

基于红外光谱-拉曼光谱研究山东郯城砂矿的 金刚石及包裹体类型

吕青^{1,2,3)}, 焦永鑫^{1,2,3)*}, 葛跃进^{1,2,3)}, 肖丙建^{1,2,3)}, 褚志远^{1,2,3)}, 刘淑桢⁴⁾

1)山东省第七地质矿产勘查院, 山东临沂 276006;

2)山东省地质矿产勘查开发局金刚石成矿机理与探测重点实验室, 山东临沂 276006;

3)山东省金刚石成矿机理与探测院士工作站, 山东临沂 276006;

4)山东省临沂市罗庄区自然资源局, 山东临沂 276006

摘要: 对山东郯城砂矿中的金刚石开展了傅里叶红外光谱和显微激光拉曼光谱的测试, 结果显示, 红外光谱均可见C—C的本征峰; 绝大多数可见氮的吸收峰: 双氮的吸收峰、聚合氮的吸收峰和氮片晶的吸收峰; 部分可见氢的吸收峰: C—H的吸收峰、C—N的吸收峰和H₂O的吸收峰。郯城金刚石以Ia型金刚石为主, 有IaA、IaB、IaAB型, 而IIa型仅1粒; 氮类型包括双氮(A心)、聚合氮(B心)及氮片晶(B'心), 说明金刚石中的孤氮(C心)已经转化为双原子氮, 但部分双原子氮未完成进一步的聚形。金刚石拉曼峰值集中在1131 cm⁻¹, 拉曼位移漂移程度较小, 说明金刚石内部应力发生小幅的变化。在郯城金刚石中首次发现柯石英包裹体, 出现139 cm⁻¹、152 cm⁻¹、212 cm⁻¹、272 cm⁻¹、328 cm⁻¹、356 cm⁻¹、428 cm⁻¹和529 cm⁻¹左右的拉曼峰值。在1粒金刚石中柯石英包裹体数量多达十余个, 直径几μm至几十μm, 呈针状、哑铃状、浑圆状和短柱状等多种形态。郯城金刚石中柯石英包裹体的出现, 可作为郯城地区存在榴辉岩型金刚石的可靠标志, 也佐证了该地部分金刚石的来源可能和洋壳循环或者俯冲过程有关。镁橄榄石包裹体上覆分散的黑色石墨斑点, 与山东蒙阴、辽宁和湖南金刚石中的镁橄榄石等不同种类包裹体具有相似特征, 推测这些石墨斑点是晶体包裹体形成后, 由于外部环境温压条件的变化产生。

关键词: 金刚石; 红外光谱; 拉曼光谱; 包裹体; 柯石英; 山东郯城

中图分类号: P575.4 文献标志码: A doi: 10.3975/cagsb.2021.071901

A Study of Types of Diamonds and Inclusions in Tancheng Placer of Shandong Province Based on Infrared and Raman Spectroscopy

LÜ Qing^{1,2,3)}, JIAO Yong-xin^{1,2,3)*}, GE Yue-jin^{1,2,3)}, XIAO Bing-jian^{1,2,3)},
CHU Zhi-yuan^{1,2,3)}, LIU Shu-zhen⁴⁾

1) The 7th Institute of Geology & Mineral Exploration of Shandong Province, Linyi, Shandong 276006;

2) Key Laboratory of Diamond Mineralization Mechanism and Exploration,

Shandong Provincial Bureau of Geology & Mineral Resources, Linyi, Shandong 276006;

3) Academician Workstation of Diamond Mineralization Mechanism and Exploration in Shandong Province, Linyi, Shandong 276006;

4) Natural Resources Bureau of Luozhuang District, Linyi City, Shandong Province, Linyi, Shandong 276006

Abstract: The test results of Fourier infrared spectroscopy and micro laser Raman spectroscopy of diamond in Tancheng of Shandong Province show that the intrinsic peak of C—C can be seen in infrared spectra of both

本文由山东省地质矿产勘查开发局局控项目(编号: 202012)、山东省第七地质矿产勘查院科技性创新项目(编号: QDKY202005)和山东省重大科技创新工程项目(编号: 2017CXGC1607)联合资助。

收稿日期: 2021-06-23; 改回日期: 2021-06-29; 网络首发日期: 2021-07-21。责任编辑: 张改侠。

第一作者简介: 吕青, 女, 1985生。硕士, 高级工程师。主要从事地质矿产勘查与研究。通讯地址: 276006, 山东省临沂市兰山区蒙山大道97号。E-mail: lvqing7876@163.com。

*通讯作者: 焦永鑫, 男, 1980年生。硕士, 高级工程师。主要从事地球物理勘探工作。通讯地址: 276006, 山东省临沂市兰山区蒙山大道97号。E-mail: 32013263@qq.com。

methods. The absorption peaks of most visible nitrogen include the absorption peaks of diazonium, polymerized nitrogen and nitrogen wafer. Some hydrogen absorption peaks are visible: the absorption peaks of C-H, C-N and H₂O. Tancheng diamonds are mainly type Ia diamonds, including type IaA, IaB, IaAB, and type IIa only possesses one grain; nitrogen types include dinitrogen (A center), polymeric nitrogen (B center) and nitrogen platelet (B' center), indicating that the solitary nitrogen (C center) in diamond has been converted into diatomic nitrogen, but some atomic nitrogen has not completed further aggregation. The diamond Raman peak is concentrated at 1131 cm⁻¹, and the Raman displacement drift is small, indicating that the internal stress of diamond has changed slightly. Coesite inclusions were found for the first time in Tancheng diamond, whose Raman test peaks were 139 cm⁻¹, 152 cm⁻¹, 212 cm⁻¹, 272 cm⁻¹, 328 cm⁻¹, 356 cm⁻¹, 428 cm⁻¹ and 529 cm⁻¹. There are more than ten coesite inclusions in a single diamond, with diameters ranging from several μm to dozens of μm, exhibiting various shapes such as needle-shaped, dumbbell-shaped, round and short column-shaped forms. The presence of coesite inclusions in Tancheng diamonds may be a reliable indicator of the presence of eclogite-type diamonds in the Tancheng area, and also suggests that the origin of some of these diamonds must have been related to oceanic circulation or subduction processes. The black graphite spots on the inclusions of magnesium olivine have similar characteristics to those of different kinds of inclusions in diamonds from Mengyin of Shandong, Liaoning and Hunan. It is inferred that these graphite spots were caused by the change of temperature and pressure conditions of external environment after the formation of crystal inclusions.

Key words: diamond; FTIR; Raman spectroscopy; inclusions; coesite; Tancheng in Shandong

傅里叶红外光谱的特点是测试区范围小、精度高,可以获得金刚石中氮的丰度、聚集类型、转化程度及氢含量等数据,讨论金刚石的形成环境,判别金刚石的源区,提供有价值的成因信息(陈美华和狄敬如, 1999);激光拉曼探针是一种非破坏性微区分析的测试技术,它对金刚石中包裹体的研究有着重要的作用,运用该技术可以对金刚石内的包裹体成分进行鉴定和检测(陈令霞和黎晓彦, 2004)。

金刚石依据分类标准的不同,可划分为不同的类型:①以氮元素含量作为划分标准,金刚石可划分为 I 型(氮含量 > 20 μg·g⁻¹)和 II 型(氮含量 < 20 μg·g⁻¹),根据氮原子的聚集形态, I 型金刚石可以进一步划分为 I a 型、I b 型(Kaiser and Bond, 1959),根据是否含有硼元素,将 II 型进一步划分为 II a 型及 II b 型;体现在红外光谱图中不同类型的金刚石出现不同的吸收峰位:1282 cm⁻¹ (I aA 型)、1175 cm⁻¹ (I aB 型)、1130 cm⁻¹ (I b 型)、1000 ~ 1400 cm⁻¹ 处无吸收(II a 型)及 2800 cm⁻¹ (II b 型)(陈美华和狄敬如, 1999; 何雪梅, 2000; 杨志军, 2002)。②以金刚石中包裹体矿物组合可以划分为橄榄型金刚石(P 型)、榴辉岩型金刚石(E 型),部分还可能存在二辉岩型及超深(下地幔)来源包裹体组合(Stachel and Harris, 2008; 张蓓莉等, 2013; 连东洋等, 2019)。橄榄石型金刚石,其矿物包裹体以橄榄石、斜方辉石、镁铝榴石、铬铁矿及镁钛铁矿等超镁铁质矿物组合为主;榴辉岩型金刚石,其矿物包裹体以绿辉石、镁铝—铁铝榴石、透长石、柯石英等矿物组合为主(Jacob, 2004; 殷莉等, 2008)。

