

湖南金刚石的显微塑性变形特征

杨明星, 潘兆橹

中国地质大学珠宝学院, 湖北武汉 430074

摘要: 湖南金刚石主要产自沅江流域. 金刚石表面普遍遭受了强烈的熔蚀, 与位错相关的熔蚀特征主要为熔蚀线和熔蚀孔道. 熔蚀线常见的为一组和二组, 有时为三组, 组内相互平行, 组间相互交切. 熔蚀孔道则沿主滑移面成排分布, 孔道圆而直, 其形成的原因与主滑移面和另一强滑移面交切形成的应力虚脱区有关. 将金刚石沿生长中心磨成薄片, 在阴极发光 (CL)、正交偏光和显微放大观察发现, 金刚石的主滑移面方向常表现为平行消光条带, 一组条带相互平行, 二组相互交切, 三组形成六方环, 四组构成应力幻影. 消光条带与褐色色带的形成密切相关, 有褐色色带必有消光条带与之对应, 但有消光条带则不一定有褐色色带与之对应. 透射电镜 (TEM) 资料显示: 金刚石中刃型位错与螺旋位错均有发育, 位错缠结十分明显, 位错密度分布不均, 在位错缠结的带内位错密度明显高于带间. 从生长与变形特征的关系来看, 金刚石的塑性变形发生于生长完成之后.

关键词: 金刚石; 塑性变形; 熔蚀; 消光条带; 褐色色带; 位错缠结.

中图分类号: P578.1; P585.1

文章编号: 1000—2383(2004)01—0045—05

收稿日期: 2003—06—26

Characters of Plastic Deformation on Diamonds from Hunan Province, China

YANG Ming-xing, PAN Zhao-lu

Gemological Institute, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

Abstract: The studied diamonds come from the Yuanjiang River in Hunan Province, China. The diamonds were etched strongly, the etched lines and etched dislocation channels can be seen on the surface of diamond. The most commons are two sets lines, up to four sets occasionally. The line parallels each other in the same set, but across between two sets. Rows etched dislocation channels that represent zones of weakness in the crystal structure distribute along main deformed faces. Studies on the chosen polished slab specimens for micro-characters by gem microscope and polarizing microscope, cathodoluminescence (CL) show that the parallel extinctions caused by the main plastic deformation planes are clear under crossed polarizers, with two sets of parallel extinctions intersecting, three sets forming ring, four sets forming a strain phantom. The brown bands are closely related to the parallel extinctions; the brown bands are surely accompanied by the parallel extinctions, but the parallel extinctions do not guarantee to be accompanied by the brown bands. TEM shows both screw and knife dislocation can be seen and dislocation tangle is very clear; the dislocation density is uneven distribution; the density in tangle belt is clearly higher than that in the zone between two belts. The plastic deformation occurred after the growth stage of diamond.

Key words: diamond; plastic deformation; etch; extinction; brown band; dislocation tangle.

0 引言

湖南金刚石主要分布于沅江流域各地, 也零星散布于相邻地区, 如澧水、资水、湘水、乌江、都柳江

和赤水河诸流域的一些地方. 金刚石的分布明显不受现在地形、地貌控制, 分散于第四纪砂矿中, 只在常德、桃源、怀化等地形成有开采价值的细谷砂矿, 其原生矿源目前尚不清楚 (章人骏, 1985). 湖南金

石的颜色主要为无色、黄色、黄绿色、黄褐色、绿色以及少量桃红色、褐红色、灰色、黑色等. 其中黄褐色、黄绿色和黄色占绝大多数, 无色的较少. 湖南金刚石中有 19%~35% 的样品有褐色、绿色或紫色色斑, 以褐斑为主.

金刚石一般都有较完整的晶体, 单晶体占绝大多数. 单体最大质量为数十克拉, 平均质量在 0.2~0.5 ct 之间(1 ct=0.2 g).

湖南金刚石整体氮含量较低, 76% 的样品氮含量低于 100×10^{-6} , 其中有约 5% 的样品基本不含氮; 部分样品含氢. 按氮的含量、氮的聚集类型以及各类型的比例, 湖南金刚石中有 IaA 型、IaB 型、Ib+IaA 过渡型和 IIa 型, Ib 型和 IIa 型的比例偏高(杨明星, 2001).

