

第 30 届国际地质大会论文集



第 16 卷

# 矿 物 学

蔡爱莉 主编



地 质 出 版 社

# 第 30 届国际地质大会论文集

( 中 文 版 )

陈毓川 赵 逊 张之一 主编  
项礼文 蔡爱莉 曹佑功

## 内 容 简 介

本书为第30届国际地质大会论文集第16卷的中文版,由21篇论文和2篇论文摘要组成。其内容涉及矿物学研究的各个方面,包括矿物热动力学研究、高温高压矿物的电镜研究、晶体结构研究、应用矿物学研究、矿物物理学研究、成因矿物学研究等,反映了当今矿物学研究的最新成果。它对矿物学家与矿床地质工作者来说,是一本必读的好书。

## 图书在版编目(CIP)数据

矿物学/蔡爱莉主编. -北京:地质出版社,1999.9

(第30届国际地质大会论文集;第16卷)

ISBN 7-116-02848-X

I. 矿… II. 蔡… III. 矿物学-国际学术会议-文集 IV. P57-53

中国版本图书馆CIP数据核字(1999)第32347号

## 地质出版社出版发行

(100083 北京海淀区学院路29号)

责任编辑:刘淑春 周继荣

责任校对:范 义

北京印刷学院实习工厂印刷 新华书店总店科技发行所经销

开本:787×1092 1/32 印张:13.5 字数:319000

1999年9月北京第一版·1999年9月北京第一次印刷

印数:1—500册 定价:32.00元

ISBN 7-116-02848-X

P·2031

(凡购买地质出版社的图书,如有缺页、倒页、脱页者,本社发行处负责调换)

第 30 届国际地质大会论文集英文版共 26 卷,已由荷兰国际科学出版社(VSP)于 1997 年全部出版。中文版由第 30 届国际地质大会组织委员会编辑,地质出版社出版。

### 第 30 届国际地质大会论文集卷目

- 第 1 卷:地球的起源和历史
- 第 2 卷:地学与人类生存、环境、自然灾害
- 第 3 卷:全球变化
- 第 4 卷:岩石圈构造和深部作用
- 第 5 卷:现代岩石圈运动 地震地质
- 第 6 卷:全球构造带 超大陆的形成与裂解
- 第 7 卷:造山带 地质填图
- 第 8 卷:盆地分析 全球沉积地质学 沉积学
- 第 9 卷:21 世纪能源矿产和矿产资源 矿床地质 矿产经济学
- 第 10 卷:地学新技术方法
- 第 11 卷:地层学
- 第 12 卷:古生物学 地史学
- 第 13 卷:海洋地质学 古海洋学
- 第 14 卷:构造地质学 地质力学
- 第 15 卷:火成岩岩石学
- 第 16 卷:矿物学
- 第 17 卷:前寒武纪地质学和变质岩石学
- 第 18 卷:化石燃料地质——石油、天然气和煤
- 第 19 卷:地球化学
- 第 20 卷:地球物理
- 第 21 卷:第四纪地质
- 第 22 卷:水文地质
- 第 23 卷:工程地质
- 第 24 卷:环境地质
- 第 25 卷:数学地质和地质信息
- 第 26 卷:比较行星学 地质教育 地质学史

# 目 录

|                                                                                       |                             |
|---------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|
| 地质环境引起的天然金刚石缺陷 .....                                                                  |                             |
| ..... T.Scherer, S.S.Hafner, S.M.Sukharzhevskiy, G.I.Shafranovskiy, D.K.Hallbauer (1) |                             |
| 俄罗斯科拉半岛超碱性岩中钛硅酸盐矿物的多体关系 .....                                                         |                             |
| G.Ferraris, E.Belluso, A.P.Khomiyakov, S.V.Soboleva .....                             | (15)                        |
| 用透射电子显微镜观察生物成因磁铁矿的精细结构和结晶取向 .....                                                     |                             |
| ..... Junji Akai, Akihiko Iida (25)                                                   |                             |
| Kieffer 模型在矿物热力学性质研究中的应用 .....                                                        | 徐济安 (34)                    |
| 在 2.0 ~ 4.0GPa 和 1200 ~ 1400℃ 条件下水对 Fe 和 Mg 在橄榄石和斜方辉石间分配                              |                             |
| 的影响 .....                                                                             | 徐有生, 谢鸿森, 宋茂双, 张月明, 郭捷 (39) |
| 胶东金矿省矿物学填图 .....                                                                      | 陈光远, 杨竹森, 王志敬 (44)          |
| 巴西卡拉雅斯地区 Igarapé Bahia 金矿床红土化剖面中锰氧化物的分布及其意义 .....                                     |                             |
| ..... 臧维生, W.S.Fyfe, 陈援 (51)                                                          |                             |
| 加拿大安大略省 Hemlo 金矿床岩 (矿) 石的矿物表面化学成分及其意义 .....                                           |                             |
| ..... 陈援, W.S.Fyfe, 臧维生 (60)                                                          |                             |
| 甘肃金川铜镍硫化物矿床矿物的形成及其演化 .....                                                            | 曹亚文, 蔡剑辉, 李兵 (70)           |
| 反应空间: 山东诸城超高压变质地体中榴辉岩相角闪岩相的转变 .....                                                   |                             |
| ..... 赖兴运, 苏尚国 (89)                                                                   |                             |
| 室温下石英红外光谱的置换分析 .....                                                                  |                             |
| ..... G.V.Novikov, D.G.Koshchug, H.Rager (103)                                        |                             |
| 雷州半岛硅藻土的谱学研究 .....                                                                    |                             |
| ..... 王辅亚, 张惠芬, 冯璜, 陈国玺, 王德强, 何宏平 (109)                                               |                             |
| 硅酸盐玻璃的物理性质 .....                                                                      | D.J.M.Burkhard (122)        |
| 高温下 $YAlO_3$ 和 $YAl_3O_5$ 的可塑性——一个与探索强材料有关的问题 .....                                   |                             |
| ..... 王子潮 (133)                                                                       |                             |
| 高岭石—莫来石反应系列再考察—— $^{29}Si$ 和 $^{27}Al$ MAS NMR 研究 .....                               |                             |
| ..... 郭九皋, 何宏平, 王辅亚, 王德强, 张惠芬, 胡澄 (140)                                               |                             |
| 韦岗铁矿矿石应用矿物学研究 .....                                                                   | 陈兆喜, 徐振洪 (151)              |
| 矿物显微镜鉴定计算机信息系统 (CISMMI) .....                                                         |                             |
| ..... M.M.Boldyreva, V.K.Petrov, B.N.Popov (162)                                      |                             |
| 矿物晶体图的计算机绘制 .....                                                                     | 周芬娜, 王文魁, 陈立平 (171)         |
| 大别高压超高压变质带榴辉岩中的熔融包裹体 .....                                                            | 韩郁菁, 张泽明, 刘嵘 (180)          |
| 不同岩浆岩副矿物中硅酸盐熔融包裹体研究 .....                                                             | 李兆麟 (188)                   |
| 形成新疆可可托海三号伟晶岩脉的流体特征及其演化 .....                                                         |                             |
| ..... 卢焕章, 王中刚 (196)                                                                  |                             |

