

文章编号: 0254-5357(2012)04-0591-06

山东金刚石碳同位素组成的二次离子质谱显微分析

张健¹, 陈华¹, 陆太进¹, 丘志力², 魏然¹, 柯捷¹

(1. 国土资源部珠宝玉石首饰管理中心, 北京 100013; 2. 中山大学地球科学系, 广东 广州 510275)

摘要: 华北克拉通山东金刚石晶体生长的多阶段性及碳同位素组成已被人们关注, 但很少有人对不同阶段金刚石及其内部的碳同位素组成变化进行分析。本文利用二次离子质谱(SIMS)微区分析技术对山东金刚石晶体内部不同阶段生长的 $\delta^{13}\text{C}$ 进行了原位测试分析, 得出山东金刚石 $\delta^{13}\text{C}$ 的变化范围在 -5.6% ~ -2.01% , 平均值为 -3.63% , 与之前对华北克拉通金刚石碳同位素组成测试值($\delta^{13}\text{C}$ 在 -14.71% ~ -0.46% , 主要集中在 -9% ~ -4% 之间)大致相同, 位于全球橄榄岩型金刚石及幔源碳同位素组成主要范围(-8% ~ -2%)内。结合金刚石生长环带阴极发光图像, 认为金刚石自核心部位至边缘, 在同一期生长环带内, 其 $\delta^{13}\text{C}$ 值呈变重趋势; 在多期复杂生长环带之间, $\delta^{13}\text{C}$ 值因结晶时的地质环境不同而存在差异。 $\delta^{13}\text{C}$ 值的这种变化揭示了该地区金刚石复杂的生长环境, 为解析华北克拉通地幔碳循环提供了定量数据。

关键词: 金刚石; 碳同位素; 地球化学; 二次离子质谱

中图分类号: P619.241; O628.21; P597.3 文献标识码: A

Microanalysis of the Carbon Isotopic Composition in Diamonds from Shandong of China by Secondary Ion Mass Spectrometry

ZHANG Jian¹, CHEN Hua¹, LU Tai-jin¹, QIU Zhi-li², WEI Ran¹, KE Jie¹

(1. National Gems & Jewelry Technology Administrative Center, Beijing 100013, China;

2. Department of Earth Science, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Multi-stage growth and its significance in Shandong diamonds, China has been comprehensively studied, whereas microanalysis of $\delta^{13}\text{C}$ is absent for diamonds at different stage and inner variation. 10 gem-quality Shandong diamond plates were investigated by Second Ion Mass Spectrometry (SIMS) and cathodoluminescence. It was found that the carbon isotopic composition of Shandong diamonds varies over a narrow range, from -5.6% to -2.01% with an average $\delta^{13}\text{C}$ of -3.63% . The range was generally in accordance with the previously studied carbon isotope compositions ($\delta^{13}\text{C}$ values from -14.71% to -0.46% , mainly lying between -9% and -4%) of diamonds in the North China Craton, which was also within the range of $\delta^{13}\text{C}$ values of global peridotitic diamonds and mantle (-8% - -2%). Associated with cathodoluminescence imaged growth zones, variations of $\delta^{13}\text{C}$ within a diamond from core to rim were concluded. $\delta^{13}\text{C}$ trends to heavier from core to rim within the same growth zone, while the variations are different between multi-phase growth zones. The variations of $\delta^{13}\text{C}$ values in diamonds reveal complication of growth environment and conditions in the region, also provide quantitative data to study the mantle carbon cycle in the North China Craton.