1 金刚石表面的位错特征

湖南金刚石表面普遍遭受了较强烈的熔蚀, 晶体主要为类十二面体、类八面体、类六面体和类八—十二面体. 位错研究的一个主要方法是浸蚀法, 因而湖南金刚石的晶体表面特征, 就是研究所需天然的浸蚀面. 晶体表面除了三角形、四边形和六边形等熔蚀坑以外, 与塑性变形有关的熔蚀特征主要有 2 种类型: 熔蚀线和熔蚀孔道.

熔蚀线主要出现在金刚石 {111} 面出露的方向上, 表现为线状熔蚀丘, 有时为一组平行线, 有时为两组相互交叉, 有时可见三组交叉(图 1). 在图 2 上还可以见到滑移面之间的相互交切. 四组熔蚀线在同一晶面上同时出现则很少见.

熔蚀孔道发育在一粒重 0.536 ct、类十二面体形、淡褐黄色的晶体中, 表面熔蚀特征十分明显, 四组熔蚀线十分清晰; 滑移变形面相互交切, 方式多样(图 3); 在两组强滑移面交汇处发育成排分布的孔洞, 整个晶体中有 7 排, 约 50 个孔, 这些孔均笔直地向晶体内发展, 其中还有一排孔与对面另一排孔相对应的现象(图 4). 孔口较大, 有些相邻孔口相连, 向内逐渐变小, 孔径 0.01~0.05 mm, 孔深约 0.2~0.7 mm, 孔道沿 {111} 晶棱方向分布. 孔壁圆, 部分有圆形凹坑. 孔洞内的充填物主要为石墨.

国外有关熔蚀孔道的报道最早见于 Hofer (1985), 他在 3 粒粉红色澳大利亚金刚石中发现熔蚀孔道 (etched dislocation channel); Crowning -

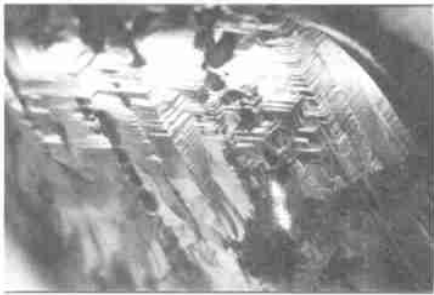


图 1 金刚石表面三组熔蚀纹交叉颇似双晶的鱼骨纹(60×)

Fig. 1 Three sets etched lines likel fish bones on the diamond surface



图 2 金刚石表面熔蚀线(对应内部的滑移面)相互交切(60×)

Fig. 2 Intersect between three sets etched lines



图 3 发育熔蚀孔道的类十二面体金刚石(1.4.92 mm)

Fig. 3 Diamond crystal with etched dislocation channels



图 4 熔蚀孔道呈圆形成排向晶体内发展(60×)

Fig. 4 Rows of round channels

shield(1992)也报道在粉红色金刚石中发现“之”字形熔蚀孔道. 湖南金刚石中熔蚀孔道与这些报道有几点不同:(1)金刚石为褐黄色;(2)孔道成排分布,孔道数量多;(3)孔道直,不呈“之”字形,孔壁圆,不为方形.

2 金刚石内部的变形特征

金刚石在受到塑性变形改造后,晶格变形面由于应力集中,常常表现出有规律性的消光特征,为此我们将 53 粒样品沿晶体中心两侧磨成薄片状,厚度为 0.1~0.2 mm,分别进行阴极发光(CL)、正交偏光和显微特征研究. 实验条件:美国宝石学院生产的 Mark VII 型宝石显微镜、偏光仪和成都理工学院生产的 LBY-1 型阴极发光仪(测试电压:8~11 kV,电流:1 600~2 200 μ A).

2.1 CL 图像

CL 图像是目前研究金刚石生长特征最有效的手段之一,它能较好地展示金刚石的生长特征. CL 图像对于塑性变形的讨论有 2 个方面的意义:(1)能较好地展示金刚石的生长历程,这样对有些研究特征是属生长特征,还是属于塑性变形特征可提供关键性的鉴别证据.(2)能展示少量的塑性变形信息. 总体上来说湖南金刚石的塑性变形特征在 CL 图像上表现不明显,但少量样品有一定表现,如 HS05-1 为一褐黄色样品,CL 图像上显示了与塑性变形有关的 3 组细密线,但仅在部分区域明显.

