I a 型褐色金刚石结构缺陷的同步 辐射白光形貌特征

陈美华1,陈 征1,狄敬如1,路凤香2,巫 翔3

1. 中国地质大学珠宝学院, 湖北武汉 430074

2. 中国地质大学地球科学学院,湖北武汉 430074

3. 中国科学院高能物理研究所同步辐射室,北京 100039

摘要:同步辐射白光形貌术具有射线强度大、准直性好、摄谱时间短、分辨率高等特点,是无损研究晶体缺陷的有效工具.采 用该方法对产自山东蒙阴、辽宁瓦房店和湖南沅江3个矿区的31颗典型金刚石样品进行了研究.白光形貌像揭示,金刚石 中普遍存在晶体结构畸变的特征,并且变形程度不等,部分严重变形晶体具有异常劳埃衍射式样;其衍射斑点的形态、衬度 及条纹变化反映了金刚石晶体结构变形的程度和复杂性.晶格的完整性与金刚石的褐色强度无明显相关性.该类结构缺陷 与金刚石的复杂形成过程和深部保存条件有关.

关键词: 结构缺陷; 金刚石; 同步辐射; 白光形貌术.

中图分类号: P619.24 文章编号: 1000 - 2383(2005)02 - 0187 - 04

收稿日期: 2004 - 05 - 02

Structure Defects in Type I a Brown Diamonds by Polychromatic Synchrotron Radiation Topography

CHEN Mei hua¹, CHEN Zheng¹, DI Jing ru¹, LU Feng xiang², WU Xiang³

1. Gemmological Institute, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

2. Faculty of Earth Sciences, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

3. Beijing Synchrotron Radiation Facility, Institute of High Energy Physics,

Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China

Abstract Polychromatic synchrotron radiation (SR) is an effective method for the non destructive study of diamond crystal defects. Its advantages include the use of intense X ray, short exposure time, high collimation and high resolution. The SR method was applied to 31 diamond crystals from three major Chinese diamond mine areas; Mengyin in Shandong Province, Wafangdian in Liaoning Province and Yuanjiang area in Hunan Province. The diamond crystals generally showed structure deformation and had different degrees of deformation. Some diamonds with serious deformation demonstrated strong aster ism and spot fragmentation in Laue pattern. Factors such as shape, contrast and the interior structure of reflexes in Laue patterns indicate the degree and complexity of crystal deformation. Results show that the crystal imperfections have not ob vious relationship to the intensity of the diamonds' brown color. It is likely that crystal defects correlate with the complex crystallization processes and deep environment of diamonds.

Key words: structure defect; diamond; synchrotron radiation; polychromatic topography.

金刚石复杂多变的生长环境往往导致晶体中产 杂质中心等,致使原来成分均匀单一的晶体发生不 生多种缺陷,如位错、晶格参数变化、包裹体、多类型 同程度的晶格畸变(奥尔洛夫,1977). Harris(1992)

基金项目:国家自然科学基金项目(No.40272021).

作者简介,陈美华(1966,-),男,副教授,现主要从事金刚石结构、物化性质、处理方法和找矿方向的研究,Email,mhchen@cug,edu.cn (C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House, All rights reserved. http://www.cnki.net

表1 测试样品的特征和类型

Table 1 Characteristics and types of diamond samples

产地	样品号	颜色	质量/g	晶形和表面特征	类型
湖南沅江	H D547	近无色	0.050	菱形十二面体, 晶面发育生长纹和熔蚀坑	IaAB
湖南沅江	H D501	深褐色	0.008	菱形十二面体,{100}曲面上发育由2组滑移线相互交叉形成的网格	IaAB
山东蒙阴	SM372	微褐色	0.014	八面体,晶面边部发育台阶状生长纹	IaB
山东蒙阴	SM337	浅褐色	0.108	变形八面体,表面密布不平坦的熔蚀坑	IaAB
山东蒙阴	SM 301	褐色	0.156	严重变形菱形十二面体,晶面不平坦,具不规则纹理	IaAB
辽宁瓦房店	LW352	近无色	0.102	不规则碎块	IaAB
辽宁瓦房店	LW8	褐色	0.090	菱形十二面体,沿(100)方向抛磨成薄片	IaAB

研究表明,褐色金刚石的颜色与晶体形成期后遭受 1 的塑性变形有关.