Key words: diamond; carbon isotope; geochemistry; Secondary Ion Mass Spectrometry

收稿日期: 2011-11-29; 接受日期: 2012-02-16

基金项目: 国土资源部公益性行业科研专项(200811012)

作者简介: 张健, 助理研究员, 主要从事珠宝玉石研究及鉴定工作。E-mail: zj7975@sina.com。

碳同位素组成的定量分析长期以来一直是解析金刚石形成、研究地幔碳循环的主要聚焦点^[1-8]。传统上对金刚石碳同位素组成的测试分析主要为真空燃烧法(氧化法)。该方法需要对样品进行燃烧(氧化)破坏,获得的是金刚石的碳同位素组成及单颗粒金刚石中碳同位素组成的简单变化,但是,无法获取单颗粒金刚石中碳同位素组成的细微变化,及这种变化与金刚石内部生长环带之间的对应关系^[1,8-10]。随着对地球深部研究的逐渐深入,微区、定量、近似无损地对金刚石碳同位素组成的分析测试显得尤为重要。二次离子质谱(SIMS)是一种高空间分辨率、高精度、高灵敏度的原位分析方法,能够解析微米级范围内的化学和同位素变化^[11-12],是通过金刚石探寻地幔碳循环地球化学特征和演化规律的重要手段,因而国际上越来越倾向于借助 SIMS 对金刚石碳同位素组成进行微区研究,分析碳同位素组成与其内部生长结构、氮含量及其聚集状态等之间的相互关联,进而探讨金刚石形成演化过程中地质环境变化特征及地幔碳循环规律^[13-16],而我国则很少对金刚石进行碳同位素微区原位测试研究。为此,本研究主要借助于 SIMS 对山东金刚石晶体的定向切片进行详细的微区分析,旨在获取金刚石微区的碳同位素组成,找出其形成过程中碳同位素的变化规律,进而揭示该地区金刚石结晶过程的地质环境变化。

1 样品来源及选取

本研究的样品选自山东蒙阴胜利I号岩管的半宝石-宝石级金刚石原石,粒径大小在3~5 mm,晶形以八面体与十二面体聚形和八面体两种,颜色为以褐色调为主。首先从样品中挑选10粒晶形较好且包体较少的原石进行(111)和(110)定向切片,并选取了一个不确定方向的切片进行对比分析,切片厚度在0.5~1 mm。其次,借助于DiamondView™(钻石观测仪)荧光图像做进一步筛选,把具生长环带的3个样品作为本次研究的对象。DiamondView™是由戴比尔斯公司在1996年设计推出的专门用来研究金刚石的紫外荧光图像的仪器,其原理是利用高清晰 CCD 摄像元件记录超强短波紫外光波在钻石表面激发的荧光影像,揭示金刚石内部形态、生长机制、生长结构、塑性变形等相关信息,可作为阴极发光的有效补充^[17-21]。同时,对研究样品进行了显微红外光谱测试。有关切片样品的相关信息见表1。切片样品切磨前后及DiamondView™荧光图像见图1。

表1 山东金刚石切片

Table 1 Plates of Shandong diamonds, China

样品 编号	质量 /克拉	尺寸	定向	类型
#S2	0.073	2.84 mm × 2.55 mm × 0.88 mm	//{111}	I aAB
#S3	0.061	2.69 mm × 2.60 mm × 0.73 mm	//{110}	I aAB
#QS1	0.068	3.09 mm × 2.43 mm × 0.69 mm	-	I aAB

2 测试方法及实验条件

本研究选用的仪器是加拿大同位素研究所(CCIM)的二次离子质谱仪(SIMS),型号为Cameca IMS-1280。该仪器的绝对检出限为 $10^{-19} \sim 10^{-12}$ g,相对检出限一般为 $\mu\text{g/g} \sim \text{mg/g}$ 级,空间分辨率为1~30 mm,深度分辨率为0.01~5 mm,质量分辨率为40000。测试条件:冲击能力(impact energy)为20000 V,样品高压(Sample HV)为-10000 V,电子束尺寸为15 μm ,分析区域为80 μm 。