2.2 褐色色带分布特征

在湖南金刚石许多样品中都可以见到呈条带状分布的褐色. 有些样品为一组平行条带,有些为二组条带呈 70°交叉,有些为三组,表现为六方环状. 这些条带主要特点为:均分布在 $\{111\}$ 面上,平直,相互平行;各条带颜色深浅、条带宽窄和条带间距变化不一,但同一条带颜色比较稳定;贯穿了整个晶体或晶体大部分. 与 CL 图像比较发现,这些条带明显切穿晶体的生长层,显然不属生长特征.

2.3 正交偏光特征

由于在主滑移面上,晶格变形强烈,集中了大量内应力,湖南金刚石中与塑性变形有关的正交偏光特征为平行的异常消光条带,类似于长石的聚片双晶纹,有学者描述为“叶片状”. 从晶体可劈开、锯开的特性以及 CL 资料来看,金刚石内的这些消光条带并不是由双晶面引起的. 这些平行条带有这样的

特点:在样品转动时,平行消光条带并不随转动而发生分裂,而是始终清晰,说明该方向上的内应力集中而且很强;一组平行消光条带要么切穿整个晶体,要么在遇到另一组消光条带时,才会相交消失;三组则形成六边形环状;四组消光面构成“应力幻影”;这些消光条带与生长成因的消光特征明显不同,常在其上进行叠加. 这些条带与褐色色带的关系为:有褐色色带分布,必定可以观察到消光条带与之对应;但有消光条带分布,不一定可以观察到有褐色色带与之对应.

3 金刚石的 TEM 研究

由于金刚石的硬度很大,又发育有 4 组中等解理,其 TEM 制样难度很大,致使金刚石的 TEM 研究开展很少. 笔者的制样方法是:将样品定向从两侧向中心研磨成 0.1 mm 左右的薄片状,再用挖坑仪磨出凹坑,最后用离子减薄仪进行减薄.

所分析样品为一粒 I a 型褐色金刚石,八面体方向有一组明显的褐色色带,沿近 $\{111\}$ 面方向加工成观测样品. 从 TEM 分析的结果来看,湖南金刚石中有刃型位错和螺旋位错发育(图 5),但位错的密度在不同区域相差很大. 从图 6 可以看出,位错的攀移、缠结现象十分发育,位错密度明显不均匀,上下密度大而中间密度小,位错密集区呈条带状分布,带内位错密度明显大于带间,这种现象在样品可观察区分布连续且广泛.

4 讨论

金刚石具有立方结构,按位错的能量同 b^2 成正比,滑动一般应出现在相当于最短伯氏矢量的方向上,因而滑动的最大可能是 $[110]$ 方向;密排面最可能为滑移面,即 $\{111\}$ 面最可能为滑移面;按滑动的难易程度,即打破 C-C 键最容易的方向,仍然为 $\{111\}$ 面. 因而金刚石可能在 $\{111\}$ 面上,沿 $[110]$ 方向发生滑移. $\{111\}$ 有 4 组面,有可能出现多个面均有滑移,并出现交滑移、攀移、形成缠结和胞结构.

从金刚石表面的熔蚀特征的分布来看,湖南金刚石比较普遍地遭受了塑性变形,由于变形面的应力更集中,所以熔蚀线状特征主要表现为线状丘,金刚石有时一组变形比较强烈,有时两组比较强烈,

