科 学 通 报
第 39 卷 第 3 期 CHINESE SCIENCE BULLETIN 1994 年 2 月

金刚石中流体包裹体的研究*

郑建平 路凤香 郭 晖 任迎新
(中国地质大学,武汉 430074)

关键词 金刚石、流体包裹体、辽宁复县

金刚石中包裹体的研究涉及金刚石成因和地幔岩石圈性质及演化等重大问题. 前人把在金刚石中找到的矿物包裹体分为橄榄岩型(P 型)和榴辉岩型(E 型),近年来在金刚石中又相继发现 MARID[1]、巨晶组[2]、复杂岩石包裹体组合[3]、石盐[4]和高钾高氯包裹体[5]. Navon 等[6]和 Martin[7]在博茨瓦纳和扎伊尔的立方体金刚石中及包壳金刚石的包壳中发现了显微流体包裹体,并分析了其流体组分,该流体代表了这种金刚石生长环境中的流体介质性质. 流体包裹体的发现,更把金刚石包裹体和地幔流体相物质研究联系起来,引起广大国内外学者的关注. 我们在我国原生金刚石中首次发现流体包裹体,并研究了其成分,希望能在这一领域的研究中作出一些贡献.

样品取自辽宁复县 50 号岩管金伯利岩,紫外吸收光谱测定表明,属 I 型金刚石.

在体视显微镜下对金刚石及其中的包裹体进行观测:含流体包裹体金刚石晶体的基本形态是八面体、扁平八面体,个别为立方八面体,发育八面体生长纹、生长阶梯,个别样品晶棱圆化、晶角钝化、表面光滑;晶体多为透明无色,仅个别为茶色、淡黄色(表 1).

表 1 金刚石及其流体包裹体的物性特征

	金刚石				流体包裹体						
样品编号	晶形	表面特征	颜色	粒度 (mm)	状态	形态	大小 (μm)	颜色	深度 (μm)	分布特征	伴生包裹物
F-7	钝化八面体	表面光滑	无色	1	液相	椭圆形	6×3	无色透明	60	定向排列	
F-8	扁平八面体	双晶纹	淡黄色	1.2	气相	椭圆形	5×10	无色透明	60	定向排列	金红石、金云母、橄榄石(?)
F-A_1	扁平八面体	表面光滑	无色透明	0.9	气相	椭圆形	8×12	无色透明	50	单 个	
F-2	八面体碎片	八面体生长纹	茶色	2×2.5	液相	椭圆形	6×10	无色透明	150	八面体再生长中	
F-3	立方八面体	八面体生长纹	茶色	同上	液相	椭圆形	4×8	无色透明	50	单 个	金云母、石 墨
F-5	八面体	生长阶梯	无色	1	液相	椭圆形	10×20	棕褐色	100	单 个	石 墨
F-4	八面体	八面体生长纹	无色透明	0.9	气相	圆形	35	无色透明	70	单 个	石 墨 辉石(?)
F-9	扁平八面体	八面体生长纹	无色透明	1.5×1	气相	椭圆形	5×7	无色透明	80	单 个	石墨、金云母、橄榄石(?)

1993-05-24 收稿,1993-10-09 收修改稿.
* 国家自然科学基金资助项目.

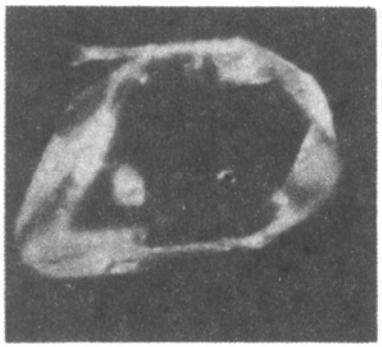


图 1 金刚石及流体包裹体形态特征
样品 F-A_1，×5

流体包裹体多以单个体形式存在于金刚石中，仅样品 F-7、F-8 出现多个的情况，同一颗金刚石中伴生的包裹物有石墨、石墨＋金云母＋橄榄石(?)、金红石＋金云母＋橄榄石(?)、石墨＋辉石等，它们常沿(111)面生长. 流体包裹体以无色透明的椭圆形(图 1)为主体，个别为棕褐色，3×6—10×20μm 不等，个别的达 35μm.