X 射线形貌术利用 X 射线在晶体中传播与衍 射的动力学原理(巫翔等,2003),根据晶体完整部分 和非完整部分的衍射衬度差异和消光规律来研究晶 体的结构缺陷. 但传统 X 射线衍射法摄谱时间长, 一般需要十几分钟至数小时,且分辨率不高. 与普通 X 射线相比,同步辐射(许顺生和冯端,1987;马礼敦 和杨福家,2001)是一种新型光源,其发散度极小,强 度比普通 X 射线大 3~4 个数量级,空间分辨率达 几个微米,能快速扫描晶体不同衍射矢量的多个形 貌像,简化衍射式样的解码过程,迅速评价晶体的结 晶完整程度. 波长范围约为 5~15 nm 的同步辐射 X 射线可以透过厚度小于 5 nm 的金刚石晶体,不需 要进行样品预处理就可以观察到衍射结果,是无损 研究晶体缺陷的有效工具.

郭起志等(1995)、李兰杰和郭起志(1999)利用 同步辐射白光形貌术和荧光分析等方法,对2颗产 自辽宁的金刚石进行研究,发现其中存在位错、亚结 构和孪晶界等结构缺陷,分析了位错的类型及其特 征量. Rylov et al. (2001)对30颗具有多种结晶形 态的金刚石单晶体进行同步辐射形貌研究,揭示了 金刚石不同的晶体变形结构.Yu et al. (2002)、于万 里和田玉莲(2003)对1颗产自辽宁的金刚石和1颗 合成金刚石进行同步辐射白光形貌术研究,采用异 向入射成像技术,计算出晶体缺陷的空间方位.

目前为止,国内发现了辽宁瓦房店和山东蒙阴 2个金刚石原生矿区和湖南沅江流域金刚石次生矿 区.由于条件限制,对这3个产地的金刚石进行参比 性研究的工作相对较少.本文利用同步辐射白光形 貌术对3个产地的金刚石晶体进行较系统的讨论, 提供不同褐色强度晶体的结构缺陷信息,揭示金刚 石生长结构变形特征和形成环境变化的复杂性.

实验原理

同步辐射白光形貌像相当于透射劳埃像. 当入 射的准直连续谱透射到晶体上时,晶面按照其与入 射束的相对位置,选择满足衍射条件的波长产生衍 射,在底片上形成衍射斑点.属于同一个晶带的各晶 面族的衍射斑点分布在以该晶带轴为轴的圆锥面 上,圆锥面与底片相交成二次曲线.本文采用劳埃透 射方式,因此属于同一个晶带的衍射斑点分布在通 过底片中心的椭圆上(滕凤恩等,1997).

每个衍射斑点都可以看成是一个晶体的形貌 像. 衍射斑点的形状和内部细节可以反映晶体的完 整程度,但也与射线源的形状、发射或收敛的性质以 及其他几何条件有关. 本文实验是在同一测试条件 下完成的,因此实验结果具有横向可比性.

2 实验样品和方法

2.1 样品特征

选取产自国内 3 个矿区的 31 颗金刚石单晶体 进行测试.其中不同褐色强度及具典型衍射形貌像 的 7 颗样品特征见表 1. 样品类型由 Nicolet550 型 傅立叶红外光谱仪(FTIR)测得.

2.2 实验方法

利用中国科学院高能物理研究所正负电子对撞 机同步辐射连续谱作为射线源.同步辐射能量为 2.2 GeV,水平与垂直接收角皆为1 mrad,形貌几何 分辨率小于0.001 mm.采用劳埃透射装置,样品与 底片距离为40 mm,曝光时间为1~1.5 s.为避免出 现双面成像造成的影像重叠现象,采用了单面显影 技术.



