津巴布韦金刚石独特的形态及其“指纹”特征的意义

陆太进, 陈 华, 张 健, 宋中华, 柯 捷
LU Tai-jin, CHEN Hua, ZHANG Jian, SONG Zhong-hua, KE Jie

国土资源部珠宝玉石首饰管理中心, 北京 100013
National Gems & Jewelry Technology Administrative Center, Beijing 100013, *China*

摘要: 津巴布韦马朗金刚石矿床为近年来发现的特大型高品位金刚石砂矿。对津巴布韦马朗金刚石产区的金刚石样品进行了矿物学和宝石学研究。结果显示, 津巴布韦金刚石的晶体形态、表面微细特征等与世界上主要产地的金刚石有较大差异。其中最新发现的“十字架”形熔蚀图像和红色斑点是该产地金刚石的典型特征。“十字架”是由大量大小不等的正方形熔蚀坑沿晶体[100]重叠排列而成的, 红色斑点为铁质氧化物沿熔蚀坑棱线生长而成的。研究结果表明, 津巴布韦马朗金刚石的形态特征具有产地“指纹特征”的意义, 对中国地勘单位赴境外进行金刚石找矿具有借鉴意义。

关键词: 津巴布韦; 金刚石; 形态; 表面特征; 熔蚀
中图分类号: P619.24+1 **文献标志码**: A **文章编号**: 1671-2552(2011)10-1638-08

Lu T J, Chen H, Zhang J, Song Z H, Ke J. Unique morphology of Zimbabwe diamond and its “fingerprint” characteristic significance. *Geological Bulletin of China,* 2011, 30(10):1638-1645

Abstract: In recently years, the discovery of a superlarge diamond secondary deposit from the Marange diamond orefield in Zimbabwe has aroused international cooperation between China and Zimbabwe activities in such aspects as geological exploration, mining, and diamond cutting. Therefore, a systematic mineralogical investigation of the diamonds from Zimbabwe was performed to find their characteristic features. It is found that the crystals display characteristic morphology and surface microstructures. The "cross" dissolution pattern consists of a large number of tiny square-shaped etch pits distributed in [100] direction on {100} faces. The red spots on the surface are caused by selective growth of iron oxide minerals along the edges and at the corners of the etch figures. The results could have reference value for studying the geochemical environment of the ore deposit.

Key words: Zimbabwe; diamond; morphology; surface characteristics; corrosion

中国金刚石储量在世界总储量中所占的比例很小, 并且金刚石自给率很低。原生金刚石的开采处于关停状态, 只有湖南沅水流域金刚石砂矿民间有少量开采。前些年地质人员在湖南、贵州等地开展金刚石找矿工作, 但没有取得突破。近几年, 中国地勘单位落实国家充分利用“两种资源”、“两个市场”, 实施“走出去”战略, 赴境外进行矿产资源勘查开发, 走向国际市场, 参与国际竞争。非洲地区成矿地质条件优越, 矿产资源十分丰富, 是自然资源的宝库, 在非洲地区进行矿业开发和地质勘查工作的前景是非常广阔的。

2006 年, 津巴布韦东部的马朗(Marange)地区超大规模宝石级金刚石砂矿的发现引起了中国金刚石找矿地质人员、采矿人员与加工商贸人员的关注和参与。据有关方面估算, 该地区每年出产金刚石的价值高达 10 亿美元[1-3]。2009 年 11 月, 国际媒体说

收稿日期:2011-04-11; **修订日期**:2011-06-13
资助项目:国土资源部公益性行业科研专项(编号: 200811012)
作者简介: 陆太进(1959-), 男, 博士, 国土资源部珠宝玉石首饰管理中心首席研究员, 从事矿物学、珠宝材料等研究工作。E-mail: lutj@ngtc.gov.cn

津巴布韦金刚石为“冲突金刚石”、“血钻”,从而禁止津巴布韦销售该地出产的金刚石[3-4]。经过一段调查、整肃和国际监督人员评估后,2010 年 8 月,“金伯利进程”组织宣布,津巴布韦的金刚石符合国际标准,不能被称为“血钻”,解除了对该国金刚石出口的禁令[5]。有媒体和金刚石专家估计,到 2015 年津巴布韦的金刚石产量可能占世界产量的 25%左右,其中易于开采为产量增加的主要原因。然而,由于矿区新、管制等原因,对该地区金刚石矿区地质和金刚石矿物学的研究几乎是空白[6-8]。作为远离原生矿的砂矿,金刚石的形态和表面微细特征承载和记录了原生矿及其从原生矿到砂矿所有的地质、地球化学环境改变(如搬运、放射性矿物辐照、腐蚀、磨蚀、次生矿物充填等)过程,对这类特征的解明有助于找出具产地指示意义的“指纹特征”和可能的找矿指示。金刚石晶体的形态、内部特征和表面微形貌特征能揭示金刚石的生长条件及其在二次成矿过程中所经受的地球化学条件演变,从而最终解析该类金刚石的形成地球化学条件。本文主要报道对津巴布韦马朗金刚石晶体形态和表面微细特征研究的最新成果。

