

# 中国 3 个商业性钻石产地天然钻石的 DiamondView™ 图像及其意义

孙 媛<sup>1</sup> 陈 华<sup>2</sup> 丘志力<sup>1</sup> 陆太进<sup>2</sup> 梁伟章<sup>3</sup> 张 健<sup>2</sup> 李榴芬<sup>1</sup>,  
王 琦<sup>1</sup> 莫 默<sup>1</sup>

(1. 中山大学 地球科学系, 广东 广州 510275; 2. 国土资源部 珠宝玉石首饰管理中心, 北京 100013;  
3. 广州出入境检验检疫局, 广东 广州 510623)

**摘 要:** 对采自我国 3 个商业性产地山东蒙阴、辽宁瓦房店、湖南常德地区的 236 片/颗天然钻石样品进行了系统的 DiamondView™ (DV) 荧光图像分析, 结合 CL 照相和 FTIR 的定量计算, 探讨了钻石样品 DV 图像发光结构模式和荧光颜色方面的差异性及其原因。结果表明, 3 个产地钻石的 DV 图像和 CL 图像显示的钻石生长结构基本一致, 钻石的发光结构模式与钻石内部氮、氢元素的种类和浓度分布趋势没有明显的一致性, DV 图像模式并不完全受钻石类型控制, 但 DV 图像的色调与钻石存在的杂质元素及晶体缺陷有关。钻石的 DV 图像特征受钻石的生长环境、结晶条件、后期蚀蚀、辐照损伤等因素综合制约。从统计学的角度看, 3 个产地钻石的 DV 发光模式和荧光颜色有一定的差异, 这种差异可以作为区分不同产地来源的钻石的宏观的统计学特征。DiamondView™ 技术在揭示天然钻石生长结构方面和 CL 发光照相技术效果近似, 但更加便利。

**关键词:** 钻石; DiamondView™ 荧光图像; 阴极发光; 生长结构; 产地来源

中图分类号: P619.24<sup>+</sup>1; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2012)02-0261-10

## The DiamondView™ images of natural diamonds from three commercial diamond localities in China and their significance

SUN Yuan<sup>1</sup>, CHEN Hua<sup>2</sup>, QIU Zhi-li<sup>1</sup>, LU Tai-jin<sup>2</sup>, LIANG Wei-zhang<sup>3</sup>, ZHANG Jian<sup>2</sup>,  
LI Liu-fen<sup>1</sup>, WANG Qi<sup>1</sup> and MO Mo<sup>1</sup>

(1. Department of Earth Science, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China; 2. National Gems & Jewelry Technology Administrative Center, Beijing 100013, China; 3. Guangzhou Entry-Exit Inspection & Quarantine Bureau, Guangzhou 510623, China)

**Abstract:** The study of geographic locality of diamonds is the key to Kimberley Process Certification Scheme for Rough Diamonds. The UV fluorescence images provided by DiamondView™ (DV) can be used to reveal the growth conditions of diamonds by analyzing their growth structures, therefore to provide evidence for diamond source. In this paper, 236 natural diamonds from China's three commercial producing localities of Mengyin, Shandong Province, Wafangdian, Liaoning Province, and Changde, Hunan Province were systematically investigated by DiamondView™. The DV images, together with their cathodoluminescence (CL) images and quanti-

收稿日期: 2011-05-10; 修订日期: 2011-09-20

基金项目: 国土资源部公益性行业科研项目(200811012); 国家质量监督检验检疫总局(2007IK006)

作者简介: 孙 媛(1984-), 女, 博士研究生, 矿物学、岩石学、矿床学专业、宝石学方向, E-mail: sunyuan728@yahoo.com.cn; 通讯

作者: 丘志力, 男, 教授, 主要从事岩石学及宝石学研究, E-mail: qiuzhili@mail.sysu.edu.cn.

tative calculating results of Fourier-transform infrared (FTIR) spectra, were used to discuss the reason why diamonds from the three sources would differ from each other in their luminescence structure patterns and fluorescence colors. It is found that DV images of diamonds from the three sources basically coincide with the growth structures shown by their CL images, but without clear correlation between luminescence structure patterns of diamonds and the incorporation of nitrogen and hydrogen or concentration distribution patterns of these elements. Though DV images of diamonds are not fully decided by their types, the fluorescence colors do relate to some impurity elements and lattice defects in the diamonds. Generally speaking, DV images are influenced by various factors, such as crystallization conditions of diamonds, mantle fluid metasomatism, dissolution and irradiation damages. Statistics show that there are certain differences of DV image patterns and fluorescence colors between diamonds from the three localities, and the differences can be used as macroscopic statistical characteristics of possible different diamond localities. In addition, DiamondView™ is similar to CL in photographic effects of revealing growth structures of natural diamonds and is more convenient in operation.

