

563578

# 成因矿物学概论

下 册

斯是琴 李鸿超 编著

吉林大学出版社



# 成因矿物学概论

下 册

— 几种常见矿物的成因矿物学

靳是琴 李鸿超 编著

长 春 地 质 学 院

吉林大学出版社

## 本书常用的矿物代号

Ab	钠长石	Ky	蓝晶石
Ac	霓石	Mi	微斜长石
Aug	普通辉石	Ms	白云母
Af	碱性长石	Mt	磁铁矿
Alm	铁铝榴石	Ne	霞石
Am	角闪石	Ol	橄榄石
An	钙长石	Opx	斜方辉石
And	红柱石	Or	正长石
Andr	钙铁榴石	Phl	金云母
Bi	黑云母	Pl	斜长石
Cc	方解石	Px	辉石
Chl	绿泥石	Py	黄铁矿
Chr	铬铁矿	Pyr	钡铝榴石
Cord	堇青石	Q	石英
Cpx	单斜辉石	Sep	蛇纹石
Ctd	硬绿泥石	Ser	绢云母
Di	透辉石	Sill	硅线石
Dol	白云石	Sp	尖晶石
En	顽火辉石	Spe	锰铝榴石
Ep	绿帘石	Sph	闪锌矿
Fa	铁橄榄石	Tc	滑石
Fo	镁橄榄石	Tr	透闪石
Fs	斜方铁辉石	Ura	钙铬榴石
Gro	钙铝榴石	Woll	硅灰石
Gt	石榴石		
gl	玻璃		
Hb	普通角闪石		
Hd	钙铁辉石		
Hem	赤铁矿		
Hy(Hyp)	紫苏辉石		
Ilm	钛铁矿		
Jd	硬玉		
Kf	钾长石		

# 目 录

<b>第八章 金刚石</b> .....	( 1 )
第一节 金刚石的标型性.....	( 1 )
一、成分特征.....	( 1 )
二、结构特征.....	( 6 )
三、具成因意义的某些形态、物性特征.....	( 8 )
第二节 金刚石共存矿物的研究.....	( 13 )
第三节 金刚石合成提供的启示.....	( 18 )
第四节 金刚石的成因.....	( 20 )
一、陨石型金刚石—天体金刚石.....	( 20 )
二、撞击变质型金刚石.....	( 20 )
三、火成岩型金刚石.....	( 20 )
第五节 金刚石普查找矿中的矿物学标志.....	( 24 )
<b>第九章 黄铁矿</b> .....	( 27 )
第一节 黄铁矿的晶体化学基本特征.....	( 27 )
第二节 黄铁矿的成因产状特征.....	( 27 )
第三节 黄铁矿的标型特征研究.....	( 32 )
一、成分研究.....	( 32 )
二、晶胞参数研究.....	( 40 )
三、形态研究.....	( 41 )
四、物理性质研究.....	( 45 )
<b>第十章 磁铁矿</b> .....	( 51 )
第一节 磁铁矿和有关铁—钛氧化物成因研究的一些补充知识.....	( 51 )
第二节 磁铁矿的分布及相应的成因特征.....	( 56 )
第三节 磁铁矿的标型特征研究.....	( 64 )
一、成分标型.....	( 64 )
二、结构标型.....	( 68 )
三、形态标型.....	( 71 )
四、物性标型.....	( 72 )
第四节 磁铁矿标型研究的应用.....	( 77 )
<b>第十一章 石英</b> .....	( 80 )
第一节 有关石英成因研究的基础晶体化学特征.....	( 80 )

第二节	石英的成因产状特征	( 84 )
一、	陨石及陨击岩中的石英	( 84 )
二、	岩浆岩中的石英	( 84 )
三、	沉积岩中的石英	( 89 )
四、	变质岩中的石英	( 87 )
第三节	石英的标型特征研究	( 87 )
一、	成分特征研究	( 88 )
二、	结构特征研究	( 94 )
三、	形态特征研究	( 95 )
四、	物理性质研究	( 97 )
<b>第十二章</b>	<b>橄榄石族</b>	<b>( 106 )</b>
第一节	橄榄石化学成分及结构	( 106 )
第二节	橄榄石与共生的矿物之间阳离子的分配	( 109 )
一、	橄榄石—斜方辉石	( 109 )
二、	橄榄石—单斜辉石	( 110 )
三、	橄榄石—尖晶石	( 111 )
四、	橄榄石—石榴石	( 114 )
第三节	橄榄石的成因	( 115 )
一、	岩浆岩中的橄榄石	( 116 )
二、	变质岩中的橄榄石	( 122 )
三、	陨石中的橄榄石	( 124 )
四、	月岩中的橄榄石	( 125 )
第四节	橄榄石的研究方法	( 126 )
<b>第十三章</b>	<b>石榴石族</b>	<b>( 130 )</b>
第一节	石榴石的化学成分及晶体结构	( 130 )
第二节	镁铝—铁铝石榴石与其他镁铁硅酸盐矿物含铁度的关系	( 130 )
第三节	石榴石的成因	( 135 )
一、	超基性岩和榴辉岩中的石榴石	( 135 )
二、	金伯利岩及超镁铁质岩包体中的石榴石	( 138 )
三、	酸性火山岩、花岗岩和伟晶岩中的石榴石	( 142 )
四、	区域变质岩中的石榴石	( 145 )
五、	矽卡岩中的石榴石	( 151 )
六、	其他岩石中的石榴石	( 153 )
第四节	石榴石的研究方法	( 154 )
<b>第十四章</b>	<b>辉石族</b>	<b>( 162 )</b>
第一节	辉石的晶体结构及分类	( 162 )
第二节	阳离子的分配	( 168 )
第三节	辉石的成因	( 172 )
一、	岩浆岩中的辉石	( 172 )
超基性岩—基性岩	( 172 )	

