

文章编号:1001-8166(2001)02-0244-07

# 金刚石包裹体中的古地幔信息

肖化云<sup>1</sup>, 刘丛强<sup>1</sup>, 黄智龙<sup>2</sup>

(1. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002;

2. 中国科学院地球化学研究所矿床地球化学开放研究实验室, 贵州 贵阳 550002)

**摘要:** 金刚石在地幔环境生长过程中会捕获一些包裹体, 这些包裹体能够被金刚石携带到地球表层。金刚石包裹体保存有其生长时古地幔环境的信息, 通过对这些包裹体的研究, 可以获取古地幔环境的信息。阐述了金刚石包裹体的特征, 综述了金刚石包裹体在获取古地幔物理化学环境、相环境以及地幔流体信息方面取得的一些成果。

**关键词:** 金刚石; 包裹体; 古地幔

**中图分类号:** P597      **文献标识码:** A

天然金刚石, 特别是大颗粒金刚石( $\geq 2$  mm)主要产于金伯利岩和钾镁煌斑岩中。多年来人们一直认为金刚石是金伯利岩中的斑晶。但是, 由于发现金刚石的年龄要老于其主岩的年龄<sup>[1]</sup>, 关于金刚石成因的假说有了很大的变化。目前流行的金刚石成因假说认为在岩石圈地幔和软流圈地幔之间有一些含金刚石层<sup>[2]</sup>, 金刚石在该层中的分布可能是很不均匀的。如果这些含金刚石层被从下部升上来的岩浆破坏和崩解, 则岩浆就会把金刚石作为其捕虏晶而吸取进来。因此, 金刚石为来自上地幔源的捕虏体, 形成于古上地幔环境。金刚石生长过程中捕获的包裹体, 保存有其生长时古地幔环境的信息。本文拟对金刚石包裹体及其可能保存的古地幔信息作一综述, 以期对其生长时的古地幔环境有一个更清楚的了解。

## 1 金刚石包裹体特征

通常金刚石晶体有异常双折射现象, 存在环带结构<sup>[3]</sup>。这是由于金刚石在其生长过程中环境 P-T-fO<sub>2</sub>、碳饱和程度等的改变, 导致杂质和晶体缺陷在晶体中的不均匀分布而成环带构造。这种环带构造为研究其生长过程中环境的变化提供了可能, 是一

种“淬火”了的金刚石生长历史。金刚石生长和熔蚀(resorption)的所有阶段均可在环带构造中见到, 包括晶体的成核点、形态的逐渐变化、不同环带物性的变化等。晶体的环带形态等生长习性对生长条件十分敏感, 能够揭示生长时的物化条件, 因此通过对不同环带形态的研究就可以了解金刚石生长环境相态(如固态或液态)。不同时间生长的环带有不同的微量元素含量和晶体结构。如果在不同的环带中存在有同成因包裹体(与金刚石同时形成有相同成因的包裹体), 就可以通过研究每个环带中同成因包裹体的成分来研究金刚石生长环境的变化。金刚石结晶过程中同成因包裹体成分的变化, 结合其内部形态和同成因包裹体分布的特性可以反映金刚石生长过程的特性和机制; 变质的或岩浆的<sup>[4]</sup>。

金刚石中同成因包裹体的分布与晶体的内部形态密切相关。如果金刚石中没有环带, 其包裹体则随机分布。相反, 在环带八面体金刚石中, 同成因包裹体位于晶体生长的开始点(即环带中心, 称为中心包裹体)或环带内。环带为同成因包裹体所切断, 如为原生包裹体(形成于金刚石之前)则被环带环绕。同成因包裹体和金刚石内部形态关系的研究表明<sup>[4]</sup>, 同一环带中的不同位置同成因包裹体的化学成分是

收稿日期: 2000-04-17; 修回日期: 2000-07-13.

基金项目: 国家科技部攀登计划项目“地质流体作用及其成矿效应研究”(编号: 95-预-39)资助.

作者简介: 肖化云(1970-), 男, 江西省高安市人, 助理研究员. 主要从事流体和同位素地球化学研究. E-mail: xiaohuayun@sohu.com

