

金刚石中微量元素的同步辐射 X 射线荧光分析

赖潇静¹, 李 奇², 徐 伟³, 陈栋梁³, 巫 翔¹, 秦 善¹

(1. 北京大学地球与空间科学学院, 北京 100871; 2. 中恒誉资产评估有限公司, 北京 100013; 3. 中国科学院高能物理研究所, 北京 100049)

摘 要:利用同步辐射 X 射线荧光技术,对人工合成金刚石以及产自山东、辽宁、湖南的天然金刚石进行了微量元素的测试分析。结果表明,在合成金刚石中,检测到了第四周期的元素(除 As、Ge、Kr 和 Br 外)和 Pb;其中 Fe、Co、Ni 相对含量高,可能是合成时触媒的混入引起的。天然金刚石中检测到的微量元素有 Ca、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、W、Au 和 Pb,但相对含量比合成金刚石中相应的微量元素相对含量低。不同产地的天然金刚石中的微量元素种类及含量存在差异,反映了金刚石地幔生长环境的不同及岩浆对金刚石生长过程的影响。

关键词:同步辐射;X 射线荧光;微量元素;金刚石;生长环境

中图分类号:P575.5

文献标志码:A

文章编号:1000-7849(2012)04-0040-04

金刚石在珠宝首饰行业、工业上都具有重要的作用。天然金刚石是在地幔结晶并通过岩浆搬运到达地表^[1]。我国的天然金刚石主要产地在辽宁、山东和湖南,其中辽宁和山东的金刚石矿床为原生矿床,金刚石矿产于金伯利岩中^[2];湖南的金刚石为砂矿产出,原岩为钾镁煌斑岩^[3];合成金刚石是实验室中在压力为 5.5~6 GPa、温度大于 1 550℃条件下获得的。

金刚石的主要化学成分是 C,通常可含有少量的 N 或 B。N 和 B 元素在金刚石中的赋存状态及其对金刚石物理化学性质方面的作用得到了广泛的研究^[4-8],但对金刚石中的其他微量金属元素(如过渡金属元素)的研究鲜有报道。而金刚石中的微量元素研究具有重要的地质意义,它们“携带”着一定的成因和成矿信息,可以作为地质和地球化学过程的“指示剂”^[9-10]。因此可利用金刚石中微量元素的对比来对金刚石的生长环境进行进一步的研究。

同步辐射 X 射线荧光(SR-XRF)是分析物质化学组成的一种高效方法^[11],具有无损、灵敏度高、分析元素范围广、测定快速等优点,近年来备受关注。笔者利用这一现代测试方法,对收集的天然和人工合成金刚石样品进行微量元素测定和分析,旨在通过微量元素特征来探讨金刚石的生长环境信息,以及 SR-XRF 方法在金刚石微量元素成分分析研究中的有效性和可靠性。

1 实验样品和方法

实验测试的样品共 3 颗合成金刚石和 5 颗天然金刚石原石以及 1 颗宝石级成品钻石。典型的金刚石样品形貌见图 1 和表 1。

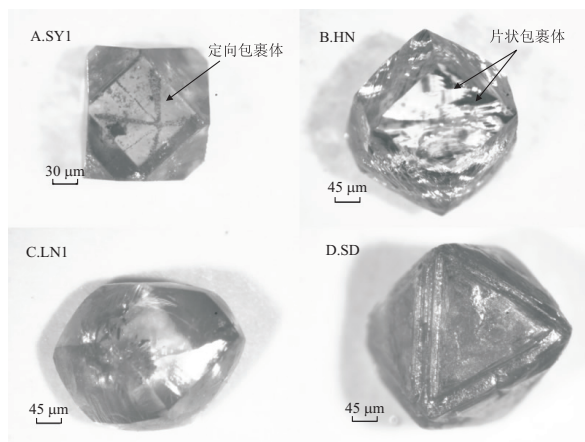


图 1 代表性金刚石的光学显微镜下照片

Fig. 1 Representative diamonds under optical microscope

A. 合成金刚石; B. 湖南产天然金刚石; C. 辽宁产天然金刚石; D. 山东产天然金刚石。

SR-XRF 实验是在北京同步辐射装置(BSRF) 4W1B 光束线上进行的。X 射线入射光的能量为 15 keV。束斑大小为 50 μm,探测器为 Si(Li)探测器。样品先黏在无干扰杂质的荧光分析专用胶带上,然