在法国 Jobin-Yvan 仪器公司生产的 RAMNOR-U1000 型激光拉曼探针上，对表 1 中各样品的流体包裹体进行了状态、表面深度及成分测定. 实验条件是：Ar^+激光器激光波长 514.5μm，激光功率为 700mV，双单色器狭缝 450μm，色散率为 9.2cm^{-1}/mm，光电倍增管高压为 1530V，微区样品室中进行测试；实验室温度 20℃，湿度 55%. 对所有流体包裹体都进行了状态检测，分别为气相或液相的单相包体(它们的特征谱线见图 2)，无两相并存的情况. 一般认为纯液相包体形成于低温矿床中，在形成温度压力条件较高的金刚石中发现多个液相包体，它们的表面深度大小不等，可能与其沿金刚石原生微裂隙的贯入有关，因此在下述的地幔流体成分讨论中，主要引用气相包裹体的组成.

在研究中，应用基团伸缩振动鉴定 CO_2(1388cm^{-1})、N_2(2330cm^{-1})、H_2S(2609cm^{-1})、CH_4(2915cm^{-1})、H_2O(3410—3705cm^{-1})、SO_2(1150cm^{-1})、NH_3(3334cm^{-1})、H_2(4156cm^{-1})、HS^{-1}(2574cm^{-1})及 Cl^{-1}(2990cm^{-1})，利用拉曼散射的相对横截面，按照 Placzek 的公式计算每一组份的摩尔百分数，计算结果见表 2. 工作中对气相组分 CO，F_2，O_2，C_2H_6，C_3H_8 及液相组分 CO，SO_4^{2-}，CO_3^{2-}，HCO_3^{-1} 的特征频率也进行了扫描，但在背景噪声之上未检测到信号.

表 2 金刚石流体包裹体组成(mol%)[a)]

样品编号	CO_2	N_2	H_2S	CH_4	H_2O	SO_2	NH_3	H_2	HS^{-1}	Cl^{-1}	CO_2/H_2O+CO_2
F-7	30		11	7	52						0.3659
F-8	62.7			9.0	17.8		10.5				0.7789
F-A_1	31.7	15.9	14.9		25.1		12.4				0.5581
F-2	49			11	20	20					0.7101
F-3	53		16	9	22						0.7067
F-5	68		7		25				微量	微量	0.7312
F-4	79.7		14.1	6.2							1.000
F-9	57.8			4.4	15.3	14.5	4.6	3.4			0.7907

a) 分析者：西安地质矿产研究所徐培苍、王志海.

各包裹体不论液相气相均含 CO_2，并成为流体的主要成分，绝大多数样品含 H_2O，H_2S 和 CH_4，但在气相包裹体中三者没有同时存在的情况，此外无 H_2S 的流体包裹体一般含 SO_2，反映氧逸度条件在流体中的控制. N_2，H_2 和 NH_3 在同一包裹体中不能同时存在，表明他们之间所存在的反应关系，$N_2+3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$. 流体包裹体的 CO_2/CO_2+H_2O(摩尔百分比)变化于 0.5581—1.000(气相)和 0.3659—0.7312(液相)之间，绝大多数在 0.7067—0.7907，气相的 CO_2/CO_2+H_2O(摩尔百分比)略高于液相，并均高于其寄主的金伯利岩，反映流体的演化关系.

人造金刚石生长时所包含的 N 是以单个替代原子的形式进入金刚石的，根据近年来的实验资料，对具顺磁氮的 Ib 型金刚石进行高温热处理，能够形成天然金刚石中所存在的所有氮聚结形式[8]，推测原生金刚石生成时，氮也是以单个原子形式进入晶体的，然后在上地幔的高

温高压条件下经历一定的地质历史时期，由于氮的扩散形成各种集合体形式，因此可望通过动力学方程把氮的聚结状态和金刚石的平衡温度或年龄等地质信息联系起来.