**Key words:** diamond; DiamondView™ image; cathodoluminescence; growth structure; locality

钻石作为世界上最为珍稀的商业性宝石品种历来备受人们喜爱,由此也引发了世界各地不法分子为追逐钻石产业的暴利而产生的各种武装冲突。为遏制“冲突钻石”贸易,确保每颗钻石来源的合法性,联合国发起了毛坯钻石金伯利进程证书制度,如何快速准确判断钻石的产地来源就成为支撑该项制度的关键性技术问题。判断钻石产地来源涉及的因素十分复杂,目前,国内外众多学者采用各种现代测试技术手段对不同产地钻石的晶形、颜色、形貌(Pratesi *et al.*, 2003; McCandless *et al.*, 2008)、结构(陈美华, 1999a, 1999b, 2006; Kaminsky *et al.*, 2001, 2004)、包裹体、微量元素(郑建平, 2001; 殷莉等, 2008; Tappert *et al.*, 2009)等特征进行对比研究,取得了一定的成果。其中,通过阴极发光技术研究钻石的内部结构特征显示出对判别钻石的形成条件环境等具有重要的指示意义。根据地幔不均一理论,来自不同源区的钻石在地幔中的赋存时间、生长环境、演化历史方面各不相同,其发光模式必然也存在差异(Chinn *et al.*, 1995; 陈美华等, 1999a, 1999b, 2006; 郑建平, 2001; Wirth *et al.*, 2007; Hatanaka *et al.*, 2008)。以现有理论为依据,笔者试图寻找一种较为便捷的方法来判别钻石的产地来源并解释其成因信息。紫外荧光特征是钻石的重要的宝石学特征之一,不仅影响钻石的商业价值评估,还可以用来进行群镶钻石的快速鉴定和钻石类型的初步判定(范良明等, 1984; 王雅玫, 1997; 苏隽等, 2011)。1996年,戴比尔斯公司设计推出的 DiamondView™(钻石荧光结构仪)就是专门用来研究钻石的紫外荧光图像(以下简称 DV)的小型仪器,其

最初设计目的是用来辅助 DiamondSure™(钻石光谱鉴定仪)鉴别天然与合成钻石,原理是利用高清晰度摄像机(CCD元件)记录超强短波紫外光波在钻石表面激发的荧光影像,观察不同钻石的生长结构(Welbourn *et al.*, 1996)。该技术与 CL 技术在原理上具有可类比性。目前研究也显示钻石的 DV 图像和 CL 发光图像具有一定的相似性(Deljanin *et al.*, 2004; Deljanin *et al.*, 2006; Simic *et al.*, 2009)。DiamondView™结合 CL、UV-VIS、NIR-FTIR、PL 和 EDXRF 等多种测试手段还可以进行钻石的晶体缺陷、杂质元素、颜色成因、形态学等方面的研究(Weerd and Royen, 2001; Wang *et al.*, 2007a, 2007b; Kitawaki *et al.*, 2008; Silva *et al.*, 2008; Titkov *et al.*, 2008)。Gaillou 等(2010)利用 DV 作为主要研究手段之一,成功证明世界历史名钻 Hope 和 Wittelsbach-Graff 并非产自同一颗钻石毛坯,初步显示了 DV 图像在判别钻石来源方面的作用。

本文采用 DiamondView™荧光图像技术对中国 3 大商业性产地(山东蒙阴、辽宁瓦房店、湖南常德)钻石的发光特征进行对比研究,结合 CL 图像和 FTIR 光谱的特征分析,旨在探究不同产地来源的钻石是否存在紫外荧光方面的指纹特征。

## 1 样品来源及样品制备

本次研究涉及的样品为近几年项目组成员分批采自山东蒙阴、辽宁瓦房店和湖南沅水流域 3 个钻石矿区的半宝石-宝石级毛坯钻石。测试前从 3 个产地中挑选部分晶形较好或包裹体含量较少的毛坯

钻石进行制样。根据每颗毛坯的大小分别切割为 1~3 片,尽可能保持双面平行切割并抛光,最终获得厚度约 0.3~1 mm 左右的钻石切片。将磨制好的钻石切片放在通风橱下用 98% 的浓硫酸沸煮 10 min (温度控制在 300℃ 左右),清除切磨钻石时残留在其表面的磨料及黏胶等难溶物质,然后用蒸馏水清洗煮沸过的钻石切片,去除表面残余的浓硫酸,再将钻石浸泡在乙醇中,清洗掉表面残留的有机杂质,最后利用超声波清洗机进行清洁。

DiamondView™ 测试样品包括切片钻石和毛坯原石共 236 片(粒)。其中山东地区钻石切片 43 片,毛坯钻石 45 颗,辽宁地区钻石切片 13 片,毛坯钻石 4 颗,湖南地区钻石切片 104 片,毛坯钻石 27 颗,具体情况见表 1。从 DiamondView™ 测试的样品中选取部分钻石切片进行阴极发光和显微红外光谱分析对照实验。

表 1 钻石样品的基本宝石学特征

Table 1 Basic gemological characteristics of diamond samples

产地	切片/片	毛坯/颗	毛坯质量/ct	颜色	晶形	品质
山东	43	45	约 0.1~0.5	开普系列		
辽宁	13	4	约 0.1~0.5	开普系列	晶形大都较好 (八面体、菱形 十二面体、板 状晶体或双晶)	内部纯净或含有 少量矿物包体 和裂隙
湖南	104	27	多小于 0.1	开普系列为主,部分样品呈彩色(绿、黄);存在绿色和褐色色斑		

发光装置(型号 MiniCL),测试条件均为真空度 0.003 mBar,交流稳压电源,电流 150  $\mu$ A,电压 15 kV,样品放大倍数为 20~30 倍。

显微红外光谱分析在北京大学分析测试中心进行,使用的仪器是美国 Nicolet 公司生产的 Nicolet iN10MX 显微红外光谱仪,检测器型号 MCT/A,透射模式,测定仪器分辨率为 8  $\text{cm}^{-1}$ ,样品扫描次数为 4,光波范围为 600~4 000  $\text{cm}^{-1}$ ,束斑 80  $\mu\text{m} \times 80 \mu\text{m}$ ,对每个样品进行面扫描。

## 3 测试结果

### 3.1 DTC DiamondView™

DiamondView™ 照相显示 3 个产地钻石样品均无磷光,绝大部分毛坯钻石由于表面蚀像丰富,发光特征区别不明显,因此本文不再对毛坯钻石做进一步研究。抛光过的钻石切片在发光模式和荧光颜色方面则均存在差异,笔者将 3 个产地所有切片样品