1　金刚石矿区简介

津巴布韦的金刚石矿主要为砂矿,其中以马朗金刚石产区(Marange Diamond Fields)最为著名,目前开采和所有权均归津巴布韦政府所有。马朗金刚石产区位于津巴布韦和莫桑比克边境处,由多个分散的小规模的砂矿组成,其中主要的砂矿区有池大紫瓦(Chiadzwa)和穆他热西部(Mutare West)2 个矿区。穆他热西部矿区紧靠莫桑比克国境线(图 1)。据报道,由于该地区的金刚石存在于近地表土壤层、河流和极易开采的环境下,有很多人从事挖掘和开采活动。

2　金刚石晶体形态和微形貌特征

津巴布韦金刚石原石具有较典型的形态和表面特征,图 2 为本次研究用的马朗金刚石砂矿产出的金刚石原石晶体。这些样品代表了马朗金刚石的基本形态特征。晶体多数为磨圆的八面体和立方体 2 种形态。八面体晶体呈现不同程度的歪形,有的呈阶梯状八面体,有的呈曲面八面体,角顶和晶棱多被磨圆。立方体晶体的晶棱和角顶多被磨圆,部分角顶突出,晶面微凹,呈轻微骸晶状,且晶面粗糙。少数晶体为菱形十二面体和立方体、八面体的聚型,极少见八面体平行板状的接触双晶和立方体穿插双晶。马朗金刚石晶体的大小不等,重量多数为 0.5~3 克拉(ct),有时可见 10 克拉以上的原石。

金刚石立方体晶体在世界上多个产地,如扎伊尔、刚果等地均常见。区别于世界上其它产地的金刚石立方体晶体原石,马朗金刚石还具有独特的晶体形态特征。该产地的立方体晶体,角顶突出,晶面中心微凹,呈骸晶状,这是马朗金刚石所特有的。部分立方体晶体晶面可见“十字架”图形贯穿于整个晶面表面(图 3),“十字架”见于立方体面中间,呈下凹状。这种“十字架”图形结构目前在世界主要产地金刚石中均无报道,应属于极具产地鉴定意义的“指纹特征”。在高倍率显微镜下观察,可见“十字架”线条由大量大小不等的正方形腐蚀坑沿晶体的[100]方向重叠排列而成(图 4)。“十字”的中心部最低,“十字”线条的内部可见平行排列的阶地状条纹,该条纹为正方形腐蚀坑的两边。

此外,在该产地的金刚石晶体的表面还能观察到其它独特的腐蚀图像,如复合多边形的熔蚀坑、多种次生矿物碎屑附着在晶体表面上等现象。

3　金刚石颜色特征

津巴布韦马朗金刚石晶体颜色多呈淡绿色、黑色和深褐色。部分晶体表面可见带色的斑点,如绿色、黑色、褐色、红色的斑点。其中红色斑点或斑块为世界上主要金刚石产区所罕见。为此,笔者对这几类斑点进行了高倍率下的详细观察。

(1)黑色斑点:黑色斑点为津巴布韦金刚石晶体表面最常见的斑点。斑点多呈不规则状,斑点大小不等,与周围边界清晰。拉曼光谱分析表面黑色斑点为金刚石中黑色矿物在晶体表面的露头,黑色矿物主要为辉石类矿物。

(2)褐色斑点:褐色斑点为第二多见的斑点,斑点大小不等,多呈不规则的近圆形,边界模糊过渡,为常说的地质过程中发生的辐照斑点。斑点多集中在晶体表面很浅的部位[9]。图 5 为常见的褐色斑点的分布形态。褐色斑点的直径多小于 1mm,数量依样品而异,有些样品表面可见数十个褐色斑点。未见褐色斑点和绿色斑点共存的现象。