与山东蒙阴金伯利岩性金刚石原生矿对比,山东郯城地区以出土大颗粒金刚石而闻名,出土的大

于 90 ct 特大钻石多达 5 颗(宋明春等, 2020), 1985 年出土的 338.6 ct 的临沂之星钻石是我国已知最大的钻石。郯城金刚石粒径集中在 4.0 ~ 1.0 mm 之间,晶体颜色以无色透明为主,可见浅黄色、黄棕色、褐色、浅绿色、灰色等,晶体形态以菱形十二面体为主,其次八面体与菱形十二面体聚形、八面体,晶面形貌原生形貌发育外,小部分发育有次生形貌绿色色斑,大多数金刚石边棱清晰,具有磨圆程度不高特征;已发现的包裹体有橄榄石、石墨、针铁矿、黄铜矿为主(罗声宣等, 1999; 孔庆友等, 2006; 宋明春等, 2020; 吕青等, 2020),但山东郯城地区金刚石的研究程度依然很低,有关金刚石及包裹体类型特征等方面的研究相关数据极少。

本文测试了 18 粒郯城金刚石的傅里叶红外光谱和拉曼光谱数据,通过镜下观察了百余粒郯城金刚石包裹体并对典型包裹体开展拉曼测试,研究郯城金刚石包裹体类型特征。

1 地质背景

山东省郯城地区金刚石砂矿区地势东高西低总体呈南北向,东部 NNE 向的马陵山—七级山纵贯南北,构成区内两大河流—沂河与沭河的分水线;其西侧断续分布沂河残余 II 级阶地(图 1)砂矿的含矿层位主要是小埠岭组和于泉组(孔庆友等, 2006; 宋明春等, 2020)。小埠岭组砂砾层普遍含金刚石,是早更新世寒冷气候环境下的冲洪积物。岩性为砂砾层、含砂砾石层,具有发育的斜层理、交错层理,常夹有透镜状的砂层或砂泥层。砾石多为球形或椭圆形,直径多在 2 ~ 10 cm,含量 40% 左右。砾石成分有安山质火山岩、变质花岗岩、灰岩、砂岩、石

英岩等,重矿物以绿帘石、褐铁矿、磁铁矿、角闪石较多。于泉组岩性为棕红色或黄褐色砾石层,砾石主要为脉石英、石英岩或石英砂岩,呈圆形或次圆形,砾径3~5 cm,砾石大小混杂,无层理。重矿物有较多的磁铁矿、褐铁矿等。重矿物组合与小埠岭组相似,但含量显著降低。于泉组砂砾层含金刚石较富,郯城地区于泉至陈家埠一带形成工业砂矿(罗声宣等,1999;孔庆友等,2006;吕青等,2020)。

已勘查的金刚石砂矿区由北向南分别为于泉、陈家埠、邵家湖、柳沟和小埠岭矿区(图1),具有工业价值的矿体集中于于泉和陈家埠两个矿区。根金刚石砂矿体平面形态多为不规则状,规模较小,金刚石品位变化较大。砂矿中的金刚石以无色透明为主,1~4 mm占75%,其次为4~8 mm。金刚石以曲面晶体为主,聚形晶为次,具有绿色斑点的金刚石,工业品级普遍较高,装饰品级>25%,工业级50%,碎粒级±30%(宋瑞祥,2013;宋明春等,2020)。

2 郯城金刚石红外光谱特征

2.1 样品描述及傅里叶红外光谱测试

本次研究的18粒郯城砂矿金刚石样品(图2,表1)选自山东省第七地质矿产勘查院的实物金刚石数据库,样品重量在0.272 4~0.000 45 ct之间,颜色以无色透明为主,还有浅褐色,晶体形态呈不规则碎块状、八面体及菱形十二面体等;金刚石的表面形貌较发育,如三角形生长丘、叠瓦状蚀像、倒三角形凹坑、滴状生长丘、溶蚀沟、闭合晕线等。

傅里叶红外光谱测试在中国地质科学院地质研究所傅里叶红外光谱实验室完成,主机型号为布鲁克Vertex 70V型,光谱范围15 000~50 cm⁻¹,分辨率优于0.16 cm⁻¹。红外显微镜型号为HYPERION 2000,配有计算机控制的全自动的样品台、液氮冷却的MCT检测器 and 高分辨数字摄像头及计算机多媒体成像系统及软件。本测试采用红外显微镜的反

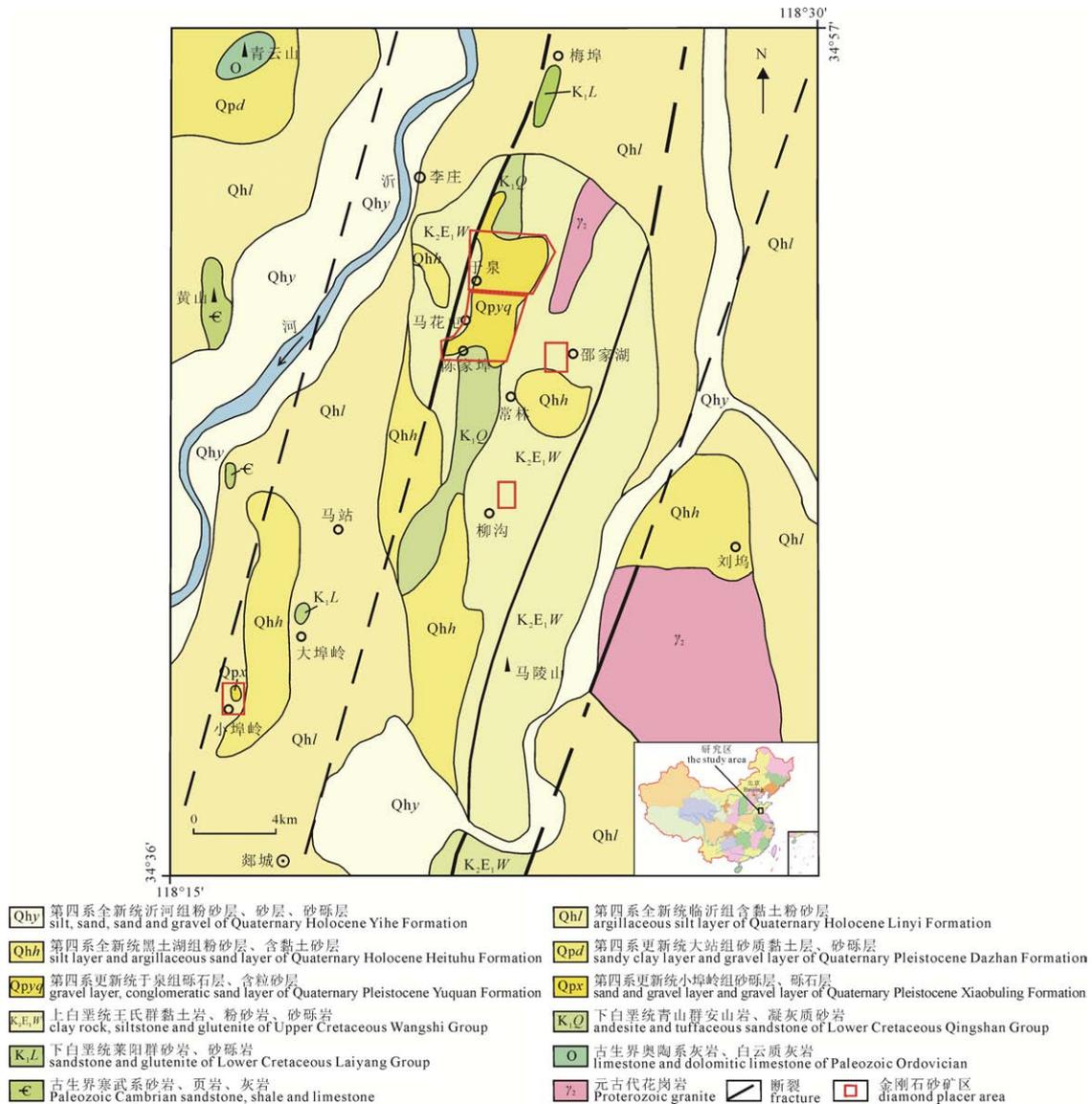


图1 山东郯城金刚石砂矿区地质略图

Fig. 1 Geological map of Tancheng diamond placer area, Shandong Province

射法,分辨率为 4 cm^{-1} ,每个谱 32 次扫描均值,范围为 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$,最小测试直径 $5\text{ }\mu\text{m}$,测量一次背景值后测试金刚石样品,测量后解出谱图。