图 1 (a) 样品 HD547 的衍射斑点衬度均一: (b) 样品 LW 8 的衍射斑点放大像中的位错: (c) 样品 HD501 的劳埃衍射图

Fig. 1 (a) Even contrast in the spot of Laue pattern in HD547; (b) Dislocations shown in the spot of Laue pattern in LW8; (c) Strong asterism of Laue pattern in HD501



图 2 (a) 样品 SM 301 显示两组交叉变形带:(b) 平行位错的同步辐射白光衍射斑点放大像:(c) 样品 SM 301 的劳埃衍射图 Fig. 2 (a) Cross strip of deformation shown in the spot of Lane pattern in SM 301; (b) Parallel dislocations in the spot of Lane pattern in SM 301; (c) Laue pattern in SM 301

实验结果与分析 3

为了客观描述样品的结构特征,必须将劳埃衍 射式样和衍射斑点的形貌进行联合观察分析 劳埃 衍射式样描述的是晶体的整体缺陷情况,而斑点形 貌代表的是晶体的内部结构特征,通常与晶体的初 始形成过程和后生变形作用有关($Rylov \ et \ al.$, 2001).

测试结果表明,所选择的测试样品绝大多数都 发生了变形,按照其变形的强弱程度可以分为3类, 即无变形或弱变形、中等变形、严重变形.其中,发生 中等变形样品的衍射斑点显示晶体具有位错、变形 带等结构缺陷,但其劳埃图没有产生星状现象,如样 品 LW8、SM301 所示;发生严重变形样品的衍射斑 点呈破碎状,或者其劳埃图产生星状现象,如样品 HD501, SM372, LW352, SM337.

图 1a 是近无色金刚石 HD 547 的衍射斑点放大 像,其衬度均一,斑点没有发生拉长或变形现象,表 明晶体的完整程度较高.图 1b 是微褐色金刚石 LW8 具有条带结构的衍射斑点放大像,由图可见晶 体中存在位错.图 1c 是金刚石 HD501 的劳埃衍射 图, 白色方形窗口是由于贴放在底片中央的小块铅

皮吸收了透过晶体的光束造成的,窗口周围的黑色 部分是没有被吸收完全的透射光残余, 金刚石 HD501 呈深褐色, {100} 面上具有由 2 组滑移线交 叉形成的网格.由图 1c 可见,衍射斑点明显拉长,从 中心向四周散射,显示星状现象,表明晶体的变形程 度较强烈.

图 2a, 2b 是褐色金刚石 SM 301 的衍射斑点放 大像,显示两种变形结构.图 2a 中,衍射斑点的 2 组 变形带以大约 70°角相交,斑点边缘的变形线出现 弯曲.图 2b 中,平行排列的滑移线横穿整个晶体,其 劳埃图如图 2c 所示,衍射斑点总体呈不规则状.

样品 SM 372 颜色分布不均匀, 总体呈微褐色, 中心近1/4区域呈褐色,界线清晰,图3显示其衍射 斑点放大像,衍射斑点明显拉长,内部显示有位错线 分布,同时其劳埃图产生星状现象,亦表明晶体受到 较强烈的变形.

图 4 是金刚石 SM337 的衍射斑点放大像, 衍射 斑点呈破碎状,由许多复杂形状和大小的碎片拼成, 同时其劳埃图也出现星状现象,表明晶体发生严重 变形. 金刚石 LW352 虽然衍射斑点也呈破碎状, 但 其劳埃图没有星芒化,表明晶体受到的塑性变形作 用没有样品 SM 337 强烈.