测试前,需对待测样品进行预处理。预处理步骤为:首先将待测样品放置在钢金属靶上,并在上面镀5 nm厚的金,目的是增加待测样品的电导率,便于其阴极发光图像信息的采集;其次,在此基础上进行第二次镀金20 nm,便于SIMS对样品进行 $\delta^{13}\text{C}$ 值测试。SIMS每次进行待测样品 $\delta^{13}\text{C}$ 值测试时,均需对测试点进行校正。校正样品为HPHT和CVD合成的II a型钻石各一个,与待测样品一起放在同一个钢金属靶上。本研究共对3粒山东金刚石切片进行了56点的碳同位素组成测试与分析。

3 测试结果与分析

阴极发光图像(见图2)显示,山东金刚石内部生长结构以八面体生长环带为主,环带的粗细、密集程度各不相同,且多数样品的生长环带遭受了不同程度的熔蚀、塑性变形等^[22-24]影响;SIMS测试结果(表2)表明,山东金刚石的 $\delta^{13}\text{C}$ 值的范围在 $-5.6\text{‰} \sim -2.01\text{‰}$,平均值为 -3.63‰ ,主要集中在 $-5\text{‰} \sim -2\text{‰}$;单粒金刚石中 $\delta^{13}\text{C}$ 值最大变化范围分别为: 2.63‰ (#S2)、 1.44‰ (#QS1)和 0.48‰ (#S3)。

过饱和和流体中沿[111]方向逐层向外生长,是天然金刚石最常见和最基本的生长模式^[24-26]。在这种环境中生长出的金刚石(#S3),从核心至边缘,内部结构以无生长环带或以简单八面体生长环带为特点,无环带核心区域(1~2点)的阴极发光图像显示核心区域较大,颜色暗淡、均一,2个点的碳同位