2.2 金刚石红外光谱特征

(1) 金刚石的本征峰

金刚石的本征峰位于 $1500\sim 2680\text{ cm}^{-1}$ 之间,是金刚石晶格中碳原子的热振动,属金刚石结构固有振动谱,金刚石吸收光谱中可以看到 1975 cm^{-1} 处的明显吸收(何雪梅,2000;孙媛等,2012;刘剑红等,2014)。本次所有样品均可见 1975 cm^{-1} 、 2030 cm^{-1} 、 2160 cm^{-1} 、 2355 cm^{-1} 为主的 C-C 之间的吸收峰(图 3,表 2)。

(2) 金刚石中氮的吸收峰

根据金刚石样品中吸收光谱中氮峰的位置可以判断氮在金刚石晶格中的存在形式,从而可以推断金刚石的不同类型,金刚石中的氮原子主要以双氮(A 心)、多氮(B 心)、片晶氮(B' 心)、孤氮(C 心)等几种形式存在(彭明生等,2000;宋中华等,2017)。

双氮吸收峰:在红外区产生 1282 cm^{-1} 左右的吸收峰,仅含双原子氮(A 心)的称为 I aA 型金刚

石。双原子氮是金刚石中的碳原子被相邻的两个氮原子取代聚合形成(宋中华等,2017)。本次有 6 个金刚石样品产生 1282 cm^{-1} 吸收峰,吸收峰的强弱变化较大;样品中还伴有氮片晶(B' 心)在红外光谱中表现为 $1358\sim 1380\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰。

聚合氮吸收峰:在红外区产生 1175 cm^{-1} 左右的吸收峰,是金刚石中的氮原子以四个氮和一个空穴的形式存在(B 心)(杨志军等,2002;苑执中等,2006)。本次有 5 个样品产生 1175 cm^{-1} 左右的吸收峰,即 I aB 型金刚石;部分样品中还伴有氮片晶在红外光谱中表现为 $1358\sim 1380\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰。金刚石在生长过程中,随着时间的推移,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,再由 A 至 B 的转换过程中同时形成氮片晶和 N3 中心,氮片晶也成 B' 中心,在红外光谱中表现为 $1358\sim 1380\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰, N3 中心由 3 个氮原子包含一个空穴组成,在红外光谱区无吸收(Davies, 1981)。由 C 中心向 A 中心转化的时间较短,由 A 中心向 B 中心的转化则是一个相当长的过程。绝大多数的天然金刚石中的孤氮已经



图 2 郯城金刚石照片

Fig. 2 Photos of diamonds from Tancheng

表1 山东郯城地区金刚石样品特征表
Table 1 Characteristics of the tested diamonds from Tancheng

样品编号	重量/ct	大小/mm (长×宽×高)	颜色	晶型	表面形貌	包裹体
SDTC-01	0.014 65	1.3×1.2×1.2	无色	阶梯状八面体	阶梯状、锯齿状生长纹	内部纯净
SDTC-02	0.004 9	0.8×0.8×0.7	无色	阶梯状八面体	阶梯状生长层	4个短柱状、长柱状橄榄石包体
SDTC-03	0.014 35	1.8×1.3×0.7	无色	菱形十二面体	滴状生长丘, 多边形凹坑	无
SDTC-04	0.002 4	0.9×0.8×0.5	无色	不规则碎块	叠瓦状蚀像、阶梯状生长层	无
SDTC-05	0.262 4	4.4×3.0×2.2	无色	菱形十二面体聚形	三角形生长丘、叠瓦状蚀像	黑色石墨包体
SDTC-06	0.001 65	0.7×0.5×0.4	无色	碎块	阶梯状生长层	无
SDTC-07	0.000 95	0.5×0.4×0.4	无色	不规则碎块	阶梯状断口	黑色包体
SDTC-08	0.000 45	0.4×0.3×0.3	无色	不规则碎块	倒三角形凹坑	黑色包体
SDTC-09	0.016 1	1.8×1.3×0.9	无色	阶梯状八面体	三角形生长丘, 多边形凹坑、叠瓦状蚀像	黑色包体
SDTC-10	0.024 55	2.8×2.0×0.8	无色	平面阶梯状八面体 镶嵌双晶	阶梯状生长纹、倒三角凹坑	黑色包体
SDTC-11	0.047 25	2.3×2.0×0.7	浅褐色	不规则碎块	叠瓦状蚀像、滴状丘, 原生晶面毛玻璃化	黑色包体
SDTC-12	0.272 4	4.2×3.4×1.9	无色	菱形十二面体与八面体聚形	溶蚀沟、闭合晕线、叠瓦状蚀像, 次生绿色绿斑、倒三角形凹坑	黑色包体
SDTC-13	0.033 05	1.8×1.8×1.1	浅褐色	菱形十二面体原生碎块	晕线、溶蚀沟、三角形生长丘	不易观察
SDTC-14	0.006 35	0.9×0.7×0.7	无色	八面体	锯齿状生长纹	短柱状橄榄石、黑色片状石墨
SDTC-15	0.014 05	1.4×1.2×0.8	无色	菱形十二面体	晕线	无
SDTC-16	0.003 15	2.2×0.6×0.5	无色	拉长菱形十二面体	溶蚀沟、六边形凹坑、叠瓦状蚀像、晕线	内部纯净
SDTC-17	0.001 15	0.5×0.4×0.4	无色	阶梯状八面体	倒三角形凹坑、阶梯状、锯齿状生长纹	黑色包体
SDTC-18	0.015 7	1.5×1.1×0.9	无色	不规则碎块	溶蚀沟、滴状丘	内部纯净

表2 山东郯城地区金刚石红外光谱谱峰及类型
Table 2 Type and data of the IR spectra of the tested diamonds from Tancheng

样品号	主要光谱/cm ⁻¹	金刚石类型	氮类型
SDTC-01	1170.1、1331.3、1969.8、2029.9、2158.7、2352.7、3112.7	I aB	B
SDTC-02	1173.5、1330.5、1365.8、1404.9、1431.8、1975.8、2029.4、2159.0、2349.4、3106.0、3234.3	I aB	B'、B
SDTC-03	1024.9、1280.2、1641.3、1971.2、2017.4、2152.4、2351.9、2841.5、2918.1	I aA	A
SDTC-04	1974.6、2027.4、2157.7、2355.7	II a	
SDTC-05	898.4、1169.8、1280.2、1362.6、1623.5、1976.9、2024.0、2156.5	I aAB	A、B'、B
SDTC-06	1278.8、1649.2、1969.4、2000.7、2158.3、2348.2、2832.4、2924.9	I aA	A
SDTC-07	1280.9、1659.2、1975.9、2031.9、2158.8、2356.3、2843.6、2918.0	I aA	A
SDTC-08	1283.8、1658.1、1975.7、2023.2、2159.4、2352.1、2919.5、3105.3	I aA	A
SDTC-09	1071.4、1278.1、1974.3、2175.2、2353.7	I aA	A
SDTC-10	1002.7、1173.7、1330.8、1368.1、1405.7、1431.2、1971.1、2018.0、2157.9、2349.2、3107.0	I aB	B'、B
SDTC-11	1175.0、1281.0、1976.3、2016.2、2158.9、2351.8、3097.7	I aAB	A、B
SDTC-12	1111.8、1282.5、1363.2、1975.6、2030.4、2158.7	I aA	A、B'
SDTC-13	1174.6、1280.8、1366.1、1971.9、2159.5、2363.0、2919.9、3106.4	I aAB	A、B'、B
SDTC-14	1169.4、1329.7、1973.8、2008.2、2157.8、2358.3、3106.5	I aB	B
SDTC-15	1185.1、1282.5、1975.6、2011.4、2159.7、2361.1	I aAB	A、B'、B
SDTC-16	1004.4、1097.5、1171.7、1330.9、1975.9、2022.9、2159.2、2365.3、3107.0、3221.2	I aB	B
SDTC-17	1174.4、1280.3、1365.0、1975.5、2026.8、2158.9、2352.3、3107.0	I aAB	A、B'、B
SDTC-18	1012.6、1177.2、1289.6、1366.7、1975.7、2029.3、2159.2、2360.4、3222.0	I aAB	A、B'