## 2 测试方法及实验条件

DiamondView™ 测试在国家珠宝玉石质量监督检验中心鉴定部进行,该仪器由 DTC 研发生产,主要由发光成像单元和特别配置的电脑两部分组成。发光成像单元内配有照相装置、抽真空样品台及其他辅助元件。测试分析在室温条件下进行。使用时先将钻石样品置于真空样品台上,电脑显示屏上会出现样品的实时图像,操作者可以通过控制软件,打开短波紫外光源(<230 nm),观察样品在不同方位、不同放大倍数下的实时紫外发光图像并抓拍紫外荧光特征图像,同时,系统还会自动保存该影像对应的样品磷光图像照片。

阴极发光测试在中科院地质与地球物理研究所环境扫描电镜室进行,使用 Gatan 公司生产 CL 阴极

出现的 DV 图像按照发光模式和荧光颜色进行分类对比统计。

和钻石阴极发光图像的划分方式相似(陈美华等,1999b;Kaminsky *et al.*, 2004),本文认为 3 个产地钻石的 DV 发光模式可概括为 7 种类型:① 无环带结构或环带极不明显(均匀发光);② 均匀层状生长环带结构,从中心到边缘环带呈同心状、粗细可变;③ 两期生长结构,即中心区域发光均匀无环带(有的样品可能还存在生长核),边部为层状环带结构;④ 多周期复杂的层状生长结构,即从中心到边缘出现 3 种及 3 种以上发光模式,此类中包含一种特殊的“似玛瑙状”生长结构——环带呈同心锯齿状;⑤ 斑块状发光,样品呈不同几何形状的发光区;⑥ 网格状发光,样品出现不同角度交叉的直线型的生长模式;⑦ 不规则发光模式,无固定形态,没有明显的阶段性。

根据 DV 荧光颜色差异概括为 4 种类型:① 蓝色调荧光;② 绿色调荧光;③ 同时呈现深浅不同的蓝

色和绿色荧光；④同时呈现蓝色、绿色和黑色光斑。

此外,在不同的荧光色调基础上笔者还单独统计了一种特殊的绿色闪光现象。

按照以上分类方法,3个产地钻石样品的 DV 图像测试结果如下(图 1、图 2)。

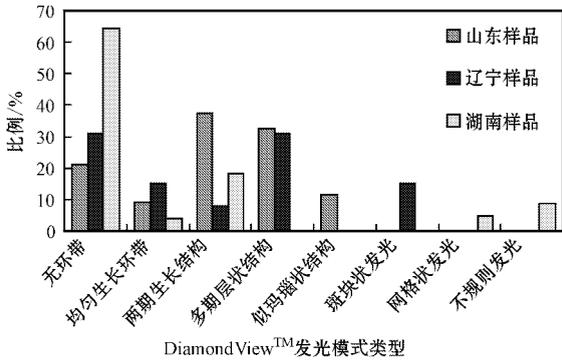


图 1 3个产地钻石的 DiamondView™图像发光模式类型对比图

Fig. 1 Comparison of fluorescence patterns of DiamondView™ images from three localities

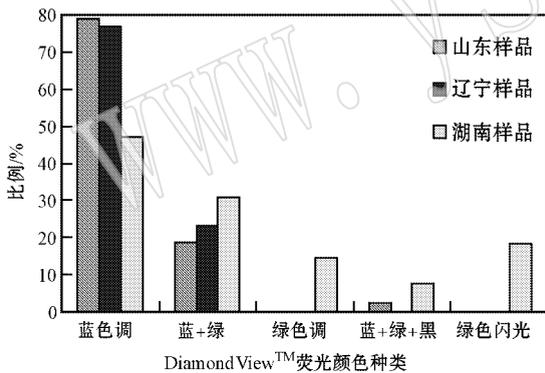


图 2 3个产地钻石的 DiamondView™图像荧光颜色种类对比图

Fig. 2 Comparison of fluorescence colors of DiamondView™ images from three localities

(1) 山东钻石样品：①均匀发光,没有环带的样品占山东样品数的 21%；②呈简单均匀的生长环带的样品占 9%,且环带较为清晰、平直细密、宽窄均一,大多为四边形；③呈两期生长结构者占 37%,以“闭形”和“开形”的三角形环带为主,也有边部层状环带、中心均匀发光、存在生长核的四边形发光样式(图 3 中 254-SD c)；④呈多周期多阶段的复杂层状生长环带者占 33%,其中特殊的“似玛瑙状”生长结

构者高达样品总数的 12%(图 3 中 30-SD c)；⑤ DV 图像显示山东钻石绝大部分呈现均匀的蓝色调荧光,约占 80%(图 2)。

(2) 辽宁钻石样品：①均匀发光,无条带或环带的占 31%；②简单的四边形层状生长环带,占 15%(图 3 中 7-LW c)；③两期生长结构占 8%。表现为核区是均匀的蓝色,边缘发育成规则的四边形环带；④多周期生长环带占 31%。图 3 中 11-LW 号样品比较特殊,为中间呈蓝色不连续的四边形斑块,边缘呈绿色条带；⑤三角形的斑块状发光式样,占 15%；⑥ DV 荧光颜色为蓝色占 77%,蓝绿色调共存者占 23%(图 2)。

(3) 湖南钻石样品：①大部分样品无条带或环带的产生,占 64%；②三角形和四边形的简单层状环带占 4%,有些环带边缘较为模糊；③两期生长结构占 18%,中心均匀或呈现斑块状发光的三角形、四边形(图 3 中 22-HN c)六边形和不规则形状的生长模式；④已测样品中只在湖南地区发现网格状(交叉生长的直线型)发光模式(图 3 中 802-7 c),占 5%；⑤各种不规则的点、块、斑驳状发光模式(图 3 中 111-01)占 9%,这在另外两产地中比较少见；⑥ DV 荧光颜色为较均匀的蓝色调者占 47%,均匀绿色调者占 14%,蓝色背景上出现绿色或蓝绿色调共存者占 31%,另有 8%的样品同时出现蓝、绿、黑色斑块。湖南钻石样品约有 18%出现特殊的蓝(绿)色调背景的丝、点状绿色闪光现象(图 3 中 128-HN c),此现象在另外两个产地样品中还尚未发现(图 2)。