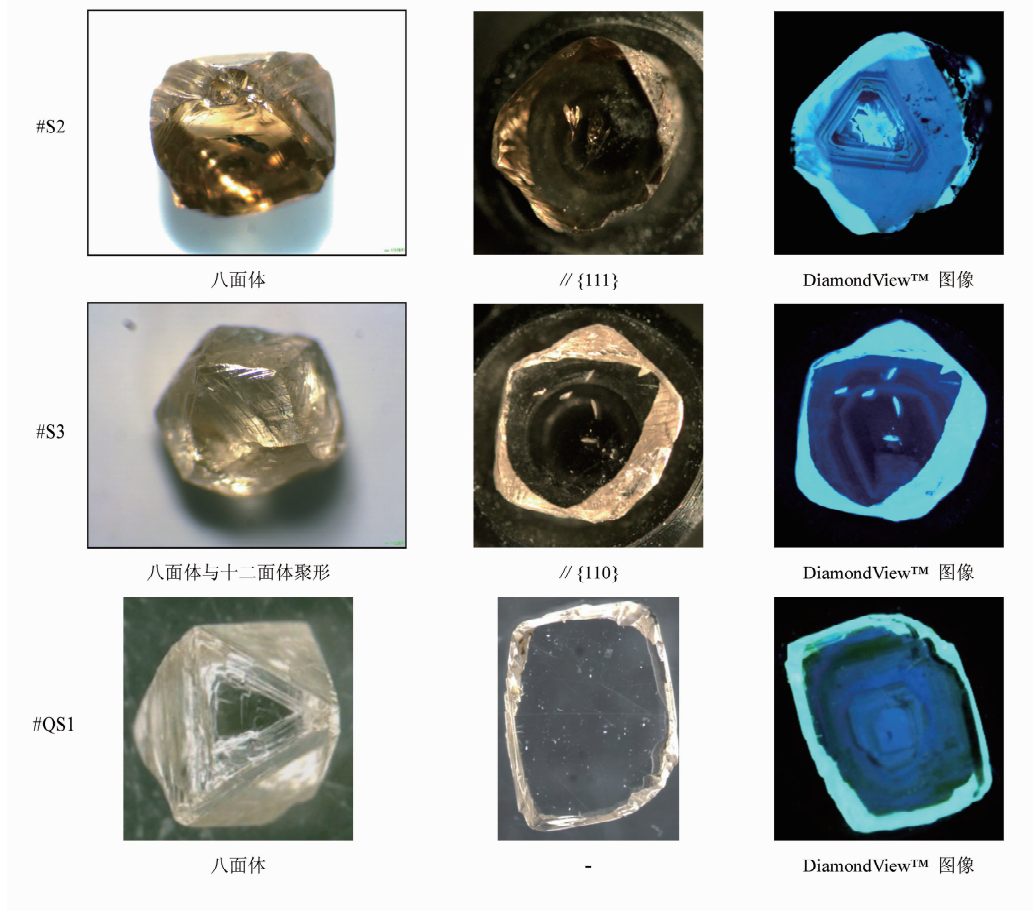


图1 金刚石切片前后对比与DiamondView™图像

Fig. 1 Diamonds plates and their DiamondView™ images

素完全一致($\delta^{13}\text{C}$ 值为 -5.15‰),显示金刚石在碳同位素较轻的过饱和流体中稳定结晶;随后,在环带若隐若现、与核心区域颜色相同的区域(3~5点),碳同位素组成呈变重趋势;6~8点晶体进入了不均匀生长阶段,阴极发光图像颜色有明显差异,生长环带凹凸不平,显示金刚石受到了一定程度的溶蚀,碳同位素组成规律性变化受到了干扰;边缘区域(9~11点)的阴极发光图像颜色变化较小,阶段性生长增强,生长环带密集程度加大,同时溶蚀、塑性变形影响更为强烈,碳同位素组成呈变重趋势。Deines等^[27]和Deines^[28]认为碳同位素组成逐渐增大的原因可能与封闭生长环境中氧逸度不断增多而产生的分馏因素有关。但如果考虑到金刚石结晶时很高的温度,碳同位素分馏可以忽略^[29],其碳同位素的变化则更可能是指示其结晶流体碳同位素组成是不均匀的,至少经历了轻-重-轻-重四个阶段的变化。

#S2样品具有复杂的生长环带,早期的多中心相邻,形成较复杂的种晶形态,后续的结晶过程是在这种复杂形态的晶核基础上进行的,主要受层状和

螺旋式的混合生长机制控制^[22,30]。无环带核心区域(1点)的阴极发光图像显示核心区域生长和其他部位不同:区域较小,颜色明暗变化大,出现了生长间断, $\delta^{13}\text{C}$ 值最大。其后,断续、密集环带的生长区域环带的宽度基本上是均匀变化(2~4点),其碳同位素组成呈变轻趋势。从第5点开始,生长区域变宽(5~7点),阴极发光图像明暗程度有一定变化,颜色变淡,环带较为疏松,有溶蚀和塑性变形迹象,第5点的 $\delta^{13}\text{C}$ 值较第4点的 $\delta^{13}\text{C}$ 值变重了 0.53‰ ,显示出钻石在这个阶段的生长环境碳同位素有一个微小突变阶梯,随后,碳同位素组成(5~7点)又呈变轻规律变化。第8点的 $\delta^{13}\text{C}$ 值较第7点变重了 1.24‰ ,这可能与因后生长因素引起的变化有关^[15]。总体来讲,这颗钻石的生长过程中碳同位素是逐步变轻的,且具有阶段性变化。

#QS1样品的生长环带较为复杂,无环带的核心区域(1点、2点)较大,阴极发光图像颜色明暗程度相同,碳同位素组成呈变重趋势。随后,晶体进入了不均匀生长阶段,并受到了一定程度的溶蚀,生长环

带粗细、密集程度各不相同,且出现了间断现象,碳同位素组成波动小,与无环带的核心区域一起分析得知,碳同位素呈变重趋势;边缘区域(8~14点)刻蚀、熔蚀和塑性变形作用增大,致使阴极发光图像颜色变化较大,环带粗细不一、有间断,碳同位素组成变化无规律性,但波动性较大。