一致的;不同环带中的同成因包裹体的化学成分是不同的;而没有环带的金刚石中的不同位置同成因包裹体的化学成分是一致的。

60%的金刚石有中心包裹体<sup>[5]</sup>,这些包裹体常构成位错群的中心,表明这些金刚石是位错控制的生长机制。中心包裹体的直径通常为几到几十微米,不透明且有小平面,形状有菱形、八面体形、三角形和六角形等。中心包裹体可以单个矿物出现,也可以几个矿物一起出现。只有一个矿物出现的中心包裹体,通常被认为是金刚石的成核点。中心包裹体可以分为两类:第一类直径为 10~20 μm,主要为硅酸盐矿物和硫化物,其成分与通常和金刚石有关的矿物的成分相似。在橄榄岩型金刚石中,中心包裹体通常为橄榄石( $\text{Fo}_{92.5}\text{-Fo}_{90}$ ),少数情况下为另一金刚石、铬铁矿、顽火辉石、铬尖晶石,伴随有镍黄铁矿或富 Ni 的一硫化物固溶体<sup>[6]</sup>。在榴辉岩型金刚石中,中心包裹体主要为磁黄铁矿和绿辉石,少数情况下为镁铝榴石—铁铝榴石尖晶石、柯石英、含 K-Al-Si 相或者更复杂成分的硅酸盐熔体微包裹体。第二类以含几个不透明矿物为特征,它们通常几个微米大小,主要以三角形、六角形或不定形单相或不均质混合相存在。在橄榄岩型金刚石中心包裹体中可以识别到的矿物有:方铁矿、石墨、硫化物、碳酸盐、单晶石墨+自然铁、镍纹石+硫化物、石墨+自然铁+镍碳铁矿。在榴辉岩型金刚石中心包裹体中发现有镍黄铁矿和未知的 K-Na-Al-Si 相。第一类中心包裹体可能代表了金刚石结晶前的相或成核时的相;第二类中心包裹体则为金刚石成核时的籽晶(seed),金刚石为非均质成核。第二类中心包裹体籽晶(橄榄岩型金刚石)中主要为石墨(可能是亚稳态的),由此推测石墨形成于金刚石之前,且为金刚石结晶的衬底(substrate)<sup>[5]</sup>。Lambrecht 等<sup>[7]</sup>进行了金刚石低压化学气相沉积的理论研究后,也认为石墨是金刚石核化和生长的最初相,金刚石的核化发生于棱面沿石墨薄片边缘氢化时。用红外光谱对 Yakutian 金刚石的研究证实氢存在于金刚石中心环带中,而在中间和边缘环带中<sup>[4,8]</sup>。

石榴子石是金刚石包裹体中最为广泛的矿物,在橄榄岩型金刚石中通常以铬镁铝榴石存在,而在榴辉岩型金刚石中则以钙镁铝榴石—铁铝榴石存在。而金刚石中心包裹体中最为常见的相是硫化物(镍黄铁矿、磁黄铁矿、单硫化物固溶体),硫化物是世界范围内最主要的包裹体类型<sup>[5,9,10]</sup>。

另外,在金刚石中还发现了钾盐<sup>[11]</sup>、食盐<sup>[12]</sup>、碳

砂石<sup>[13]</sup>以及自然银<sup>[14]</sup>等包裹体。

金刚石中不仅有固相包裹体,还存在流体包裹体。流体包裹体提供了研究上地幔流体的样品,由此可以获得地幔流体信息不同地区产出的金刚石其流体包裹体成分存在较大的差异,但其最基本组成却都是 C、H、O(详见第四部分)。

## 2 金刚石包裹体中的古地幔物理化学特征信息

金刚石不同环带包裹体中的共生矿物对可用来估算金刚石生长温度的变化,Ellis 等<sup>[15]</sup>较早对此进行了研究。常见的利用金刚石包裹体中的共生矿物成分来制作的温度计有以下几种:

Ni 地质温度计:Griffin 等<sup>[16]</sup>证实 Ni 在幔源橄榄岩型捕虏体中的橄榄石和石榴子石平衡共生矿物对中的分配与温度关系十分密切。由于尖晶石中的 Ni 的含量较大,而在橄榄石中的含量较小,因而可用尖晶石中的 Ni 含量直接表示为  $T$  的函数: $1000/T(\text{K}) = -0.435 \log(\text{Ni}_{\text{gr}}/30) + 0.83$ ,假定  $\text{Ni}_{\text{oliv}} = 3000 \times 10^{-6}$ (相关系数  $r = -0.98$ )。其精度为  $\pm 50 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

Zn 地质温度计:Griffin 等<sup>[17]</sup>认为与石榴子石共存的铬铁矿中的 Zn 的含量在 800~1200 °C 的范围内与温度存在着很好的负相关关系,因而可用铬铁矿中的 Zn 的含量计算地质温度: $1000/T(\text{K}) = -0.586 + 0.487[\log \text{Zn}(\times 10^{-6})]$ 。

金刚石中矿物包裹体的微量元素成分(如榴辉岩和石榴子石中的 Na 和 Ti)的变化也可以给出环境温度演变方面的信息,如从中心至边缘石榴子石中 Na 含量的减少与金刚石生长过程中温度的降低一致<sup>[4]</sup>。

金刚石包裹体中的共生矿物成分不仅可以作地质温度计,还可以作地质压力计。如 O'Neill 等<sup>[18]</sup>使用橄榄石和尖晶石来制作氧压力计。

压力演变的定性估算还可以建立在单斜辉石中  $\text{Ca}_{0.5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$  的溶解度<sup>[19]</sup>和石榴子石中  $\text{X}_{\text{Ca}}$ <sup>[20]</sup>的基础上。利用矿物包裹体的成分推算压力的方法有:绿辉石中 K 的含量达到 1.3%( $\text{K}_2\text{O}$ )时压力在 5000 kPa 以上<sup>[21]</sup>;斜方辉石+尖晶石→橄榄石+石榴子石反应完成于 7000 kPa,斜方辉石+尖晶石集合体稳定于 5000 kPa<sup>[22]</sup>。Liu 等<sup>[23]</sup>利用金刚石—石榴子石等体积线、金刚石—石墨稳定边界线和地热线估算出金刚石的形成温压上限为 1500 °C 和 9300 kPa,下限为 1100 °C 和 4700 kPa。然而有些金刚石