### 3.2 阴极发光

由于测试条件限制,本次研究的钻石阴极发光图像不是彩色的,只能对比二者的生长结构图。经测试 3 个产地样品可知,DV 图像与阴极发光图像所反映的生长结构基本相吻合(图 4 中 a1、a2、b1、b2)；湖南钻石样品中除了 DV 图像反映出的生长结构外,还存在一种特殊的皮壳状发光模式(图 4 中 c2),在 DiamondView™照相中可能由于彩色荧光掩盖的原因,没有显示出来(图 4 中 c1)。

### 3.3 显微红外光谱

显微红外光谱分析结果(随机抽样)显示,3 个产地的研究样品绝大部分为 I<sub>a</sub>AB 型(山东样品 I<sub>a</sub>AB 型占 75%,辽宁和湖南样品均接近 90%),少数为 I<sub>a</sub>A 型、I<sub>a</sub>B 型或单颗钻石中存在不同类型的变化；

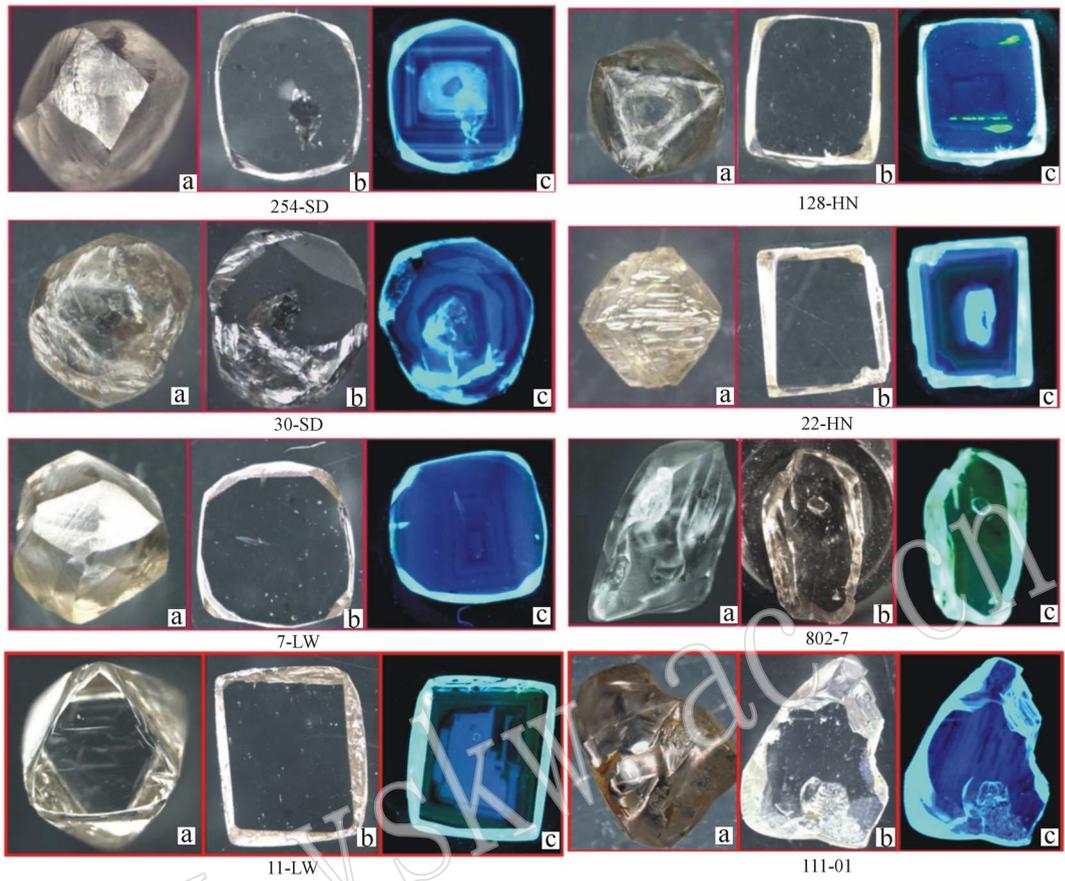


图 3 3 个产地钻石原石、切片、DiamondView™ 图像对照图

Fig. 3 Images of rough diamond, slice, DiamondView™ from three localities

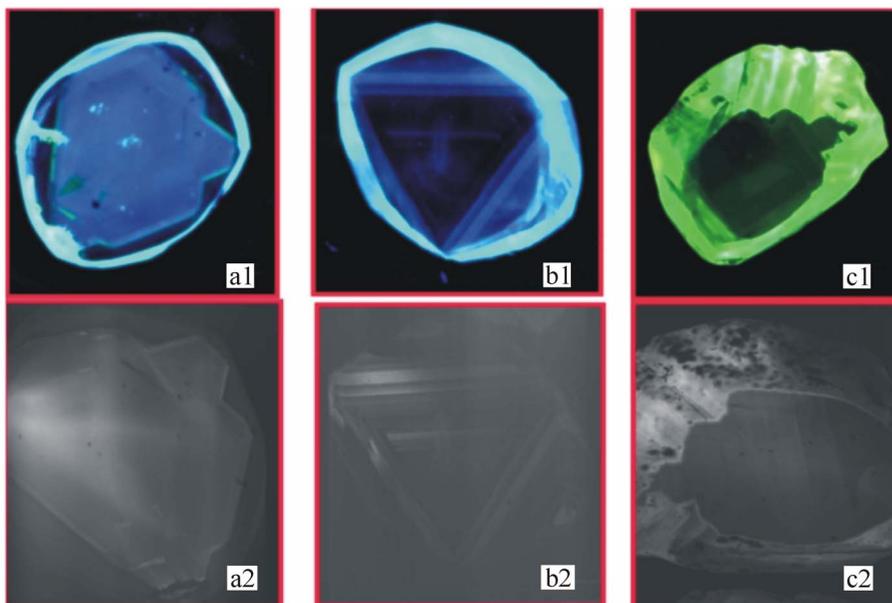


图 4 DiamondView™ 荧光图像(上)与阴极发光图像(下)对比

Fig. 4 DiamondView™ images(above) and CL images (below)

