

中国原生金刚石的碳同位素组成及其来源

张宏福^{1,2}, 路凤香³, 赵磊³, Menzies M. A.², Matthey D. P.², 梁尚莹⁴

1. 中国科学院地质与地球物理研究所, 岩石圈演化国家重点实验室, 北京 100029

2. Department of Geology, Royal Holloway University of London, Egham, Surrey TW20 OEX, UK

3. 中国地质大学岩石矿物地球化学系, 北京 100083

4. Department of Geology and Geography, Lehman College, City University of New York, Bronx, New York 10468, USA

摘要: 中国两大主要的原生金刚石产地——山东蒙阴和辽宁复县产出有大量的高质量金刚石。通过对这些纯净金刚石碳同位素组成的激光消融质谱分析, 发现这些地区单颗粒金刚石普遍存在碳同位素组成环带, 而且含固态矿物包裹体的金刚石比不含包裹体的金刚石的环带结构更为明显; 同时揭示了形成这些金刚石的碳来源于地幔深部, 即幔源碳, 而无来自地表的由重循环作用形成的壳源碳。

关键词: 中国; 原生金刚石; 碳同位素; 激光消融质谱。

中图分类号: P597

文章编号: 1000-2383(2009)01-0037-06

收稿日期: 2008-10-11

Carbon Isotopes in China Natural Diamonds

ZHANG Hong-fu^{1,2}, LU Feng-xiang³, ZHAO Lei³, Menzies M. A.², Matthey D. P.², LIANG Shang-ying⁴

1. State Key Laboratory of Lithospheric Evolution, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China

2. Department of Geology, Royal Holloway University of London, Egham, Surrey TW20 OEX, UK

3. Department of Petrology and Mineralogy, China University of Geosciences, Beijing 100083, China

4. Department of Geology and Geography, Lehman College, City University of New York, Bronx, New York 10468, USA

Abstract: China's two major natural diamond-producing mines—Shandong Mengyin and Liaoning Fuxian produce a large quantity of high-quality diamonds. EA-IRMS (Isotope Ratio Mass Spectrometry connected with Elemental Analyzer) analyses reveal that these single-crystal diamonds ubiquitously bear carbon isotope zonation. And in both localities, the carbon isotope zonation is more apparent in solid inclusion-bearing diamonds than in non-inclusion diamonds. Carbon isotope nature in Chinese diamonds also demonstrates that these diamonds-forming carbons were derived from mantle, with no equivocal evidence for the involvement of crust carbons derived from the recycling of the surface sediments.

Key words: China; natural diamond; Carbon isotope; EA-IRMS.

“钻石恒久远, 一颗永流传”道出了金刚石的价值及纯情的爱情魅力, 因此倍受人们的青睐。然而, 天然金刚石并非是由百分之百的碳原子(¹²C)组成的, 其中含有少量的¹³C同位素, 其他不纯净组分如氮、甚至固态矿物包裹体(Boyd *et al.*, 1987, 1992; Deines *et al.*, 1987, 1997)。这些天然金刚石的碳同位素组成、氮元素的含量与聚态以及固态矿物包裹体记录了其形成过程及演化历史, 即保存有深部地质过程的瞬间

记录, 因此, 对它们的详细研究有可能揭示发生在古老岩石圈地幔下部的各种地质作用过程, 为探讨古老克拉通岩石圈地幔的形成与演化提供重要信息。

我国山东蒙阴、辽宁复县两大主要原生金刚石产地产出有大量的高品位金刚石。本文通过对这些天然金刚石的碳同位素的激光消融质谱分析来探讨其碳同位素组成以及形成这些金刚石的碳的来源问题及其所揭示的地质意义。

基金项目: 中国科学院百人计划项目; 国家自然科学基金重点项目 (Nos. 90714008, 40523003, 40721062); 国家教委留学回国人员科研启动基金 (No. 49733110)。

作者简介: 张宏福 (1962—), 男, 研究员, 主要从事地幔地球化学和岩石圈演化研究。E-mail: hfzhang@mail.igcas.ac.cn

1 样品与分析方法

样品购自山东蒙阴和辽宁复县金刚石矿区。这些金刚石绝大多数为无色透明的八面体或其碎块,无薄膜(表 1),少数为菱形十二面体或四六面体等聚晶。此外,部分金刚石具有深浅不同的红—黄—灰等色调和表面生长纹。含固态矿物包裹体的金刚石先破碎后取出包裹体(本文暂不涉及包裹体数据),金刚石碎块收集起来以备碳同位素测试。为了尽量减少金刚石潜在的环带的影响,每个样品分成 3 份,即测试 3 次。3 次测试结果的平均值作为最终的碳同位素组成($\delta^{13}\text{C}$)。