|                                          |                         |
|------------------------------------------|-------------------------|
| 高压超高压榴辉岩中绿辉石显微构造的 TEM 研究 (摘要) .....      |                         |
| .....                                    | 孟大维, 吴秀玲, 韩郁菁, 刘嵘 (209) |
| 钙稀土氟碳酸盐矿物 <i>c</i> 轴有序—无序堆垛结构 (摘要) ..... |                         |
| .....                                    | 吴秀玲, 孟大维, 梁军, 潘兆橦 (210) |

# 地质环境引起的天然金刚石缺陷

T. Scherer S. S. Hafner

(Scientific Center of Materials Sciences and Institute of  
Mineralogy, University of Marburg, 35032 Marburg, Germany)

S. M. Sukharzhevskiy

(Institute of Earth Crust, University of St Petersburg, Russia)

G. I. Shafranovskiy

(Karpinskiy Geological Institute, St Petersburg, Russia)

D. K. Hallbauer

(Department of Geology, University of Stellenbosch, South Africa)

**摘 要** 本文研究了南非 Finsch 岩筒幔源 II<sub>1</sub> 型金刚石、德国 Nördlinger 里斯 (Ries) 陨石坑和俄罗斯 Popigai 陨石坑中金刚石的电子顺磁共振。Finsch 岩筒中的金刚石晶体一般呈现出较弱的精细结构 (FS) 线及 P<sub>1</sub> 和 P<sub>2</sub> 型超精细分裂, 而撞击地区的金刚石表现出较强的 FS 线, 明显不存在 P<sub>1</sub> 和 P<sub>2</sub> 线。研究结果表明, 氮置换碳的数量和“不饱和”键的差别取决于与地幔或冲击波作用有关的金刚石的生长速度。

**关键词** 金刚石 缺陷 电子顺磁共振 南非 Finsch 岩筒 德国 Nördlinger 里斯陨石坑 俄罗斯 Popigai 陨石坑

## 1 引言

晶体中的缺陷取决于结晶作用条件及亚固相区的温压变化过程, 因此, 天然晶体中的缺陷可能与结晶作用过程及结晶后的地质作用有关。目前已可利用高精度的电子顺磁共振 (EPR) 技术, 研究金刚石中由碳原子位置上的原子置换或空缺等缺陷引起的顺磁中心。过去, 合成金刚石和天然金刚石常作为 EPR 的研究对象<sup>[1~7]</sup>, 但研究的侧重点基本上是晶体结构中缺陷的鉴定、结构和成键, 并未考虑地质环境的影响。

本研究中涉及到的天然金刚石, 其产出位置在某种程度上都得到了很好的确定。天然金刚石的 EPR 波谱常被晶体中的流体及硅酸盐矿物等外来包裹体的波谱叠加。不过, 本次工作仅限于那些能够准确鉴定并易于被 EPR 所识别的缺陷。包裹体对 EPR 的影响被忽略。同时必须指出, 尽管近年来生产了越来越多的合成金刚石, 但天然金刚石仍然具有很

高的经济价值。研究的目的是为了发现不同来源金刚石中缺陷的本质区别。天然金刚石主要有 5 种不同的形成环境：①上地幔；②化学蒸气沉积；③由放射性形成的富铀碳酸盐；④星际超新星的崩塌；⑤陨石撞击<sup>[8~11]</sup>。撞击事件之后金刚石的形成也可以有两种类型<sup>[12]</sup>。下面就在上地幔及由撞击形成的金刚石的 EPR 波谱特征加以叙述。

## 2 研究位置

通过对产于南非 Finsch 金伯利岩筒、德国 Nördlinger 里斯陨石坑和俄罗斯 Popigai 陨石坑中的金刚石的调查，发现上地幔结晶作用或冲击变质作用等不同环境中形成的金刚石的顺磁中心有所不同。

### 2.1 Finsch 金伯利岩筒

Finsch 岩筒<sup>[13~17]</sup>是南非第二大岩筒，其水平截面的圆形直径约为 450 ~ 500m，表面积约 0.18km<sup>2</sup>，岩壁近于直立。该岩筒位于南非开普省西格里夸兰的波斯特马斯堡以东约 37km 处（图 1）。金伯利火山角砾岩筒侵入到阶地形荒原（Karoo）沉积盆地外部的带状铁岩中。阶地形荒原岩碎屑，如粉砂岩、粒玄岩、熔岩和白云岩保存在金伯利岩中。典型的捕虏体为石榴子石二辉橄榄岩、石榴子石二辉岩、石榴子石方辉橄榄岩以及少量粒径小于 4cm 的榴辉岩。它们普遍遭受了强烈的蚀变。