其中山东样品存在 II a- I aB 过渡型, 辽宁样品存在 I aA- I aAB 过渡型, 湖南样品存在 I aAB- I aB 过渡型(魏然等, 2011; 本文)。

## 4 讨论

### 4.1 DiamondView™(DV)和阴极发光(CL)对比

通过以上分析测试并对比文献资料发现, DiamondView™装置采用的是强短波紫外荧光光源, 波长~225 nm, 一般穿透物质深度远大于 CL 技术, 通常可以观测钻石的大小下限为 0.05 ct, 刻面钻石和抛光切片均可, 测试简单、快速、有效(Welbourn *et al.*, 1996; Kitawaki *et al.*, 2008); 阴极发光技术的原理是在真空状态下利用快速电子束轰击被测样品表面, 将电能转化为光辐射能从而产生荧光, 一般穿透物质深度为 1~2 μm(另一种说法为不超过 10 μm)(Ponahlo, 1992; 徐惠芬等, 2006), 且目前国内 CL 装置大都与电子探针或环境扫描电镜连用, 对被测样品的要求较高(待测样品颗粒大小受限; 样品制样须两面平行、细致抛光; 测试之前需要喷碳或喷金并且抽真空等, 操作相对复杂, 对样品产生污染, 费用高)。

当两种技术应用于同一个样品时, 荧光图像显示出的钻石生长结构基本一致, 通常 CL 相对清晰, 发光颜色为 CL 较深, DV 较浅或在原色调上略显白垩状或(和)其他色调(Deljanin *et al.*, 2004, 2006; Kitawaki *et al.*, 2008), 这可能与短波紫外光和电子

束对样品的穿透深度不同有关(Ponachlo, 1992)。因此, DV 图像也能参照 CL 图像应用, 揭示钻石的内部形态、生长结构、生长机制、生长过程, 提供钻石的塑性变形、晶格缺陷信息, 可与多种光谱分析技术相结合探讨钻石内部杂质元素的分布情况等。

### 4.2 DV 图像发光模式的影响因素

笔者研究发现, II 型或部分过渡类型的钻石样品 DV 图像中心存在规则的不透光中心(图 3 中 254-SD, II a- I aB; 11-LW, I aA-IaAB; 22-HN, I aB-I aAB), 但并非所有存在不透光中心的钻石样品都为混型, 可见 DV 图像模式并不完全受钻石类型控制。

本次显微红外测试对每颗钻石样品进行了面扫描, 得到大量连续、清晰有效的红外光谱图。利用 Davies 等(1981)提出的显微红外定量分析方法, 计算得出 3 个产地部分钻石样品中氮、氢等元素的分布规律。所有钻石样品中氮、氢元素的浓度和氮元素赋存状态的分布都是不均匀的。其中, 氮元素含量从钻石切片的中心到边缘呈现出多种变化趋势, 大体可以分为两种: ① 钻石样品中心氮浓度高, 边缘低, 氮含量变化趋势比较平稳(图 5a); ② 钻石样品从边缘到中心氮含量呈现不规则的高低变化(图 5b)。结合 FTIR 光谱定量计算结果, 系统比较后发现, 钻石 DiamondView™的生长结构图像与钻石内部氮、氢元素的种类和浓度分布趋势并没有明显的相关性(图 5)。这与国内一些学者(杨明星等, 2000; 陈美华等, 2006)利用 CL 技术进行分析获得的结论

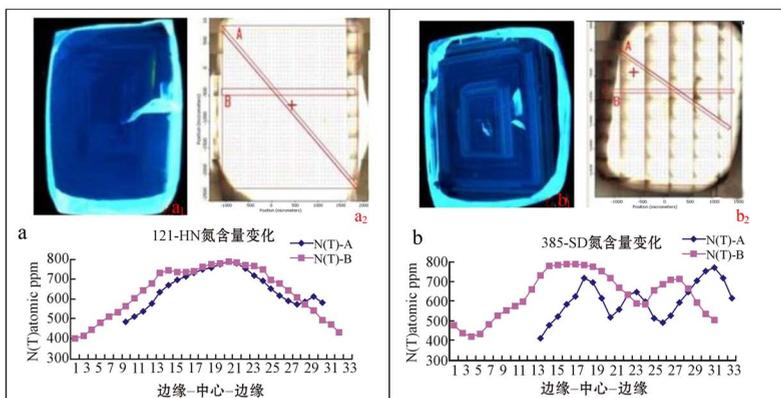


图 5 钻石样品氮含量边缘-中心-边缘变化图

Fig. 5 Variation in total nitrogen content of diamond from rim to core to rim

a, b 图蓝、红色曲线表示同一颗钻石切片不同方向上的氮含量的变化情况, 分别对应上图 a2、b2 中的红色方框测试点在 Fig. a and b, blue and red lines represent the trend of N(T) content in different directions on the same diamond slice, which corresponds to the area marked in red of Fig. a2 and b2

有所不同,但是和 Win 等(2001)利用紫外荧光分析得到的结论相似,这到底意味着两种方法所能揭示的信息存在差异还是由于样品代表性或测试数据量产生差异还需要进一步的验证。