金刚石的碳同位素比值是采用英国 Macro Mass 公司生产的多元素质谱分析仪(Fisons Carlo Erba NA1500)在英国伦敦大学皇家 Holloway 学院测定的。分析步骤为:首先称取 50~100 μg 样品或标样放入锡制的容器内,封好后置于自动载物台上,然后依次放入燃烧炉内。在 1 850 $^{\circ}\text{C}$ 的高温下间歇性地通入氧气使金刚石充分燃烧。燃烧后放出的混合气体(CO_2 、 N_2 、 NO 、 O_2 和 H_2O)在通过一个反应装置时过剩的氧气被移走,同时将一氧化氮转换为氮气。剩下的二氧化碳、氮气和水蒸气在经过两层过滤剂时水和氮气被吸收。最后,纯净的二氧化碳气体流经一个热导性探测仪,即可测出 ^{12}C 和 ^{13}C 的含量,从而求得碳的同位素比值(以 $\delta^{13}\text{C}$ 表示)。该比值是相对于 PDB 标准的,其测试精度据多次测定的石墨标样(NBS-21)为 $\pm 0.1\%$ 。

2 结果及讨论

山东蒙阴和辽宁复县 14 颗含固态矿物包裹体的金刚石和 49 颗无包裹体的金刚石的碳同位素测试结果见表 1 和图 1。结果表明不同晶形或颜色的金刚石并不存在显著的碳同位素组成的差异(表 1),这与 Deines (1980)对全球大量金刚石的研究结果相一致。然而,不同地区及类型的金刚石却存在着一定的碳同位素组成的差异,例如含固态矿物包裹体的金刚石相对于无包裹体的金刚石具有较窄的碳同位素区间但却相对富集 ^{12}C ($\delta^{13}\text{C} < -2.5\%$)。就不同的产地而言,无论金刚石含包裹体与否,山东蒙阴金刚石的碳同位素变化范围相对较宽(含包裹体: $-6.37\% \sim -2.50\%$; 不含包裹体: $-5.72\% \sim -0.42\%$),而辽宁复县金刚石的碳同位素组成范围

则较窄(含包裹体: $-5.03\% \sim -3.05\%$; 不含包裹体: $-4.95\% \sim -1.37\%$),其中前者有约 30%的不含包裹体的金刚石具有较富的 ^{13}C 同位素组成($> -1\%$)。更有趣的是同一颗粒金刚石的 3 次测试结果明显不同(表 1 和图 1),其比值差异(如 $2\sigma \geq 0.2\%$)显著的大于仪器的测试精度。这说明金刚石内部存在着碳同位素的不均一现象,即金刚石存在碳同位素环带。而且这种碳同位素不均一现象在含固态矿物包裹体的金刚石中表现得尤其显著(图 1),特别是山东蒙阴,半数以上的含包裹体金刚石的 3 次测试结果之差 $2\sigma > 1\%$ (图 1)。

金刚石的碳同位素组成环带:国外许多学者通过对单颗粒天然金刚石(Swart *et al.*, 1983),尤其是皮壳状金刚石(coated diamonds)(Boyd *et al.*, 1987, 1992)的研究证实这些金刚石具有很好的碳同位素组成环带,而且碳同位素组成的变化与金刚石中杂质氮的含量、其聚态以及氮同位素组成间存在着某种相关关系(Javoy *et al.*, 1984; Deines *et al.*, 1991, 1997)。国内学者苗青等(1991)通过采用传统的分层燃烧法亦证实辽宁复县单颗粒金刚石从核心到边缘存在着明显的碳同位素组成的变化。因此,上述同一颗粒金刚石的 3 次激光消融质谱分析结果的差值很可能反映山东蒙阴和辽宁复县绝大多数天然金刚石存在着碳同位素组成环带,这与对该地区的天然金刚石的阴极发光光谱的研究结果所揭示出的多数金刚石具有非常复杂的生长及成分环带的结论完全一致(陈美华等, 1999);并且含固态矿物包裹体的金刚石比无矿物包裹体的金刚石的碳同位素组成环带更为显著(图 1)。这种单颗粒金刚石内部碳同位素以及氮同位素组成的变化反映金刚石结晶于组成各异的流体环境,并且其 C-H-O-N 系统的流体状态与结晶温度亦有所不同(同位素分馏),尽管金刚石结晶时准确的流体状态目前还不得而知。同时暗示含固态矿物包裹体的金刚石比不含包裹体的金刚石具有更为复杂的生长历史。另外,值得注意的是尽管上述测试结果表明这些环带状金刚石从核心到边缘其碳同位素变化范围多在 $0.2\% \sim 1.7\%$ 之间(图 1),其中蒙阴一颗含包裹体的金刚石(S1-D23)的碳同位素环带可高达 2.88% ,而这一数值并不能完全代表金刚石内部的真实情况,实际上金刚石内部碳同位素组成变化范围要比该实测值稍大,这是因为测试方法所限每次测试的金刚石样品是碎块而非某一环带,而该碎块可能涵盖了几个环带,其结果是这些环带的平均值。因此 3 次测试结果