金伯利岩.....	( 173 )
基性岩—碱性岩.....	( 176 )
玄武岩中的包体.....	( 179 )
火山岩.....	( 181 )
二、变质岩中的辉石.....	( 188 )
麻粒岩相的辉石.....	( 189 )
角闪岩相和低温岩石中的辉石.....	( 193 )
榴辉岩相的辉石.....	( 194 )
低温榴辉岩、蓝闪石片岩和硬玉质岩中的辉石.....	( 196 )
接触变质和接触交代岩石中的辉石.....	( 198 )
三、其它成因的辉石.....	( 200 )
四、辉石成因的判定.....	( 202 )
第四节 辉石的研究方法.....	( 204 )
<b>第十五章 角闪石族.....</b>	<b>( 212 )</b>
第一节 角闪石的化学成分与晶体结构.....	( 212 )
第二节 角闪石的分类命名.....	( 212 )
第三节 角闪石的成因.....	( 218 )
一、岩浆岩中的角闪石.....	( 218 )
二、区域变质岩中的角闪石.....	( 221 )
三、接触交代岩中的角闪石.....	( 228 )
四、热液成因的角闪石.....	( 228 )
五、角闪石成因的判定.....	( 228 )
第四节 角闪石与其他矿物的成因联系.....	( 235 )
第五节 角闪石的研究方法.....	( 237 )
<b>第十六章 云母族.....</b>	<b>( 242 )</b>
第一节 云母的晶体结构及分类.....	( 242 )
第二节 云母的成因.....	( 248 )
一、岩浆岩中的云母.....	( 248 )
二、区域变质岩中的云母.....	( 262 )
三、接触交代岩中的云母.....	( 270 )
第三节 云母的研究方法.....	( 271 )
<b>第十七章 长石.....</b>	<b>( 277 )</b>
第一节 长石的成分、结构及其分类.....	( 277 )
第二节 长石的成因与产状.....	( 283 )
一、天体长石.....	( 283 )
二、地壳长石.....	( 284 )
1、岩浆岩中的长石.....	( 284 )
2、变质岩中的长石.....	( 289 )
3、沉积岩中的长石.....	( 291 )
第三节 长石的标型研究.....	( 292 )

一、成分标型.....	( 292 )
二、结构特征—长石有序度的研究.....	( 295 )
三、形态和结构构造特征研究.....	( 305 )
四、物理性质研究.....	( 310 )
<b>主要参考文献</b> .....	( 313 )
后记.....	( 319 )

# 第八章 金刚石

金刚石（及其寄主岩石）的成因矿物学研究，不仅对寻找和开发这一矿产资源具有重要的实际意义，而且对于揭示地幔矿物成分和物理化学条件将提供重要资料。研究金刚石的同时，更多的内容是研究其共存矿物。本章仅从金刚石本身宏观及微观特征提供的标志和信息来讨论有关金刚石成因的问题，其共存矿物的成因矿物学问题将在磁铁矿、橄榄石、石榴石、辉石等章节中分别讨论。

## 第一节 金刚石的标型性

金刚石在矿物学中作为一个矿物族（或亚族）是强调了它包括金刚石（Diamond）六方金刚石（Hexagonal Diamond）及伦斯多矿（Lonsdaleite）；其同质多象石墨（Graphite）、亮石墨（Chaoite）及方晶石墨（Cliftonite）则划归石墨族（或亚族）。

由于工业金刚石及宝石级金刚石均属等轴金刚石，且六方金刚石及伦斯多矿极为罕见，人们研究的重点自然集中到地壳上存在的、有经济价值的等轴金刚石，包括金刚石晶粒、多晶集合体。后者又分为：球状金刚石——具放射状条纹结构的球状金刚石，或有深色（石墨）小包裹体集中在球粒外部，又称为巴拉斯；圆粒金刚石——全晶质粒状集合体，并有大量同生石墨包裹体，又称为博特；黑金刚石——亚微观金刚石颗粒组成的隐晶集合体，又称为卡邦纳达，它们各具不同的特性；从形态、颜色、导电热性、谱学特征到微量成分和结构上精细研究等结果，不仅扩大了金刚石的工艺应用，更为研究其成因提供了基础资料。金刚石不仅产于金伯利岩及其捕虏体中，还产于超基性岩——橄榄岩中和超钾质的基性超基性火成岩——钾镁煌斑岩（Lamproite）中，如在西澳大利亚的西Kimberley区的这类超钾质岩石已有大量工业金刚石产出。

金刚石虽确属高温高压的标型矿物，主要产于金伯利岩中，但其成因、富集规律尚未弄清。很有必要从金刚石本身及其共生矿物带有的、重要程度不同的成因标志和信息来探讨它的发育史和多样的、复杂的形成条件。

### 一、成分特征

金刚石的化学成分基本是C，经常含有Si、Al、Ca、Mg、Mn、Ti、Cr、N等杂质，它们少量分散在金刚石格架中，并可存在于超微次微包裹体矿物（橄榄石、镁铝榴石、透辉石、绿泥石、黑云母、镁钛铁矿等）中，致使金刚石的化学分析结果混淆有不属于金刚石晶格位的杂质。为解析它们，不得不改用与波谱学相结合的多种微区微束分析方法，更有意义的是，这些无损测试方法将使大量研究宝石级金刚石的成分特征有



了可能。

### 1、金刚石中碳的同位素组成特征

金刚石和其它碳的化合物间的同位素交换反应主要是温度的函数。金刚石中碳同位素的研究是研究金刚石形成及其变化的一个方向。尤其是  $\delta C^{13}$  (‰) 可作为探讨金刚石碳源问题的一个标志。鉴于金刚石原岩为金伯利岩和其它一些被认为来自地壳深部——上地幔的岩石，研究者们主要将金刚石的碳同位素组成与这些岩石中碳同位素组成进行对比。图 8-1 反映了这一资料概况。