研究表明，金刚石中的杂质 N 由单个原子形式聚结成两个氮原子组成的 A 中心，进而又聚结成由 4 个氮原子和一个空隙聚集在一起的 B 中心和具 3 个氮原子和一个空隙组成的 N_3 中心满足二级方程[9]：$dc^2/dt=-kc^2$ 即 $kt=\frac{1}{c}-\frac{1}{c_0}$，其中 $k=A\cdot e^{-E/kT}$，式中 t 为热作用时间(Ma)，c_0 为原始单个 N 浓度，c 为温度 T 条件下热作用时间 t 后的单个 N 浓度，A 为常数(取值 8.875×10^{-5})，E 为活化能(6.83eV)，R 为速率常数(1.249×10^{23})，T 为温度(K). 金刚石中的 A 中心和 B 中心引起红外光谱 7—10μm 之间具特征的吸收，其浓度 N_A 和 N_B 可以从红外底面吸收谱线中求得[10]：$N_A=a\cdot r/300(1+r)$，$N_B=a/85(1+r)$，$r=(2.72m-1)/(1-0.41m)$，m 为 7.8μm 处的吸收与 8.5μm 处的吸收比，a 为 7.8μm 处的总吸收量；分散氮的丰度(Ns 或 c)是通过测量 8.85μm($1130cm^{-1}$)处的吸收系数(μ_{1130})来确定，并有关系 $\mu_{1130}=222Ns$[9]，原始孤氮浓度是由各浓度的总和中求得的，那 $C_0=N_A+N_B+N_S(c)$.

本文计算了 8 颗－2mm 级金刚石的年龄，其中一颗是含流体包裹体的(样品 F-9)，所计算的其他 7 颗金刚石与文中所述的金刚石不论在晶形、粒度及颜色、表面特征上均具明显相似之处. 计算年龄(1204—1059Ma，样品 F-9 年龄值为 1446.9Ma)与金伯利岩全岩 Rb-Sr 等时年龄(1100Ma)相近(池际尚等，1988)，而与金伯利岩全岩及金云母的 K-Ar 表面年龄所代表的侵位年龄(398—422Ma)相差 700Ma 以上. Rb-Sr 等时年龄明显大于侵位结晶年龄，并与金刚石计算年龄相当，是否能反映上地幔一次交代作用时间，值得考虑. 金伯利岩是地幔-岩浆-流体三组分混杂体系的产物[11]，其中含有大量地幔物质信息，因此暂将全岩的 Rb-Sr 等时年龄当作深部流体进入岩浆发生地带(地幔发生交代作用)的年龄，这一事件可能是诱发熔融岩浆源区及小颗粒金刚石形成的条件，这样无疑有助于将岩石圈及软流圈地幔-寄主岩浆-流体-金刚石四元体系同置于岩石圈的动力学体系中研究.