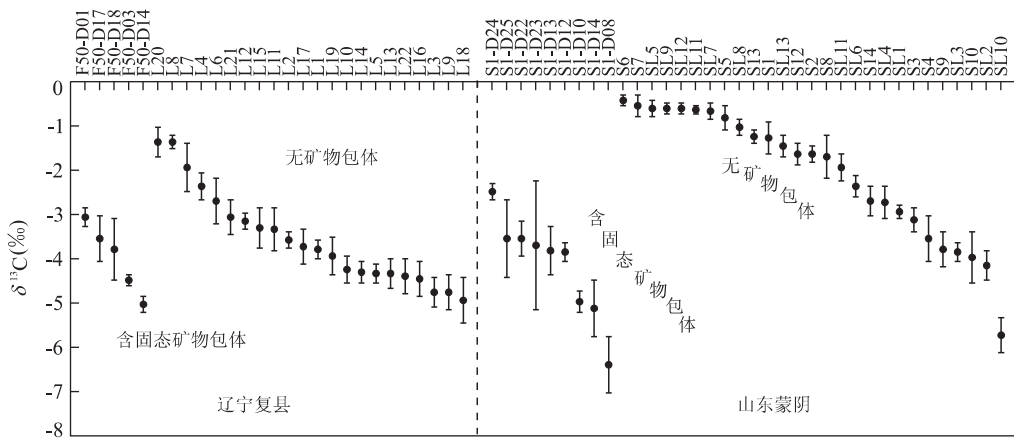


图 1 山东蒙阴和辽宁复县金伯利岩中原生金刚石的碳同位素组成(‰)

Fig. 1 Carbon isotopes (‰) in natural diamonds from Mengyin and Fuxian kimberlites

实心圈与线段长度分别表示同一颗粒金刚石 3 次测试数据的平均值和标准偏差(2σ)

的最小值比金刚石内部实际最小值大,而其最大值却比实际的最大值小,故其差值必定比实际的要小。

形成金刚石的碳的来源及其地质意义:全球橄榄岩型金刚石以及石墨的大量碳同位素研究结果业已证明橄榄岩型金刚石或石墨相对富集 ^{13}C (图 2),且具有较狭窄的碳同位素组成范围($\delta^{13}\text{C} \approx -13\text{‰} \sim 0\text{‰}$)(Deines, 1980; Swart *et al.*, 1983; Deines *et al.*, 1984, 1987, 1991, 1997; Javoy

et al., 1984; Boyd *et al.*, 1987, 1992; Galimov, 1991; Pearson *et al.*, 1994). 同时,被公认为是地幔来源的洋中脊玄武岩(MORB)和洋岛玄武岩(OIB)中的石墨(Exley *et al.*, 1986; Pearson *et al.*, 1994)以及火成碳酸岩(Faure, 1977; Santos and Clayton, 1995)的碳同位素组成依然落入橄榄岩型金刚石的比值范围之内(图 2). 这说明形成这些单质矿物及岩石的源区即岩石圈地幔和/或软流圈地幔的碳同位素总体上是均匀的,尽管不同地区可能存在一些小的差异. 然而,全球榴辉岩型金刚石和石墨的碳同位素测试结果却提供的是完全不同的另一番景象(图 2)(Deines *et al.*, 1991, 1993, 1997; Galimov, 1991; Pearson *et al.*, 1994; Schulze *et al.*, 1997),它们具有极宽的碳同位素组成范围($-35\text{‰} \sim 2.5\text{‰}$),尤其是榴辉岩型金刚石,而且部分金刚石的轻同位素极其富集,其富集程度甚至超过现代海洋沉积物及植物碎片的 ^{12}C (Faure, 1977),而接近于前寒武纪沉积岩石(Faure, 1977). 显然这很难用地幔状态下不同颗粒间碳同位素分馏来解释,因为金刚石和石墨颗粒间及颗粒内的碳同位素分馏在 $1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$ 以上是很小的(郑永飞, 1999). 这种极富 ^{12}C 金刚石(强烈亏损 ^{13}C)以及极宽碳同位素组成区间的存在暗示榴辉岩型金刚石,至少一部分,很可能起源于古老洋壳经俯冲作用再循环进入地幔的有机碳即壳源碳. 南非幔源金刚石中十字石矿物包裹体的发现(Daniels *et al.*, 1996)再次证实了地幔中存在这种古老的俯冲洋壳. 我国华北天然金刚石的碳同位素组成特征非常类似于全球橄榄岩型金刚石(图 2),尽管不同地区及类型的金刚石存