转化为双原子氮,但部分双原子氮未完成进一步的聚形,而呈A中心,B中的聚合形态,即I aAB型金刚石(陈美华和狄敬如,1999;杨明星等,2000)。本批有5个样品在产生 1175 cm^{-1} 和 1282 cm^{-1} 吸收峰,呈现I aAB型金刚石红外光谱特征,而且除

SDTC-11样品氮片晶吸收峰不明显外,其他样品在 1366 cm^{-1} 形成明显的氮片晶吸收峰。

此次测试的样品中,绝大多数均含有氮,仅有1个(SDTC-04)金刚石样品在 $1000\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ 之间没有氮的吸收峰;并且II b型中硼的典型吸收为

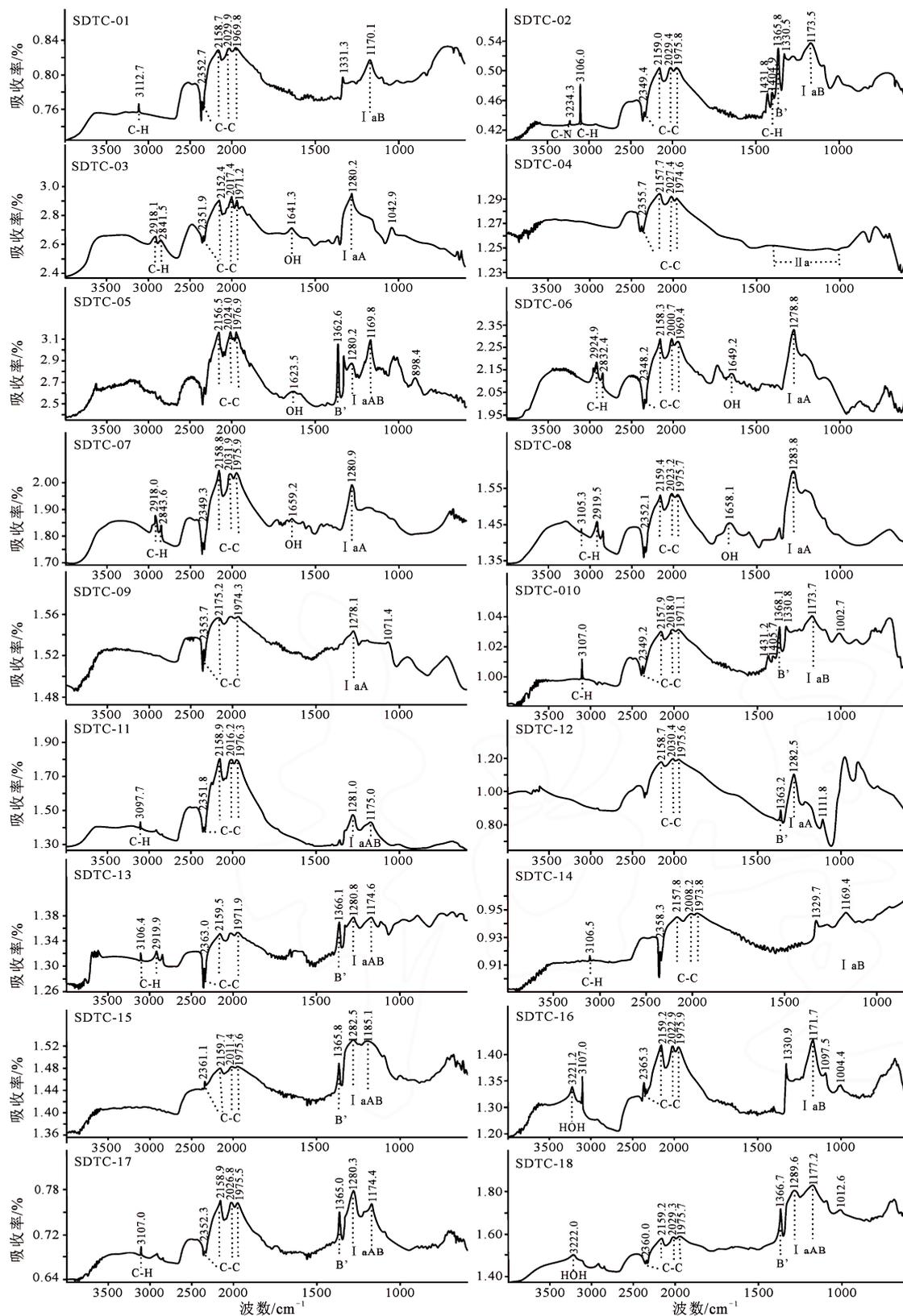


图3 郯城地区金刚石红外光谱图

Fig. 3 FTIR spectra of the diamonds from Tancheng

2460 cm^{-1} 和 2790 cm^{-1} (杨明星等, 2000), 本次测试中没有发现。因此, SDTC-04 样品为 II a 型。

(3)孤氮吸收峰: 在红外区产生 1130 cm^{-1} 宽吸收峰和 1344 cm^{-1} 吸收峰被认为是孤原子氮的吸收峰, 仅含孤氮原子(C 心)称为 I b 型金刚石。单氮是氮原子以分散状态存在于金刚石晶格中, 单独的氮原子取代晶格中的碳原子(宋中华等, 2017)。本批样品中, 未见此吸收峰。

(4) H_2O 分子吸收峰

在 3190 ~ 3230 cm^{-1} 之间存在 HOH 之间的对称伸缩振动频率, 而在 1654 cm^{-1} 左右(1620 ~ 1660 cm^{-1} 之间)存在 OH 的弯曲振动频率(杨志军, 2002), 在本次测试的样品中, 样品 SDTC-05、SDTC-06 出现了 H_2O 分子弯曲振动峰, 样品 SDTC-16、SDTC-18 出现出现了 H_2O 分子对称伸缩振动峰。

(5)C-H 键吸收峰

C-H 振动吸收峰在本次测试中常见, 由金刚石晶格中氢结构缺陷所致, 多数样品都可见清晰的 1405 cm^{-1} (弯曲振动峰)、2850 cm^{-1} (对称伸缩振动峰)、2920 cm^{-1} (反对称伸缩振动峰)和 3107 cm^{-1} (伸缩振动峰)(彭明生等, 2000; 杨志军等, 2002)。

此外, 1010 cm^{-1} 、1100 cm^{-1} 等吸收峰与 {111} 滑移面有关(苑执中等, 2006); N-H 键的吸收峰在 3236 cm^{-1} 附近(张培莉等, 2013), 本次测试的样品中 SDTC-02 存在引起的在红外区产生 3234 cm^{-1} 的吸收峰。