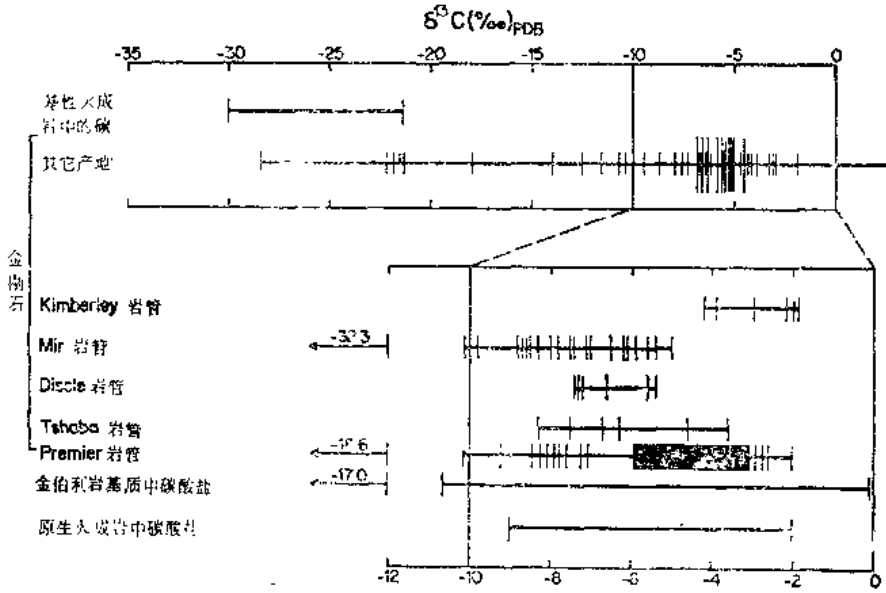


图 8-1 一些金刚石（及其寄主岩石）中，碳的同位素特征

(据 Dawson, 1980)

较早期的资料认为：世界各个矿床的透明金刚石，包括金刚石单晶及多晶体中，碳的同位素组成是相接近的（ $C^{12}/C^{13}$  比值变动于 89.24 到 89.78 之间；最小绝对值 89.24 见于南非矿床的金刚石，最大的——89.78 见于苏联“和平”岩管）。Ю·Л·奥尔洛夫等（1973）研究过外层有深色包裹体（石墨？）的不透明金刚石、灰色的立方体金刚石以及南非无规则晶面的黑色金刚石（博特）、巴西的灰色和黑色多孔集合体（卡邦纳达），它们的  $C^{12}/C^{13}$  比值亦在 89.57 至 91.56 之间；相应的  $\delta C^{13}$  (‰) 在 -0.66 到 -2.84（参见表 8-1）。若较全面地搜集金刚石中碳同位素组成（尤其是近十年来的）资料，显然会突破上述比值范围。如 J·B·Dawson (1980) 指出：Craig (1953)、Wickmann (1956) 已提供金刚石中  $\delta C^{13}$  从 -1.9 到 -9.7 (‰) 的资料，大多数有色金刚石也在此范围、有的达 -10.7‰ (Kovalski 和 Cherski, 1972)。金伯利岩基质中碳的  $\delta C^{13}$  也在 -2 和 -10‰ 间 (参见图 8-1)。火成岩的碳也如此。以上均符合上地幔内碳的同位素组成的特征。一些金伯利岩岩管（如 Mir 岩管）所见榴辉岩中金刚石的

$\delta C^{13}$  (为 $-9.0\%$ )亦如此。但也有例外的,雅库特Ebelyakh冲积矿床中从灰色到淡红灰色的金刚石其 $\delta C^{13}$ 从 $-11.5$ 到 $-22.2\%$ ;偏离最大的是Mir岩管中灰金刚石( $\delta C^{13}$ 为 $-32.3\%$ ),接近后者的还有从巴西黑金刚石获得的值( $-28\%$ ),毕竟绝大多数值在 $-2$ 至 $-10\%$ 间。对同一矿床的金刚石也是如此,如Premier矿床“一批”样品中,94%的样品 $\delta C^{13}$ 值集中在 $-3\%$ 和 $-6\%$ 之间(图8-1中黑色区)。至于有的研究者强调,含杂质的隐晶质黑金刚石(如上述巴西的卡邦纳达)与其它种金刚石在碳同位素组成的差异(表8-1中卡邦纳达的值变化在 $-2.78$ 到 $-2.84$ 的狭窄区间)是它特有的结构造成的,莫如说是和它特殊的生长条件及生长过程有关;其中无定形碳或石墨的存在,说明它与一般金刚石有不同的成因特征(见后述)。

### 一些单品及多晶金刚石变种碳的同位素特征

(据Ю. Л. Орлов, 1973)

表8-1

样 品	产 地	碳 的 同 位 素 组 成	
		$C^{12}/C^{13}$	$\delta C^{13} (\%)$
等轴八面体,无色透明。(111)面上有薄层理,无包裹体,在紫外光下不发光。重19.3毫克	艾哈尔岩管	89.55	-6.2
等轴八面体,无色透明。(111)面上有薄层理。无包裹体。有浅绿色的光致发光;对3000Å以下的紫外线透明的中间型金刚石。重18.8毫克	和平岩管	89.47	-5.4
三个小的透明八面体金刚石和两个透明金刚石晶体的碎块	南非金伯利岩管	89.52	-5.9
立方晶体,浅灰色,不透明。(100)不平滑表面上有许多四方形侵蚀坑,近表面处见许多尘状黑色包裹体	艾哈尔岩管	89.57	-6.6
八面体和菱形十二面体及立方体聚形,淡黄的、浅绿色的不透明晶体之无色内核	艾哈尔岩管	89.88	-10
晶面被强烈侵蚀之有色的外壳		89.88	-10
粗晶颗粒不规则结晶界面(即所谓博特Bort),黑色	南非	89.57	-6.6
卡邦纳达*,灰色	巴西	91.55	-28
卡邦纳达	巴西	91.55	-28
卡邦纳达	巴西	91.56	-28.4
卡邦纳达	巴西	91.54	-27.8