(3)绿色斑点:马朗产出的多数金刚石常带一点



图 1 津巴布韦马朗金刚石矿区地理位置

Fig. 1 Map of the Marange diamond ore district in Zimbabwe

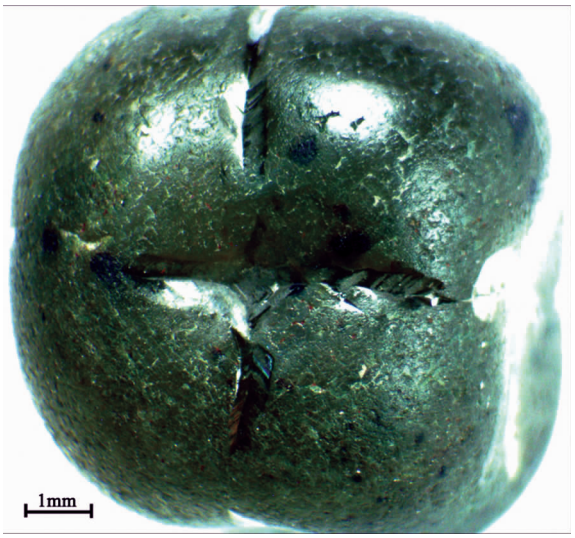


图 3 立方体金刚石晶面上的“十字架”熔蚀凹坑

Fig. 3 Macro “cross” dissolution pattern observed on (100) surface of a diamond crystal



图 2 津巴布韦马朗砂矿产出的金刚石晶体(重量为 0.80~ 2.52 ct)

Fig. 2 Diamond crystals produced in the Marange sand deposit, Zimbabwe

绿色色调，这种绿色色调多数仅见于表层或较浅部位[10]。有时可清晰地观察到绿色斑点。斑点的形态、大小、边界模糊等微细特征都与褐色斑点极相似。颜色由中心向边缘多数情况下呈逐步减弱。整体带绿色调的晶体表面的绿色斑点颜色通常呈黑绿色，比其它晶体表面见到的斑点颜色深。

(4)红色斑点：天然红色金刚石极为罕见，晶体表面红色斑点也极少报道且没有被确认[11]。部分津巴布韦金刚石晶体表面粗糙，红色斑点或大面积的红色薄层在一些晶面上可见。在金刚石晶体表面能观察到大面积红色薄层的现象为首次发现。图 6 为典型的津巴布韦马朗金刚石立方体晶体表面常见的红色薄层及斑点。高倍率显微镜下观察发现红色次生含铁质矿物沿腐蚀凹坑棱线分布(图 7)。晶体表面的高低不平给这些次生矿物提供了沉淀或生长的有利位置。

为鉴别马朗晶体表面的红色次生矿物可能的化学组成，对样品进行了 X 射线荧光分析。结果显示，红色次生矿物富集处 Fe 含量很高(图 8)，其它元素主要为 Si。拉曼光谱测试显示了石英和铁质矿物峰

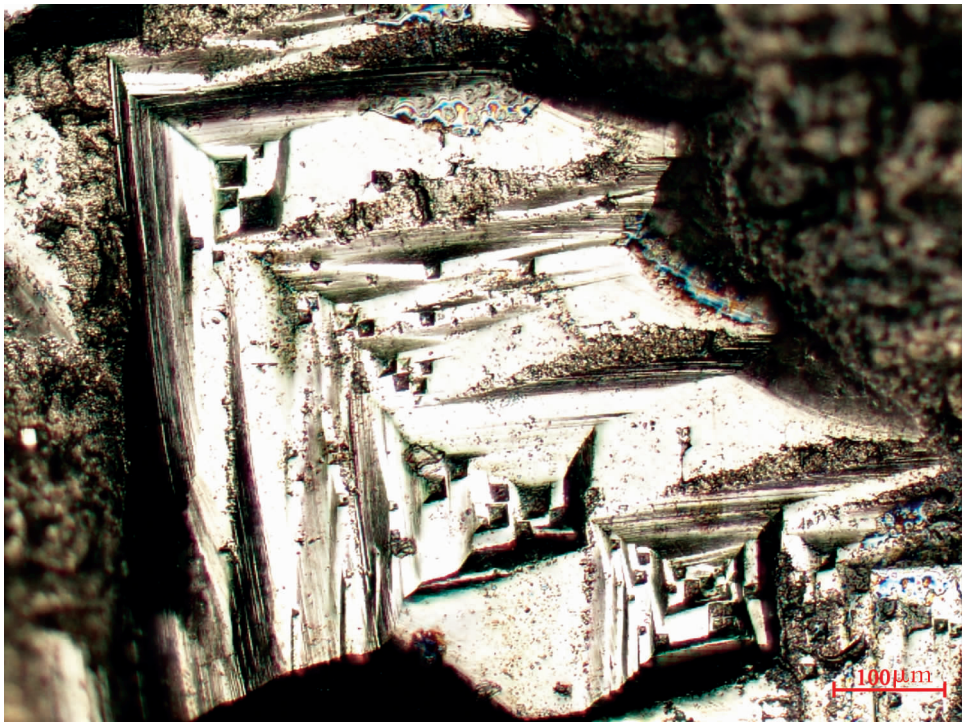


图 4　微分干涉显微镜高倍率下“十字架”线条为由大量大小不等的正方形腐蚀坑沿[100]方向折重叠排列而成(100×)