图 3 样品 SM 372 的衍射斑点明显拉长 Fig. 3 Stretch of the spot in Laue pattern of SM 372

讨论和主要结论 4

(1) 劳埃衍射式样及衍射斑点的内部细节可以 揭示晶体形变的相关信息, 晶格较完整的晶体显示 正常的劳埃衍射式样,衍射斑点衬度均一、未发生变 形,当晶体遭受变形或者晶格不完整时,衍射斑点的 各区域显示衬度差异或者斑点被拉长(彭志忠, 1982); 当变形严重时, 劳埃图会出现星状现象, 同时 衍射斑点可能破碎.(2)测试结果表明,绝大多数金 刚石都发生了中等或者严重变形.发生中等变形样 品的衍射斑点显示位错、变形带等结构,或者被明显 拉长,其劳埃图中衍射斑点多呈不规则状,发生严重 变形样品的衍射斑点呈破碎状,或者其劳埃图产生 星状现象,说明晶体中不同方向的晶格区域发生了 多重错位,如果进一步加大变形程度,晶体就可能会 碎裂.(3)晶体的褐色强度与晶格的完整程度无明显 关系. 晶体 HD547 和 LW352 都呈近无色, 但其衍 射结果显示很大的差异. 前者的衍射斑点衬度均一, 斑点未发生变形,表明晶体结构较完整,而后者的衍 射斑点呈破碎状,表明晶体变形程度较严重. 深褐色 金刚石 HD501 和浅褐色样品 SM337 的劳埃图都发 生星芒化,但前者的衍射斑点未发生破碎,后者的衍 射斑点破碎成许多复杂形状和大小的碎片,表明浅 褐色样品的变形程度大于深褐色样品.(4)金刚石的 结构缺陷可能由多种原因引起:①在过饱和的结晶 介质条件下生长时(Bulanova, 1995;路凤香等, 1998), 金刚石在形成块状晶体的过程中引入了裂隙 和包裹体,从而引起晶体缺陷的产生;②缺陷也可能 是晶体在经历几个生长阶段后,遭受塑性变形引起 的. 金刚石最初形成时, 晶格可能比较完整, 随后在 地幔高温(>1 200 ℃)塑性条件下存留时,晶体开始 产生变形.变形的方式多种多样,例如金刚石晶体会 呈现挤压、弯曲、大角度旋转错位和扭结等特征,使 得晶格产生各式各样的结构样式,如上述研究样品



图 4 样品 SM 337 的衍射斑点呈破碎状 Fig. 4 Fragmentation spot in Laue pattern of SM 337

中呈现的交叉变形带、平行位错线、条带结构等.

References

- Bulanova, G. P., 1995. The formation of diamond. Journal of Geochemical Exploration, 53: 1 - 23.
- Guo, Q.Z., Li, L. J., Liu, Y. J., 1995. Study of structure de fects of diamonds by polychromatic synchrotron radia tion topography. Journal of Northeastern University (Nature Science), 16(4): 410 - 413 (in Chinese with English abstract).
- Harris, J. W., 1992. Diamond geology. In: Field, J. E., ed., The properties of nature and synthetic diamond. Aca demic Press, London, 345-357.
- Li, L. J., Guo, Q. Z., 1999. Study of natural diamonds by polychromatic synchrotron radiation. Function Material, 30 (6): 655 - 656.
- Lu, F. X., Zheng, J. P., Chen, M. H., 1998. Discuss on for mation of diamond. Earth Science Frontiers, 5(3): 125 -132 (in Chinese with English abstract).
- Ma, L.D., Yang, F.J., 2001. The application outline of poly chromatic synchrotron radiation. Fudan University Press, Shanghai, 110 - 149 (in Chinese).
- Olrov, Ю. П., 1977. Mineralogy of diamond. Translated by Huang, C. E., Chen, S. S., Qi, L. C., et al., Construe tion Industry Press, Beijing, 35 - 110 (in Chinese).
- Peng, Z. Z., 1982. The concise course of X diffraction analy sis. Beijing Graduate School of Wuhan College of Geolo gy, Beijing, 66 - 71.
- Rylov, G. M., Yefimova, E. S., Sobolev, N. V., et al., 2001. Study of imperfect natural diamonds with the applica tion of the X-ray synchrotron radiation (the" Laue SR" method). Nuclear Instruments and Methods in Physics Research (Section A), 470: 182 – 188.
- Teng, F. E., Wang, Y. M., Jiang, X. L., 1997. The analysis of material surface by X diffraction. Science Press, Bei jing, 4 - 9 (in Chinese).