的形成温压却超过了这个范围,如石榴子石包裹体固溶体中含有大量辉石而成为镁铁榴石时,其结晶时压力可达 14 000 kPa<sup>[22]</sup>;金刚石包裹体中含有铁方镁石或镁方铁矿时,其形成深度可至下地幔或 25 000 kPa<sup>[24,25]</sup>。

榴辉岩型金刚石包裹体中含有大量的石榴子石(Gnt)和单斜辉石(Cpx)共生矿物对。对大多数榴辉岩型金刚石而言,一些元素在石榴子石(Gnt)和单斜辉石(Cpx)共生矿物对中的分配系数  $K_D(C_i^{Gnt}/C_i^{Cpx})$  与 T、P 的关系为: Sr、Zr、Ga 的  $\log k_D$  与  $1/T$  成线形关系。Sr、Zr 的分配系数主要是温度的关系(负关系),而 Ga 的分配系数与温度的线形关系最好(正关系); Ga 的分配系数还与压力有关<sup>[16]</sup>。Griffin 等<sup>[16]</sup>还用是否存在这种关系来说明共生矿物对是否达到平衡,并认为这种不平衡是由于金刚石快速增长捕获不平衡的矿物所致(封闭系统模型),或者金刚石的生长速度比环境成分改变的速度还慢(开放系统模型)。Bulanova<sup>[4]</sup>用 Ellis 和 Green 地质温度计<sup>[15]</sup>对 Yakutian 榴辉岩型金刚石不同环带生长的温度进行了推算(假定压力 5 000 kPa,  $Fe_{tot} = FeO$ ),结果表明环带从中心到边缘,其形成温度从 1 250 °C 下降至 1 190 °C。Jaques 等<sup>[21]</sup>在石榴子石和单斜辉石 Fe、Mg 交换的基础上(假定压力为 5 000 kPa)估算出 Argyle 榴辉岩型金刚石的形成温度为 1 100~1 300 °C。榴辉岩型金刚石包裹体中没有地质压力计,压力常采用 5 000 kPa<sup>[23]</sup>。Irvine 等<sup>[26]</sup>利用石墨—金刚石的稳定边界线和石榴子石中辉石溶解形成镁铁榴石估算出 Argyle 榴辉岩型金刚石的形成压力为 4 500~8 000 kPa。

橄榄岩型金刚石包裹体中则含有大量铬铁矿和橄榄石。Bulanova<sup>[4]</sup>利用 O'Neill 和 Wall 地质温度计对 Yakutian 橄榄岩型金刚石中心至边缘环带的形成温度的估算结果为 964 °C,边缘 915 °C(假定压力 4 000 kPa)<sup>[16]</sup>。

对有关金刚石硅酸盐包裹体的地温压力测定表明大多数金刚石形成于温度 1 000~1 300 °C、压力 4 000~6 000 kPa(即 150~200 km 的深处)的环境中<sup>[27]</sup>。少数含石榴子石和辉石固溶体包裹体的金刚石可形成于超高压的环境中(可至 450 km 深处)<sup>[25,28]</sup>。

金刚石生长通常需要较长的时间,其环带结构表明金刚石结晶经历了不同的环境和阶段。金刚石第二类中心包裹体为 Ni<sup>2+</sup>硫化物+自然铁+方铁矿+单晶石墨+碳酸盐矿物组合。氧化物+硫化物+

金属组合的中心包裹体表明金刚石成核于一种 Fe<sup>2+</sup>方铁矿缓冲剂的氧化还原环境条件下,若还出现碳酸盐矿物则接近方铁矿—磁铁矿缓冲剂的环境<sup>[5]</sup>。

### 3 金刚石包裹体中的古地幔相信息

Lang<sup>[3]</sup>、Sunagawa<sup>[29-31]</sup>等通过对金刚石内部形态的研究,结合晶体生长理论,对天然八面体单晶金刚石的生长环境进行了探讨。研究结果认为天然八面体金刚石单晶属于多面体晶体的范畴,而多面体形态及原子平滑界面是生长于气相或液相环境下的晶体的典型特征,因此天然八面体金刚石单晶也应生长于此类环境。八面体金刚石内部结构是其在低碳过饱和液相环境下自由生长的有力证据。通过对八面体金刚石中位错线的观察,发现有位错线从晶体中心发散延伸至表面,这是溶液中生长的晶体的典型现象<sup>[30,31]</sup>。因此,天然八面体金刚石是低过饱和液相条件下的螺旋生长机制,它不可能形成于变质或交代环境下。

单个金刚石所含包裹体的温度范围较大(>100 °C,个别可达 400 °C),可以从富含挥发份的亚固相线到无挥发份的固相线,表明金刚石生长环境至少有熔体相和挥发份相两种<sup>[9,10]</sup>。