Fig. 4　Microphotograph showing the “cross” dissolution pattern consisting of a large number of tiny square-shaped etch pits in [100] direction

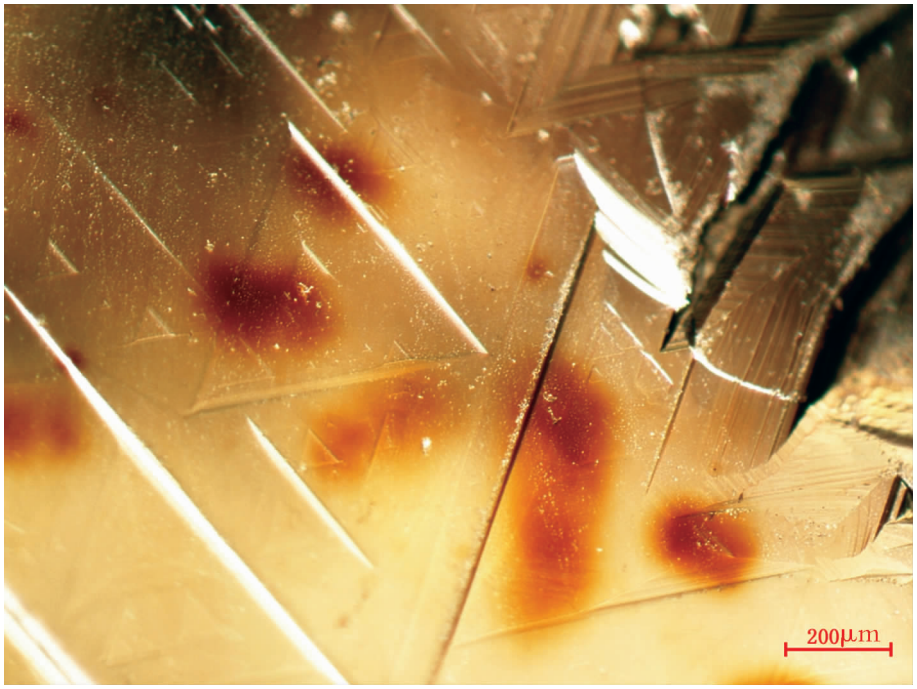


图 5　金刚石晶体表面的褐色辐照斑点与倒三角腐蚀坑

Fig. 5　Brown radiation stains and trigons seen on a (111) surface of a diamond crystal

斑点边界模糊,由中心向外颜色逐渐变浅(100×)

值。由此可以推断,马朗金刚石晶体表面的次生红色矿物为氧化铁类矿物。换言之,红色斑点的形成与表面常见的褐色斑点、绿色斑点有本质差异,它与地质辐照作用没有关系,而是次生氧化铁类矿物的颜色。红色斑点的成因解明对分析马朗金刚石砂矿的成矿及其赋存特征提供了有力依据。

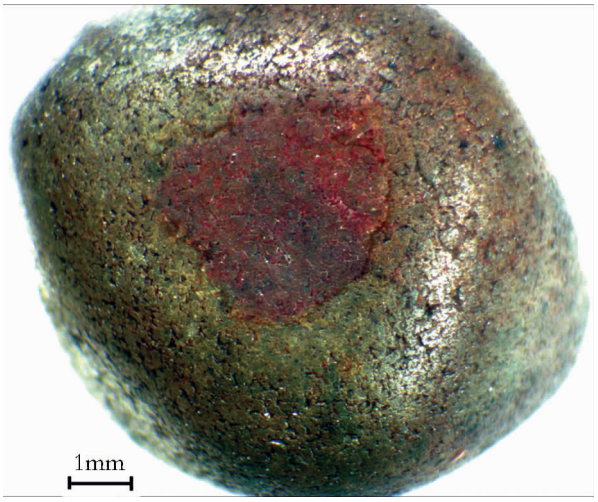


图 6 金刚石晶体表面观察到的红色薄层和斑点

Fig. 6 Red areas or spots sometimes observed on the surfaces of a diamond crystal