表2 山东金刚石的 $\delta^{13}\text{C}$ 数据

Table 2 SIMS data for Shandong diamonds, China

区域	测试点	$\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$		
		#QS1	#S3	#S2
核心	1	-3.30	-5.15	-2.97
	2	-3.00	-5.15	-3.36
	3	-2.37	-5.14	-4.60
	4	-2.01	-4.80	-5.46
	5	-2.26	-4.67	-4.93
	6	-2.56	-4.75	-5.42
	7	-2.30	-4.87	-5.60
边缘	8	-3.45	-4.69	-4.35
	9	-2.66	-5.04	
	10	-2.84	-4.81	
	11	-2.69	-4.53	
	12	-3.04		
	13	-2.97		
	14	-3.35		

世界各地金刚石的 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化很大,范围可从 -38.5‰ 变化到 $+5.0\text{‰}$,但主要集中散布在 -5‰ 附近,其中有 72% 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值在 $-8\text{‰} \sim -2\text{‰}$ 范围内^[7,27,31-33]。而 $-8\text{‰} \sim -2\text{‰}$ 之间的 $\delta^{13}\text{C}$ 值位于上地幔 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化范围内^[7]。本文山东金刚石的 $\delta^{13}\text{C}$ 值 ($-5.6\text{‰} \sim -2.01\text{‰}$) 与刘观亮等^[10]、黄蕴慧等^[34] 和张宏福等^[8] 对我国华北克拉通金刚石碳同位素组成测试值 ($\delta^{13}\text{C}$ 值在 $-14.71\text{‰} \sim -0.46\text{‰}$,主要集中在 $-9\text{‰} \sim -4\text{‰}$ 之间) 大致相同,在全球橄榄岩型金刚石 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化范围内,且这些金刚石的寄主岩金伯利岩的碳同位素组成亦落入全球橄榄岩型金刚石及幔源碳同位素组成范围内^[8,35]。因此,本研究的山东金刚石应为地幔的产物。同时,本研究中单粒金刚石的 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化范围均未超过 3‰ ,与世界其他地区的单粒金刚石的 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化相似^[36-39]。

单粒金刚石中碳同位素组成的变化特点一直是国内外许多学者研究的焦点。Swart 等^[36] 采用分步燃烧法对同一金刚石的不同部位进行 $\delta^{13}\text{C}$ 值的测定得出,自金刚石的核心部位至边缘, $\delta^{13}\text{C}$ 值呈变重趋势。韩友科等^[9]、刘观亮等^[10] 采用分层氧化法

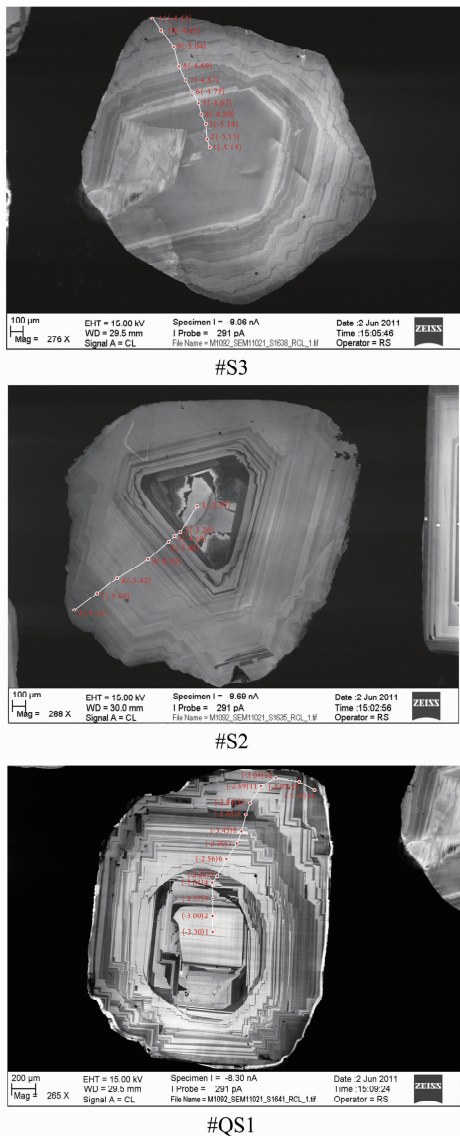


图2 金刚石切片的阴极发光内部结构图像

Fig. 2 Cathodoluminescence images of diamond plates showing the internal structure