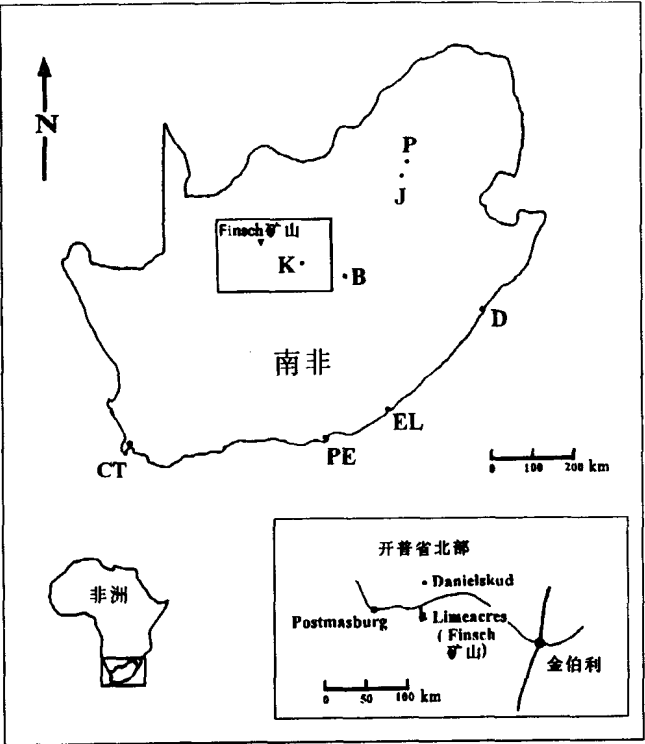


图 1 Finsch 金伯利岩筒位置图

（据文献 [17] 修改）

CT、K、PE、B、EL、J、P 和 D 分别代表开普敦、金伯利、伊丽莎白港、布隆方丹、东伦敦、约翰内斯堡、比勒陀利亚和德班

Finsch 金伯利岩中的锆石 U-Pb 测年结果为  $93\text{Ma}^{[18]}$ ，但金刚石中一些硫化物包裹体中 Pb 同位素的测年结果与其相差甚远，为  $2500\text{Ma}^{[19]}$ 。由此及其他观察<sup>[20]</sup>可知，金刚石和金伯利岩筒并非同生。

Finsch 金伯利岩中金刚石的丰度一般  $\leq 1 \times 10^{-6}^{[20]}$ ，微量元素的丰度在文献<sup>[21]</sup>中已有报道。对包裹体的研究表明，金刚石的形成温度接近于  $(1100 \pm 50)^\circ\text{C}$ ，形成压力约  $5\text{GPa}^{[15]}$ 。含橄榄岩矿物包裹体的金刚石的形成可能与含  $\text{CO}_2$  岩浆有关<sup>[22]</sup>，这些岩浆是由  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  蒸气进入单斜辉石、斜方辉石和石榴子石组成的橄榄岩而形成的。金伯利岩中的金刚石经常富含  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{CH}_4$  和 Ar，可能还含有  $\text{H}_2^{[23]}$ ，它们能够很好地集中于假定的挥发相里。 $\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{OH}^-$  也能被鉴别出来<sup>[24]</sup>。 $\text{CO}_3^{2-}$  俘获  $\text{Ca}^{2+}$  可以解释橄榄岩矿物包裹体中钙亏损的现象。Finsch 岩筒中大约 98% 的金刚石形成于岩浆的侵入过程，另外 2% 被认为是来自先存的含金石榴辉岩层，它们在金伯利岩上升通过地幔的过程中进入到金伯利岩中<sup>[15]</sup>。

## 2.2 Nördlinger 里斯陨石坑

Nördlinger 里斯陨石坑位于德国南部 Swabian 山（图 2）。陨石撞击贯入到侏罗系和三叠系厚约 600m 的砂岩、粘土、泥灰岩和石灰岩中，覆盖于结晶质岩石之上。

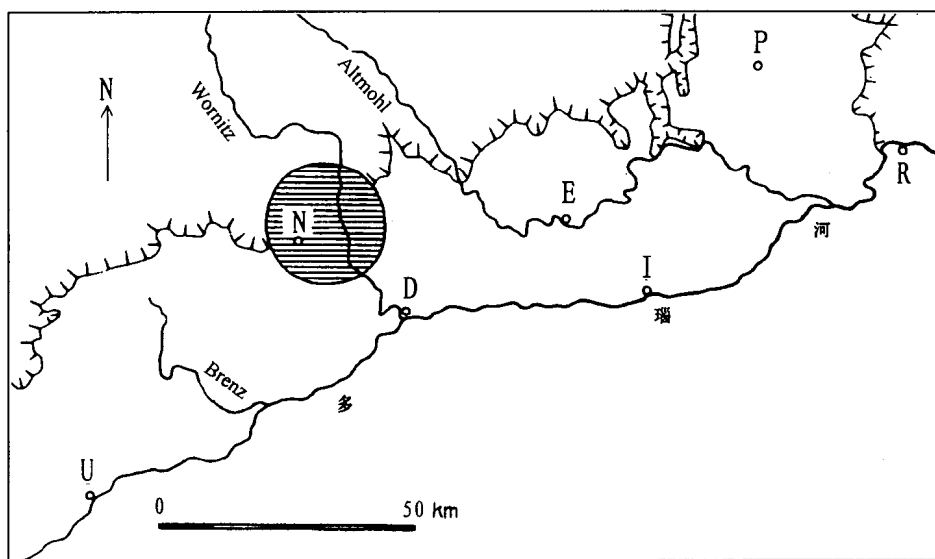


图 2 Nördlinger 里斯陨石坑的位置

（据文献[25]中图 6 修改）

画水平线的圆圈表示陨石坑的面积；U、N、D、E、I、P 和 R 分别代表乌尔姆、Nördlinger、多瑙沃特、艾希施泰特、因戈尔施塔特、帕尔斯贝格和雷根斯堡；刺状线表示 Swabian 山和弗兰克侏罗山的分界线

陨石坑地区（图 3）呈环形构造，由平缓的环形盆地组成，这些盆地具有由周围高出盆地 100~200m 的小山组成的外部边缘（直径 25km）。向北，抛出物已被剥蚀。