Bulanova 等<sup>[5]</sup>对金刚石中心包裹体的研究表明,金刚石的核化发生在液相环境中,这种液相可能是富挥发份、大离子造岩元素(LIL)和高场强元素(HFSE)的硅酸盐熔体,可能还含有不相容 Fe-Ni 硫化物熔体和不相容碳酸盐熔体。在大量不相容元素进入通常为亏损的环境的复杂过程中,硫化物起着一定的作用。这些元素的引进需要其它的液相,这些液相中可能就夹带有少量的不相容硫化物熔体。许多橄榄岩型金刚石包裹体所记录的温度较低(900~1 100 °C),意味着橄榄岩母岩为无气相的完全固相。混合流体相(包含硫化物熔体)的加入将降低其固相线,产生局部熔融,和加入的混合流体相一起成为金刚石成核和生长的流体相。

橄榄岩型金刚石的核化基质为石墨+自然铁+方铁矿,一种以镁橄榄石和 Fe-Ni 硫化物的环境;榴辉岩型金刚石核化基质为硫化物+自然铁,一种以铁硫化物和绿辉石( $\pm K-Na-Al-Si$  熔体)为主的环境。

Sunagawa<sup>[30,31]</sup>认为天然金刚石单晶生长于低碳溶解度的硅酸盐溶液中,为低于  $\sigma^*$  过饱和条件下的切向生长机制;天然金刚石复晶则形成于高于  $\sigma^*$  过饱和和不正常生长速率条件下( $\sigma^*$  和  $\sigma^{**}$  为碳过饱和参数,可以反映金刚石生长环境固液界面的形

状);包壳金刚石则存在两阶段生长条件。Bulanova<sup>[4]</sup>利用上述理论对金刚石的内部形态与生长环境的关系进行了研究。结果表明:①大多数位错控制生长机制的八面体橄榄岩型金刚石生长于非常低碳过饱和,接近平衡的条件下,其生长速率较低。生长完成后,大多数橄榄岩型金刚石将遭熔蚀;②八面体榴辉岩型金刚石,为层层生长机制,生长于低碳过饱和,但较不接近平衡的条件下。生长过程中遭受轻微熔蚀;③榴辉岩型外壳金刚石和立方体金刚石为高碳过饱和条件下低于和高于 $\sigma^*$ 的两种生长机制,其生长历史较为复杂。

金刚石通常较难在纯硅酸盐熔体中生长,从金伯利岩成分的硅酸盐熔体中合成生长金刚石的唯一例子是在超高温(1 800~2 000 °C)高压(7.0~7.7 GPa)条件下,而这种条件与天然金刚石生长的 P-T 条件不符<sup>[32]</sup>。另一方面,纯硅酸盐熔体中碳的溶解度较低,且过渡金属离子含量较低,不利于金刚石的核化和生长。在过渡金属熔体中合成金刚石的生长速率很高,这些合成的金刚石在内部形态和外部形态等方面均与天然金刚石不同<sup>[30,31]</sup>。在金刚石中心包裹体中常可见到硫化物,说明硫化物参与了金刚石的核化。硫化物熔体为地幔基性超基性环境的一部分,其性质在硅酸盐熔体和金属熔体之间。硫化物中的还原碳的含量要比硅酸盐熔体的含量高一个数量级,而低于金属熔体中的含量<sup>[33]</sup>。硫化物中的过渡金属自由离子的含量要高于硅酸盐熔体中的含量,而低于金属熔体中的含量<sup>[34]</sup>,这种中间性质有利于金刚石在近平衡条件下慢速生长。Bulanova 等<sup>[35]</sup>在研究合成金刚石包裹体中硫化物的含量的基础上,提出金刚石形成于硫化物-硅酸盐熔体或流体中的低碳过饱和溶液中。

立方体金刚石中较大的流体包裹体的研究表明,这些金刚石生长于富 K、Ca 的流体中,可能是富含挥发份的硅酸盐熔体<sup>[36~38]</sup>。金刚石和金刚石籽晶在微量元素方面的相似性说明大多数金刚石在核化和整个生长过程中有着相似的液相和固相<sup>[5]</sup>。

#### 4 金刚石包裹体中的古地幔流体信息

目前对地幔流体的探讨主要为对含水熔体和地幔交代岩的研究。原则上讲,直接的地幔流体的信息只能来自于幔源矿物中流体包裹体的研究,而大多数情况下这种流体均是次生的,因为硅酸盐相和氧化相缺乏足够的硬度来防止在矿物上升到地球表层过程中包裹体中原始流体的爆裂。

金刚石是最硬的矿物,因此是携带地幔流体到地球表层的最好的矿物<sup>[39]</sup>。由于金刚石的年龄很大,因此它携带的实际上是一种古地幔流体<sup>[40]</sup>。流体包裹体中石英子晶的红外吸收光谱表明金刚石微流体包裹体室温下的压力为 1.5~2.1 GPa,相当于地幔温度(1 000~1 300 °C)条件下 4~7 GPa。该温压条件在金刚石的稳定区域内,表明金刚石中的流体包裹体是在其生长时捕获的<sup>[41]</sup>。由于金刚石本身的化学惰性,除了可能有一些碳的交换外,其流体包裹体成分可以保存下来。因此,纤维状金刚石和八面体金刚石的纤维状外壳(coat)中的流体包裹体提供了研究上地幔流体的样品,还可以提供下面一些信息:高压条件下流体的化学和热力学性质、上地幔的氧化还原条件、不相容元素运移过程中流体的作用、地幔稀有气体的化学成分和同位素组成以及金刚石的成因等<sup>[36]</sup>。