4 DiamondView 紫外荧光和生长特征讨论

为找出马朗金刚石的内部缺陷特征和生长历史,笔者对切磨后的样品进行了紫外荧光成像观察(DiamondView[12])。结果显示:所有的样品在紫外线(波长小于 230nm)的激发下都可发出可见光,发光颜色以蓝色为主,并存在不发光区域和黄绿色发光区域。各样品发出的蓝色和黄绿色荧光强度不一。区别于其它产地金刚石的紫外荧光特征,马朗金刚石显示了极为复杂的生长历史和过程。以图 9 为例,晶体最初以小的立方体作为生长中心,晶体生长至少经历了 3 个阶段。从中心向外顺着生长条纹看,在生长的第一阶段晶体由立方体发育成八面体,其间伴有菱形十二面体{110}生长区域的出现。生长速度相对较快,{110}生长区域荧光很弱,呈黑色。第二阶段为八面体平稳生长阶段,表现为蓝色荧光的{111}面环带匀称,在此阶段的后期八面体角顶和晶棱生长

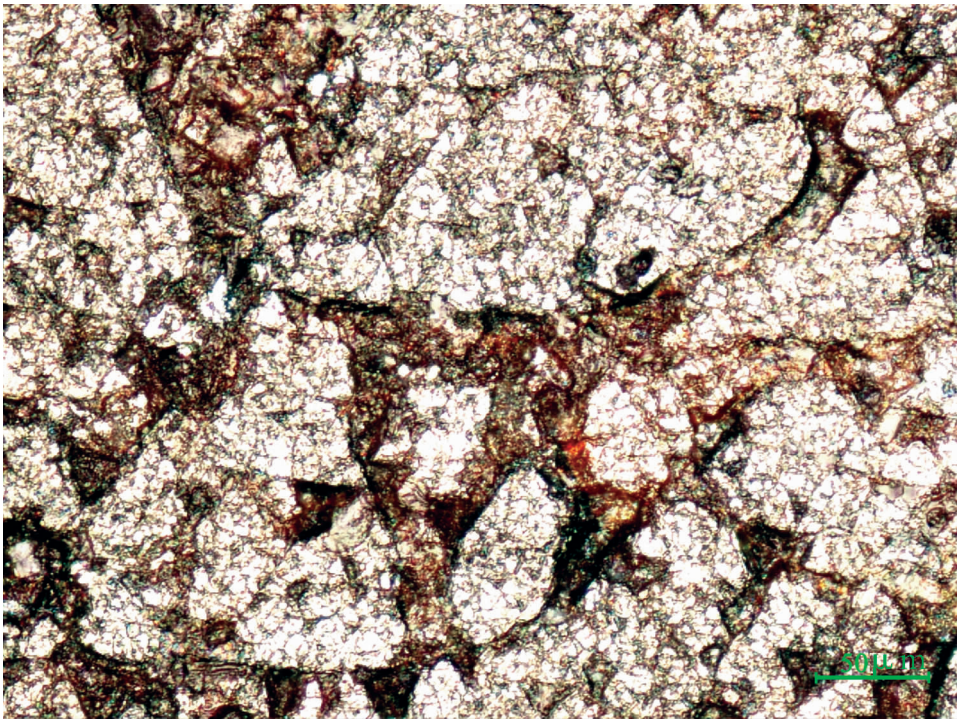


图 7 高倍率微分干涉显微镜下观察到的金刚石晶体表面的红色次生含铁质矿物沿熔蚀凹坑棱线分布(100×)

Fig. 7 Microphotograph showing secondary red iron minerals occurring along the edges and at the corners of etch figures on the surface of a diamond crystal