#S3—八面体生长环带; #S2—一层状八面体生长环带与不规则晶核; #QS1—多期次复杂生长环带。

对不同晶形、不同产地的金刚石进行了碳同位素组成测定,测试结果与 Swart 等的研究结论一致。Bulanova 等^[15] 和 Zedgenizov 等^[16] 分别对雅库特金刚石进行了 $\delta^{13}\text{C}$ 值研究,也得出了相似的结论。本文对单粒山东金刚石中碳同位素组成的变化特征研究发现,自核心至边缘, $\delta^{13}\text{C}$ 值的变化并非呈单一的变重趋势。其变化规律可分为两种类型:①在同一生长环带内碳同位素组成呈变重的趋势;②在复杂的生长环带之间,碳同位素组成变化无固定规律。单粒金刚石内部碳同位素组成的这种变化反映了金刚石结晶于组成各异的流体环境中,且其 C-H

-O-N 系统的流体状态与结晶温度亦有所不同^[8]。这与前人对山东金刚石晶体的生长环带、N 含量及其聚集状态、包裹体等的测试结果^[22-23,40-41]相符。

4 结语

结合 DiamondView™ 荧光图像和阴极发光图像,本文采用 SIMS 对山东金刚石碳同位素组成进行了微区分析,获得了山东金刚石中碳同位素组成的变化范围为 -5.6‰ ~ -2.01‰,同时对单颗粒金刚石中碳同位素组成的变化特点进行了研究与探讨,得出碳同位素组成在同一生长环带内和不同生长环带间的变化特征,对进一步研究华北克拉通金刚石的形成与演化过程起到了积极的作用,也为解析该地区的地幔碳循环提供了定量数据。有关这类金刚石碳来源及其与我国其他金刚石产地的对比研究有待进一步实验和探讨。

致谢:感谢加拿大同位素研究所(CCIM) Tomas Stachel 教授和 Richard Stern 博士在金刚石碳同位素测试和数据分析中给予的帮助;感谢中山大学地球科学系博士研究生孙媛、硕士研究生王琦在样品制备过程中提供的帮助。