Bulanovo 等<sup>[5]</sup>认为金刚石中所捕获的包裹体物质可能是几个端元组分的非均质混合物,包括铁、铁氧化物、硫化物、碳酸盐和富 K、Cl 的液相。

##### 4.1 流体包裹体液相成分

金刚石微流体包裹体中通常包含有一定数量的 SiO<sub>2</sub>、K<sub>2</sub>O、CaO、FeO 等,存在于其子晶多相集合体中。这些多相集合体通常包括碳酸盐矿物、石英、叶硅酸盐矿物和磷灰石等矿物<sup>[36,42]</sup>。

世界不同地区纤维状金刚石流体包裹体中的元素含量存在较大的差异,说明上地幔存在较大的不均一性。现以著名的博茨瓦纳产出的金刚石中的流体包裹体成分为例<sup>[37,38]</sup>来窥探其流体成分特征:

博茨瓦纳纤维状金刚石微流体包裹体中的流体成分在一个宽而连续的范围。流体中 Si 和其它成分的含量呈明显的线性关系:SiO<sub>2</sub> 与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 呈正相关关系,与 CaO、MgO 和 FeO 呈反相关关系(其它地区的金刚石大都也存在这种关系<sup>[43]</sup>)。流体中的 Mg[即 Mg/(Mg+Fe)]值为 0.55~0.44,并且随着 SiO<sub>2</sub> 含量的增加而降低。钾在这些金刚石流体中高度富集(K<sub>2</sub>O 质量百分数达到 22%),与 SiO<sub>2</sub> 呈弱负相关。P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 与 SiO<sub>2</sub> 呈弱负相关。TiO<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>O 和 Cl 的含量与其它元素关系不明显。

10 个单个金刚石中的流体包裹体的化学成分没有明显的径向分布特征,但有另 3 个特征明显:其包裹体流体成分由中心向边缘 CaO、MgO 和 FeO 轻微增加,而 SiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 则降低,其它成分如 Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O、TiO<sub>2</sub>、Cl 和 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 特征不明显。

不同金刚石中的流体包裹体 H<sub>2</sub>O/(H<sub>2</sub>O +

CO<sub>2</sub>) 比值不同, 在 0.3~0.6 之间变化, 与 SiO<sub>2</sub> 呈较好的正线性关系。H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub> 含量的变化范围分别为 20×10<sup>-6</sup>~500×10<sup>-6</sup>、15×10<sup>-6</sup>~940×10<sup>-6</sup>。流体包裹体中富 H<sub>2</sub>O 的端元 [H<sub>2</sub>O/(H<sub>2</sub>O+CO<sub>2</sub>)] 比值为 0.9] 含有相对高的 SiO<sub>2</sub> (58.4%) 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (6.8%) 含量; 而富 CO<sub>2</sub> 的端元 [H<sub>2</sub>O/(H<sub>2</sub>O+CO<sub>2</sub>)] 比值为 0.3] 含有低的 SiO<sub>2</sub> (13.6%) 含量, 高的 CaO (20.5%), MgO (13.2%), FeO<sub>(total)</sub> (19.5%), P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (2.4%) 含量; K<sub>2</sub>O 含量在这两种流体中均较高。

金刚石流体包裹体中的大部分微量元素 (Sc、Co、Zn、As、Br、Rb、Sr、Cs、Ba、Th、U、稀土等) 含量几乎随 SiO<sub>2</sub> 含量的增加而线性相关降低。Ni、Cr、Ta 与 SiO<sub>2</sub> 相关关系不明显, 而 Zr、Hf 随 SiO<sub>2</sub> 含量的增加先减少后又增加。与金伯利岩和钾镁煌斑岩相比, 博茨瓦纳金刚石流体包裹体中的大部分不相容元素含量要高出 5~10 个数量级。不相容元素在富 CO<sub>2</sub><sup>-</sup> 的流体包裹体中比在富 SiO<sub>2</sub> 的流体包裹体中通常也要高出 2~5 个数量级。与原始地幔相比, 博茨瓦纳金刚石流体包裹体中的亲 Fe 元素含量 (Cr、Co、Ni 等) 与其基本一致, 但大部分不相容元素含量却要高出 2~3 个数量级。