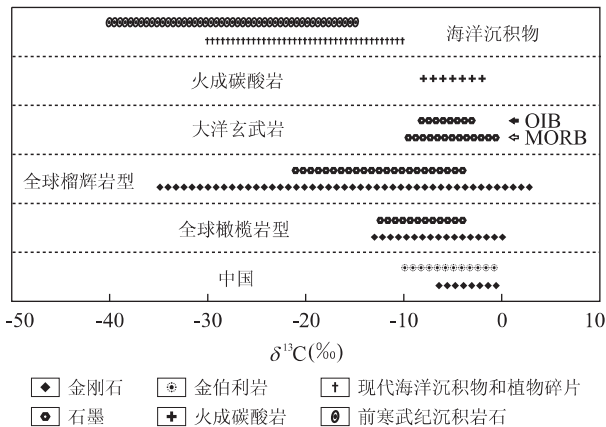


图 2 中国华北原生金刚石及其寄主岩金伯利岩(据朱源和毛志海,1991)的碳同位素变化

Fig. 2 The range in carbon isotopes in Chinese natural diamonds and the host kimberlites from the North China 同时与全球橄榄岩型和榴辉岩型金刚石和石墨(Deines, 1980; Swart *et al.*, 1983; Deines *et al.*, 1984, 1987, 1991, 1993, 1997; Javoy *et al.*, 1984; Boyd *et al.*, 1987, 1992; Galimov, 1991; Pearson *et al.*, 1994; Schulze *et al.*, 1997)、大洋玄武岩(OIB+MORB)中的石墨(Exley *et al.*, 1986; Pearson *et al.*, 1994)、火成碳酸岩以及古代和现代海洋沉积物的碳同位素(Faure, 1977; Santos and Clayton, 1995)组成范围进行对比

在微小的差异,这与该区金刚石中固态矿物包裹体基本上皆为橄榄岩型组合的事实(Harris *et al.*, 1994; Meyer *et al.*, 1994)完成一致。而且这些天然金刚石的寄主岩金伯利岩的碳同位素组成(朱源和毛志海, 1991)亦落入全球橄榄岩型金刚石及幔源碳同位素组成范围内(图 2)。这些事实表明形成山东蒙阴和辽宁复县金刚石的碳来源于地幔深部,即幔源碳,而无来自地表的由重循环作用形成的壳源碳。该结论的重要意义在于它揭示了中国东部岩石圈地幔在金伯利岩喷出的同时(≈ 460 Ma)及之前未曾受到过俯冲洋壳物质的改造,至少对碳同位素而言是如此。

致谢:分析测试过程中得到了伦敦大学皇家 Holloway 学院的 Lowry, D. 博士的诸多帮助,在此表示衷心地感谢!