本次 18 粒样品中未检测到含硼 II b 型金刚石、 CO_2 等的吸收峰。

3 郯城金刚石及包裹体拉曼特征

3.1 金刚石拉曼测试

18 粒郯城金刚石的激光拉曼测试在山东省地质矿产勘查开发局第七地质大队实验室完成, 测试仪器为 Renishaw inVia Reflex 型激光拉曼光谱仪, 实验采用激发光源是波长为 532 nm 固体激光器, 50 mW。测试条件: 测试环境为室温(20 $^{\circ}\text{C}$, 湿度 30%), 能量为 5power, 50 倍物镜, 聚焦(focus)为零, 扫描时间为 1 s, 扫描范围为 200 ~ 2000 cm^{-1} 。采用内置硅片进行校正, 所有样品用无水乙醇洗净, 测试时注意避开含有包裹体的区域。

天然金刚石的拉曼特征峰位为 1331~1346 cm^{-1} , 金刚石的来源、晶格、测试温度条件以及金刚石中同位素含量都会对峰位产生影响, 金刚石的结构越偏离立方结构, 内应力越大, 金刚石的本征峰位移值越高(刘剑红等, 2014)。本次测试特征峰中心范围值为 1330.4~1331.4 cm^{-1} , 存在极强的金刚石 sp^3C

结构的本征峰(图 4), 且金刚石结构偏离值不大。吕青等(2020)研究郯城金刚石样品的拉曼光谱特征, 认为郯城金刚石的拉曼位移漂移程度较小, 说明内部应力发生小幅的变化。

3.2 金刚石中的包裹体拉曼测试

包裹体的激光拉曼测试在山东省地质矿产勘查开发局第七地质大队实验室完成, 实验采用激发光源是波长为 532 nm 固体激光器, 采用内置硅片进行校正, 测试条件: 能量为 50 power, 50 倍物镜, 选择高共焦模式(High confocality), 扫描时间为 3 s, 扫描次数 3~5 次, 扫描范围为 100~1900 cm^{-1} 。

我们观察了百余粒金刚石样品, 在 Q2-II 2-03 样品内部可见很多无色透明的包裹体和黑色包体, 裂隙附近充填黄色、红褐色物质, 金刚石重量为 0.302 65 ct, 无色透明, 晶形呈菱形十二面体, 叠瓦状蚀像发育。样品切磨成双面平行的定向薄片, 厚度约 0.8 mm, 对薄片表面进行精细抛光, 测试前再用无水乙醇进行清洁。经显微激光拉曼光谱的测试分析, 出现 139 cm^{-1} 、152 cm^{-1} 、212 cm^{-1} 、272 cm^{-1} 、328 cm^{-1} 、356 cm^{-1} 、428 cm^{-1} 和 529 cm^{-1} 拉曼峰, 其中最强的是 529 cm^{-1} , 由此可以判定为柯石英矿物(Ren and GIA Laboratory, 2009; 朱孟番和朱永峰, 2007; Smith et al., 2018)。这是郯城金刚石中首次发现柯石英包裹体, 数量多达数十个, 包裹体大小不等, 直径范围几 μm 至几十 μm , 无色透明, 呈针状、哑铃状、浑圆状和长柱状等多种形态(图 5)。短柱状晶体显示较平直的边棱, 判断为原生包裹体, 而浑圆状、哑铃状晶体具有多个曲面, 判断该包裹体被金刚石捕获后可能经历了熔蚀过程。

柯石英是榴辉岩型金刚石的典型矿物, Wang(1998)在一颗山东蒙阴金伯利岩型金刚石原生矿胜利 I 号岩管中的金刚石曾发现过混合型的包裹体组合: 橄榄石、透长石和柯石英。柯石英几乎全部由 SiO_2 (含量 98.47%)组成, 仅含有微量的 Al_2O_3 (0.47%), 研究认为这种类型的包裹体是与洋壳循环有关的榴辉岩参与地幔柱活动导致。柯石英也是石英的超高压相, 石英向柯石英转变发生在高温下 3 ~ 4 GPa 的压力范围内(王璐等, 2003; 束今赋, 2020), 在中国高压-超高压变质带陆续发现了柯石英包体, 研究表明低密度表壳岩可以在大陆碰撞造山过程中俯冲到高密度上地幔深处, 然后又快速折返至地表, 认为柯石英等超高压矿物与洋壳或陆壳岩片的深俯冲有关(Wang et al., 1989; 朱孟番和朱永峰, 2007; 杨经绥等, 2009; 连东洋等, 2019)。湖南金刚石中发现了多个柯石英包裹体, 板状晶体显示较平直的边棱, 晶形较为完整, 能观察到特征的

晶面横纹, 浑圆状晶体具有多个曲面, 表明它经历了溶蚀改造(丘志力等, 2014)。郯城金刚石中柯石英包裹体的出现, 可作为郯城地区存在榴辉岩型金刚石的可信标志, 也佐证了该地部分金刚石的来源可能和洋壳循环或者俯冲过程有关。

本次在 WT I -05 阶梯状八面体金刚石样品内部, 观察到 4 个无色透明包裹体的晶面上覆黑色斑点, 无色透明包裹体经拉曼测试出现 822.6 cm^{-1} 、 853.7 cm^{-1} 、 880.7 cm^{-1} 、 916.7 cm^{-1} 拉

曼峰(图 6), 属镁橄榄石包裹体。镁橄榄石的拉曼峰分别由岛状 $[\text{SO}_4]$ 基团对称伸缩振动、晶格振动及其他振动模式组成, 其中拉曼谱峰 854 cm^{-1} 和 823 cm^{-1} 左右属镁橄榄石特征振动谱峰, 峰形尖锐, 半高宽窄、拉曼散色相对强度高; 881 cm^{-1} 、 920 cm^{-1} 、 960 cm^{-1} 和拉曼峰的强度相对较弱, 是 $[\text{SO}_4]$ 基团反对称伸缩振动引起(亓利剑等, 1999), 黑色斑点经拉曼测试测试出现 1580 cm^{-1} 左右的石墨拉曼谱峰。