#### 4.2 流体包裹体中的气相成分

利用红外光谱对八面体金刚石的纤维状外壳进行的研究已经证实了流体包裹体中水和 CO<sub>2</sub> 的存在<sup>[44]</sup>。Navon 等<sup>[36]</sup>和 Guthrie 等<sup>[42]</sup>认为水和 CO<sub>2</sub> 存在于金刚石各种亚微流体包裹体中。Navon 等<sup>[36]</sup>估计金刚石 (外壳和立方体形状) 流体包裹体中的水和 CO<sub>2</sub> (碳酸盐) 含量要比钾镁煌斑岩和金伯利岩中的高出一个数量级。大多数金刚石微流体包裹体含包裹体总质量的 40% 的水和 CO<sub>2</sub> (主要以 CO<sub>2</sub><sup>-</sup> 的形式存在), 其变化范围分别为 118×10<sup>-6</sup>~294×10<sup>-6</sup>、44×10<sup>-6</sup>~107×10<sup>-6</sup>。H<sub>2</sub>O/(H<sub>2</sub>O+CO<sub>2</sub>) 比值在 0.6~0.8 之间变化。目前发现有这种流体包裹体金刚石的地方有扎伊尔、塞拉里昂、西伯利亚、博茨瓦纳和印度等。

对我国辽宁复县金刚石中的流体包裹体气相成分的研究结果表明<sup>[45]</sup>, CO<sub>2</sub> 为主要成分, 绝大多数样品含 H<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub>S 和 CH<sub>4</sub>, 流体包裹体的 CO<sub>2</sub>/(CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O) (摩尔百分比) 介于 0.5581~1.000 (气相) 和 0.3659~0.7312 (液相) 之间, 绝大多数为 0.7067~0.7907, 气相的 CO<sub>2</sub>/(CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O) (摩尔百分比) 略高于液相, 并均高于其寄主金伯利岩。这与普遍认为的地幔流体组成富 H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub> 的认识基本一致, 但 CO<sub>2</sub>/(CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O) (摩尔百分比) 要明显高于 Navon

(1988) 所报道的 0.1~0.5, 且绝大多数在 0.2~0.4 之间。

绝大多数华北地台金刚石样品中的流体包裹体气相成分 (原子百分比) 均在整个地台所有样品的总平均量附近波动, 其中 H 占主导, C+H+O 占 95% 以上<sup>[43]</sup>, 表明地幔流体中所存在的最基本组成是 C、H、O。对世界各地金刚石中的流体包裹体的气相成分进行 C、H、O 体系成分投点, 如图 1 所示。从图中可以看出, 大多数落于 CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CH<sub>4</sub> 成分三角区中。其中国外金刚石中的流体包裹体总体上投点在富 CH<sub>4</sub> 流体区, 而我国金刚石中的流体包裹体则偏向富 CO<sub>2</sub> 流体区。流体成分一般受 fO<sub>2</sub> 的制约, 随着 fO<sub>2</sub> 的降低, 以 CO<sub>2</sub>、CO、H<sub>2</sub>O 为主的较为氧化的流体将演变为以 CH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 为主的高还原流体。如博茨瓦纳金刚石中的流体包裹体气相成分中 CH<sub>4</sub> 含量较高, 其 fO<sub>2</sub> 相当于 Fe-FeO<sup>[42]</sup>, 而我国辽宁复县金刚石中的流体包裹体气相成分则以 CO<sub>2</sub> 为主, 应是一种较氧化的环境<sup>[45]</sup>。

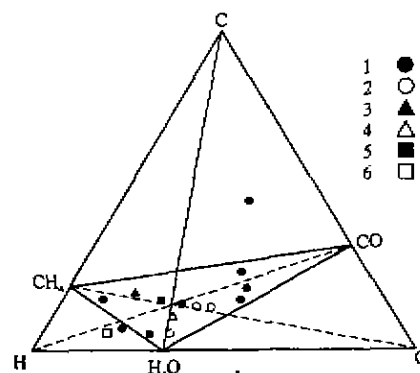


图 1 金刚石流体包裹体成分投点分布图<sup>[43]</sup>

Fig. 1 Diagram of composition distribution of fluid-inclusions in diamonds

1. 中国金刚石中的气相流体; 2. 中国金刚石中的液相流体; 3. 南非金刚石中的包裹体; 4. 南非、博茨瓦纳及美国金刚石流体包裹体平均成分; 5. 俄罗斯雅库特金刚石中流体包裹体平均成分; 6. 俄罗斯 Mir 金刚石中流体包裹体平均成分

## 5 结 论

金刚石中含有其形成时捕获的包裹体, 通过对这些包裹体的研究可以获取大量其形成古地幔环境的信息。

(1) 利用金刚石包裹体中的共生矿物对作地质温度计和地质压力计, 可以测定金刚石在古地幔中形成的温度和压力。测定结果表明大部分金刚石形成于温度 1 000~1 300 °C、压力 4 000~6 000 kPa

(即 150~200 km)的环境中,少数可至 1 500 °C 以及 25 000 kPa。

(2) 根据金刚石包裹体中的矿物相平衡,可以了解金刚石形成时的地幔物相。现在一般认为金刚石生长的地幔物相中至少有熔体相和挥发相两种,金刚石形成于硫化物-硅酸盐熔体或流体中的低碳过饱和溶液中。