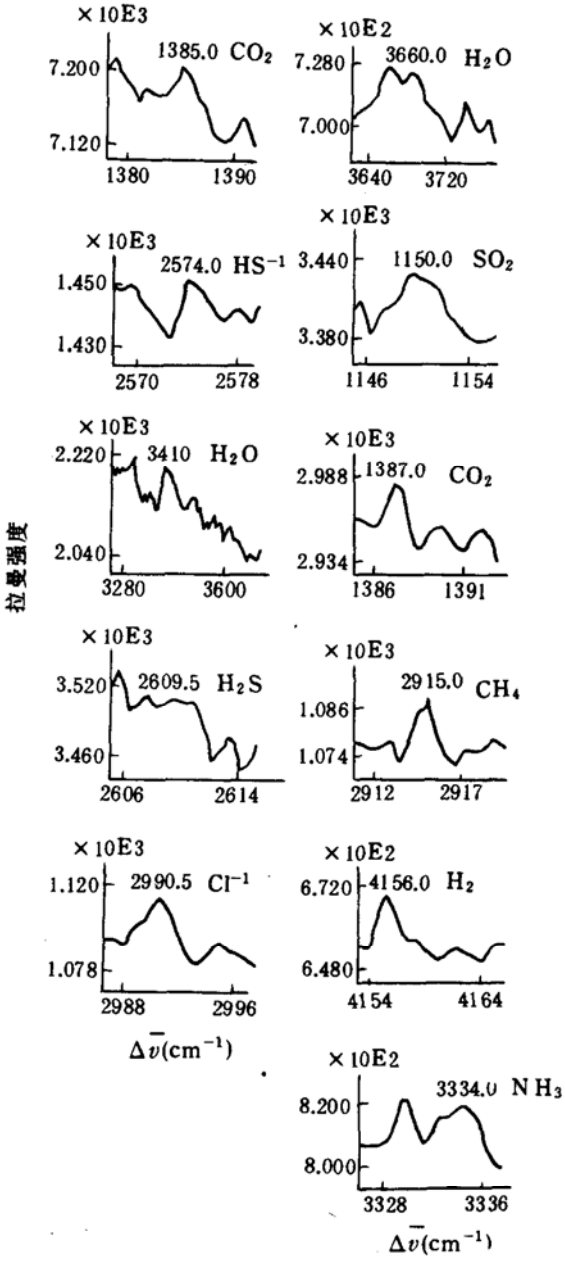


图 2　流体包裹体的拉曼谱

左边：样品 F-5，液相；右边：样品 F-9，气相

对于地幔流体的组成，各人看法不尽相同. Navon 等[6]和 Ozima 等[12]报道的流体包裹体产子立方体金刚石及包壳金刚石的包壳中，一般认为这类金刚石是生长晚期阶段形成，如把这些流体包裹体当作是金刚石生长时所捕获的地幔流体或熔融浆，包裹体的组成反映金伯利岩浆形成或形成以后的地幔残留流体[6—7]. 但我们及陈丰等[4,5]所发现的包体基本来自八面体金刚石，金刚石计算年龄及高温高压实验均表明属早期金刚石，是捕虏晶或属核增生金刚石，被捕获的时间可能早于金伯利岩浆的形成或属金伯利岩浆形成的早期阶段，属于早期地幔的流体相物质.

多数研究者认为地幔流体组成富 H_2O 和 CO_2，如 Navon[6]所报道的富 H_2O-CO_2-SiO_2-K_2O 流体，CO_2/CO_2+H_2O 摩尔百分比 0.1—0.5，绝大多数在 0.2—0.4，以富 H_2O 为特征；我们所发现的流体则明显富 CO_2，CO_2/CO_2+H_2O 摩尔百分比多在 0.7067—0.7907，并以富 CO_2，H_2O，CH_4，H_2S，NH_3，N_2，H_2，无 CO 组合为特征；此外金刚石中大量含有金云母、金红石包裹体，看来杜乐天[13]所强调的碱交代作用也是明显的，正是由于广泛的地幔交代作用(HACONS 幔汁)诱发了地幔的富化、熔融形成岩浆和金刚石的形成.

致谢 感谢瓦房店金刚石股份有限公司李荣总经理、丛者君副总经理及中国地质大学王柏轩工程师的帮助.

参 考 文 献

[1] Meyer, H. O. A., McCallum, M. E., *J. Geol.*, 1986, **94**(4):600—612.
[2] Moore, A. E., *Contrib. Miner. Petrol.*, 1987, **95**(2):245—253.
[3] 苗青、刘观亮等，地质科技情报，1991，**10**(增刊)：117—123.
[4] 陈丰、郭九皋等，科学通报，1992，**37**(16)：1489—1491.
[5] 陈丰、郭九皋等，科学通报，1992，**37**(10)：921—923.
[6] Navon, O., Hutcheon, I. D., Rossman, G. R., *Nature*, 1988, **335**(27):784—789.
[7] Menzies, M. A., *Nature*, 1988, **335**(27):769—770.
[8] Evans, T., Qi, Z., *Proc. Roy. Soc. Lond.*, 1982, **A370**:159—178.
[9] Evans, T., Harris, J. W., *4th International Kimberlites Conference Extended Abstracts Geological Society of Australia*, Abstracts Series, 1986, **16**:386—388.
[10] Clark, C. D., Davey, S. T., *J. Phys.*, 1984, **C17**:1127—1140.
[11] 路凤香等，地质科技情报，1991，**10**(增刊)：2—20.
[12] Ozima, M. *et al.*, *Nature*, 1989, **337**(6204/6205):226—229.
[13] 杜乐天，地球科学进展，1990，**1**：42—47.