收稿日期: 2011-12-09 编辑:刘江霞

作者简介: 赖潇静(1989—),女,现正攻读地质学(材料及环境矿物学)专业硕士学位,主要从事地球高温高压晶体化学研究。E-mail: xjlai@pku.edu.cn

通信作者: 秦 善(1962—),男,教授,主要从事高温高压晶体化学以及结晶学与矿物学的教学和科研工作。E-mail: sqin@pku.edu.cn

后再固定在样品框架上。入射 X 射线与样品平面呈 45°,探测器与入射 X 射线的夹角为 90°。对每个样品进行多点测试且每条谱的收集活时间为 30 s,死时间控制在 10%以内。原始图谱采用 PyMca 软件进行分析处理。元素含量半定量分析的原理是:当样品中元素的原子受到高能 X 射线照射时,即发射出具有一定特征的 X 射线谱,特征谱线的波长只与元素的原子序数(Z)有关,而与激发 X 射线的能

量无关。谱线的峰面积和元素含量呈正相关,所以测定谱线的波长就可知道试样中包含什么元素;测定谱线的峰面积并进行归一化处理(元素的峰面积除以空气中含量一定的 Ar 的峰面积)就可知道该元素的相对含量,用公式表示:

$$R(\text{检测到的元素}) = S(\text{检测到的元素}) / S(\text{空气中的氩气})$$

式中:R 表示相对含量(相对含量为比值,无量纲);

表 1 实验样品描述
Table 1 The description of samples

样品	来源	颜色	大小/mm ³	晶形	显微观察
SY1	合成	黄绿色	1.5×1.5×1.5	截角八面体	内部许多聚集成线状的点状暗色包裹体
SY2	合成	黄绿色	1.0×1.5×1.8	不规则的八面体与立方体的聚形	无明显包裹体
SY3	合成	黄绿色	0.9×0.9×0.9	截角八面体	表面有弧形花纹
HN	湖南	淡黄色	2.6×2.6×2.6	八面体	表面有倒三角生长蚀坑,阶梯状生长台阶,内部可见片状包裹体
LN1	辽宁	褐黄色	2.5×3.0×3.0	不规则菱形十二面体	表面可见生长纹,内部可见暗色包裹体
LN2	辽宁	褐黄色	3.1×3.1×3.1	八面体	表面可见晶体花纹及阶梯状生长台阶,由于表面花纹的影响看不清内部包裹体
LN3	辽宁	褐黄色	2.5×2.6×2.9	不规则形状	表面有生长蚀坑,内部可见暗色包裹体
SD	山东	深褐色	2.4×2.4×2.4	八面体	表面可见阶梯状生长台阶,内部可见暗色包裹体
Diamond	成品	H 色级	27 分(重量)	钻石明亮琢型	VVS 级(内部包裹体不可见)

S 表示 PyMca 软件中得出的峰面积。

例如实验测出样品 SY1 中 Fe 的峰面积为 817.06,空气中 Ar 的峰面积为 23.58,则该样品中 Fe 的相对含量为 $817.06 \div 23.58 = 34.65$ 。北京同步辐射 X 射线荧光可以测定原子序数在 15(磷)以后的微量元素,检出限为 10^{-9} 。

2 微量元素特征

2.1 合成金刚石的微量元素特征

利用同步辐射 X 射线荧光对合成金刚石样品 SY1 和 SY2 进行了测试。图 2 是典型的同步辐射 X 射线荧光图谱,拟合后及数据分析可知 Ar 和 Br 来自测试环境中,不是金刚石中的微量元素,合成金刚石样品中的微量元素有 K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Se 和 Pb(图 2 及表 2)。

由于同步辐射 X 射线的能量大,检测深度大致为 1 mm,即可检测到金刚石内部的微量元素分布。在合成金刚石中,取不同的测试区进行测试对比(如

表 2 合成金刚石的微量元素相对含量(无量纲)

Table 2 Relative content of trace elements of synthetic diamond

编号	SY1-1	SY1-2	SY1-3	SY2-1	SY2-2	SY2-3
K	—	—	0.27	—	3.56	—
Ca	—	—	1.38	1.61	—	1.37
Sc	—	—	—	—	69.50	—
Ti	—	—	1.80	2.26	—	1.76
V	—	—	0.03	—	6.34	—
Cr	—	—	0.08	0.15	0.83	0.07
Mn	—	—	—	0.22	0.45	0.04
Fe	34.70	148.00	1.60	4.12	0.51	1.59
Co	77.00	364.00	1.51	5.20	27.20	1.48
Ni	11.00	20.20	0.13	0.48	14.80	0.12
Cu	9.50	7.12	0.10	0.40	2.16	0.09
Zn	2.45	1.67	0.08	0.30	1.06	0.07
Ga	—	—	—	—	2.30	—
Se	—	—	—	—	1.63	—
Pb	0.13	—	0.20	0.62	—	0.19