(3) 对金刚石流体包裹体的研究表明,不同地区其元素含量存在较大的差异,说明金刚石形成时的古地幔是不均一的。但也有一些相似的特征,如液相中的  $\text{SiO}_2$  与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  呈正相关关系,与  $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$  和  $\text{FeO}$  呈反相关关系;流体包裹体中的大部分不相容元素含量要比金伯利岩和钾镁煌斑岩中的高;气相成分以  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CH}_4$  为主,表明地幔流体中所存在的最基本组成是 C、H、O 等。

#### 参考文献(Reference):

- [1] Richardson S H, Gurney J J, Erlank A J, *et al.* Origin of diamonds in old enriched mantle[J]. *Nature*, 1984, 310: 198~202.
- [2] Mitchell R H. Kimberlites and lamproites primary sources of diamond[J]. *Geoscience Canada*, 1991, 18: 1~16.
- [3] Lang A R. Internal structure[A]. In: Field J E, ed. *The Properties of Diamond*[C]. London: Academic Press, 1979. 425~426.
- [4] Bulanova G P. The formation of diamond[J]. *J Geochem Explor*, 1995, 53: 1~23.
- [5] Bulanova G P, Griffin W L, Ryan C G. Nucleation environment of diamonds from Yakutian kimberlites[J]. *Mineral Magazine*, 1998, 62: 409~419.
- [6] Bulanova G P, Griffin W L, Ryan C G, *et al.* Trace elements in sulfide inclusions from Yakutian diamonds[J]. *Contrib Mineral Petrol*, 1996, 124: 111~125.
- [7] Lambrecht W R L, Lee C H, Segall B, *et al.* Diamond nucleation by hydrogenation of the edges of graphitic precursors[J]. *Nature*, 1993, 364: 607~610.
- [8] Milledge H J, Woods P A, Taylor W R, *et al.* Cathodoluminescence and infrared studies of Russian diamonds[A]. In: *Abstr IAVCEI General Assembly* [C]. Canberra, 1993. pp74.
- [9] Griffin W L, Gurney J J, Ryan C G. Variations in trapping temperatures and trace elements in peridotite-suite inclusions from African diamonds: evidence for two inclusion suites, and implications for lithosphere stratigraphy[J]. *Contrib Mineral Petrol*, 1992, 110: 1~15.
- [10] Griffin W L, Sobolev N V, Ryan C G, *et al.* Trace elements in garnets and chromites: Diamond formation in the Siberian lithosphere[J]. *Lithos*, 1993, 29: 235~256.
- [11] Cheng F, Guo J G, Chen J C, *et al.* Potassic salt inclusions found in diamonds[J]. *Chinese Science Bulletin*, 1992, 37(10): 921~923(in Chinese).
- [12] Cheng F, Guo J G, Wang S X, *et al.* NaCl inclusions found in diamonds[J]. *Chinese Science Bulletin*, 1992, 37(16): 1 489~1 491 (in Chinese).
- [13] Leag I, Guo W, Friedman I. Natural occurrence of silicon carbide in a diamondiferous kimberlite from Fuxian[J]. *Nature*, 1991, 346: 352~354.
- [14] Zhao L, Lu F X, Zheng J P, *et al.* Natural silver and silver-containing iron-gold alloy inclusions found in diamonds the first time[J]. *Chinese Science Bulletin*, 1995, 40(12): 1 114~1 115(in Chinese).
- [15] Ellis D J, Green D H. An experimental study of the effect of Ca upon garnet-clinopyroxene Fe-Mg exchange equilibria[J]. *Contrib Mineral Petrol*, 1979, 71: 13~22.
- [16] Griffin W L, Jaques A L, Sie S H, *et al.* Conditions of diamond growth: a proton microprobe study of inclusions in West Australian diamonds [J]. *Contrib Mineral Petrol*, 1988, 99: 143~158.
- [17] Griffin W L, Sobolev N V, Ryan C G, *et al.* Trace elements in garnets and chromites: diamond formation in the Siberian lithosphere[J]. *Lithos*, 1993, 29: 236~257.
- [18] O'Neil H St C, Wall V G. The olivine-orthopyroxene-spinel oxygen geobarometer, the nickel precipitation curve, and oxygen fugacity of the Earth's upper mantle[J]. *J Petrol*, 1987, 28: 1 169~1 191.
- [19] Jarikov V A, Ishbulatov R A, Chudinovskikh L T. The eclogitic barrier and clinopyroxenes of high pressure[J]. *Geol Geophys*, 1984, 12: 54.
- [20] Brey G P, Nickel K G, Kogarko L. Garnet pyroxene equilibrium in system  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (CMAS), and prospects for simplified (T-independent) lherzolite barometry and eclogite-barometer[J]. *Contrib Mineral Petrol*, 1986, 92: 448~453.
- [21] Jaques A L, Haggerty S E, Lucas H, *et al.* Mineralogy and petrology of the Argyle (AK1) lamproite pipe, Western Australia. Kimberlites and related rocks, vol 1, Their composition, occurrence, origin and emplacement[J]. *Geol Soc Aust Spec Publ*, 1989, 14: 153~169.
- [22] Kesson S E, Ringwood A E. Slab-mantle interactions 2. The formation of diamonds[J]. *Chem Geol*, 1989, 78: 97~118.
- [23] Liu L-g, Mernagh T P, Jaques A L. A mineralogical Raman spectroscopy study on eclogitic garnet inclusions in diamonds from Argyle[J]. *Contrib Mineral Petrol*, 1990, 105: 154~161.
- [24] Liu L-g. Genesis of diamonds in the lower mantle[J]. *Contrib Mineral Petrol*, 1999, 134: 170~173.
- [25] Moore R O, Gurney J J. Pyroxene solid solution in garnets included in diamond[J]. *Nature*, 1985, 318: 553~555.
- [26] Irifune T, Sekine T, Ringwood A E, *et al.* The eclogite-garnet transformation at high pressure and some geophysical im-

