 且大部分金刚石晶面受到溶蚀, 个别受溶蚀程度高, 以致呈现毛玻璃化蚀象。由此, 认为大井头岩体中的金刚石应为地幔捕掳晶成因。

6.3 大井头地区金刚石原生矿找矿前景

从大井头岩体周边第四系中选获的金刚石来看, 不乏粒径大于 0.5 mm 的金刚石。其中一颗重约 1.15 mg, 曲面菱形十二面体, 晶体内可见片状石墨包体, 晶面见有蛀穴状、倒三角状溶蚀凹坑(图 11), 属于比较典型的原生金刚石。

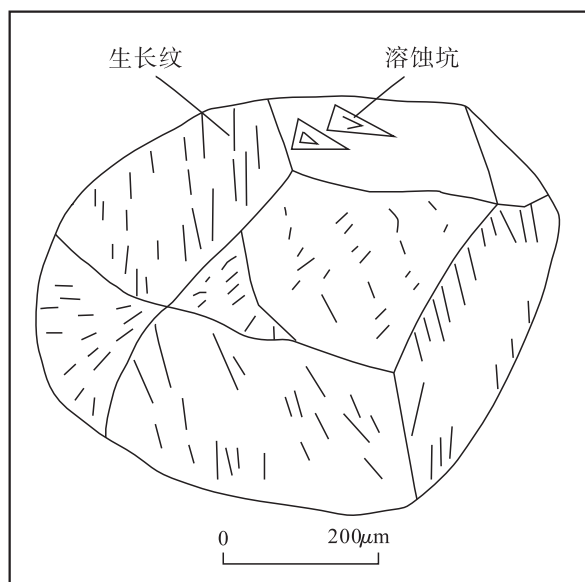


图 11 第四系中金刚石素描图

Fig. 11 sketch of the diamond from Quaternary

另外, 区内上出露了多个超钾质煌斑岩和凝灰质角砾岩体, 其中埠西桥岩体中曾选获金刚石。区域来看, 大井头地区北东距蒙阴金刚石原生矿带最南端的红旗 27 号脉仅 29 km, 空间距离极近。根据金刚石原生矿集群产出的特征, 认为该地区成矿地质条件优越。

此外, 大井头地区处于燕甘断裂东侧的下降盘,

相较于断裂上盘, 保留了中、上奥陶统, 较大程度的免遭风化剥蚀, 存在被掩盖而尚未发现的金刚石原生矿的可能。结合周边自然重砂异常区内的金刚石特征, 认为大井头地区存在尚未被发现的金刚石原生矿体, 并有望成为鲁西地区第四金刚石原生矿带。

7 结论

(1) 本次测试的 6 颗金刚石均具有 $1\,332\text{ cm}^{-1}$ 激光拉曼谱峰, 且红外光谱曲线上出现与 C-C 键有关的 $2\,350\text{ cm}^{-1}$ 、 $2\,160\text{ cm}^{-1}$ 、 $2\,030\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,975\text{ cm}^{-1}$ 红外吸收谱峰, 证明测试样品确为金刚石。

(2) 多数金刚石多存在麻点和溶蚀凹坑, 部分金刚石表面有黑色附着物; 样品 JX101、JX105 和 ZK101 均在 874 cm^{-1} 处的出现橄榄石吸收峰; 另外, 6 颗金刚石红外光谱曲线呈现一定差异, 反映它们并非形成于单一稳定的环境中。以上这些特征可作为大井头金刚石区别于人工培育金刚石的有力证据。

(3) 根据红外吸收谱峰位置和金刚石类型划分依据, 样品 JX105 为 IaB 型, 其余 5 颗属 Ib 型金刚石。Ib 型金刚石中有 3 颗, 在波数 $1\,282\text{ cm}^{-1}$ 或 $1\,175\text{ cm}^{-1}$ 处叠加有弱的次吸收峰, 说明金刚石中的杂质氮已部分发生转换, 即金刚石形成年龄要早于大井头岩体岩浆侵位年龄。由此认为, 大井头岩体中的金刚石应为地幔捕掳晶成因。结合该地区有利的成矿地质条件, 认为该地区有望成为鲁西地区第四金刚石原生矿带。

致谢: 样品挑选和鉴定工作得到山东省第七地质矿产勘查院吕青工程师的帮助; 样品加工过程中得到南京宏创地质勘查技术服务有限公司袁秋云高级工程师的指导; 样品测试过程得到中国海洋局第二海洋研究所刘吉强研究员和朱继浩研究员的指导; 写作过程得到山东省第七地质矿产勘查院艾计泉高级工程师和杨道荣高级工程师的悉心指正, 谨在此表示诚挚感谢。

参考文献(References):

山东省第七地质矿产勘查院. 山东省平邑-费县地区金刚石资源潜力评价与找矿方向研究报告[R], 2011.