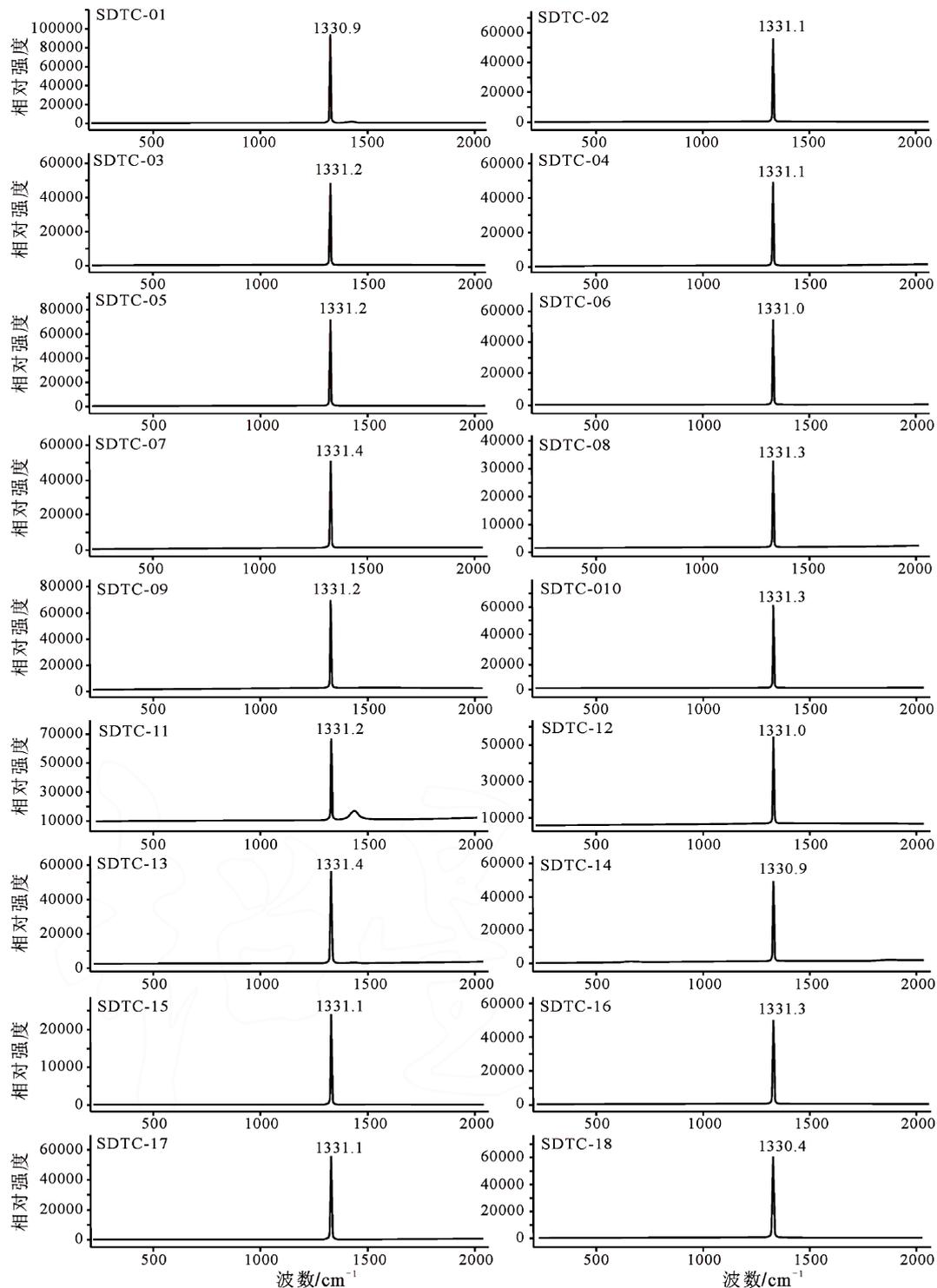
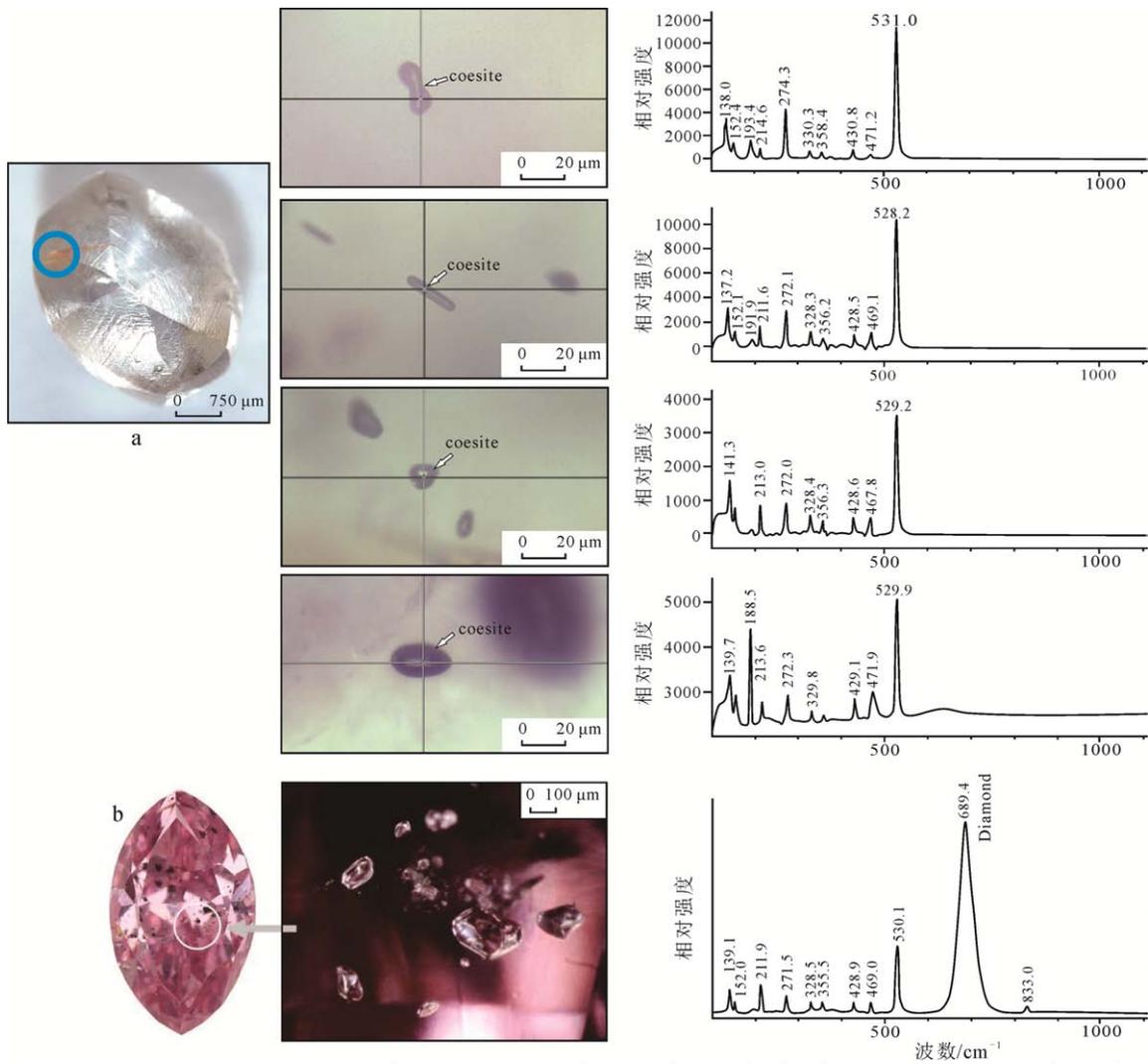


图 4 山东郯城金刚石拉曼光谱图

Fig. 4 Raman spectra of diamonds from Tancheng, Shandong Province



a—郯城金刚石(Q2-II 2-03)中柯石英包裹体及其拉曼光谱谱图; b——一颗粉红色钻石中柯石英包裹体及其拉曼光谱谱图(引自 Ren and GIA Laboratory, 2009, 689.4 cm^{-1} 处的强而宽的峰是由于在 633 nm 激光激发下通常在粉红色菱形钻石中观察到的荧光)。

a—coesite inclusion in diamond (Q2-II 2-03) from Tancheng and its Raman spectra; b—a pink diamond shows a cluster of well-crystallized coesite inclusions (from Ren and GIA Laboratory, 2009. The strong, broad peak at 689.4 cm^{-1} is due to fluorescence commonly observed in pink Argyle-type diamonds at 633 nm laser excitation).

图 5 金刚石中柯石英包裹体及其拉曼光谱谱图

Fig. 5 Coesite inclusion in diamond and its Raman spectra

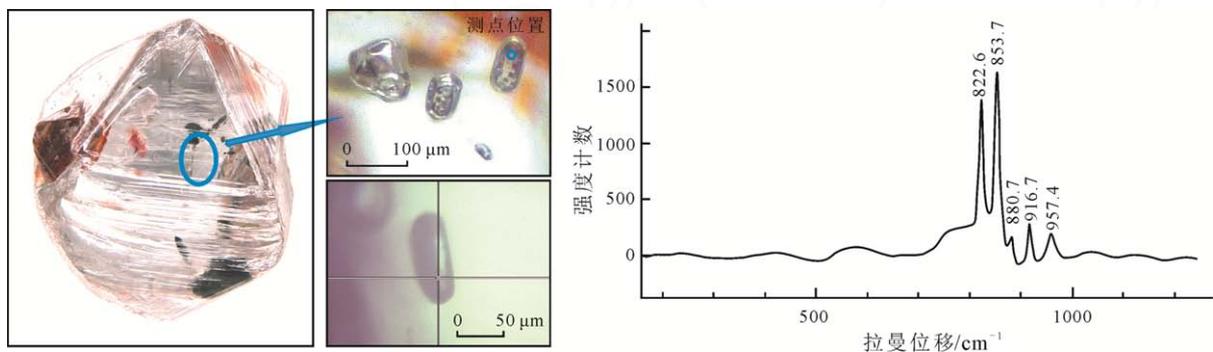


图 6 郯城金刚石(WT I -05)中镁橄榄石包裹体及拉曼测试图谱

Fig. 6 Olivine inclusions in Tancheng diamond (WT I -05) and Raman test chart

本次发现镁橄榄石包裹体上覆分散的黑色石墨斑点, 与蒙阴金刚石的镁橄榄石、镁铝榴石包裹体具有相似形态: 石墨大多数聚集成斑点状、条带状覆盖在包裹体的晶面上。在辽宁金刚石中橄榄石