陨石坑中心地区被不完全的（U 形）内环（直径 12km）所环绕，U 形环由隆起和破碎的花岗岩、片麻岩和其他来自基底的岩石组成。撞击区的典型岩石为陨击角砾岩、玻陨

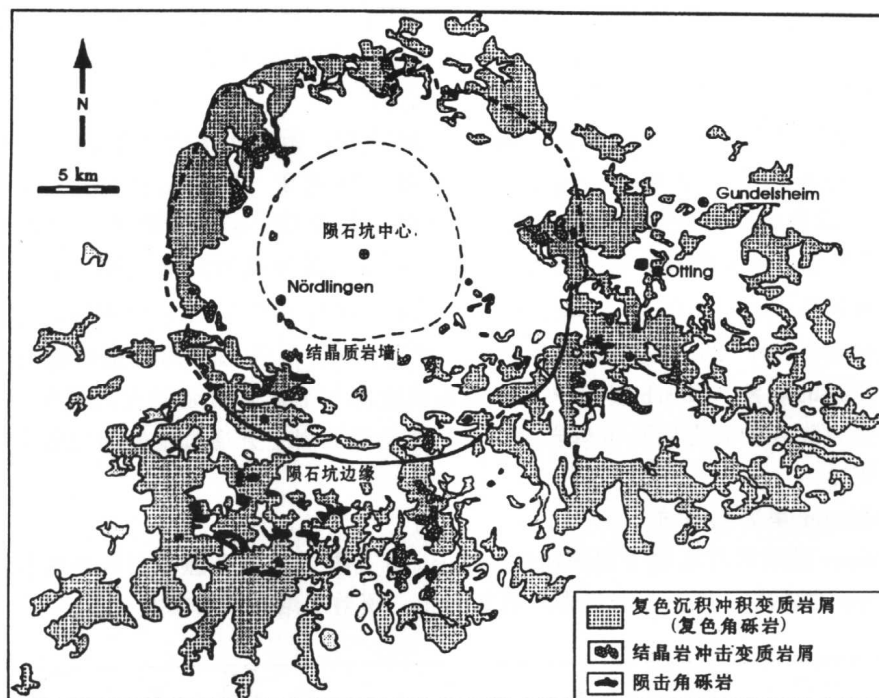


图3 Nördlinger 陨石坑地质图 (向北, 抛射物已被剥蚀)  
(据文献[26]中图7修改)

石、角砾岩和玻璃火山弹等。高压矿物主要为高压  $\text{SiO}_2$  的同质多相变体<sup>[27~29]</sup>, 如面状构造的石英、柯石英、超石英和高压碳的同质多相变体<sup>[30,31]</sup>。在里斯陨石坑地区观察到的不同阶段的冲击变质作用列于表1, 里斯陨石坑相对位置的撞击能量<sup>[29]</sup>与其他撞击事件的比较列于表2。

1792年 C.von Caspers<sup>[32]</sup>发现了一块他认为是火山来源的岩石: 陨击角砾岩, 也就是说, 一块含岩石碎片的角砾岩主要来自结晶基底, 玻璃基质中的玻璃体等是部分重结晶或风化作用的结果。陨击角砾岩一般表现出从0阶段到IV阶段(表1)的冲击变质作用, 但通常第IV阶段最为典型。

表1 Nördlinger 里斯陨石坑冲击变质作用

| 冲击变质作用阶段 | 特征变形和相变                              | 距撞击中心的距离<br>km | 压力<br>GPa | 残余温度<br>℃ |
|----------|--------------------------------------|----------------|-----------|-----------|
| 0 阶段     | 弹性变形                                 | 73.8           | —         | —         |
| I 阶段     | 破碎; 塑性变形 (冲变质石英和长石)                  | 3.8            | 10        | 100       |
| II 阶段    | 相变 (石英和长石的冲变质玻璃, $\text{SiO}_2$ 高压相) | 2.1            | 35        | 250       |
| III 阶段   | 部分熔融 (石英和长石玻璃, $\text{SiO}_2$ 高压相)   | 1.7            | 50        | 1200      |
| IV 阶段    | 主岩的所有造岩矿物的熔融 (不均匀岩石熔融, “扁豆状岩体”)      | 1.5            | 60        | 2200      |
| V 阶段     | 挥发分 (硅酸盐蒸气)                          | 1.3            | 100       | 5000      |

注: 据文献[28]中表1及文献[33]整理。

表 2 陨石撞击、火山喷发和原子爆炸的能量

| 事 件                         | 年龄/a                                 | 直径/km | 能量/J                  | 资料来源 |
|-----------------------------|--------------------------------------|-------|-----------------------|------|
| Nördlinger 里斯陨石坑 (德国)       | $14.7 \times 10^6$                   | 25    | $10^{20}$             | [34] |
| Barringer 陨石坑 (美国)          | $50 \times 10^3$                     | 1.2   | $10^{17}$             | [9]  |
| Manicouagan Structure (加拿大) | $212 \times 10^6$                    | 100   | $10^{21}$             | [9]  |
| Popigai 陨石坑 (俄罗斯)           | $36 \times 10^6 \sim 39 \times 10^6$ | 100   | $10^{23}$             | [35] |
| Tambora 火山 (印度尼西亚)          | 181                                  | —     | $1.44 \times 10^{20}$ | [36] |
| 20Mt 氢弹                     | —                                    | —     | $10^{17}$             | —    |
| Ten-fold Hiroshima bomb     | —                                    | —     | $8.4 \times 10^{14}$  | [36] |

注：表中数据由自然撞击事件中估算、实验和模型计算得出；对于和 Nördlinger 里斯一样大小的陨石坑，需要一块直径为 660m、密度为  $8\text{g/cm}^3$  的铁质陨石，一块直径 915m、密度为  $3\text{g/cm}^3$  的石质陨石或直径为 1.485m、密度为  $0.7\text{g/cm}^3$  的慧星核；撞击速度从 11km/s 到 72km/s。

### 2.3 Popigai 陨石坑

尽管从 19 世纪以来金刚石就被普遍认为是陨石矿物，但从地表陨石坑研究金刚石主要限于俄罗斯。金刚石的产地除了 Popigai 陨石坑外，还有 Kara 陨石坑，Khrebet Pay-Khoy Range，喀拉海和高尔基西北 90km 的 Puchezh-Katunki。

Popigai 陨石坑位于阿纳巴尔地盾东北翼，在北中西伯利亚的 Popigai 河上游附近的 Lapter 海以南约 400km 处，发现于 1970 年<sup>[37]</sup>。虽然有些剥蚀，但陨石坑的结构仍然保存完好。由 K-Ar 法<sup>[37]</sup>和裂变径迹法<sup>[38]</sup>所测 tagamites 和撞击玻璃的年龄约为 36 ~ 39Ma。阿纳巴尔地盾由元古宙和寒武纪石英岩、白云岩、石灰岩，二叠纪砂岩、泥灰岩组成；覆盖于太古宙基底片麻岩之上。该地盾被三叠纪粒玄岩岩床和岩墙侵入。

与 Nördlinger 里斯陨石坑一样，Popigai 陨石坑表现出复杂的内部构造（图 4）。整个陨石坑地区（直径约 70km，深约 300m）被由包含母岩巨块的撞击角砾岩组成的陡崖等环绕。

陨石坑内部由具环形结晶质隆起的中心凹陷组成，环形隆起的成分为撞击和角砾化片麻岩，内部隆起的直径约 45km。隆起的外边是环形槽沟，宽约 15 ~ 18km，由作为陨石坑边界的边缘带所环绕。