- 山东省第七地质矿产勘查院. 山东省费县朱田地区金刚石普查报告[R]. 2019.
- 仲卫国, 周登诗, 刘继太, 等. 山东费县大井头地区金刚石原生矿找矿前景探讨[J]. 山东国土资源, 2003, 19(1): 43-49.
- ZHONG Weiguo, ZHOU Dengshi, LIU Jitai, et al. Discussion on the prospecting prospect of diamond primary ore in Dajingtou area, Feixian, Shandong Province[J]. Shandong Land and Resources, 2003, 19(1): 43-49.
- 刘安同, 吴静, 单宏. 山东平邑大井头地区金刚石与伴生矿物来源的新认识[J]. 地质找矿论丛, 2007, (1): 62-65.
- LIU Antong, WU Jing, SHAN Hong. New Idea of Source of Diamond and the Accompanying Minerals in Dajingtou area, Pingyi county, Shandong province[J]. Contributions to Geology and Mineral Resources Research, 2007, (1): 62-65.
- 王玉峰, 周军, 王建平, 等. 山东省平邑县大井头钾镁煌斑岩地质特征及金刚石含矿性[J]. 地质通报, 2019, 38(1): 93-102.
- WANG Yufeng, ZHOU Jun, WANG Jianping, et al. A discussion on geological characteristics and diamond ore-bearing potentiality of the Dajingtou lamprophyte, Pingyi County, Shandong Province[J]. Geological Bulletin of China, 2019, 38(1): 93-102.
- 朱仁智, 倪培, 马玉广, 等. 安徽栏杆地区辉绿岩型原生金刚石特征及成因初探[J]. 南京大学学报: 自然科学版, 2018, 54(2): 278-295.
- ZHU Renzhi, NI Pei, MA Yuguang, et al. Characteristics and genetic studies on primary diamonds from mafic rocks in Lan'gan area, Anhui Province[J]. Journal of Nanjing University (Natural Science), 2018, 54(2): 278-295.
- 曾祥清, 郑云龙, 杨志军, 等. 湖南扬子地台砂矿金刚石的红外、拉曼特征及指示意义[J]. 光谱学与光谱分析, 2013, 33(10): 2694-2699.
- ZENG Xiangqing, ZHENG Yunlong, YANG Zhijun, et al. Study on the Micro-FTIR and Raman Spectra of the Alluvial Diamonds from Yanytze Craton and Their Geological Significances[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2013, 33(10): 2694-2699.
- 杨明星, 潘兆橹, 郭孝明. 湖南金刚石的红外光谱研究[J]. 宝石和宝石学杂志, 2000, (04): 29-32.
- YANG Mingxing, PAN Zhaolu, GUO Xiaoming. Ftir characters of diamond from Hu'nan province[J]. Journal of Gems & Gemmology, 2000, (04): 29-32.
- 何雪梅. 天然金刚石的红外光谱特征及其分类[J]. 地质与勘探, 2000, (04): 45-47.
- HE Xuemei. Infrared spectrum characteristics and classification of natural diamond[J]. Geology and Prospecting, 2000, (04): 45-47.
- 杨志军, 彭明生, 谢先德, 等. 金刚石的微区显微红外光谱分析及其意义[J]. 岩矿测试, 2002, (03): 161-165.
- YANG Zhijun, PENG Mingsheng, XIE Xiande, et al. Micro-Area Analysis of Diamond by Micro-Infrared Spectrometry and Its Significance[J]. Rock and Mineral Analysis, 2002, (03): 161-165.
- 蔡逸涛, 陈国光, 张洁, 等. 安徽栏杆地区橄榄辉长岩地球化学特征及其与金刚石成矿的关系[J]. 资源调查与环境, 2014, 35(04): 245-253.
- CAI Yitang, CHEN Guoguang, ZHANG Jie, et al. Geochemical features of the olivine-gabbros and their relationship with diamond-mineralization in the Lan'gan area, Anhui province[J]. Resources Survey and Environment, 2014, 35(04): 245-253.
- 蔡逸涛, 徐敏成, 施建斌, 等. 安徽栏杆含金刚石基性岩中辉石及钛铁矿矿物化学特征[J]. 地质通报, 2019, 38(01): 1-13.
- CAI Yitao, XU Mincheng, SHI Jianbin, et al. Mineral chemistry characteristics of clinopyroxene and ilmenite in basite of Lan'gan area, Anhui Province[J]. Geological Bulletin of China, 2019, 38(01): 1-13.
- 蔡逸涛, 张洁, 康丛轩, 等. 安徽栏杆含金刚石基性岩中石榴子石矿物学特征[J]. 地质通报, 2019, 38(01): 110-120.
- CAI Yitao, ZHANG Jie, KANG Congxuan, et al. Mineral chemistry characteristics of garnets in diamondiferous basite of Lan'gan area, Anhui Province[J]. Geological Bulletin of China, 2019, 38(1): 110-120.
- 山东省第七地质矿产勘查院. 江苏张集地区金刚石调查评价报告[R], 2016.
- 黄友波, 周琦忠, 张琪, 等. 江苏徐州塔山橄榄玄武玢岩地球化学特征及其与金刚石成因关系[J]. 地质通报,