注:编号 SY1-1、SY1-2、SY1-3 表示样品 SY1 的 3 个测点,编号 SY2-1、SY2-2、SY2-3 表示 SY2 的 3 个测点。

SY1 中点状包裹体区域和非点状包裹体区域)得到的元素相对含量相差较大(表 2)。样品 SY1 的 3 个测点,Fe 的相对含量数量级从 10^1 到 10^2 ,这是因为触媒熔融后容易在其中扩散,合成生长过程中金刚石对金属溶剂的不均匀吸收^[5],杂质元素可以与生长过程中的碳原子成键。此外,内部细小的暗色包裹体极有可能是触媒的残余物质,杂质选择性地某些晶面上沉积^[8],因而其分布具有一定的定向性(图 1-A),说明微量元素受包裹体影响不可忽视(接近表面的包裹体中的杂质元素可以被检测到)。由于实验室中能检测到空气中的 Ar 质量分数的数量级为 10^{-6} ,因而,金刚石中的微量元素绝对含量也同属这个级别。

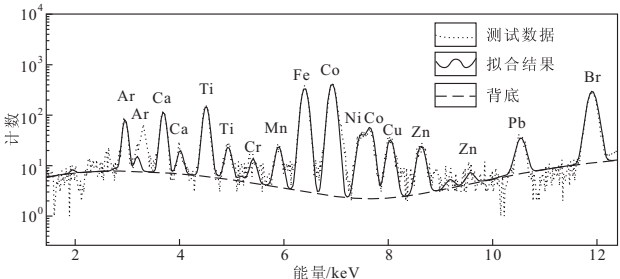


图 2 合成金刚石(SY2-1)的同步辐射 X 射线荧光图谱

Fig.2 Detected SR-XRF spectrum of synthetic diamond(SY2-1)

总体上其中相对含量最高的为 Fe、Co、Ni 元素,且这 3 种元素的相对含量高其他微量元素 1 到 2 个数量级。这是由于高温高压合成金刚石采用了 Fe、Co、Ni 为主要成分的触媒^[12-13]。微量元素的分析结果表明触媒在提高金刚石合成效率的同时也作为杂质元素(10^{-6} 数量级)残留在晶体中。

此外,合成金刚石为黄绿色,这也与 Ni 的存在有一定的关系。前人研究表明,Ni、Co 离子可以进入金刚石晶格中,Ni 离子中的电子在可见光激发下就会发生 d—d 跃迁而使金刚石呈绿色^[7,14]。通过同步辐射 X 射线荧光法探究微量过渡元素对金刚石颜色的影响具有一定的意义。

2.2 天然金刚石的微量元素特征

图 3 是典型的天然金刚石的同步辐射 X 射线荧光图谱,利用 PyMca 软件可得到不同产地的天然金刚石以及成品金刚石样品半定量分析微量元素相对含量(表 3)。从表 3 中可以看出,天然金刚石中有微量元素 Ca、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、W、Au 和 Pb。

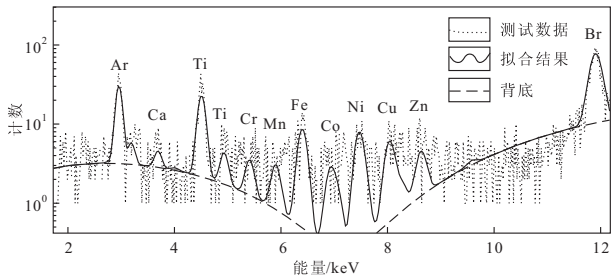


图 3 辽宁天然金刚石(LN1)的同步辐射 X 荧光图谱
Fig. 3 Detected SR-XRF spectrum of Liaoning natural diamond (LN1)

表 3 天然金刚石的微量元素相对含量

Table 3 Relative content of trace elements of natural diamond

	HN	LN1	LN2	LN3	SD	Diamond
Ca	—	1.07	2.30	—	—	22.50
Ti	51.50	1.19	—	1.17	—	—
Cr	—	0.04	—	0.17	1.58	—
Mn	—	—	0.96	—	1.39	—
Fe	12.81	0.55	10.10	0.27	8.08	14.70
Co	—	0.01	1.10	—	—	—
Ni	6.51	0.12	4.06	0.22	4.45	—
Cu	—	0.15	7.57	0.18	8.74	0.21
Zn	22.10	0.08	3.30	0.11	1.80	1.14
W	—	—	—	—	1.53	—
Au	1.60	—	—	—	—	—
Pb	—	—	5.13	—	0.16	0.44