冲击变质作用与 Nördlinger 里斯陨石坑相似，但空间上划分为不同的阶段，主要是因其撞击规模大。片麻岩碎片主要由单矿物撞击玻璃、冲击玻璃和受冲击矿物残余体组成。片麻岩的原始结构还多少有些保存。

Popigai 地区以富含由撞击作用形成的金刚石而著名<sup>[40]</sup>。金刚石可以在 tagamites、撞击角砾岩，甚至包含在 tagamites 或撞击角砾岩中的遭受强烈冲击的片麻岩碎片中找到。目标岩中的石墨肯定是金刚石的物源，它们在经历撞击过程和熔融过程之后结晶形成金刚石：金刚石和石墨具有相同的同位素组成<sup>[40,41]</sup>。

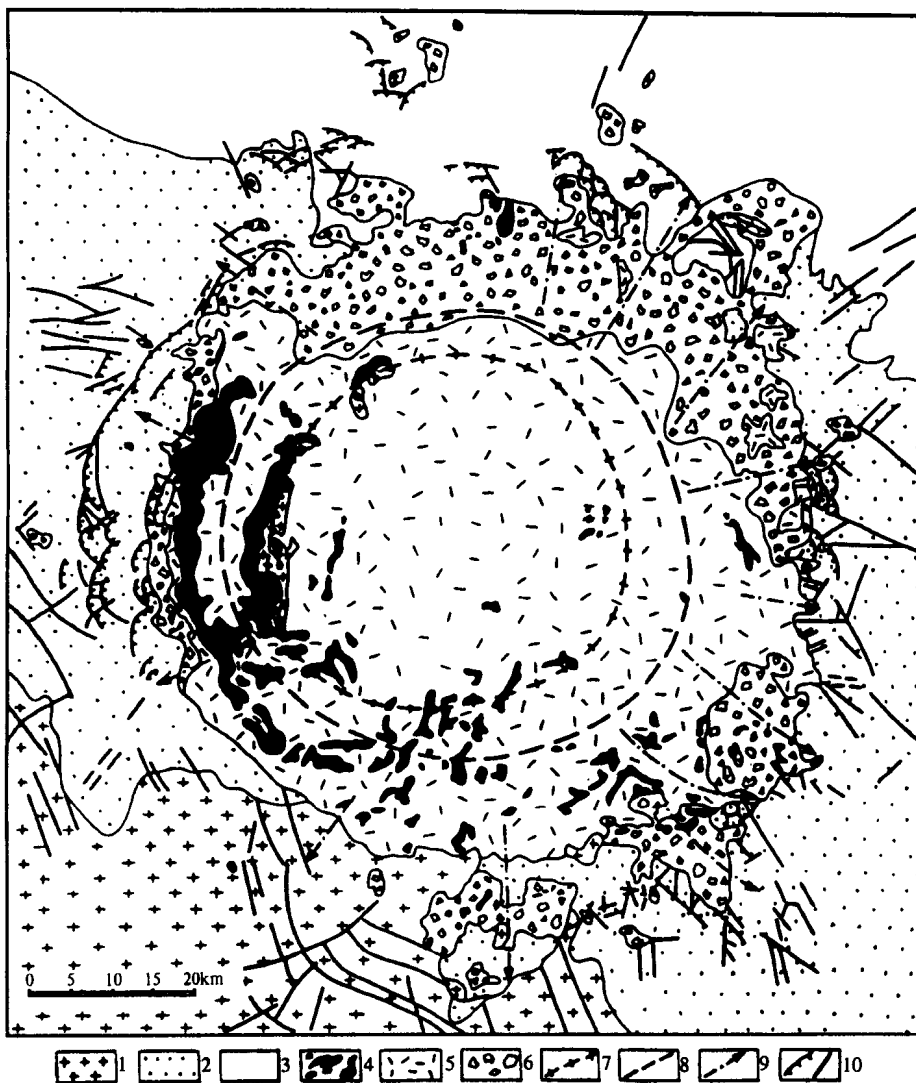


图 4 Popigai 陨石坑地区地质图

(据文献[39]中表 1)

1—太古宙片麻岩和片岩；2—古元古代和寒武纪石英岩、白云岩和石灰岩；3—二叠纪砂岩和泥灰岩（含三叠纪粒玄岩岩床和岩墙）；4—tagamites；5—含细粒他源角砾岩透镜体的陨击角砾岩；6—他源角砾岩；7—环形隆起的中心线；8—环形槽沟的中心线；9—放射状槽沟的轴；10—逆断层、断层

### 3 样品

#### 3.1 Finsch 岩筒

笔者研究了 9 个 II<sub>2</sub> 型金刚石单晶<sup>[42]</sup>，其直径约 1.5mm，质量为 8~11mg。这些晶体由略有变形的八面体复合晶面<sup>[43]</sup>及十二面体组成，部分晶面出现蚀变和典型的擦痕。除一个晶体具有小于 10 $\mu$ m 的黑色粒状包裹体之外，这些晶体都不含包裹体。3 个晶体呈浅黄色，其他均为无色。

### 3.2 Nördlinger 里斯陨石坑

采自 Nördlinger (图 3) 以东 22km Otting 矿坑, 陨击角砾岩碎屑经磨成粉末后用 NaOH 浸泡, 然后用水洗净, 将剩余部分放在显微镜下挑选, 有 2 粒聚晶金刚石颗粒被分离出来, 用 X 射线衍射仪进行了鉴定, 其直径约为 0.1mm。

### 3.3 Popigai 陨石坑

约 30 粒产于 tagamites 中的粒径在 0.1 ~ 2mm 之间的金刚石聚晶颗粒, 采自 Popigai 陨石坑<sup>[44,45]</sup>及乌克兰基辅的 V.Kvasnitsa 和 A.Valter, Popigai 陨石坑中的准确采集位置目前还不清楚。金刚石密度从 3.28g/cm<sup>3</sup> 到 3.61g/cm<sup>3</sup>, 颗粒主要呈平板状, 有些为等轴状。部分晶体呈浑圆状, 部分具有棱角。大多数金刚石呈半透明状, 其颜色为淡黄色到蜡黄色或褐色。X 射线衍射结果表明, 黄色调金刚石含有六方金刚石包裹体, 而完全透明的无色金刚石不含六方金刚石包裹体。金刚石中微小的石墨包裹体造成了金刚石呈褐色和黑色。双目镜下的光学观察结果表明石墨包裹体为直径约 50μm 的黑斑, 有时具有云斑结构。有一个金刚石晶体呈现黑色, 不透明, 呈等轴六边形晶, 并具有类似石墨粗糙不平的晶面, 可能为含碳岩石冲击变质作用的结果。