由 4.1 分析可知,DV 和 CL 技术虽然采用的激发光源不同,但本质都是通过被测钻石样品电子能量跃迁而产生的可见光范围内的荧光发光现象,结合前人(陈美华等,1999b,2006;郑建平等,2001)对中国不同地区钻石 CL 图像的解析,可以认为影响 DV 发光模式差异的原因与 CL 相似,钻石复杂晶形态、局部不均匀熔蚀、混合的生长机制和变化的结晶条件、地幔流体交代等多种因素均可能产生影响,其中钻石生长过程的复杂性及流体成分变化的影响可能更为明显。

### 4.3 DV 图像荧光颜色的影响因素

为保证每个样品 DV 图像的清晰度,测试时照片曝光强度参数未能保持一致(即照片中 3 个产地钻石样品的荧光颜色深浅并无可比性,本文暂不讨论)。从颜色种类上说,本研究显示 DV 图像为深浅不同的蓝色调、蓝绿共存、绿色调、蓝绿黑色。山东、辽宁钻石发光颜色较均匀,多数呈现蓝色调,没有纯绿色调;湖南钻石呈现色彩斑驳状荧光的样品数量则明显较多,且还存在艳绿色调和带有绿色闪光现象的样品。有研究者认为,部分钻石样品在 DiamondView™ 测试中显示不同的荧光颜色,可能是由于测试时紫外光波长的变化和(或)CCD 照相元件饱和度的不同(Eaton-Magana *et al.*, 2007),但大多数研究者认为,天然钻石的 DV 图像颜色模式与钻石类型(即杂质元素)和晶格缺陷等有关。I a 型钻石普遍显示自然、不规则的蓝色荧光生长模式(415 nm, N3 缺陷引发)(Breeding *et al.*, 2009);天然 I b 型钻石往往呈现橙色荧光背景下伴有一系列绿色荧光(503 nm, H3 中心引发)(Shigley *et al.*, 2004; Titkov *et al.*, 2008; Breeding *et al.*, 2009);天然 II a 型和 II b 型钻石通常呈现出蓝色网格状纵横交错的荧光模式(钻石晶格位错引发);II b 型钻石几乎总是显示蓝色或红色的 DiamondView™ 磷光(含硼杂质 II 型高温高压合成钻石例外,它也产生蓝色磷光)(Gaukroger *et al.*, 2008; Breeding *et al.*, 2009)。此外,也有学者认为蓝色、绿色、黄绿色甚至橙色等复杂的 DV 发光颜色和钻石中的 Ni 缺陷有关(Wang *et al.*, 2007a; Lu *et al.*, 2008)。Chan 和 Johnson (2010)在研究一颗经过辐照退火处理的棕橙色圆钻

型钻石时发现,其 DV 图像显示台面和冠部呈明显的黄绿色,亭部却为强烈的蓝色,表明台面和冠部在辐射处理时曾受过高能电子束轰击,引发 H3 缺陷(503 nm)主导的强黄绿色荧光。因此,钻石的 DV 荧光颜色种类可能还和钻石受辐照产生的缺陷有关。由此推测,湖南样品的 DV 图像荧光色彩变化较复杂以及部分样品在蓝(绿)色调背景上呈现独特的丝、点状绿色闪光现象可能和砂矿形成后期钻石样品遭受搬运冲击、强烈的熔蚀作用以及辐射产生的晶格缺陷有关。山东和辽宁原生矿样品则未经历砂矿后期复杂环境变化,因而遵循普遍规律,80%左右显示为蓝色荧光(和被测样品中 I a 型钻石的类型比例基本一致)。

CVD 合成钻石的 DV 荧光由 NV 中心(575 nm)引发,从合成实验与微区红外光谱分析可知,氮浓度越高橙红色荧光越强(Anthonis *et al.*, 2006; Tal-laire *et al.*, 2006)。结合本文 FTIR 分析发现,部分钻石样品中氮浓度降低时 DiamondView™ 荧光倾向黄绿色调,升高时则更倾向蓝色调,这和 Win 等(2001)的结论相似(即 DV 荧光颜色和氮元素变化有关,但 DV 结构图像和氮无明显一致性)。

### 4.4 DiamondView™ 图像的产地标型意义

目前,我国具有商业性开采价值的钻石矿区有 3 处:位于华北地台的山东蒙阴和辽宁瓦房店矿区(金伯利岩型原生矿)及位于扬子地台的湖南沅水流域矿区(砂矿)。从 DV 图像显示的生长结构来看,3 个产地钻石都出现了均匀的无环带和规则的层状环带模式,但从比例(图 1)上看,湖南样品和山东、辽宁样品相比,无环带的比例明显偏高,而从中心到边缘存在均匀生长环带的样品、两期和多期结构的样品比例则明显偏低, DV 图像呈两级分化趋势。结合 3 个产地钻石及其包裹体矿物地球化学研究成果分析(Davies *et al.*, 2002; 殷莉等, 2008; 王琦, 2011)笔者认为这暗示了湖南砂矿钻石具有多来源性。湖南砂矿钻石来源和西澳地区砂矿钻石具相似性,可能存在两种不同的成因来源,一种来自地幔橄榄岩源区,另一种则形成于俯冲成因的榴辉岩环境。

大部分湖南样品发光模式呈现整体均匀或中部较均匀、边缘呈规则环带状,指示其前期生长过程较为连续,环境变化不大,钻石晶体生长过程中流体化学成分较为均一(路凤香等,1998)。而山东和辽宁地区样品的 DV 发光模式和 CL 图像较为相似,以两期和多期生长结构为主,存在一定数量的复杂似玛