\*卡邦纳达(Carbonado):即黑金刚石,指不纯的、不透明、块状、暗色(黑、褐、暗灰)的、由许多微粒金刚石组成的集合体。常呈致密到粒状的球状。由于是隐晶质的,没有解理而表现出良好的韧性。

人们根据各种金刚石中碳同位素组成特征值认为天然金刚石中主要碳源是上地幔的碳。这主要是根据岩浆成因的碳酸盐岩、内生成因的石墨等,其 $\delta C^{13}$ 值为 $-5.3$ 到

-7.0%。此外,正如J·W·Harris (1980)所指出的,金刚石主要寄主岩石金伯利岩中碳酸盐  $\delta C^{13}$  值为-5.92%, 金刚石的  $\delta C^{13}$  值为-5到-6%, 说明二者的碳源一致, 而且金伯利岩中碳酸盐之  $\delta O^{18}$  (平均值) 为12.9%, 与上地幔其它火成岩的  $\delta O^{18}$  值一致, 亦为碳来源于上地幔的佐证。当然, 不同产地, 地球化学过程有差异的金伯利岩及其中金刚石的  $\delta C^{13}$  值有不同的变化幅度, 甚至偏离到进入有机碳的特征值 ( $\delta C^{13}$  为-24到-29%)。所以, Kovalskii和Cherskii (1972, 1973) 认为, 天然金刚石中除上地幔的碳外, 还有生物碳和来自烃类的碳, 致使各种颜色的金刚石  $\delta C^{13}$  变异大 (从5.0到-32.3%, 平均-11.8%); 甚至和生物成因  $\delta C^{13}$  相重迭。Frantsesson和Kaminogkii (1974) 则认为, 黑金刚石中有来自前寒武变质的、非金伯利岩起源的碳。有人还假设: 含CO<sub>2</sub>、CO和CH<sub>4</sub>的气体, 与上升到其稳定场之外的金刚石反应 (尤其在低温时、明显存在气体的岩管中), 将引起上述  $\delta C^{13}$  值异常。相反的提法则是: 石墨在高温反应形成金刚石造成上述差异; 或是: 在低温时热的甲烷将依附于反应生成的金刚石子晶形成了现存的金刚石有上述偏向有机碳的  $\delta C^{13}$  值。

显然, 承认有机碳的存在, 必导致承认该金刚石于浅部地壳形成。而这些富含轻同位素的金刚石, 又常是染色的金刚石; 一些人认定染色及轻同位素均属包裹体引起的。索波列夫 (1980) 则论及: 包裹体组合研究表明, 同位素成分变化与金刚石颜色无关, 而与矿物组合有关。他认为金刚石的  $\delta C^{13}$  从-2到-8%属标准范围; 只是西伯利亚地台北部砂矿组合与博茨瓦纳欧拉帕岩筒之榴辉岩型组合的金刚石  $\delta C^{13}$  变化范围宽 (达-34%或反而变重为+1%) 证明: 至少一部分榴辉岩是玄武岩沉降到很大深度遭受榴辉岩化作用所致, 它们并非超基性岩在很大深度熔化为富水熔体而后凝结的; 因为后一成因应无有机碳。

可见, 金刚石 (及其共存矿物和寄主岩石中) 的碳同位素组成 (及氧同位素组成等) 的研究将有利于澄清金刚石及有关岩石的成因疑点。

## 2、主要杂质元素

按它们的重要性和对成因研究提供的信息量而言, 首先是氮、而后是硼。

### 1) 氮 (N)

金刚石中氮含量变化幅度很宽, 某些晶体中达0.23% ( $\sim 4 \times 10^{20}$  原子/厘米<sup>3</sup>)、个别可高达0.5原子% (200个C中有一个N)。借红外吸收谱1282cm<sup>-1</sup>谱线的吸收系数估测氮杂质含量时, 如图8-2所示, 相应的氮原子数/厘米<sup>3</sup>可用  $n = 3.3 \times 10^{-5} Na$  计算之。

式中N为一立方厘米金刚石晶格中总原子数 ( $1.73 \times 10^{23}$  原子/厘米<sup>3</sup>),  $\alpha$  为波长7.8微米 (1282cm<sup>-1</sup>) 处的吸收系数。该含量与金刚石的生长阶段有关, 并可用于区分I型 (氮含量最大达0.5—0.25%) 与II型 (氮含量低于0.001%) 金刚石 (参见表8-2)。现多使用 $\gamma$ 射线和中子活化氮原子的放射性方法直接定量测定, 以提高灵敏度 (达10<sup>-6</sup>)。但红外吸收谱更可用于氮的结构状态研究。如红外谱中1282cm<sup>-1</sup>处的吸收是由两个氮原子缔合形式 (N<sub>2</sub>) 引起的 (A组吸收), 在1010、1100和1175cm<sup>-1</sup>处可出现由 (111) 面中片状位错环形式氮 “Ns<sub>(111)</sub>” 引起的 (B<sub>1</sub>组) 吸收; 在1370cm<sup>-1</sup>