## 4 实验

金刚石的电子顺磁共振是在马堡 (Marburg) 测定的, 其谱线是当 X 波段 (9.5 GHz) 在 10K 和 295K 之间的频率时, 用一个装有 E-101 微波桥和 12 英寸 (即 0.3048m) 磁铁的 E 线性瓦里安核子旋进磁力波谱仪记录下来的。通常, 在本项研究中必须使微波功率在  $5 \times 10^{-4} \sim 2\text{mW}$  之间, 调制频率为 100kHz。在测定低温下的谱线时需使用一个气流低温恒温器。为了用计算机记录数据, 使用了频率计数器和磁场控制机组来校准微波频率和实用磁场 (H)。在圣彼得堡 (St.Petersburg) 用 RE-1308 频谱仪记录 Q 波段 (37 GHz) 的谱线。对在 X 波段单晶的电子顺磁共振来说, 最终的相对于实用磁场的结晶定向是用一个自产的二盘测角仪取得, 其精度约为一个方次。为此, 当 [100] 平行于实用磁场时应使用 P<sub>1</sub> 三通管的最大裂缝。此测角仪可以在低温下操作。首先要进行光学路线的对准。用溶于三氯乙烷的聚苯乙烯将晶体胶合到电子顺磁共振 (EPR) 测角仪上。直到 4.2K 这种胶是稳定的, 且在 X 波段上不显任何信号。

## 5 结果

金刚石的电子顺磁共振谱线通常包括一个相当宽的似各向同性的精细结构 (FS) 线, 其  $g = 2.0025 \pm 0.0001$ , 而其宽度约为  $5 \times 10^{-4}\text{T}$ <sup>①</sup>, 以及很大数量的叠加状超精细 (SHF) 的分裂谱线分布在  $g = 2.0233$  和 1.9786 之间。

超精细谱线的宽度是  $1 \times 10^{-4}\text{T}$  或更小些。本项研究认为有 3 组不同的谱线: ①当  $g = 2.0024$  时的精细结构谱线; ②P<sub>1</sub> 组谱线; ③P<sub>2</sub> 组谱线。除了取自 Finsch 岩筒的一个样品外, 其他所有样品中均能见到精细结构谱线。但是, 只有取自 Finsch 岩筒的晶体中才能

① 这里的宽度应理解为  $g = 2.0025 \pm 0.0001$  的粒子在磁通密度为  $5 \times 10^{-4}\text{T}$  时的谱线宽度。以下同理。

够测到  $P_1$  和  $P_2$  的图形，因为只有 Finsch 岩筒中的有色晶体才显示所有的 FS， $P_1$  和  $P_2$  三组谱线，而且  $P_1$  和  $P_2$  谱线的强度明显地与颜色的强度有关。一个取自 Finsch 岩筒的晶体不显示任何谱线，既不显示精细结构谱线，也不显示超精细分裂谱线。该晶体是八面体，具有 (541) 面网，完全透明、无色，并无明显的包裹体，其重量为 10.1mg。通常是用频率  $f = 100\text{kHz}$  和振幅  $A = 0.05\text{mT}$  调制场来记录精细结构谱线，而微波功率  $P = 0.001\text{mW}$ 。

$P_1$  和  $P_2$  谱线具高度非均质性。当  $f = 100\text{kHz}$ 、 $A = 0.05\text{mT}$  和  $P = 0.5\mu\text{W}$  时可以很清楚地看到这些谱线。其谱线示于图 5。 $P_1$  图形包括了 9 个可辨别的谱线，它们的点对称是用相对于实用磁场的晶体特殊定向来确定的，如图 5b、c、d 所示的超精细分裂谱线恰好是 3m。精细耦合常数分别测定为  $A_{\perp} = 27.1 \times 10^{-4}\text{cm}^{-1}$  以及  $A_{\parallel} = 38.1 \times 10^{-4}\text{cm}^{-1}$ 。这些数值与参考文献[6]中所报道的一致。 $P_2$  主要包括了  $g = 2.00835$  和  $g = 1.99442$  之间波谱中心位置的许多谱线。 $P_2$  谱线的准确数目不能直接通过检查波谱来确定。Finsch 岩简单晶的典型波谱示于图 5。在图 6 绘制了不同微波功率的精细结构和超精细分裂谱线的相关性曲线。

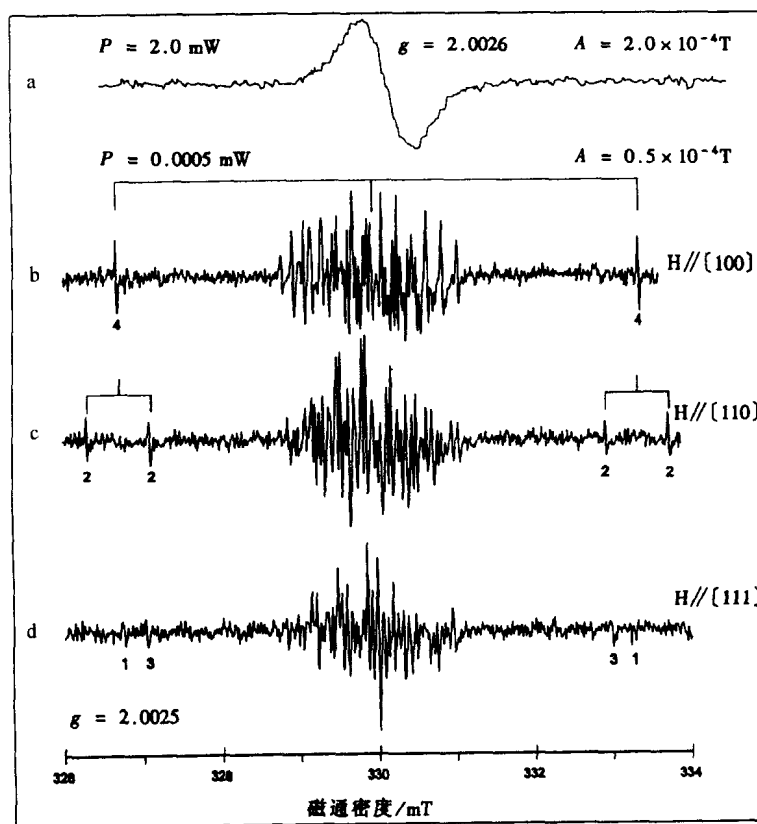


图 5 取自 Finsch 金伯利岩筒金刚石单晶电子顺磁共振波谱的 X 波段

波谱 a 显示出 FS 谱线（“不饱和键”），似各向同性，只在相当高的微波功率时才能见到；用实用磁场（H）的顺磁中心  $P_1$  和  $P_2$  造成了 b、c 和 d 波谱，此实用磁场的方向各自平行于晶体的 [100]、[110] 和 [111] 的 3 个方向；由于微波功率值较低，而使在 b、c 和 d 中的超强制性 FS “不饱和键”谱线辨认不出来；箭头表示  $P_1$  谱线按照晶体的特殊方向进行分裂或简并；数字则标志其重复度；在波谱中心部位  $P_2$  图形的大量谱线并没有标示出来