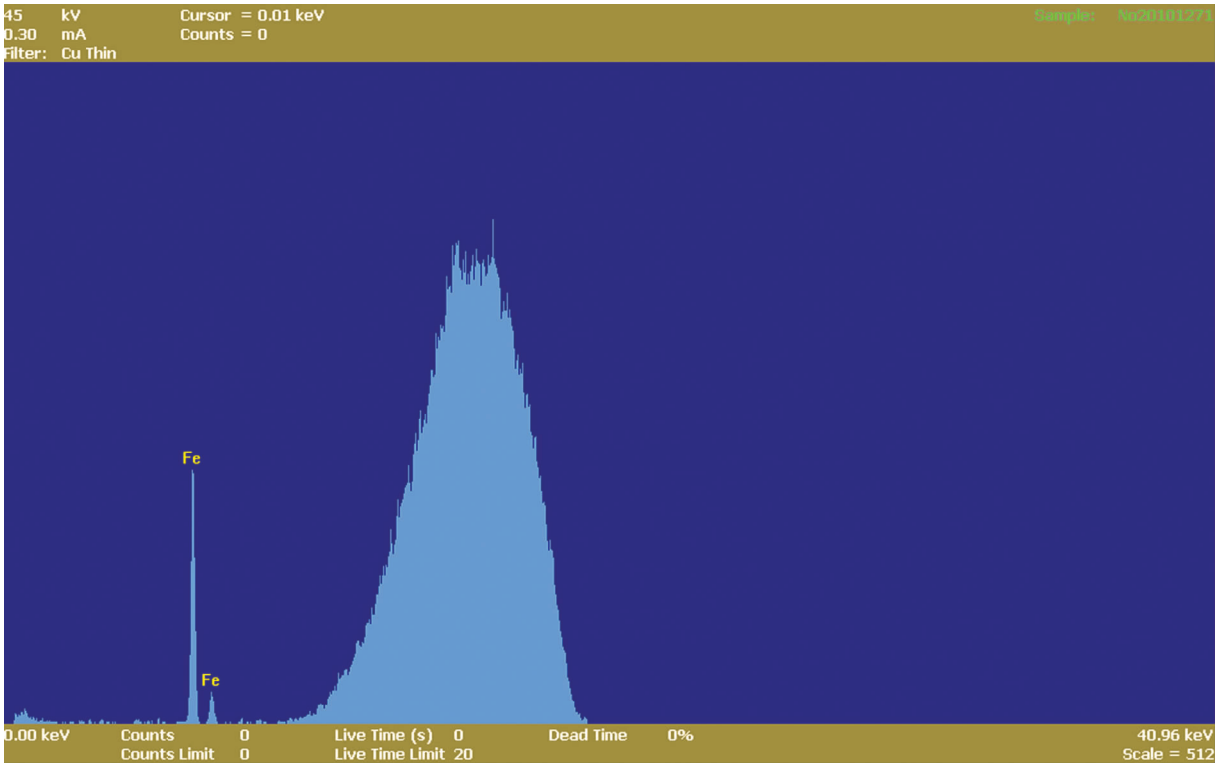


图 8　X 射线紫外荧光光谱显示金刚石晶体表面的红色次生矿物为富铁矿物

Fig. 8　X-ray fluorescence spectrum showing high iron content in the red colored area on surfaces of a diamond crystal

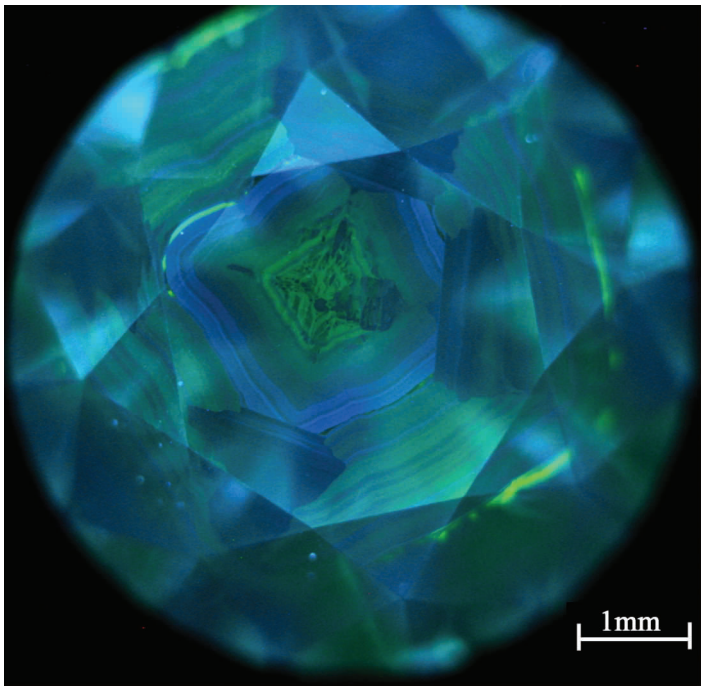


图 9　DiamondView 紫外荧光图像显示金刚石生长历史呈多阶段复合生长的特征

Fig. 9　UV fluorescence image (DiamondView) showing multi-stage crystal growth of diamond