处可出现由(100)面中小片状体氮引起的(B<sub>2</sub>组)吸收等。

氮在金刚石结构中,组成各种缺陷中心,明显地影响着金刚石的性质。最突出的是电子显微镜已查明的片状偏折物(大小在50至1000Å之间,厚几个原子层)分布密度达 $3.4 \times 10^{15}$ 片/厘米<sup>3</sup>。F·C·Frank(1969)曾指出:氮在金刚石中一般呈薄板状分布,且富氮板片区与无板片区边界清晰。并认为:氮是在其扩散极小的某一温度下被包在生长中的金刚石格架中,而后温度虽无增高、由于等温的热量长期积累、或由于生长期后温度有明显升高造成氮再扩散形成板片。这些板片或有定向分布,以至于大多数I型金刚石增大了硬度、有某种程度的塑性变形——沿(111)方向的位错引起双折射及X射线的特殊衍射条纹——这些反过来或证明金刚石在高温下(可能 $>2000^\circ\text{K}$ ;因为 $2000^\circ\text{K}$ 时,氮能在金刚石内到处移动)经受过高的剪应力作用。他从双折射不大的金刚石也有位错、但为折线状多边形位错提出,伴随其形变有周期性高温环境重现。索波列夫(1980)还进一步指出:在金刚石中各个生长带,氮是以不同状态交替分布;这证明氮的缔合物在高温扩散过程中形成了含有氮中心的金刚石。这意味着金刚石生长过程中已有周期性重复的高温环境。

以薄板片状存在的杂质氮是不具顺磁性的。顺磁共振研究表明:杂质氮在金刚石结构中组成的顺磁中心往往是单个氮原子,它们类质同象取代碳,N—C键得以形成必有一个不成对电子定域旋转于其上。电子顺磁共振谱的研究还表明:除 $\text{N}^{14}$ 外,金刚石中还有少量的 $\text{N}^{15}$ 。如在一很深的琥珀黄色的立方体(II型)金刚石中, $\text{N}^{15}$ 的含量接近于 $\text{N}^{14}$ 的1/180。

电子顺磁共振谱还表明有其它氮原子中心存在:如一个氮原子与空位的组合(NV),两个氮原子与空位的组合( $\text{N}_2\text{V}$ ),两个氮原子与位错的组合( $\text{N}_2\text{D}$ ),一个氮原子与两个空位的组合( $\text{NV}_2$ )以及一个氮原子与一个铝原子形成的施主—受主对偶(N—Al)。

可见光及紫外或红外吸收谱还证明:杂质氮除单原子状态 $\text{N}_{\text{s}(111)}$ 、 $\text{N}_{\text{s}(100)}$ 偏析状态存在于金刚石中之外,尚有 $[\text{N}_2]$ 、 $\text{VN}_2\text{V}(t)$ 、 $\text{VN}_2\text{V}(g)$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$ 等缔合物状态。但它们的成因意义尚待研究。G·Davies(1980)认为,合成金刚石中,氮的结构状态取决于温度,天然金刚石中氮的结构状态有可能估算金刚石形成以来的受热温度,补充金刚石共生矿物对测温的结果。

## 2) 硼(B)

有些金刚石中含硼痕量至0.03%之间,曾引起研究者注意,认为它属标型杂质。尤其是天然的、合成的金刚石大量渗硼时染呈蓝色并变为半导体,具半导体性的(IIb型)天然蓝色、青色金刚石必含硼,且是年轻的(后震旦形成的)金刚石。但是已知硼和铈均可在金刚石晶体表面层中扩散,并把金刚石染成蓝色。而且天然金刚石的蓝色和淡蓝色并未全经实验查明有硼杂质;相反地,已发现无色金刚石中

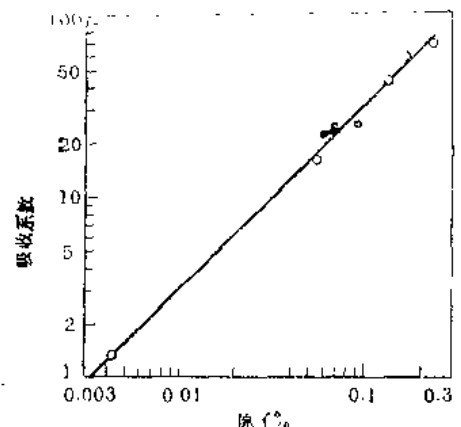


图8-2 1282 $\text{Cm}^{-1}$ 吸收系数与氮杂质含量对比关系  
(引自奥尔洛夫, 1973)

存在硼，把硼的杂质看成是金刚石结晶之后自然地渗入其中的似更合理；从而其标型意义也仅在于说明了金刚石后期变化的一种可能性：即在金伯利岩的自变质过程中有可能发生这一类杂质渗入金刚石的作用。

### 3) 其它杂质元素

除氮、硼之外，文献中列举出二十多种杂质元素：H、O、K、Na、Mg、Al、Si、P、Ca、Sc、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Sr、Ba、Zr、TR(La、Lu)、Pt、Au、Ag、Pb等，最普遍的是Si、Al、Ca、Mg和Mn。经常发现有Na、Ba、Cu、Fe、Cr和Ti。