实验结果表明金刚石中存在多种微量元素,然而,3 个产地的金刚石所含的微量元素种类略有不同,相对含量也有一定的差异,这与金刚石在自然界中的生长环境有关。金刚石的形成经过了长期而复杂的地质过程,金刚石形成于地幔中,地幔环境中元素种类、含量的差异可导致金刚石中微量元素的差异。此外,宿主岩石金伯利岩和钾镁煌斑岩中含有

矿物如石榴石、单斜辉石,其中含 Mg 量较高,但金刚石内部 Mg 元素含量却在检出限以下;前人研究表明地幔榴辉岩中基本不含 Pb^[15],而实验表明(表 3)天然金刚石中含有 Pb。金刚石内部和地幔岩 Mg 和 Pb 的元素差异表明形成后的金刚石由岩浆向上搬运的过程中有流体或熔体进行了交代作用^[1,15-16]。与金伯利岩相比,钾镁煌斑岩中含有较高含量的 FeO、Fe₂O₃、TiO₂^[3],湖南金刚石中 Fe、Ti 相对含量分别为 12.81 和 51.5,比辽宁和山东金刚石中的高,很可能受钾镁煌斑岩岩浆的影响;内部片状包裹体应为含 Fe 的矿物(图 1-B),所以检测出 Fe 的荧光峰较强。辽宁金刚石和山东金刚石虽然都是形成于古生代岩石圈地幔而后发生了金伯利岩浆侵入^[7],但金刚石内部微量元素及相对含量还是不同,这反映地幔环境和金伯利岩浆成分还是存在一定的差异。

2.3 合成金刚石和天然金刚石的微量元素对比

从成分上看,合成金刚石和天然金刚石中都含有 Ca、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn。然而合成金刚石中的 K、Sc、V、Ga、Se 元素在所测的天然金刚石中没有检测到,天然金刚石中存在的 W、Au 在所有的合成金刚石中也没有发现。这与金刚石的形成环境密切相关,合成金刚石的生长环境是触媒围绕的高温高压环境,而天然金刚石形成于地幔,通过岩浆的搬运而到达地表^[1]。虽然都是在高温高压下形成的,但生长环境中元素的不同以及天然金刚石形成时岩浆的参与导致了金刚石内部元素成分的差异。

从荧光强度来看,合成金刚石的峰普遍比天然金刚石的明显,这与触媒中含有丰富的化学元素有关。最典型的就是 Fe、Co、Ni 相对含量,由拟合结果可知,合成金刚石中 Fe、Co、Ni 的相对含量是天然样品的 10 到 100 倍,这是由于含 Fe、Co、Ni 触媒的混入引起的。虽然自然界生长环境中存在这 3 种元素存在但相对含量不高,所以 Fe、Co、Ni 的相对含量在天然金刚石中没有合成金刚石中高。

3 结 论

高温高压合成金刚石中含有 K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Se、Pb 元素,其中 Fe、Co、Ni 相对含量较高,这是触媒杂质混入导致的。微量元素除了以杂质的形式存在于金刚石晶格中外,还以亚显微或显微包裹体的形式存在于金刚石内,合成金刚石中点状触媒包裹体分布具有一定的定向性,因而实验数据中同一颗金刚石中的不同部位微量元素种类及相对含量存在一定的差异。

天然金刚石中也存在多种微量元素,如 Ca、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、W、Au、Pb,但相对含量

总体比合成金刚石中的低,也以晶格中的杂质元素以及显微和亚显微包裹体的形式存在。金刚石内部的包裹体是金刚石在地幔形成过程中遗留下来的,不同的地幔环境下包裹体也有所不同。金刚石内部的微量元素与地幔矿物元素有所差异,此外,不同产地金刚石内部微量元素的大小差异与金伯利岩、钾镁煌斑岩岩浆成分差异对应,推测金刚石的生长也受搬运岩浆流体的影响。

人工合成金刚石和天然金刚石虽然都是在高温高压条件下形成的,但生长环境的不同导致了内部微量元素的差异。

通过同步辐射 X 射线荧光光谱法可以快速、无损地检测金刚石中的微量元素,帮助我们更好地认识金刚石的化学组成。同时,金刚石所含的元素种类和含量对探究金刚石的形成条件和形成环境方面具有重要意义,某些过渡金属元素可以为探究金刚石的颜色成因以及利用其中微量元素的差异来区分天然品和合成品提供信息,但在金刚石标样确立之前,此种方法只能进行相对元素含量的测定。

本次实验得到了北京正负电子对撞机国家实验室课题(vr-11220)的支持,在此表示感谢!