加快，表明此阶段后期过饱和度较高。第三阶段{110}面再度发育，晶体为八面体和菱形十二面体的聚形。

金刚石晶体生长的多阶段性和复杂性一直是科学家们探讨的课题，并以此探索地球深部的地球化学环境特征[8,13]。相对于八面体金刚石晶体中的晶格缺陷、生长特征等研究，对立方体晶体，特别是对不透明立方体金刚石晶体的研究工作主要集中在金刚石晶体的立方体外层(后期生长层)内的包裹体、显微包裹体(包括纳米级包裹体)特征，光谱特征和同位素特征等方面的研究[14-16]。对立方体晶体所具有的特定晶格缺陷和生长特征的研究甚少。这主要是因为无色透明的金刚石立方体晶体极少见。反之，我们可以推断立方体金刚石晶体中存在不少鲜为人知的生长缺陷和结构。本次研究也未见无色透明的能用于研究立方体晶体内部生长特征的样品。具“十字架”溶蚀结构的晶体仅在不透明立方体金刚石晶体中见到。DiamondView 观察这类样品未见反映生长特征的荧光图像。但笔者推断“十字架”溶蚀结构的形成与该类晶体内存在的特定晶体生长缺陷有关。根据“十字架”是由大量的溶蚀坑沿[100]方向折重叠排列而成的观察事实，推断这类特定的缺陷可能与晶体生长过程中产生的线状和面状缺陷，如位错线、位错束、氮杂质集合体等有关。这类缺陷在立方体{100}面上的露头为优先选择的腐蚀部位，腐蚀作用沿露头开始形成腐蚀凹坑，在腐蚀作用继续进行时这些腐蚀坑沿[100]方向连接排列成线状，形成“十字架”腐蚀结构。具体的晶格缺陷种类和性质尚有待进一步解明。

5 与中国金刚石砂矿的特征比较及其意义

津巴布韦马朗地区金刚石矿床为次生砂矿床，中国至今已发现的同类金刚石砂矿主要分布在湖南沅水流域、贵州清水江和亮江流域、山东沂河阶地流域，矿床规模、品位、开采难易程度都与津巴布韦砂矿相差甚远。另外，除山东的次生矿与原生矿有产地成因关联外，湖南至今未能找到与其相关的原生矿。长期以来，中国地质工作者对金伯利岩型金刚石原生矿的成矿地质条件、岩石学和地球化学特征等开展了大量的工作，通过对山东金刚石砂矿的研究，指导了蒙阴金伯利岩和金刚石原生矿的发现[17-18]。虽然在湖南沅江中下游早就发现了金刚石砂矿，但至今未能找到相应的原生矿。原因可能是多方面的或未知的，但对比国内和国外同类金刚石砂矿，特别是近年来新发现的特大型津巴布韦金刚石砂矿的矿物学特征、赋存岩层和土壤地球化学环境，有助于开拓找矿思路。

次生矿经历了比原生矿更复杂多变的地质过程和地球化学环境改变，这些都由金刚石晶体表面特征，特别是色斑、蚀像、完整程度、裂隙、冲击磨损痕迹等特征保存了记录。山东金刚石具绿色斑点的晶体绝大多数发现于金刚石砂矿中，所占比例约为2%[19]。贵州清水江、亮江流域和湖南沅水中下游金刚石砂矿金刚石晶体含有绿色和褐色色斑的比例大于15%，局部可达35%[20]。晶体熔蚀结构普遍发育，有显微弧形晕线，平行和V字形条纹、熔槽、熔沟等，这些都与津巴布韦金刚石砂矿类似。Vance 等[21]认为砂矿条件和沉积环境更利于辐照绿色斑点的形成，热过程可使绿色斑点向褐色斑点转变。因此可以推断，湖南和津巴布韦的金刚石砂矿产的金刚石晶体都经历了辐照—加热—辐照的地质过程。津巴布韦金刚石晶体表面发现的红色斑点与辐照无关，是次生铁矿物沿晶体缺陷部位沉积所致。此点区别于世界上其它金刚石砂矿。“十字架”型蚀像表面，津巴布韦金刚石的熔蚀程度高和晶体缺陷特殊，可能比湖南和山东金刚石砂矿的熔蚀程度高。

津巴布韦金刚石表面独特的“十字架”型蚀像和红色斑点的发现在世界金刚石砂矿中也是首次。这些新发现为中国湖南、贵州、山东的找矿工作提供了线索，对分析金刚石砂矿赋存的风化岩石和土壤的地球化学环境有参考意义。在系统对比国内、国外金刚石砂矿各类特征的基础上，有望找出各类异同点，从而指导找矿。