5 参考文献

- [1] Bottinga Y. Carbon isotope fractionation between graphite, diamond and carbon dioxide [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1969, 5: 301-307.
- [2] Kirkley M B, Gurney J J, Otter M L, Hill S J, Daniels L R. The application of C isotope measurements to the identification of the sources of C in diamonds: A review [J]. *Applied Geochemistry*, 1991, 6(5): 477-494.
- [3] Deines P, Harris J W, Gurney J J. Carbon isotopic composition, nitrogen content and inclusion composition of diamonds from the Roberts Victor Kimberlite, South Africa; Evidence for $\delta^{13}\text{C}$ depletion in the mantle [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1987, 51(5): 1227-1243.
- [4] Deines P, Harris J W, Gurney J J. Carbon isotope ratios, nitrogen content and aggregation state, and inclusion chemistry of diamonds from Jwaneng, Botswana [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61(18): 3993-4005.
- [5] Cartigny P, Harris J W, Javoy M. Eclogitic diamond formation at Jwaneng: No room for a recycled component [J]. *Science*, 1998, 280(5368): 1421-1424.
- [6] Cartigny P, Harris J W, Phillips D, Girard M, Javoy M. Subduction-related diamonds? —The evidence for a mantle-derived origin from coupled $\delta^{13}\text{C}$ - ^{15}N determinations [J]. *Chemical Geology*, 1998, 147(1-2): 147-159.
- [7] Cartigny P. Stable isotopes and the origin of diamond [J]. *Elements*, 2005, 1(2): 79-84.
- [8] 张宏福,路凤香,赵磊, Menzies M A, Mathey D P, 梁尚莹. 中国原生金刚石的碳同位素组成及其来源[J]. *地球科学*, 2009, 34(1): 37-42.
- [9] 韩友科,安娜. 金刚石剥层燃烧法分析其碳同位素组成[J]. *岩矿测试*, 1986, 5(4): 296-303.
- [10] 刘观亮,汪雄武. I 型金刚石形成的地质条件探讨[J]. *中国地质科学院宜昌地质矿产研究所所刊*, 1989: 41-81.
- [11] Chaussidon M, Albarede F, Sheppard S M F. Sulphur isotope heterogeneity in the mantle from ion microprobe measurements of sulphide inclusions in diamonds [J]. *Nature*, 1987, 330: 242-244.
- [12] Valley J W, Graham C M, Harte B, Eiler J M, Kinny P D. Ion microprobe analysis of oxygen, carbon and hydrogen isotope ratios [M] // McKibben M A, Shanks W C, eds. *Applications of Microanalytical Techniques to Understanding Mineralizing Processes. Reviews in Economic Geology. Boulder: Society of Economic Geologists*, 1997: 73-98.
- [13] Fitzsimons I C W, Harte B, Chinn I L, Gurney J J, Taylor W R. Extreme chemical variations in complex diamonds from George Creek, Colorado: A SIMS study of carbon isotope composition and nitrogen abundance [J]. *Mineralogical Magazine*, 1999, 63: 857-878.
- [14] Harte B, Fitzsimons C W, Harris J W, Otter M L. Carbon isotope ratios and nitrogen abundances in relation to cathodoluminescence characteristics for some diamonds from Kaapvaal province, South Africa [J]. *Mineralogical Magazine*, 1999, 63: 829-856.
- [15] Bulanova G P, Pearson D G, Hauri E H, Griffin B J. Carbon and nitrogen isotope systematics within a sector-growth diamond from the Mir kimberlite, Yakutia [J]. *Chemical Geology*, 2002, 188(1-2): 105-123.
- [16] Zedgenizov D A, Harte B, EIMF, Shatsky V S, Politov A A, Rylov G M, Sobolev N V. Directional chemical variations in diamonds showing octahedral following cuboid growth [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2006, 151(1): 45-57.
- [17] Welbourn C M, Cooper M, Spear P M. De Beers natural versus synthetic diamond verification instruments [J]. *Gems & Gemology*, 1996, 32(3): 156-169.
- [18] Deljanin B, Kanda H, Ponahlo J, Ponahlo J, Fritch E, Simic D, Horikawa Y, Semenets E. Use of cathodoluminescence techniques in separation of gem-quality type II natural, HPHT treated and lab-created diamonds [R]. 2004.