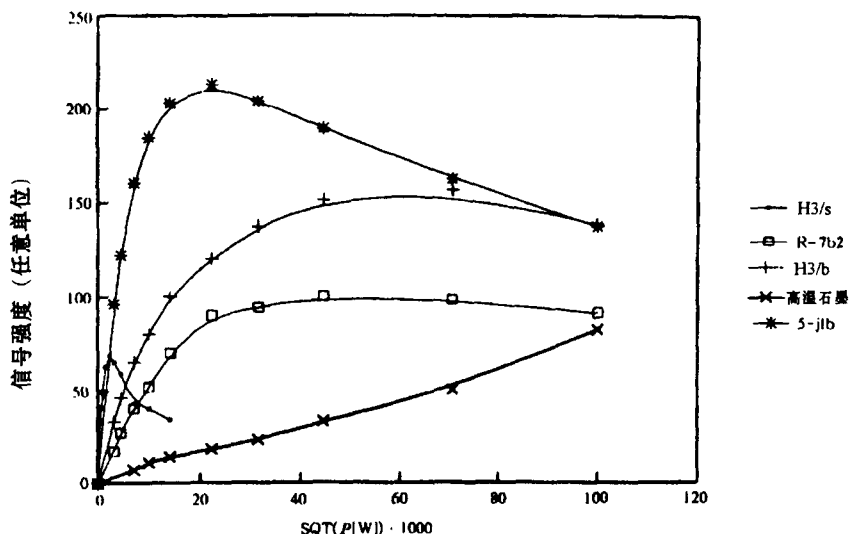


图6 随着微波功率的变化,不同金刚石与高温石墨的电子顺磁共振谱线X波段的强度  
正方形取自 Nördlinger 里斯一颗金刚石的精细结构谱线;星号取自 Popigai 一颗金刚石的精细结构谱线;水平的  
十字形为 Finsch 岩筒中一颗金刚石的精细结构谱线;倾斜的十字形为高温石墨的精细结构谱线;点号为  
取自 Finsch 岩筒金刚石  $P_1$  和  $P_2$  图形的超精细分裂谱线。图上横坐标原文如此

## 6 讨论

金刚石的精细结构谱线是利用“不饱和”键来解释的,即在碳的  $2s^2 2p^2$  价壳层内  $4sp^3$  轨道上缺失1个电子。在价壳层缺失的电荷必须在明显不产生超精细分裂谱线的环境中以结晶变形来补偿。

研究样品中取自陨石坑金刚石的精细结构谱线是重要的,其强度比取自 Finsch 岩筒中的样品要大一些。将图7、8与图5作比较后就可以得出这个结论。这种强的精细结构谱线似乎是由冲击变质作用形成的金刚石所具有的特征,至少在 Nördlinger 里斯和 Popigai 所取的样品是这样的。与其共生的“不饱和”键和结晶变形可能就是在特殊条件下冲击变质作用的结果,抑或由快速的结晶生长造成。取自 Popigai 地区的样品中金刚石颗粒的密度与精细结构谱线强度的相关关系示于图9。

取自 Popigai 金刚石样品中可能包括了不少于占体积10%的六方金刚石。这与我们在所有晶体中观测到的双折射率是一致的。很可能在 Popigai 金刚石晶体中所测得的部分或大部分的精细结构谱线强度与六方金刚石的变形有关,而六方金刚石可能也显示“不饱和”键。已知这种六方金刚石也产在 Nördlinger 里斯的金刚石中<sup>[31]</sup>。尽管如此,我们在圣彼得堡用X射线衍射仪所研究的晶体不是这种情况。Finsch 岩筒的金刚石中许多较小强度的精细结构谱线是否由六方金刚石中的部分包裹体所引起尚难定论。部分精细结构谱线强度,特别是在 Popigai 晶体中的,可能是由石墨包裹体造成的。在石墨中的“不饱和”键可能是因为在  $sp^2$  壳层同一平面内有不成对的电子,或是因为有有关空白的  $p^2$  轨道。

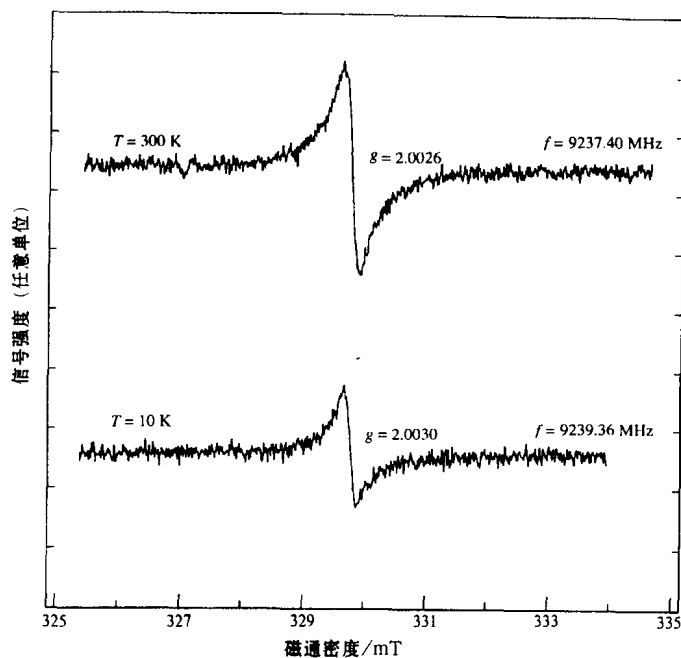


图 7 当在 10K 和 295K 时取自 Nördlinger 里斯一粒金刚石的电子顺磁共振波谱  
X 波段的精细结构谱线  
 $f$ —微波频率；波谱是在微波功率为 0.01mW 时记录下来的