6 小 结

津巴布韦东部的马朗(Marange)金刚石砂矿产地金刚石储量丰富，易开采，产量大。金刚石的形态、表面微细特征研究结果表明，其原石的晶体形态、表面微细特征等与世界上多数主要产地有较大差异。其中“十字架”型熔蚀图像和红色斑点、斑块为世界金刚石砂矿的罕见特征，可作为该产地的“指纹”特征。高倍率显微镜下观察显示，“十字架”线条由大量大小不等的正方形腐蚀坑沿晶体的[100]方向重叠排列而成。区别于中国湖南沅水流域和贵州东部河

流中找到的金刚石晶体表面易见的褐色斑点和绿色斑点，马朗矿区金刚石表面的红色斑点与地质过程中的辐照无关，而是由富铁次生矿物沿熔蚀凹坑棱线分布所致。金刚石晶体表层氧化铁矿物的发现揭示了该类砂矿所赋存的土壤和地层的氧化富铁环境。

致谢:韩晓先生和张小元先生提供了研究样品，上海钻石交易所林强先生对课题研究给予关心和帮助,在此一并致谢。

参考文献

[1]Rapaport M. Stop buying and selling blood diamonds, the Kimberley process and world diamond council are a sham[J]. Rapaport Diamond Report, February 2010: 8−9.

[2]Partnership Africa and Canada. Zimbabwe, diamonds and the wrong side of history[M]. The diamonds and human security project, occasional paper #18, 2009, 1−15, www.pacweb.org/Documents/diamonds_KP/18_Zimbabwe.

[3]Celia W D. Africa´s diamond trade under scrutiny[M]. The New York Times, November 3, 2009.

[4]Monitor to clear Zimbabwe diamonds[J]. Wall Street Journal, May 28, 2010.

[5]Krawitz A. KP−certified Marange diamonds auctioned in Harare [J]. Rapaport Diamond Report, August 12, 2010.

[6]Celia W D. Some stones from the Marange diamond fields in Zimbabwe are gem quality, but many others are suitable only for industry [J]. The New York Times, June 21, 2010.

[7]Orlov Yu L. The Mineralogy of the Diamond[M]. Wiley−Interscience publication, John Wiley & Sons, Inc. New York, 1977.

[8]Stachel T, Harris J W. The origin of cratonic diamonds—Constraints from mineral inclusions[J]. Ore Geology Reviews, 2008, 34: 5−32.

[9]Collins A T. Color centers in diamond[J]. The Journal of Gemmology, 1982, 18: 37−75.

[10]Hardy J. Sir William Crookes′ green diamond[J]. Gems & Gemology, 1950, 6: 317−320.

[11]Lu T, Odaki T, Yasunaga K, et al. A fancy reddish brown diamond with new optical absorption features[J]. The Journal of Gemmology, 2008, 31: 73−76.

[12]Christopher M W, Martin C, Paul M S. De beers natural versus synthetic diamond verification instruments[J]. Gems & Gemology, 1996, 32: 156−169.

[13]Sunagawa I. Morphology of natural and synthetic diamonds: Materials Science of the Earth´s Interior[M]. Terra Scientific Publishing, Tokyo, Japan, 1984:303−330.

[14]Klein−BenDavid O, Wirth R, Navon O. TEM imaging and analysis of microinclusions in diamonds: a close look at diamond−growing fluid[J]. American Mineralogists, 2006, 91: 353−365.

[15]Weiss Y, Kessel R, Griffin W L, et al. A new model for the evolution of diamond−forming fluids: Evidence from microinclusion−bearing diamonds from Kankan, Guinea[J]. Lithos, 2009, 112S: 660−674.

[16]Welbourn C M, Rooney Marie−Line, Evans D J F. A study of diamonds of cube and cube−related shape from the Jwaneng mine[J]. Journal of Crystal Growth, 1989, 94: 229−252.

[17]池际尚,路凤香,刘永顺,等.中国原生金刚石成矿地质条件研究[M].武汉:中国地质大学出版社, 1996.

[18]张安隶,谢锡林,郭立鹤. 金刚石找矿指标矿物研究及数据库[M]. 北京: 北京科学技术出版社, 1991.

[19]王久华. 山东省金刚石矿中绿色钻石及其特征[J].上海地质, 2006, (3):64−66.

[20]杨明显,高岩. 湖南金刚石的褐斑特征及其意义[J]. 宝石和宝石学杂志, 2002, (4):13−18.

[21]Vance E R, Harris J W, Milledge H J. Possible origins of ?−damage in diamonds from kimberlite and alluvial sources[J]. Mineralogical Magazine, 1973, 39: 349−360.