(下转194页)

ublishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

纳米粉体的最佳合成条件为: $n(Co^{2^+})/n(Al^{3^+}) =$ 1 :3, 柠檬酸与金属离子摩尔比为 1 :1, pH 值约为 6. 5, 煅烧温度 t=800 ℃.

References

- Li, W. D., Li, J. Z., Gou, J. K., 2003. Sythesis and character ization of nanocrystalline CoAl₂O₄ spinel powder by low temperature combustion. *European Ceramic Society*, 23: 2289 – 2295.
- Wang, Y. W., Su, Y. C., Xu, Z. Y., 1999. Influences of LiMn₂O₄ synthetic conditions on its microstructure and electrochemical properties. *Journal of Hunan Universi* ty (*Natural Sciences E dition*), 26(4):59 - 62 (in Chinese with English abstract).
- Yang, Z. Z., 1997. Cobalt blue pigment and its progress. *Paint & Coatings Industry*, 4: 39 (in Chinese with English abstract).

- Yue, Z. X., Zhou, J., Zhang, H. G., 1999. Auto combustion behavior of nitrate citrate gels and synthesis of ferrite nano particles. *Journal of the Chinese Ceramic Socie* ty, 27 (4): 465 - 470 (in Chinese with English abstract).
- Zayat, M., Levy, D., 2000. Blue CoAl₂O₄ particles by the sol gel and citrate gel methods. *Chem. Mater.*, 12: 2763 2769.

附中文参考文献

- 王要武, 苏玉长, 徐仲榆, 1999. 合成条件对 LiM n₂O₄ 微观结 构及电化学性能的影响. 湖南大学学报, 26(4): 59 -62.
- 杨宗志, 1997. 钴蓝颜料及其进展. 涂料工业, 4: 39.
- 岳振星,周济,张洪国,1999. 柠檬酸盐凝胶的自燃烧与铁氧 体纳米粉合成. 硅酸盐学报, 27(4),465-470.

(上接190页)

- Wu, X., Wu Z. Y., Tian Y. L., 2003. The application of polychromatic synchrotron radiation topography in gemology. *Journal of Gems & Gemmology*, 5(3): 15 18(in Chinese with English abstract).
- Xu S. S., Feng D., 1987. Topography of X diffraction . Sci ence Press Beijing, 40 – 79 (in Chinese) .
- Yu, W. L., Tian, Y. L., 2003. The principle and method of calculation about structure defects of crystal by poly chromatic synchrotron radiation topography. *Nuclear Technique*, 26(3): 179 – 184 (in Chinese with English abstract).
- Yu, W. L., Zheng, Q. J., Tian, Y. L., et al., 2002. An ap proach in determination of the orientation of disloca tions with synchrotron radiation. *Nuclear Instruments* and Methods in Physics Research (Section A), 491(1 -2): 302 - 306.

附中文参考文献

郭起志,李兰杰,刘雅静, 1995. 金刚石晶体缺陷的同步辐射

白光形貌术研究.东北大学学报(自然科学版),16(4): 410-413.

- 路凤香,郑建平,陈美华,1998.有关金刚石形成条件的讨论. 地学前缘,5(3):125-132.
- 马礼敦,杨福家,2001.同步辐射应用概论.上海:复旦大学出版社,110-149.
- 奥尔洛夫,Ю.Ⅱ.,1977. 金刚石矿物学. 黄朝恩, 陈树森, 戚立昌, 等, 译. 北京: 中国建筑工业出版社, 35 110.
- 彭志忠, 1982. X 射线分析简明教程. 北京: 武汉地质学院北 京研究生部, 66 – 71.
- 滕凤恩, 王煜明, 姜小龙, 1997. X 射线结构分析于材料性能 表征. 北京: 科学出版社, 4 – 9.
- 巫翔, 吴自玉, 田玉莲, 2003. 同步辐射 X 射线形貌术在宝石 学中的应用. 宝石和宝石学杂志, 5(3): 15-18.
- 许顺生,冯端,1987.X 射线衍衬形貌学.北京:科学出版社, 40-79.
- 于万里,田玉莲,2003.同步辐射白光貌相术计算晶体缺陷三 维分布的原理与算法.核技术,26(3):179-184.