- 2019, 38(01):132-142.
- HUANG Youbo, ZHOU Qizhong, ZHANG Qi, et al. Geochemical feature of olivine basaltic porphyrite in Tashan area of Xuzhou, Jiangsu Province, and its relation to diamond origin[J]. Geological Bulletin of China, 2019, 38(01):132-142.
- 周琦忠, 施建斌, 黄友波, 等. 江苏徐州西村金伯利岩管地质特征及其找矿意义[J]. 地质通报, 2019, 38(01):152-162.
- ZHOU Qizhong, SHI Jianbin, HUANG Youbo, et al. Geological characteristics and prospecting significance of kimberlite pipe in Xicun area of Xuzhou, Jiangsu Province[J]. Geological Bulletin of China, 2019, 38(1):152-162.
- 施建斌, 蔡逸涛, 张琪, 等. 徐州北部西村苦橄玢岩地球化学特征及其与金伯利岩的对比[J]. 地质学刊, 2017, 41(04):535-541.
- SHI Jianbin, CAI Yitao, ZHANG Qi, et al. Geochemical characteristics of picrite-porphyrte and its comparison with kimberlite in Xicun Village, Xuzhou City[J]. Journal of Geology, 2017, 41(04):535-541.
- 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[J]. 科学通报, 1985(18):1403-1405.
- GUO Jiugao, CAI Xiucheng, DENG Huaxing, et al. the diamond of Type I b in Hunan Diamond placer deposits[J]. Chinese Science Bulletin, 1985(18):1403-1405.
- 郑建平, 周新华. 华北岩石圈地幔岩石学研究进展[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2013, 32(04):392-401.
- ZHENG Jianping, ZHOU Xinhua. Research Progress on Petrology of the Lithospheric Mantle in North China[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2013, 32(04):392-401.
- 郑建平, 路凤香, 余淳梅, 等. 华北东部橄榄岩岩石化学特征及其岩石圈地幔演化意义[J]. 地球科学, 2006, (01):49-56.
- ZHENG Jianping, LU Fengxiang, YU Chunmei, et al. Peridotitic Petrochemistry of the Eastern North China: Significance for Lithospheric Mantle Evolution[J]. Earth Science, 2006, (01):49-56.
- 郑建平, 路凤香, S. Y. O. Reilly, 等. 华北地台东部古生代与新生代岩石圈地幔特征及其演化[J]. 地质学报, 1999, (01):47-56.
- ZHENG Jianping, LU Fengxiang, S. Y. O'Reilly, et al. Comparison between Palaeozoic and Cenozoic Lithospheric Mantle in the Eastern Part of the North China Block -With a Discussion of Mantle Evolution[J]. Acta Geologica Sinica, 1999, (01):47-56.
- 王照波, 王庆军. 华北板块东缘金刚石成矿区域地质背景分析与成矿预测[J]. 山东国土资源, 2014, 30(10):8-14.
- WANG Zhaobo, WANG Qingjun. Analysis on Metallogenic Enrichment Regularity of Tangjiagou Gold Deposit in Shandong Province[J]. Shandong Land and Resources, 2014, 30(10):8-14.
- 王玉峰. 山东省费县朱田地区金刚石原生矿找矿方向探讨[J]. 山东国土资源, 2019, 35(11):15-20.
- WANG Yufeng. The discussion on Exploring Direction of the Primary Diamond Deposits in Zhutian Area, Feixian county, Shandong Province[J]. Shandong Land and Resources, 2019, 35(11):15-20.
- 张自桓. 鲁西伸展构造——一个中—上地壳板块的提示[J]. 山东地质, 1995, (02):23-31.
- ZHANG Ziheng. Luxi extensional structure implication for a middle-upper crust plate[J]. Geology of Shandong, 1995, (02):23-31.
- 全国金刚石研究小组. 金刚石的普查与勘探[M]. 北京: 地质出版社, 1977.
- National Diamond research group. General survey and exploration of diamond[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1977.
- 饶红娟, 林泽渊, 李永刚, 等. 贵州镇远钾镁煌斑岩原生金刚石微晶貌特征探讨[J]. 地质论评, 2016, 62(增刊1):397-398.
- RAO Hongjuan, LIN Zeyuan, LI Yonggang, et al. To explore the Guizhou area of Zhenyuan lamproite primary diamond micro morphology characteristics[J]. Geological Review, 2016, 62(z1):397-398.
- 尹作为, 路凤香, 陈美华, 等. 山东蒙阴金刚石的形成时代及地质环境[J]. 地学前缘, 2005, 12(04):614-621.
- YIN Zuowei, LU Fengxiang, CHEN Meihua, et al. Ages and environments of formation of diamonds in Mengyin County, Shandong Province[J]. Earth Science Fron-