包裹体与湖南砂矿金刚石中镁橄榄石、绿辉石也报道过相似的特征(亓利剑等, 1999; 张蓓莉等, 2013; 丘志力等, 2014; 王十安等, 2021): 镁橄榄石上的石墨斑点沿着拉长变形的晶面和受熔蚀的方向分布,

绿辉石包裹体也存在有黑色石墨附着物。石墨斑点在不同矿物包裹体上的原始晶面和溶蚀晶面上都有分布,推断与所存在的种类包裹体无关,应该是晶体包裹体形成后,由于外部环境温压条件的变化产生。

已发现的郟城多颗金刚石包裹体矿物有镁橄榄石、石墨、黄铜矿、针铁矿(吕青等, 2020), 本次发现了1粒榴辉岩型金刚石。从包裹体的成因分类及矿物特征来看,与蒙阴原生矿金刚石的形成条件具有相似性,同属以橄榄岩型为主的金刚石类型,测试结果与华北东部古老克拉通之下的岩石圈地幔大部分由橄榄岩组成的,还有极少量的榴辉岩的结论一致。

4 结论

通过本次采用郟城金刚石的红外光谱和显微激光拉曼光谱分析,我们可以得出以下几点结论:

(1)郟城地区的金刚石以Ia型金刚石为主,有IaA、IaB、IaAB型,而IIa型仅1粒;氮类型包括双氮(A心)、聚合氮(B心)及氮片晶(B'心),说明金刚石中的孤氮(C心)已经转化为双原子氮,但部分双原子氮未完成进一步的聚形;在红外区可见C-H键吸收峰、N-H的吸收峰及 H_2O 分子吸收峰,说明氢在金刚石中是较常见的一种元素。

(2)本次测试的金刚石特征峰中心范围值在 $1330.4 \sim 1331.4 \text{ cm}^{-1}$,存在极强的金刚石 sp^3C 结构的 1332.5 cm^{-1} 的本征峰,且金刚石结构与立方体结构偏离值不大,拉曼位移漂移程度较小,说明内部应力发生小幅的变化。

(3)在郟城金刚石中首次发现了柯石英包裹体拉曼特征峰。短柱状晶体显示较平直的边棱,应为原生包裹体,而浑圆状晶体具有多个曲面,表明该包裹体被金刚石捕获后可能经历了熔蚀过程。郟城地区存在榴辉岩型金刚石,该地部分金刚石的来源可能和洋壳循环或者俯冲过程有关。

(4)郟城金刚石中镁橄榄石包裹体上覆石墨斑点,与山东蒙阴、湖南砂矿的金刚石中包裹体具有相似特征是金刚石晶体包裹体形成后,由于外部环境温压条件的变化产生。

(5)目前发现的郟城金刚石包裹体矿物有镁橄榄石、石墨、黄铜矿、针铁矿、柯石英等,从包裹体的成因分类、矿物特征及数量来看,与蒙阴原生矿金刚石具有相似性,同属以橄榄岩型为主的金刚石类型,测试结果与华北东部古老克拉通之下的岩石圈地幔大部分由橄榄岩组成的,还有极少量的榴辉岩的结论一致。

致谢: 本文受到国家地质实验测试中心曾普胜教授的指导,中国地质科学院刘飞助理研究员的帮助和支持,傅立叶红外光谱测试得到中国地质科学院冯光英副研究员的帮助,金刚石样品加工得到了河南省郑州晶钻精密工业有限公司苑执中博士的帮助,在此表示衷心的感谢。

Acknowledgements:

This study was supported by Shandong Provincial Bureau of Geology & Mineral Resources (No. 202012), the 7th Institute of Geology & Mineral Exploration of Shandong Province (No. QDKY202005), and Major Science and Technology Innovation Project of Shandong Province(No. 2017CXGC1607).

参考文献:

- 陈令霞,黎晓彦. 2004. 现代测试技术在金刚石包裹体研究中的应用[J]. 宝石和宝石学杂志, 6(4): 25-28.
- 陈美华,狄敬如. 1999. 阴极发光和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.
- 何雪梅. 2000. 天然金刚石的红外光谱特征及其分类[J]. 地质与勘探, 36(4): 45-47.
- 孔庆友,张天祯,于学峰,徐军祥,潘元林,李献水. 2006. 山东矿床[M]. 济南: 山东科学技术出版社, 444-479.
- 连东洋,杨经绥,刘飞,吴魏伟. 2019. 金刚石分类、组成特征以及我国金刚石研究展望[J]. 地球科学, 44(10): 3409-3453.
- 刘剑红,陈美华,吴改,宫旒娜. 2014. 金刚石的晶体质量评定探究[J]. 人工晶体学报, 43(3): 559-564.
- 罗声宣,任喜荣,朱源,陈纪银,郭亚平,魏同林. 1999. 山东金刚石地质[M]. 济南: 山东科技出版社, 106-127.
- 吕青,葛跃进,肖丙建,焦永鑫,冯爱平,李新风. 2020. 山东郟城砂矿金刚石特征及包裹体研究[J]. 地质学报, 94(9): 2687-2697.
- 彭明生,杨志军,林冰. 2000. 金刚石中的成键氢[J]. 高校地质学报, 6(2): 145-148.
- 元利剑,唐左军,吕新彪,何谋春,张帆,苗青. 1999. 辽宁金刚石中矿物包裹体标型特征及其意义[J]. 宝石和宝石志, 1(3): 27-34.
- 丘志力,王琦,秦社彩,袁姝,孙媛,陆太进,李榴芬,张健. 2014. 湖南砂矿金刚石包裹体原位测试: 对金刚石成因来源的启示[J]. 大地构造与成矿学, 38(3): 590-597.
- 束今赋. 2020. 上天、入地、下海: 极端条件下矿物学研究[J]. 地学前缘, 27(03): 133-153.
- 宋明春,余西顺,宋英昕,肖丙建,周登诗,高存山,冯爱平. 2020. 山东省鲁西金刚石的类型、源区及区域壳幔演化背景[J]. 地质学报, 94(9): 2606-2625.
- 宋瑞祥. 2013. 中国金刚石矿床专论—中国金刚石矿找矿与开发[M]. 北京: 地质出版社: 248-256.
- 宋中华,魏华,田晶. 2017. 钻石辨假[M]. 北京: 文化发展出版社: 27-35.