璠状结构,这也侧面证实了华北地台演化史中经过了多期次地质事件,钻石的生长过程遭受了一定程度的熔(溶)蚀(Bulanova *et al.*, 1995)。通过两产地 DV 发光模式对比发现二者也略有差异:山东样品具有不同类型发光环带的比例(79%)较辽宁大(54%),且复杂程度也稍高。虽然被测辽宁样品数量有限,但样品的选取基本具代表性,此结论指示了山东蒙阴钻石生长环境更为复杂,这可能由于山东蒙阴金刚石金伯利岩区位于华北地台核心,其岩石圈厚度和温度均略高于辽宁瓦房店,且粘性稍大、碳过饱和,从而使钻石生长的层状机制更明显(张培元 2001),同时从另一角度证实了位于华北地台的蒙阴和瓦房店地区的岩石圈地幔存在一定的差异。但是就现有的结果看,无论是 DV 还是 CL,都还难以独立成为明确区分该两个产地钻石样品来源的标型性特征,但可以认为,其差异对理解产地来源的标型特征方面具有一定意义。

此外,湖南钻石样品表面普遍存在褐色和绿色色斑。前人研究认为湖南钻石的色斑与其沉积过程中自然界放射性粒子的多次辐照及热变质作用有关(Vance *et al.*, 1973; Makeev *et al.*, 2001; Win *et al.*, 2001; 杨明星等, 2002)。这同本文 DV 分析结果一致,即湖南钻石 DV 荧光颜色多变现象受其晶格缺陷影响,同时,已测样品中发现湖南样品具有山东和辽宁两个产地样品没有的不规则状发光和罕见的网格状发光模式,且网格状发光模式样品均呈现绿色荧光,这也指示该晶体可能存在 H3 缺陷(沿结晶面的剪切滑移),塑性变形或位错程度较高(Welbourn *et al.*, 1996; Gaukroger *et al.*, 2008)。

## 5 结论

(1)从统计学角度分析,中国 3 个钻石商业性产地钻石的 DiamondView 图像呈现一定的地区差异性, DiamondView<sup>TM</sup>特征荧光图像可以成为判别钻石产地来源研究的一种辅助常规技术。

(2)3 个产地钻石 DiamondView<sup>TM</sup>图像不同的发光模式可能反映了钻石形成时华北地台和扬子地台源地地幔环境的不均一性。发光模式显示的钻石内部结构表明,其生长过程存在阶段性,并且可能受到生长环境、结晶条件、后期熔蚀作用等多种机制制约。湖南矿区的钻石样品呈现的特殊荧光颜色组成与其搬运过程及受到辐照损伤所引起的晶格缺陷和

位错、塑性变形情况有关。

(3)虽然 CL 图像的清晰度比较高,但对样品大小的要求比较高,测试前期制样可能造成污染,测试时还需要抽真空等,因此限制了 CL 技术在珠宝业的应用,相比较而言, DiamondView<sup>TM</sup>对样品大小的要求不高,易于实际操作,简单快速,测试图像效果基本上可以和 CL 类比,可以认为 DiamondView 在研究钻石的缺陷以及产地来源方面还有更大的空间。

致谢 湖南常德 413 地质队、山东蒙阴 701 矿、辽宁瓦房店地质六队的专家为钻石样品的收集提供了热情帮助,国家珠宝玉石质量监督检验中心鉴定部的工作人员、中科院地质与地球物理研究所阎欣老师、北京大学化学与分子工程学院翁诗甫高工分别在钻石的 DiamondView<sup>TM</sup>和 CL 照相以及微区红外光谱测试时提供了帮助,在此一并致谢!

## References

- Antonhis A, Gryse O D, Corte K D, *et al.* 2006. Optical characterization of CVD synthetic diamond plates grown at Limhp-Cnrs, France [J]. *Gems & Gemology*, 42(3): 152~153.
- Breeding C M and Shigley J E. 2009. The 'type' classification system of diamonds and its importance in gemology[J]. *Gems & Gemology*, 45(3): 232.
- Bulanova G P and Milledge H J. 1995. Origin and history of growth of macro-diamonds from Yakutian kimberlite[A]. 6th IKC Extended Abstract Novosibirsk[C]. Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, 77~79.
- Chan S and Johnson P. 2010. Using the DTC DiamondView to detect irradiation-induced defects in a brown orange diamond[OL]. <http://www.gia.edu/researchresources/news-from-research>.
- Chen Meihua and Di Jingru. 1999a. Application of Cathodoluminescence and FTIR analysis in diamond studies[J]. *Geological Science and Technology Information*, 18(2): 97~100(in Chinese).
- Chen Meihua, Li Yan, Di Jingru, *et al.* 2006. Agate-like structure and heterogeneities of nitrogen and hydrogen impurities of diamond in Mengyin, China[J]. *Acta Geologica Sinica*, 80(8): 1197~1201(in Chinese).
- Chen Meihua, Lu Fengxiang and Zheng Jianping. 1999b. Cathodoluminescence features of diamond in Fuxian, Liaoning province and their implications[J]. *Earth Science-Journal of China University of Geosciences*, 24(2): 179~182(in Chinese).
- Chinn I L, Gurney J J, Milledge J H, *et al.* 1995. Cathodoluminescence properties of CO<sub>2</sub>-bearing and CO<sub>2</sub>-free diamonds from the George Creek K1 kimberlite dike[J]. *International Geology Review*, 37: 254~258.