- tiers, 2005, 12(04): 614-621.
- 毛志海, 朱源. 山东金伯利岩同位素地质学研究[R]. 1989.
- 吕青, 葛跃进. 对金伯利岩测年方法和测年样品的探讨[J]. 山东国土资源, 2016, 32(10): 12-15.
- LÜ Qing, GE Yuejin. Study on Age Dating Methods and Age Dating Samples of Kimberlite[J]. Shandong Land and Resources, 2016, 32(10): 12-15.
- 蔡逸涛, 杨献忠, 康丛轩. 湖南发现天然产出的 I b 型金刚石[J]. 华东地质, 2016(04): 2.
- CAI Yitao, YANG Xianzhong, KANG Congxuan. the Discovery of natural type Ib diamond in Hunan Province [J]. East China Geology, 2016(04): 2.
- 张培元. 有关金刚石成因等若干重大问题的新认识[J]. 湖南地质, 1998(03): 67-73.
- ZHANG Peiyuan. new knowledge of some important questions about diamond deposit genesis[J]. Hunan Geology, 1998(03): 67-73.
- 蔡逸涛, 杨献忠, 康丛轩. 国内外金刚石成因认识现状[J]. 华东地质, 2017, 38 (增刊): 95-102.
- CAI Yitao, YANG Xianzhong, KANG Congxuan. The current situation of the genesis of the diamond at home and abroad[J]. East China Geology, 2017, 38 (Supp.): 95-102.
- 杨宗镜. 金云火山岩——金刚石原生岩石的新类型[J]. 西北地质, 1986, 19(02): 45-48.
- YANG Zongjing. The volcanic rock of Gold mica—a new type of primary diamond rock[J]. Northwestern Geology, 1986, 19(02): 45-48.
- 杨本锦, 张文宽. 钾镁煌斑岩型金刚石矿床找矿准则和找矿判别模型[J]. 西北地质, 1989, 22(01): 35-40.
- YANG Benjin, ZHANG Wenkuan. Prospecting criteria and discrimination model of lamprophyre diamond deposits [J]. Northwestern Geology, 1989, 22(01): 35-40.
- 张培强. 山东金伯利岩岩管成因[D]. 北京: 中国地质大学, 2006.
- ZHANG Peiqiang. Origin of kimberlitic pipes in Shandong-Province [D]. Beijing: China University of Geosciences, 2006.
- 周维贵, 李余生, 鲍道亮, 等. 可可西里东部地区新生代钾质火山岩地球化学特征[J]. 西北地质, 2017, 50(02): 61-68.
- ZHOU Weigui, LI Yusheng, BAO Daoliang, et al. Geochemical Characteristics of Cenozoic Potassic Volcanic Rocks in the Eastern Hoh Xil [J]. Northwestern Geology, 2017, 50(02): 61-68.
- 蔡逸涛, 张洁, 董钟斗, 等. 皖北栏杆地区新元古代岩浆活动: 含金刚石母岩 U-Pb 年代学及地球化学制约[J]. 中国地质, 2018, 45(02): 351-366.
- CAI Yitao, ZHANG Jie, DONG Zhongdou, et al. Neoproterozoic basic magmatism in the north of Anhui Province: Evidence from whole-rock geochemistry and U-Pb geochronology of Diabase [J]. Geology in China, 2018, 45(02): 351-366.
- 宋瑞祥. 闪光钻石[M]. 北京: 地质出版社, 2013.
- SONG Ruixiang. Flash diamond [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2013.
- FREZZOTTI M, HUIZENGA J, COMPAGNONI R, et al. Diamond formation by carbon saturation in C-O-H fluids during cold subduction of oceanic lithosphere [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2014, 143: 68-86.
- BREEDING C M, SHIGLEY J E. The “Type” Classification System of Diamonds and Its Importance in Gemology [J]. Gems & Gemology, 2009, 45(2): 96-111.
- GURNEY JJ, HELMSTAEDT H H, ROEX A P L, et al. Diamonds: crustal distribution and formation processes in time and space and an integrated deposit model [J]. Centennial Celebration Symposia for the Society of Economic Geologists I, 2005: 143-177.
- YANG Y H, WU F, WILDE S A, et al. In situ perovskite Sr-Nd isotopic constraints on the petrogenesis of the Ordovician Mengyin kimberlites in the North China Craton [J]. Chemical Geology, 2009, 264(1): 24-42.