这些元素的量有不同变化幅度，但均属微量。它们的共存关系并不明瞭。晶体外壳较为富集某些杂质元素（Si、Na、La、Cu、Mn和Cr），尤其最外层（约5微米）富集这些元素被认为是扩散引起的，也可能属晶体活化表面对某些元素的吸附。此外，有壳晶体几乎总含有Fe和Ti（且二者通常共存）而普通晶体中Fe并不多见，Ti更少见。但已查明，它们并不呈带状分布。若认为壳层结晶时环境更富Fe、Ti，则可与壳层中含有更多极细的显微包裹体，会导致更多样的“杂质”成分一致了。壳层及其杂质都是说明金刚石发育史的信息。例如Mitchell和Crochet（1971）曾指出：金刚石可能会在金伯利岩浆上升过程中，围绕原先在稳定场形成的金刚石晶核进一步结晶，从而在较浅部和较低温度下以亚稳态存在；外壳层杂质的富集以及有机碳的引入都支持了这一假说。F·C·Frank（1969）就曾认为：金刚石生长过程中，会遇到多次且经常是突然发生的化学环境变化，其最明显的特征即生长层的氮含量有广泛变异。并认为当存在不止单一碳相的复杂相内，在生长—溶解的交替过程中，一个溶解阶段可包括两个生长阶段。其a）早期阶段：生长习性除八面体小面限制处之外，为不规则形或乳头形。在该相生长过程，与八面体不相同的其它生长面上，杂质的含量不同（同一时间、不同生长方位其表面杂质不一致）。乳头状生长扇包括了成分相应于 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、以及石榴石（？）的微粒，它们或在该生长阶段的最终呈固态析出；而在八面体习性的生长扇中不包括这些固体，可用表面能不同来解释。当然在某些金刚石的发育史中可能并无此“a”阶段。金刚石生长的“b”阶段具八面体晶习，产生于氮量升高、逐渐浮动时。“a”和“b”两阶段常与一熔蚀作用连在一起。

可见，杂质的分带性研究与金刚石中包裹体的分带性研究联合进行时，将能提供更多、更灵敏的成因信息。

## 二、结构特征

金刚石的空间格子被描述为布拉维而心格子，并有四个碳原子规律地处于格子内部（图8—3）。共价四配位的碳原子相距 $1.542 \text{ \AA}$ （ $\pm 2\%$ ）、键角为 $109^\circ 28'$ ，属等轴晶系 $\text{Oh}$ 晶类，空间群 $\text{Oh}^7-\text{Fd}3\text{m}$ 。

许多研究者测算过金刚石晶格常数的平均值，在 $25^\circ\text{C}$ 、一个大气压 $a = 3.56688 \pm 0.0009 \text{ \AA}$ 。晶格常数随温度的变化如图8—4所示。

尽管在陨石和冲击变质的撞击熔岩中已发现有金刚石族的六方金刚石及伦斯多矿；后者已在静压下加超高压于石墨微粒而合成，但在火成岩中尚未见到这两种结构的碳。

当用电子显微镜结合X射线衍射图象、红外吸收谱等研究金刚石结构中各类缺陷

I型和II型金刚石物理性质

表 8—2

类型 性质	I		II	
	Ia	Ib	Ia	Ib
在红外线区域的吸收	在波长为3—13微米范围内吸收		在3—6微米范围内吸收, 在6—13微米不发生吸收	
在紫外线区域的吸收	在波长小于3000Å时全吸收		在波长小于2500Å时吸收	
X射线衍射	显示出附加的斑点和条纹		正 常	
光导性	差		好	
双折射	能观察到		未观察到	
杂质氮含量、存在方式及其对物理性质的影响	含氮量通常达0.1%或更多, 呈小片状出现, 影响了红外及紫外光谱的吸收光, 降低导热率等物理性质	含氮量少, 以分散的方式存在, 使晶体呈现特征的黄琥珀色	含氮甚少, 游离存在, 使金刚石具有特别的解理性质, 并提高了其光导性和导热性质	几乎不含氮。具有极严格的蓝色
导热性	好		导热性极好, 液氮温度下为铜的2.5倍, 室温时为铜的5倍	好
导电性	绝缘体, 比电阻 $>10^{16}$ 欧姆·厘米		绝缘体, 比电阻 $>10^{16}$ 欧姆·厘米	含少量分散杂质(主要是Al), 具半导体性质, 是P型半导体。比电阻 $10-10^{13}$ 欧姆·厘米, 当温度提高到600°C或下降到-150°C时, 其比电阻提高
其它	多为平面晶体, 具有较好的几何形态, 解理不完全		多为曲面晶体或平面—曲面晶体, 具有浑圆的拉长的或扭歪的外形, 解理面好, 破裂比I型顺利完全	

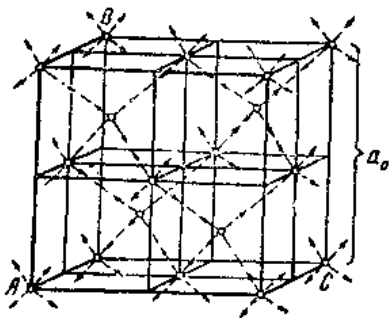


图 8—3 碳原子在金刚石晶格中的分布(引自奥尔洛夫, 1973)

时, 除查明上面讲过的氮进入金刚石形成的杂质和空位缺陷外, 还有生长的位错缺陷及某些后成作用所造成的缺陷。它们都使金刚石的原始内部结构遭到破坏, 并引起一些性质的改变, 其精细研究对解释金刚石的蚀象特点、生长史等有很大意义。

例如, 无论 {111} 方位偏折物, 还是沿 {100} 的片状偏折物必改变了原始结构的键长、键角。图 8—5 为一假定的结构截面图。它将引起其它位错与否, 如何改变生长方式尚待研究。

电子显微镜已查明, 一些生长位错环; 密度约为  $1 \times 10^{15}$  环/厘米<sup>2</sup> (金刚石薄片厚约 2000 Å 时)