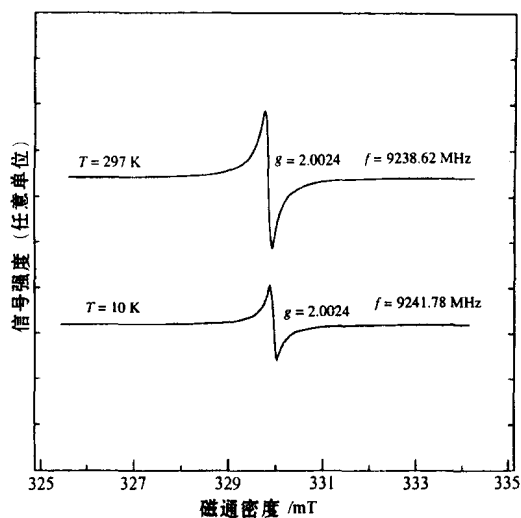


图 8 在 10K 和 295K 时，取自 Popigai 陨石坑的一粒  
金刚石的电子顺磁共振波谱 X 波段的精细结构谱线  
 $f$ —微波频率； $P = 0.01\text{mW}$

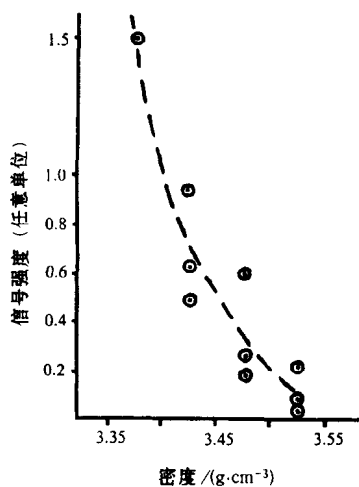


图 9 取自 Popigai 陨石坑地区金刚石颗粒  
的电子顺磁共振精细结构谱线强度 ( $g =$   
2.0024) 与颗粒密度的相关关系  
(据文献 [43] 中图 3)

Hough 等<sup>[12]</sup>认为, 在 Nördlinger 里斯的冲击熔融体中与碳化硅共生的金刚石和六方金刚石连生的板晶片的生成是以冲击坑内(冲击变质)岩屑喷射热柱中化学蒸气沉积形式出现的。金刚石的形成机理是否与化学蒸气沉积、冲击变质作用有关或是与二者都有关系, 这个问题至今尚未解决。

Finsch 岩筒中金刚石的超精细分裂谱线  $P_1$  和  $P_2$  图形清楚地显示了在金刚石中氮原子取代了碳原子的结晶位置。两个中心的构造位置示于图 10、11。众所周知, 金伯利岩中的金刚石有丰富的氮, 用红外光谱测得的数值通常达到  $2000 \times 10^{-6}$ 。红外光谱可能受到金刚石中外来包裹体的影响, 因此, 红外光谱与电子顺磁共振波谱作对比是不可能的。

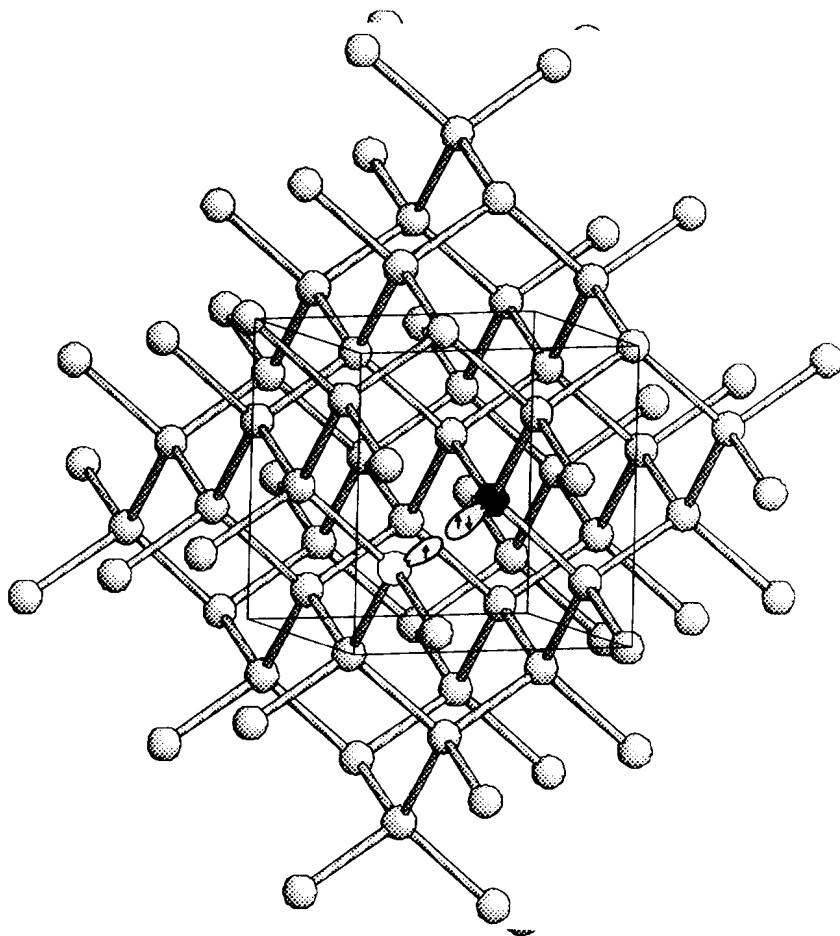


图 10 金刚石中顺磁中心  $P_1$  的缺陷

此缺陷包括了一个氮原子(黑色球体)置换了碳原子; 顺磁中心位于无色球体(无阴影)处, 这个无色球体是带有不成对电子的碳原子指向氮原子; 空位的点对称是  $3m$

取自 Nördlinger 里斯和 Popigai 的金刚石波谱中明显缺失  $P_1$ 、 $P_2$  的图形说明, 金刚石结晶作用在冲击变质作用条件下比在壳下层条件下处于氮气分压低得多的环境中。这里必须指出, 冲击作用形成的金刚石具有较少完整的晶胞, 同时有较低程度的长范围排序。这就可以使那些具有高度各向异性, 且通常为很尖锐的超精细谱线得以加宽。事实上, 取自