References

- Boyd, S. R., Matthey, D. P., Pillinger, C. T., et al., 1987. Multiple growth events during diamond genesis: An integrated study of carbon and nitrogen isotopes and nitrogen aggregation state in coated stones. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 86(2-4): 341-353.
- Boyd, S. R., Pillinger, C. T., Milledge, H. J., et al., 1992. C and N isotopic composition and the infrared absorption spectra of coated diamonds: Evidence for the regional uniformity of CO₂-H₂O rich fluids in the lithospheric mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 109(3-4): 633-644.
- Chen, M. H., Lu, F. X., Zheng, J. P., 1999. Cathodoluminescence features of diamond in Fuxian, Liaoning Province and their implications. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 24(2): 179-182 (in Chinese with English abstract).
- Daniels, L. R. M., Gurney, J. J., Harte, B., 1996. A crustal mineral in a mantle diamond. *Nature*, 379: 153-156.
- Deines, P., 1980. The carbon isotopic composition of diamonds: Relationship to diamond shape, color, occurrence and vapour composition. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44(10): 943-961.
- Deines, P., Gurney, J. J., Harris, J. W., 1984. Associated chemical and carbon isotopic composition variations in diamonds from Finsch and Premier kimberlite, South Africa. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48(2): 325-342.
- Deines, P., Harris, J. W., Gurney, J. J., 1987. Carbon isotopic composition, nitrogen content and inclusion composition of diamonds from the Roberts Victor kimberlite, South Africa: Evidence for ¹³C depletion in the mantle. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51(5): 1227-1243.
- Deines, P., Harris, J. W., Gurney, J. J., 1991. The carbon isotopic composition and nitrogen content of lithospheric and asthenospheric diamonds from the Jagersfontein and Koffiefontein kimberlite, South Africa. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55(9): 2615-2625.
- Deines, P., Harris, J. W., Gurney, J. J., 1993. Depth-related carbon isotope and nitrogen concentration variability in the mantle below the Orapa kimberlite, Botswana, Africa. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57(12): 2781-2796.
- Deines, P., Harris, J. W., Gurney, J. J., 1997. Carbon isotope ratios, nitrogen content and aggregate state, and inclusion chemistry of diamond from Jwaneng, Botswana. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61(18): 3993-4005.
- Exley, R. A., Matthey, D. P., Clague, D. A., et al., 1986. Carbon isotope systematics of a mantle "hotspot": A comparison of Loihi Seamount and MORB glasses. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 78(2-3): 189-199.
- Faure, G., 1977. Principles of isotope geology (Indedition). John Wiley & Sons, U. S. A., 589.
- Galimov, E. M., 1991. Isotope fractionation related to kimberlite magmatism and diamond formation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55(6): 1697-1708.
- Harris, J. W., Duncan, D. J., Zhang, F., et al., 1994. The physical characteristics and syngenetic inclusion geochemistry of diamonds from Pipe 50, Liaoning Province, People's Republic of China. In: Meyer, H. O. A., Leonardos, O. H., eds., Proc 5th Int. Kimb. Conf. 1. Diamonds: Characterisation, genesis and exploration, 106-115.
- Javoy, M., Pineau, F., Demaiffe, D., 1984. Nitrogen and carbon isotopic composition in the diamonds of Mbuji Mayi (Zaire). *Earth Planet. Sci. Lett.*, 68(3): 399-412.
- Miao, Q., Liu, G. L., Lu, Q., 1991. Discovery of new complex inclusions in diamond and their genesis. *Geological Science and Technological Information*, 10 (Suppl.): 117-124 (in Chinese with English abstract).
- Meyer, H. O. A., Zhang, A., Milledge, H. J., et al., 1994. Diamonds and inclusions in diamonds from Chinese kimberlites. In: Meyer, H. O. A., Leonardos, O. H., eds., Proc 5th Int. Kimb. Conf. 1. Diamonds: Characterisation, genesis and exploration, 98-105.
- Pearson, D. G., Boyd, S. R., Haggerty, S. E., et al., 1994. The characterization and origin of graphite in cratonic lithospheric mantle: A petrological carbon isotope and Raman spectroscopic study. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 115: 449-466.
- Santos, R. V., Clayton, R. N., 1995. Variations of oxygen and carbon isotopes in carbonatites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59(7): 1339-1352.

- Schulze, D. J. , Galley, J. W. , Viljoen, K. S. , et al. , 1997. Carbon isotope composition of graphite in mantle eclogites. *J. Geol.* , 105: 379—386.
- Swart, P. K. , Pillinger, C. T. , Milledge, H. J. , et al. , 1983. Carbon isotopic variation within individual diamonds. *Nature* , 303: 793—795.
- Zheng, Y. F. , 1999. Mantle stable isotope geochemistry. In: Zheng, Y. F. , ed. , *Chemical geodynamics*. Science Press, Beijing, 62—118 (in Chinese).
- Zhu, Y. , Mao, Z. H. , 1991. Preliminary investigation geochemical property of kimberlite isotope in Shandong. *Geological Science and Technological Information* , 10 (Supl.) : 77—84 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 陈美华, 路凤香, 郑建平, 1999. 辽宁复县金刚石的阴极发光光谱特征及其意义. *地球科学——中国地质大学学报* , 24(2): 179—182.
- 苗青, 刘观亮, 陆琦, 等, 1991. 金刚石中复杂成分包裹体的新发现及其成因探讨. *地质科技情报* , 10 (增刊): 117—124.
- 郑永飞, 1999. 地幔稳定同位素地球化学. 见: 郑永飞主编. *化学地球动力学*. 北京: 科学出版社, 62—118.
- 朱源, 毛志海, 1991. 山东金伯利岩同位素地球化学特征的初步研究. *地质科技情报* , 10 (增刊): 77—84.