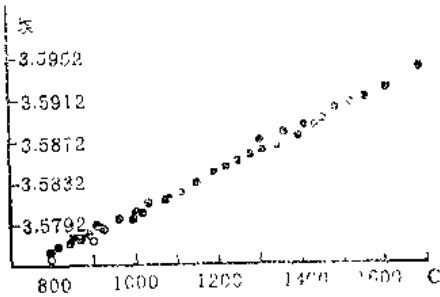


图 8—4 金刚石晶格常数随温度的变化

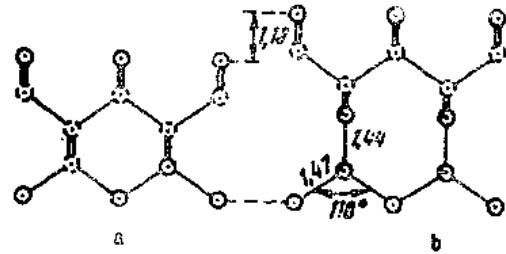


图 8—5 含氮金刚石结构在(100)上的截面图

(a) 是正常的金刚石晶胞

(b) 是平行于(100)的小片层中的一片的结构, 实线圈: 截面上的碳原子, 虚线圈: 高或低于截面处的碳原子, 双点圈: 截面上的氮原子 (据奥尔洛夫, 1973)

处在含氮层(111)面上并沿〔110〕伸展, 假若它们的产生是形成含氮层同时发生了空位凝聚; 相应的空位浓度为 $4 \times 10^{19}$ 空位/厘米<sup>3</sup>, 依此继续生长的金刚石将产生复杂的位错和螺旋生长的趋向。这种生长只能发生在富氮的(I型)金刚石中。

在含氮多的和含氮少的金刚石中均观察到有位错(对)偶, 则是在高温下带有生长台阶的螺旋位错移动时形成的。大量位错沿〔110〕分布。有时在II型金刚石中比I型金刚石的密度更大, 它们也被假设为由于空位在螺旋位错上凝聚而产生的, 但是在II型金刚石中, 显然不再是氮杂质所造成的。只能解释为生长空位。

至于包裹体所引起的生长位错, 在偏光镜下(借异常双折射)已足以发现。尤其在有壳的金刚石的外壳部位, 它引致形成杆-纤维状壳层(如本书上册图3—6所示的树枝状生长)。

金刚石形成后, 受塑性变形导致的位错正好处在滑移面上。这些位错也同时导致玫瑰淡紫及烟色等后生染色(见下文)。

后生包裹物(或称后成沉淀物)多属次显微的、化学成分都未研究清楚物质, 但它们的分布与生长位错有关; 从而被认为是金刚石晶体结晶后重新从固相析出的。

### 三、具成因意义的某些形态、物性特征

金刚石有多种复杂的晶习变化和晶面蚀象以及丰富的颜色变异, 这些宏观特征与成因的联系却研究的较少。任一金刚石的形成条件都将在其杂质形态、颜色、包裹物等方面留下印记, 但有待深入研究、解释。譬如下面着重介绍的形态学研究, 将不难得出结论, “八面体金刚石(或内核)是在稳定场相对高温下形成的, 而立方体等晶习则为相对低温环境的产物”……。

#### 1、晶形——平面晶体、曲面晶体与有壳晶体

图 8—6 和 8—7 是常见的金刚石中有变异的单晶形态。已知曲面金刚石(图 8—6 中 3 到 6)是一种溶解晶体, 其发育史不同于平面晶体的生长晶体。费尔斯曼等通过双圈测角仪研究认为: 溶解体与生长体是对立的, 在生长体主要晶面的位置上, 溶解体将形成顶角; 而在生长体的生长带上溶解体形成晶棱。说明曲面金刚石是溶解晶体的还

有蚀象（图 8—8）、裂隙状浸蚀沟等溶解作用的标记。此外，溶解后的再生作用也造成浑圆晶体更复杂的蚀象、条纹和接缝。金刚石形成之后，随着条件变化使它遭受不同程度的溶解，甚至更后阶段还会遭受氧化等化学腐蚀作用及石墨化。

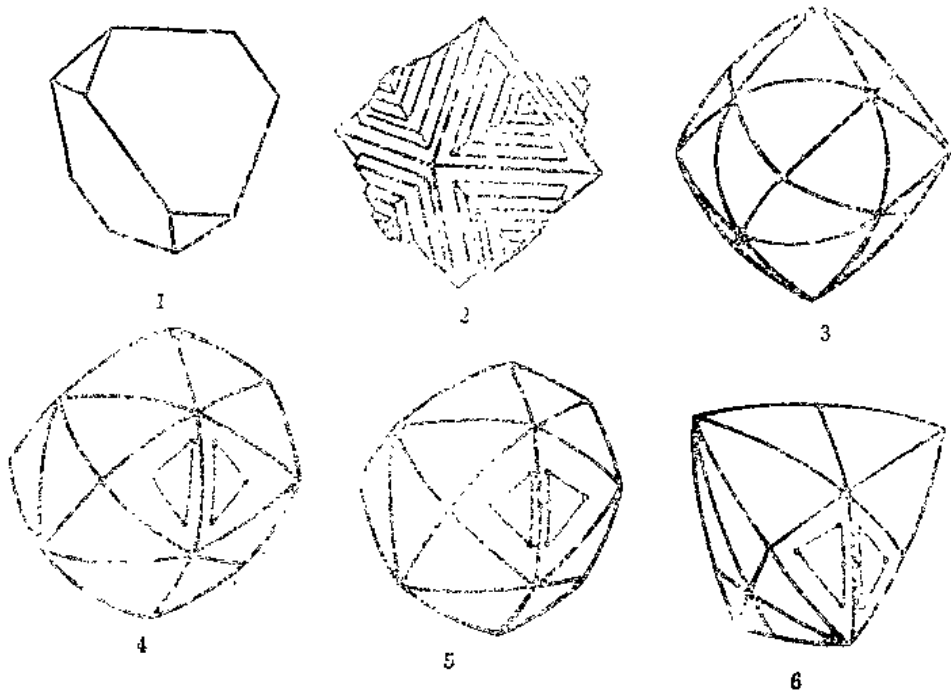


图 8—6 金刚石的生长晶体（1—2）和溶解晶体（3—6）

（据奥尔洛夫，1973）

- 1、八面体晶面不均匀发育而呈四面体晶习      2、八面体晶面的台阶—层状反蚀晶发育  
 3、八面体晶面溶解呈类八面体曲晶面示意图      4、八面体晶面溶解呈类十二面体曲晶面示意图  
 5、八面体晶面溶解呈类立方体曲晶面示意图      6、八面体晶面不均匀生长并溶解呈类凹面曲晶面示意图