- plications[J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1986, 77: 245~256.
- [27] Boyd F R, Gurney J J, Richardson S H. Evidence for a 150~200 km thick, Archaean lithosphere from diamond inclusion thermobarometry[J]. *Nature*, 1985, 315: 387~389.
- [28] Moore R O, Gurney J J, Griffin W L, *et al.* Ultra-high pressure garnet inclusions in Monastery diamonds; trace element abundance patterns and conditions of origin[J]. *Eur J Mineral*, 1991, 3: 213~230.
- [29] Sunagawa I. Characteristics of crystal growth in nature as seen from the morphology of mineral crystals[J]. *Bull Mineral*, 1981, 104: 81~87.
- [30] Sunagawa I. Growths of crystals in nature[A]. In: Sunagawa I. *Materials Science of the Earth's Interior*[C]. Tokyo: Terrapub, 1984. 61~103.
- [31] Sunagawa, I. Morphology of natural and synthetic diamond crystals[A]. In: Sunagawa I, ed. *Materials Science of the Earth's Interior*[C]. Tokyo: Terrapub, 1984. 303~331.
- [32] Arima M, Nakayama K, Yamaoka S, *et al.* Crystallization of diamond from a silicate melt of kimberlite composition in high-pressure and high-temperature[J]. *Geology*, 1993, 21: 968~970.
- [33] Saxena S K. Oxidation state of the mantle[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1989, 53: 89~95.
- [34] Chepurov A I. On the role of sulfide melt in the process of diamond origin[J]. *Geol Geophys*, 1988, 8: 110~124.
- [35] Bulanova G P, Spetsius Z V, Leskova N V. Sulfides in Diamond Growth and Mantle Xenoliths from Kimberlite Pipes of Yakutiya[M]. Novosibirsk: Nauka, 1990. pp118.
- [36] Navon O, Hutcheon I D, Rossman G R, *et al.* Mantle-derived fluids in diamond micro-inclusions[J]. *Nature*, 1988, 335: 784~789.
- [37] Schrauder M, Navon O. Hydrous and carbonatitic mantle fluids in fibrous diamonds from Jwaneng, Botswana [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1994, 58: 761~771.
- [38] Schrauder M, Koeberl C, Navon O. Trace element analyses of fluid-bearing diamonds from Jwaneng, Botswana [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1996, 60: 4 711~4 724.
- [39] Roedder E. Fluid inclusions[J]. *Reviews in Mineralogy*, 1984, 12: 1~664.
- [40] Richardson S H, Gurney J J, Erlank A J, *et al.* Origin of diamond in old enriched mantle[J]. *Nature*, 1984, 310: 198~202.
- [41] Navon O. High internal pressures in diamond fluid inclusions determined by infrared absorption[J]. *Nature*, 1991, 353: 746~748.
- [42] Guthrie Jr G D, Veblen D R, Navon O, *et al.* Submicrometer fluid inclusions in turbid-diamond coats[J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1991, 105: 1~12.
- [43] Lu F X, Zhao L, Zheng J P. Geochemistry of mantle fluids and asthenosphere, related with kimberlites[A]. In: Du L T, ed. *Geochemistry of Mantle Fluids and Asthenosphere (asthenoliths)*. Beijing: Geological Publishing House, 1996. 97~153(in Chinese).
- [44] Chrenko R M, McDonald R S, Darrow K A. Infra-red spectra of diamond coat[J]. *Nature*, 1967, 213: 474~476.
- [45] Zheng J P, Lu F X, Guo H, *et al.* Studies of fluid inclusions in diamonds[J]. *Chinese Science Bulletin*, 1994, 39(3): 253~256.

## INFORMATION OF OLD MANTLE FROM INCLUSIONS IN DIAMONDS

XIAO Hua-yun<sup>1</sup>, LIU Cong-qiang<sup>1</sup>, HUANG Jiu-long<sup>2</sup>

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, CAS, Guiyang 550002, China; 2. Open Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, CAS, Guiyang 550002, China)

**Abstract:** The inclusions in diamonds captured from the old mantle during the growth of the diamonds can be carried to the surface layer of the Earth. They kept some information of the old mantle. The information can be obtained by studying these inclusions in diamonds. The paper introduced the character of inclusions in diamonds. And some results about the physico-chemical environment, the phase, and the fluids in the old mantle from inclusions in diamonds are summarized.

**Key words:** Diamond; Inclusions; Old mantle.