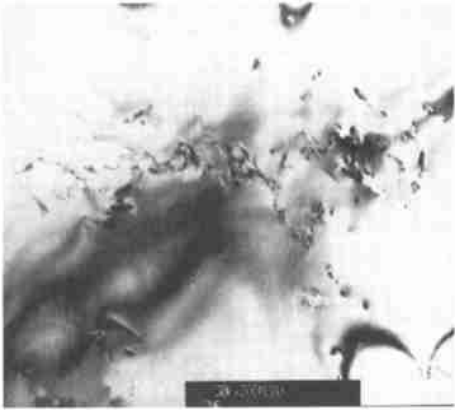


图 5 金刚石中发育的螺旋位错(30 000×)
Fig. 5 Screw dislocations in diamond

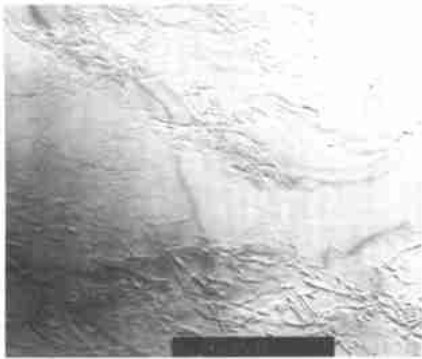


图 6 位错缠结成条带状分布,带内位错密度明显高于带间(15 000×)
Fig. 6 Dislocation density in tangle belt is clearly higher than the zone between belts

三、四组都比较发育的例子比较少,各组之间相互交叉,相互交切,反映位错出现交滑移或者攀移。

熔蚀孔道的分布特点更好地支持了这样的观点,即金刚石在受应力改造时发生滑移变形,这样的滑移变形面两组相交,交汇处形成应力虚脱区,该区在金刚石遭受熔蚀时,更易被熔蚀,而形成“熔蚀孔道”。熔蚀孔道在晶体表面上沿主滑移面分布,在晶体内部沿滑移面交切线方向发展。

湖南金刚石中褐色色带是金刚石生长期后形成的。金刚石有{111}方向的 4 组滑移面,在湖南金刚石中发现有多种情况,如一组褐色色带,二组褐色色带,三组褐色色带,四组相交构成“幻影”。这表明金刚石在塑性变形中,既可能有以某一组面为主,也可能 4 组面均参与变形,但不管是哪一种情况,只要有褐色色带的出现,总会有应变消光条带与之相伴,反映褐色的成因与应变有关。

笔者也注意到,有些样品塑性变形特征明显,但并未见到褐色色带,甚至样品仍为白色,这说明塑性变形实际发生的范围较褐色色带存在的范围大。

金刚石的塑性变形对晶体结构的影响范围较大,而褐色只是塑性变形某个阶段或某种形式的颜色表现。只要有位错滑移的广泛存在,位错的应力场就会使晶体结构应变而出现异常消光条带。这是异常消光条带有时存在,而没有褐色色带与之对应的主要原因。

位错在不同的滑移面上攀移,会使滑移面从一组面转到另一组面,多组面的攀移、缠结、形成胞壁,颜色明显。胞内位错密度低,颜色较淡,这是湖南金刚石出现“幻影”的一种较好理论解释。

对于塑性变形产生的条件,Schmetzer(1999)根据实验室的测试数据,给出了金刚石的塑性变形条件(图 7),虚线为金刚石—石墨的相稳定界线。从图 7 中可以看出金刚石要发生塑性变形,必须有温度、压力条件相互配合,天然金刚石生长的温度在 900~1 300 ℃ 之间,压力在(45~70)×10⁵ kPa 之间,因而在金刚石生长的环境中如果有剪应力作用即可发生塑性变形。如果环境温度太低,在 900 ℃ 以下,则有可能发生脆性变形,这样的例子在雅库特地区有发现,湖南金刚石也见到脆性变形特征。

从冶金学的资料来看,位错攀移所需的温度 $T \geq 0.3 T_m$ (50×10⁵ kPa 时, T_m 为 4 500 K),因而金刚石位错攀移所需温度为 1 350 K(1 077 ℃),金刚石的形成温度已达到 1 200~1 300 ℃ 以上,金刚石内位错已有攀移的温压条件,要使位错集中到亚颗粒边界上,或克服缠结与胞壁需要 2 000 K 以上

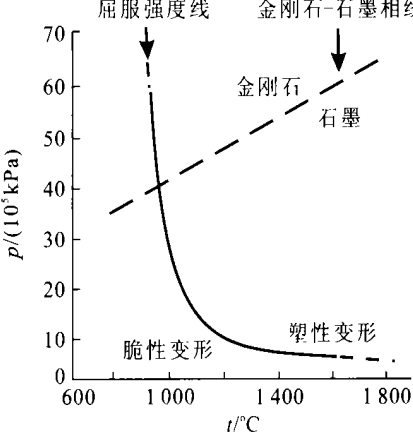


图 7 金刚石塑性变形的温度压力范围 (Schmetzer, 1999)