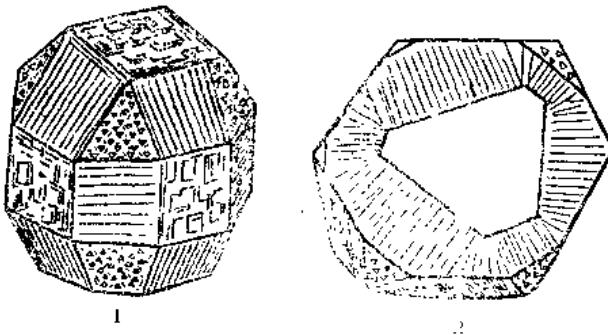


图 8—7 有壳金刚石晶体

- 1、{111}、{110}、{100}均发育的外壳及蚀象  
 2、{111}核心与外壳的断面，示晶形随生长而演变

（引自奥尔洛夫，1973）

研究金刚石中的包裹体已发现：处于金刚石内部更小的金刚石晶体总是具有面平棱直的晶形，或是带有台阶层状的八面体（图 8—6 中 2）；从来也没有过浑圆晶形的，也没见有浑圆边或具三角形坑穴的。这间接证明浑圆晶体是次生态，属溶解过程中形成的。研究有壳金刚石时，可见到外壳是包围浑圆晶体或带浑圆棱边的八面体，这是溶解后再生的证据之一。但被外壳包围的晶体更多的还是平面形态的生长晶体（图 8—7），



说明即使无溶解与再生，这些金刚石的结晶过程也遇到过形成条件的突变。

处于榴辉岩捕虏体中的金刚石具八面体形态，从未见有浑圆形晶体。而金伯利岩中的橄榄石、镁铝榴石、铬尖晶石却不具有平的晶面，呈浑圆的不规则颗粒，并带有被溶蚀的表面；只有在它们出现于金刚石晶体中作为包裹体时才表现面平棱直的晶形。这些也证明：金刚石及其共存矿物是在金伯利岩成岩过程中被溶解过，而且溶解过程只发生在它们结晶之后介质条件急剧变化时。

许多研究者在金伯利岩熔体中，在硝酸盐、碱及其他含氧盐的熔体中，以及在金属和各种气体介质中溶蚀过金刚石并研究了其晶形和蚀象的变化，证明天然曲面晶体及蚀象的形成可用溶解过程来解释（图8—8）。实验还证明：溶解后的腐蚀作用甚至在温度低达380℃时仍能发生。在碱和其它熔体中，最稳定的溶解晶体是类十二面体，这也与天然浑圆金刚石的统计结果一致。

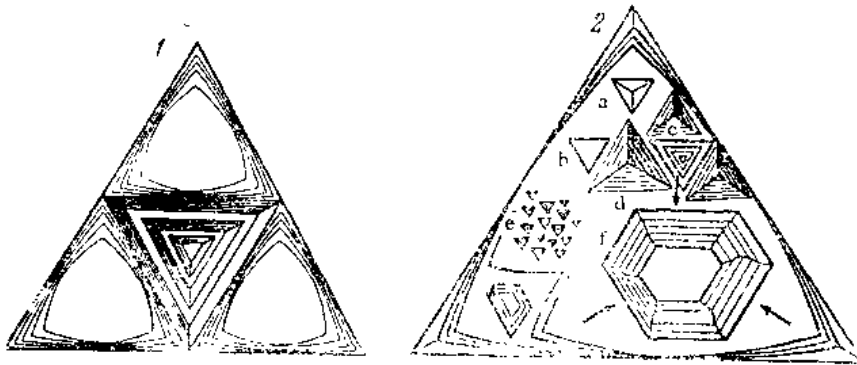


图8—8 {111} 晶面上的蚀象

1—生长过程中多中心生长或在  $t = 1450^{\circ}\text{C}$  的金伯利岩熔体中溶解过程均可得出的三角形坑穴；

2—溶解过程发生的浸蚀象

- a 在位错露头处发展的棱锥形蚀象；
- b 带有平的底面的蚀象；
- c 具平的底面蚀象的复杂多层结构；
- d 围绕着蚀象的凸起的棱锥；
- e 在位错露头处带有棱锥底的小三角蚀象的“屑留区”；
- f 六角形蚀象，箭头指出了由{hkk}及{hbk}各类晶面形成的复合表面。

这些实验资料使大多数研究者确信：平面晶体金刚石是在上地幔(或地壳深处)岩浆源已开始晶出，而且其结晶作用在岩浆体上升时还持续进行了一段时间；其间下降的金刚石晶体(由于温度随深度的增加而升高)会被溶解而表现出平面的八面体变为浑圆的菱形十二面体的转化；或由于每一次新的岩浆进入破坏已建立的平衡条件也引起溶解和再生。

## 2、带状构造

大部分天然金刚石具有复杂的带状构造，这证明：金刚石在连续不断的生长过程中其结晶条件有变动，并证明结晶过程进行得很慢，而且时而被溶解作用所中断——表现有溶解晶形及蚀象等。前已讲到，比较富含氮杂质的金刚石晶体具有带状构造，且各带中氮的数量(乃至缔合形式)并不相同，也证明金刚石结晶条件不稳定。有的研究者认为：大晶体的内核有时是无氮的、而外部含氮，氮是后期扩散集中到外部的；后者至少证实了结晶后期条件的变化。