参考文献:

[1] 路凤香,郑建平,陈美华. 有关金刚石形成条件的讨论[J]. 地学前缘,1998,5(3):125-131.

[2] 梅厚钧,唐春景,李荪蓉. 中国的钾镁煌斑岩和金伯利岩与金刚石矿床生成[J]. 中国科学:D辑,1998,28(增刊):71-77.

[3] 李子云,马文运. 宁乡县云影窝含金刚石钾镁煌斑岩地质特征[J]. 湖南地质,1993,12(4):221-225.

[4] Yelisseyev V, Nadolnny B, Feigelson S, et al. Spatial distribution of impurity defects in synthetic diamonds obtained by

the BARS technology[J]. *Diamond and Related Materials*, 1996,5:1113-1117.

[5] Wayne R T, Dante C H, Judith M. Kinetics of Ib to IaA nitrogen aggregation in diamond[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60(23): 4725-4733.

[6] 殷莉,张瑞生,郑建平. 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,2008,27(5):21-28.

[7] 赵振华. 微量元素地球化学[J]. 地球科学进展,1992,7(5): 65-66.

[8] 彭明生,蒙宇飞,杨志军. 金刚石呈色机制的新观点[J]. 矿物学报,2003,22(3):211-215.

[9] 张书达. 人造金刚石中的杂质与包体[J]. 硅酸盐学报,1985, 13(1):105-110.

[10] 陈剑锋,张辉. 石英晶格中微量元素组成对成岩成矿作用的示踪意义[J]. 高校地质学报,2011,17(1):125-135.

[11] 朱继浩,冯松林,初凤友,等. X 射线荧光光谱分析陶瓷标准样品的研制[J]. 光谱学与光谱分析,2010,30(11):3143-3148.

[12] Junichi K, Chushiro Y, Yoshimi K, et al. Determination of metallic impurities in high-purity type IIa diamond grown by high-pressure and high-temperature synthesis using neutron activation analysis[J]. *Diamond and Related Materials*, 2000, 9: 2019-2023.

[13] Jia X, Hayakawa S, Li W, et al. Cobalt impurities in synthetic diamond[J]. *Diamond and Related Materials*, 1999, 8: 1895-1899.

[14] Collins A T, Spear P M. Optically active nickel in synthetic diamond[J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*,1982,15:183-187.

[15] Andrea K, Cartigny A. Diamonds and eclogites of the Jericho kimberlite(Northern Canada)[J]. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 2009,158:295-315.

[16] Fanus V, Rene D, Jeff H, et al. Trace element chemistry of mineral inclusions in eclogitic diamonds from the Premier (Cullinan) and Finsch kimberlites, South Africa: Implications for the evolution of their mantle source[J]. *Lithos*, 2010,118 (1/2):156-168.

Synchrotron Radiation X-ray Fluorescence Analysis of Trace Elements in Diamond

LAI Xiao-jing¹, LI Qi², XU Wei³, CHEN Dong-liang³, WU Xiang¹, QIN Shan¹

(1. School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China; 2. Zhonghengyu Assets Appraisal Limited Company, Beijing 100013, China; 3. Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The trace elements in synthetic diamond samples and natural diamond samples from Hunan, Liaoning, and Shandong have been investigated by means of synchrotron radiation X-ray fluorescence. The results demonstrate that the fourth-period elements (except As, Ge, Kr and Br) and Pb are detected in the synthetic diamond. The contents of Fe, Co, Ni are relatively high attributed to the mixture of the catalyst during the high-temperature and high-pressure synthetic progress. Trace elements in the natural crystals of diamond are Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, W, Au and Pb, while their amount of corresponding trace elements is lower than those of the synthetic diamond crystals. Natural diamonds from different origins vary in the aspect of the kinds and the amount of the trace elements, which reflects that the mantle conditions are different and different melts or fluids from the environment are involved in growing diamond crystals.

Key words: synchrotron radiation; X-ray fluorescence; trace element; diamond; growing environment