Fig. 7 Pressure-temperature diagram of diamond

的温度。

湖南金刚石的 TEM 图像显示位错发生了攀移与缠结,表明塑性变形发生时金刚石所在环境的温度不低于 1 077 °C。

从湖南金刚石的表面熔蚀特征、内部生长特征、内部塑性变形特征及 TEM 资料来看,湖南金刚石在形成后的上升阶段,经过了剪应力的作用,发生塑性变形,所以塑性变形影响的是整个晶体,虽然塑性变形并不一定会导致金刚石呈褐色,但是褐色与塑性变形密切相关。在金刚石上升的过程中,金刚石的表面还普遍遭受了熔蚀,在表面留下了丰富的熔蚀特征。

从宝石学的角度来说,研究金刚石的位错特征以及位错与褐色的关系对金刚石的人工高温、高压处理有重要的指导意义。

由于位错与金刚石的褐色密切相关,因而在人工条件下如何对位错进行调整尤为重要,从上面的讨论来看,要克服位错的缠结需 2 000 K 以上的温度,温度越高,位错迁移的速度越快。位错的迁移则与空位的扩散速率密切相关,扩散速率的高低,直接影响位错迁移的速度。由于静水压力会降低空位扩散速率,因而压力增加反而会降低实验效果,但是不加压力,难以保证金刚石的相稳定性,因而金刚石的高温高压改色实验中,温度一般采用 2 000 °C 以上,压力则尽可能采用相线附近的较低压力。

近年来美国 GE 公司和 Nova 公司先后对褐色的 IIa 型和 Ia 型金刚石进行了高温高压处理,褪去了 IIa 型钻石的褐色,使 Ia 型的钻石转变成鲜黄色,这些产品的表面和裂隙中常出现熔蚀和石墨化现象也正说明了这一点。

IIa 型褐色钻石由于纯净,几乎没有杂质元素,在位错得到有效迁移后,金刚石恢复原来的无色。对于 Ia 型的褐色钻石来说,由于含有 A 心、B 心、D 心和 N₃ 中心,在金刚石的处理温度压力条件过高 ($t > 1\ 960\ ^\circ\text{C}$, $p > 85 \times 10^5\ \text{kPa}$) 时 (Moses and

Reinitz, 1999; Collins *et al.*, 2000), B 心、D 心也会不稳定而进行分裂,产生 A 心、C 心。因而 Ia 型褐色金刚石改色后并不呈现白色,只能去掉因塑性变形而引起的褐色成分,新增黄绿色调。

高温高压处理后的金刚石内部微结构发生了一些变化,虽然塑性变形得到部分恢复,消除了褐色,但塑性变形特征并没有完全消失。因而高温高压处理过的金刚石在偏光下仍然可以看到平行消光条带。

References

- Collins, A. T., Kanda, H., Kitawaki, H., 2000. Colour changes produced in natural brown diamonds by high-pressure high-temperature treatment. *Diamond and Related Materials*, 9(2): 113–122.
- Crowningshield, G. R., 1992. Diamond with dislocation channels. *Gems & Gemology*, 38(4): 262–263.
- Hofer, S. C., 1985. Pink diamond from Australia. *Gems & Gemology*, 21(3): 147–155.
- Moses, T., Reinitz, I., 1999. Yellow to yellow-green diamonds treated by HPHT from GE and others. *Gems & Gemology*, 35(4): 203–204.
- Schmetzer, K., 1999. Clues to the process used by general electric to enhance the GE POL diamonds. *Gems & Gemology*, 35(4): 186–190.
- Yang, M. X., 2001. Study on internal characters and colour of brown in diamond of Hunan Province (Dissertation). China University of Geosciences, Wuhan, China (in Chinese with English abstract).
- Zhang, R. J., 1985. Prospect of diamond primary deposit in Yuan River and near area. *Hunan Geology*, 4(1): 1–12 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 杨明星, 2001. 湖南金刚石内部特征及褐色成因研究 (博士学位论文). 武汉: 中国地质大学.
- 章人骏, 1985. 论沅水流域及其邻区金刚石原生矿的前景. 湖南地质, 4(1): 1–12.