- [19] Deljanin B, Simic D, Zaitsev A M. Study of fancy-color and near-colorless HPHT-grown synthetic diamonds from advanced optical technology Co, Canada [R]. 2006.
- [20] Kitawaki H, Abduriyim A, Okano M. Identification of melee-size synthetic yellow diamonds in jewelry [J]. *Gems & Gemology*, 2008, 44(3): 202 - 213.
- [21] Simic D, Pope S, Deljanin B. Process and identification of stable color, enhanced colorless and colored diamonds by suncrest diamonds, USA [R]. 2009.
- [22] 陈美华,狄敬如. 阴极发光和红外光谱技术在金刚石研究中的应用[J]. *地质科技情报*, 1999, 18(2): 97 - 100.
- [23] 陈美华,李艳,狄敬如,路凤香,郑建平. 山东蒙阴金刚石的“似玛瑙状”生长结构及氮、氢杂质分布的不均一性[J]. *地质学报*, 2006, 80(8): 1197 - 1201.
- [24] Kaminsky F V, Khachatryan G K. The relationship between the distribution of nitrogen impurity centres in diamond crystals and their internal structure and mechanism of growth [J]. *Lithos*, 2004, 77: 255 - 271.
- [25] Patel A R, Patel M M. Studies on the dodecahedral face of diamond [J]. *The American Mineralogist*, 1969, 54: 1324 - 1329.
- [26] Sunagawa I. Morphology of natural and synthetic diamond crystals [M] // Sunagawa I. *Materials Science of the Earth's Interior*. Tokyo: Terra Scientific Publishing, 1984: 303 - 330.
- [27] Deines P. The carbon isotopic composition of diamonds; relationship to diamond shape, color, occurrence and vapour composition [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1980, 44: 943 - 961.
- [28] Deines P, Harris J W, Spear P M, Gurney J J. Nitrogen and $\delta^{13}\text{C}$ content of Finch and Premier diamonds and their implications [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1989, 53: 1367 - 1378.
- [29] 郑永飞,陈江峰. 稳定同位素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 2000.
- [30] Bulanova G P, Milledge H J. Origin and history of growth of macrodiamonds from Yakutian kimberlites [C] // Anon 6th IKC Extended Abstract. Novosibirsk; Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, 1995: 77 - 79.
- [31] Craig H. The geochemistry of the stable carbon isotopes [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1953, 3: 53 - 92.
- [32] Galimov E M, Prokhorov D V, Fedoseyev D V. Heterogeneous carbon isotope effects in synthesis of diamond and graphite from gas [J]. *Geokhimiya*, 1978, 3: 416 - 424.
- [33] Navon O. Diamond formation in the Earth's mantle [C] // Gurney J J, Gurney J L, Pascoe M D, Richardson S H, eds. *Proceedings of the 7th International Kimberlite Conference*. Cape Town: Red Roof Design, 1999: 584 - 604.
- [34] 黄蕴慧,秦淑英,周秀仲,邓楚均,赵东高,杨建民,郭月敏,李戈晶,高岩. 华北地台金伯利岩与金刚石[M]. 北京: 地质出版社, 1992.
- [35] 朱源,毛志海. 山东金伯利岩同位素地球化学特征的初步研究[J]. *地质科技情报*, 1991, 10(增刊): 77 - 84.
- [36] Swart P K, Pillinger H J, Milledge H J, Seal M. Carbon isotopic variation within individual diamonds [J]. *Nature*, 1983, 303: 793.
- [37] Boyd S R, Mathey D P, Pillinger C T, Milledge H J, Mendelssohn M, Seal M. Multiple growth events during diamond genesis: An integrated study of carbon and nitrogen isotopes and nitrogen aggregation state in coated stones [J]. *Earth and Planet Science Letters*, 1987, 86: 341 - 353.
- [38] Boyd S R, Pillinger C T, Milledge H J, Mendelssohn M J, Seal M. Fractionation of nitrogen isotopes in a synthetic diamond of mixed crystal habit [J]. *Nature*, 1988, 331: 604 - 607.
- [39] Boyd S R, Pillinger C T, Milledge H J, Seal M. C and N isotopic composition and the infrared absorption spectra of coated diamonds: Evidence for the regional uniformity of $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ rich fluids in the lithospheric mantle [J]. *Earth and Planet Science Letters*, 1992, 108: 139 - 150.
- [40] 路凤香,郑建平,陈美华. 有关金刚石形成条件的讨论[J]. *地学前缘*, 1998, 5(3): 125 - 131.
- [41] 郑建平,余淳梅,路凤香,陈美华. 不连续生长的金刚石与克拉通地块内部增生过程中的地幔流体作用[J]. *地学前缘*, 2001, 8(3): 103 - 109.
- [42] 殷莉,张瑞生,郑建平. 金刚石包裹体矿物化学特征与华北东部克拉通岩石圈地幔属性[J]. *地质科技情报*, 2008, 27(5): 21 - 28.