- 孙媛, 丘志力, 陆太进, 陈华, 陈炳辉, 彭淑仪, 魏然, 李榴芬. 2012. 显微红外光谱填图法示踪中国三个产地的天然钻石中氮杂质的非均匀生长[J]. 光谱学与光谱分析, 32(8): 2070-2074.
- 王璐, 金振民, 何谋春. 2003. 榴辉岩中石英出溶体的拉曼光谱学研究及其构造意义[J]. 地球科学, 28(2): 143-150.
- 王十安, 曾普胜, 刘斯文, 温利刚, 李睿哲, 赵九江. 2021. 金伯利岩: 地球深部探测的重要探针[J]. 地球学报, 42(6): 749-759.
- 杨经绥, 许志琴, 张建新, 张泽明, 刘福来, 吴才来. 2009. 中国主要高压-超高压变质带的大地构造背景及俯冲/折返机制的探讨[J]. 岩石学报, 25(7): 1529-1560.
- 杨明星, 潘兆楹, 郭孝明. 2000. 湖南金刚石的红外光谱研究[J]. 宝石和宝石学杂志, 2(4): 29-32.
- 杨志军. 2002. 金刚石中氢的赋存状态研究[D]. 广州: 中国科学院广州地球化学研究所: 26-43.
- 杨志军, 彭明生, 谢先德, 苑执中. 2002. 金刚石的微区显微红外光谱分析及其意义[J]. 岩矿测试, 21(3): 161-165.
- 殷莉, 张瑞生, 郑建平. 2008. 金刚石包裹体矿物化学特征与华北东部克拉通岩石圈地幔属性[J]. 地质科技情报, 27(5): 21-28.
- 苑执中, 彭明生, 蒙宇飞. 2006. 不同类型彩色金刚石的谱学研究及其意义[J]. 矿物学报, 26(1): 73-76.
- 张蓓莉, 陈华, 丘志力, 陆太进. 2013. 联合国金伯利进程框架下的钻石原产地研究[M]. 北京: 地质出版社: 87-102.
- 朱孟番, 朱永峰. 2007. 苏鲁三清榴辉岩中柯石英的发现及其地质意义探讨[J]. 高校地质学报, 13(3): 581-589.
- Jun-xiang, PAN Yuan-lin, LI Xian-shui. 2006. Shandong Deposit[M]. Jinan: Shandong Science and Technology Press: 444-479(in Chinese).
- LIAN Dong-yang, YANG Jing-sui, LIU Fei, WU Wei-wei. 2009. Diamond Classification, Compositional Characteristics, and Research Progress: A Review[J]. Earth Science, 44(10): 3409-3453(in Chinese with English abstract).
- LIU Jian-hong, CHEN Mei-hua, WU Gai, GONG Ni-na. 2014. Study on the evaluation of the crystal quality of diamonds[J]. Journal of Synthetic Crystals, 43(3): 559-564(in Chinese with English abstract).
- LUO Sheng-xuan, REN Xi-rong, ZHU Yuan, CHEN Ji-chang, GUO Ya-ping, WEI Tong-lin. 1999. Diamond Geology of Shandong[M]. Jinan: Shandong Science and Technology Press: 106-127(in Chinese).
- LÜ Qing, GE Yue-jin, XIAO Bing-jian, JIAO Yong-xin, FENG Ai-ping, LI Xin-feng. 2020. Study on diamond characteristics and inclusions in diamond placers in Tancheng, Shandong Province[J]. Acta Geologica Sinica, 94(9): 2687-2697(in Chinese with English abstract).
- PENG Ming-sheng, YANG Zhi-jun, LIN Bing. 2000. Bonded hydrogen in diamond[J]. Geological Journal of China Universities, 6(2): 145-148(in Chinese with English abstract).
- QI Li-jian, TANG Zuo-jun, LU Xin-biao, HE Mou-chun, ZHANG Fan, MIAO Qing. 1999. Typomorphic peculiarities and significance of mineral inclusions in diamond in Liaoning Province, China[J]. Journal of Gems and Gemmology, 1(3): 27-34(in Chinese with English abstract).
- QIU Zhi-li, WANG Qi, QIN She-cai, YUAN Shu, SUN Yuan, LU Tai-jin, LI Liu-fen, ZHANG Jian. 2014. In-situ Analysis of Mineral Inclusions in Alluvial Diamonds from Hunan: Insights into the Provenance and Origin of the Diamonds[J]. Geotectonica et Metallogenia, 38(3): 590-597(in Chinese with English abstract).
- REN Lu, GIA Laboratory, New York. 2009. Coesite inclusions: Microbarometers in diamond[A]. News from Research, November 13, [2021-02-08]. <http://www.gia.edu/researchresources/news-from-research>.
- SHU Jin-fu. 2020. Space, ocean: mineralogical studies under extreme conditions[J]. Earth Science Frontiers, 27(3): 133-153(in Chinese with English abstract).
- SMITH E M, SHIREY S B, RICHARDSON S H, NESTOLA F, BULLOCK E S, WANG Jian-hua, WANG Wu-yi. 2018. Blue boron-bearing diamonds from Earth's lower mantle[J]. Nature, 560(7716): 84-87.
- SONG Ming-chun, YU Xi-shun, XIAO Bing-jian, ZHOU Deng-shi, GAO Cun-shan, FENG Ai-ping. 2020. Types, sources, and regional crust-mantle evolution background of diamonds in

References:

- the western Shandong Province[J]. *Acta Geologica Sinica*, 94(9): 2606-2625(in Chinese with English abstract).
- SONG Rui-xiang. 2013. On Diamond Deposits in China[M]. Beijing: Geological Publishing House: 248-256(in Chinese).
- SONG Zhong-hua, WEI Hua, TIAN Jing. 2017. Identify diamonds[M]. Beijing: Cultural Development Corporation: 27-35(in Chinese).
- STACHEL T, HARRIS J W. 2008. The Origin of Cratonic Diamonds: Constraints from Mineral Inclusions[J]. *Ore Geology Reviews*, 34(1-2): 5-32.
- SUN Yuan, QIU Zhi-li, LU Tai-jin, CHEN Hua, CHEN Bing-hui, PENG Shu-yi, WEI Ran, LI Liu-fen. 2012. Micro-FTIR mapping tracer for the heterogeneity growth of nitrogen impurities in natural diamond from three localities in China[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 32(8): 2070-2074 (in Chinese with English abstract).
- WANG Lu, JIN Zhen-min, HE Mou-chun. 2003. Raman Spectrum Study on Quartz Exsolution in Omphacite from Eclogite and Its Tectonic Significances[J]. *Earth Science*, 28(2): 143-150(in Chinese with English abstract).
- WANG Shi-an, ZENG Pu-sheng, LIU Si-wen, WEN Li-gang, LI Rui-zhe, ZHAO Jiu-jiang. 2021. Kimberlite: An Important Probe for Deep Earth Exploration[J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 42(6): 749-759(in Chinese with English abstract).
- WANG X M, LIOU J G, MAO H K. 1989. Coesite-bearing eclogite from the Dabie Mountains in central China[J]. *Geology*, 17(12): 1085-1088.
- WANG Wu-yi. 1998. Formation of diamond with mineral inclusions of "mixed" eclogite and peridotite aragenesis[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 160(3-4): 831-843.
- XUE Li-hui, YUE Wen-hai, CHEN Feng, DENG Ersen. 1999. Study on Isomorphous Substitution and Vibrational Spectra in Diamonds[J]. *Journal of Wuhan University of Technology*, 21(5): 1-4(in Chinese with English abstract).
- YANG Jing-sui, XU Zhi-qin, ZHANG Jian-xin, ZHANG Ze-ming, LIU Fu-lai, WU Cai-lai. 2009. Tectonic setting of main high-and ultrahigh-pressure metamorphic belts in China and adjacent region and discussion on their subduction and exhumation mechanism[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 25(7): 1529-1560(in Chinese with English abstract).
- YANG Ming-xing, PAN Zhao-lu, GUO Xiao-ming. 2000. FTIR Characters of diamond from Hunan Province[J]. *Journal of Gems and Gemmology*, 2(4): 29-32(in Chinese with English abstract).
- YANG Zhi-jun. 2002. The existing states of hydrogen in diamonds[J]. *Guangzhou: Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences*: 26-43(in Chinese with English abstract).
- YANG Zhi-jun, PENG Ming-sheng, XIE Xian-de, YUAN Zhi-zhong. 2002. Micro-Area Analysis of Diamond by Micro-Infrared Spectrometry and Its Significance[J]. *Rock and mineral analysis*, 21(3): 161-165(in Chinese with English abstract).
- YIN Li, ZHANG Rui-sheng, ZHENG Jian-ping. 2008. Mineral Chemistry Characters of Diamond Inclusions and the Nature of the Lithospheric Mantle beneath the Eastern North China Craton[J]. *Geological Science and Technology Information*, 27(5): 21-28 (in Chinese with English abstract).
- YUAN Zhi-zhong, PENG Ming-sheng, MENG Yu-fei. 2006. Spectroscopic studies on fancy color diamonds[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 26(1): 73-76(in Chinese with English abstract).
- ZHANG Bei-li, CHEN Hua, QIU Zhi-li, LU Tai-jin. 2013. Diamond Origin Study Under the Framework of the United Nations Kimberley Process[M]. Beijing: Geological Publishing House: 35-87(in Chinese).
- ZHU Meng-fan, ZHU Yong-feng. 2007. Discovery of Coesite in Sanqing Eclogite, Sulu UHP Terrane, E China, and Its Geological Significance[J]. *Geological Journal of China Universities*, 13(3): 581-589(in Chinese with English abstract).