- Davies G. 1981. Decomposing the IR absorption spectra of diamonds [ J ]. *Nature*, 290 : 40~41.
- Davies R M , Griffin W L and O'Reilly S Y. 2002. Multiple origins of alluvial diamonds from New South Wales , Australia[ J ]. *Econ. Geol.* , 97( 1 ): 109~123.
- Deljanin B, Kanda H, Ponahlo J, *et al.* 2004. Use of Cathodoluminescence techniques in separation of gem-quality type II natural, HPHT treated and Lab-created diamonds[ Z ]. Poster at 13th European Diamond Conference, Italy.
- Deljanin B, Simic D and Zaitsev A M. 2006. Study of fancy-color and near-colorless HPHT-grown synthetic diamonds from advanced optical technology Co. , Canada[ Z ]. Poster at GIA Gemological Research Conference, USA.
- Eaton-Magana S, Post J E, Heaney P J, *et al.* , 2007. Fluorescence spectra of colored diamonds using a rapid, mobile spectrometer[ J ]. *Gems & Gemology*, 43( 4 ): 332~351.
- Fan Liangming, Yang Yongfu and Wen Lu. 1984. Ultra-violet photographs and spectral characteristics of mixed type diamonds in a kimberlite tube in China[ J ]. *Rock and Mineral Analysis*, 3( 4 ): 339~344( in Chinese ).
- Gaillou E, Wang W Y, Post J E, *et al.* 2010. The Wittelsbach-Graff and Hope diamonds : Not cut from the same rough[ J ]. *Gems & Gemology*, 46( 2 ): 80~88.
- Gaukroger M P, Martineau P M, Crowder M J, *et al.* 2008. X-ray topography studies of dislocations in single crystal CVD diamond[ J ]. *Diamond And Related Materials*, 17( 3 ): 262~269.
- Pratesi G, Giudice A L, Vishnevsky S, *et al.* 2003. Cathodoluminescence investigations on the Popigai, Ries and Lappajarvi impact diamonds [ J ]. *American Mineralogist*, 88 ( 11 ~ 12 ): 1778~1787.
- Hatanaka Y, Takeuchi S, Iwasaki K, *et al.* 2008. Cathodoluminescence spectroscopic study of the boron-nitrogen co-doping diamond film[ A ]. *Control, Automation and System*, 2008[ C ]. 978~981( doi : 10.1109/ICCAS.2008.4694640 ).
- Kaminsky F V and Khachatryan G K. 2004. The relationship between the distribution of nitrogen impurity centres in diamond crystals and their internal structure and mechanism of growth[ J ]. *Lithos*, 77( 1 ~ 4 ): 255~271.
- Kaminsky F V, Zakharchenko O D, Davies R, *et al.* 2001. Superdeep diamonds from the Juina area, Mato Grosso State, Brazil[ J ]. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 140 : 734~753.
- Kitawaki H, Abduriyim A and Okano M. 2008. Identification of melezite synthetic yellow diamonds in jewelry[ J ]. *Gems & Gemology*, 44( 3 ): 202~213.
- Lu Fengxiang, Zheng Jianping and Chen Meihua. 1998. Discussion on formation condition of diamonds[ J ]. *Earth Science Frontiers*, 5( 3 ): 125~131( in Chinese ).
- Lu Taijin, Tatsuya Odaki, Kazuyoshi Yasunaga, *et al.* 2008. A colourless natural diamond showing strong orange and mixed coloured fluorescence images[ J ]. *The Australian Gemmologist*, 23( 8 ): 337~340.
- Makeev A B and Bryanchaninova N I. 2001. Curve facet diamond of the north and northeast of the russian platform[ J ]. *Geoscience*, 15( 2 ): 124~130.
- McCandless T E, Schulze D and Bellis A. 2008. Morphology and chemistry of diamonds from the Lynx Kimberlite Dyke Complex, northern Otish Mountains, Quebec[ A ]. 9th International Kimberlite Conference Extended Abstract[ C ]. 1750~1768.
- Ponahlo J. 1992. Cathodoluminescence ( CL ) and CL spectra of De Beers ' experimental synthetic diamonds[ J ]. *Journal of Gemmology*, 23( 1 ): 3~17.
- Shigley J E, Breeding C M and Shen A H. 2004. An updated chart on the characteristics of HPHT-grown synthetic diamonds[ J ]. *Gems & Gemology*, 40( 4 ): 303~313.
- Silva F, Achard J, Bonnin X, *et al.* 2008. Single crystal CVD diamond growth strategy by the use of a 3d geometrical model : growth on ( 113 ) oriented substrates[ J ]. *Diamond and Related Materials*, 17 ( 7~10Sp. Iss. SI ): 1067~1075.
- Simic D, Pope S and Deljanin B. 2009. Process and identification of stable color, enhanced colorless and colored diamonds by suncrest diamonds, USA[ Z ]. Poster at the European Diamond Conference in Greece.
- Su Jun, Lu Taijin, Song Zhonghua, *et al.* 2011. Developing application of luminescence imaging techniques in gem and jewelry testing[ A ]. 2011 China Gems & Jewelry academic conference Proceedings[ C ]. Beijing : Geological Publishing House, 312~315( in Chinese ).
- Tallaire A, Achard J, Secroun A, *et al.* 2006. Multiple growth and characterization of thick diamond single crystals using chemical vapour deposition working in pulsed mode[ J ]. *Journal of Crystal Growth*, 291( 2 ): 533~539.
- Tappert R, Foden J, Stachel T, *et al.* 2009. The diamonds of South Australia[ J ]. *Lithos*, 112 : 806~821.
- Titkov S V, Shigley J E, Breeding C M, *et al.* 2008. Natural-color purple diamonds from Siberia[ J ]. *Gems & Gemology*, 44( 1 ): 56~64.
- Vance E R, Harris J W and Milledge H J. 1973. Possible origins of  $\alpha$ -damage in diamonds from kimberlite and alluvial sources[ J ]. *Mineralogical Magazine*, 39 : 349~360.
- Wang Qi. 2011. The Characteristics of Diamonds and Inclusions in Diamonds from Alluvial Deposit in Hunan Province and Their Constraints on Diamond Origin[ D ]. Guangzhou : Sun Yat-sen University( in Chinese ).
- Wang W Y, Hall M, Breeding C M. 2007a. Natural type Ia diamond with green-yellow color due to Ni-related Defects[ J ]. *Gems & Gemology*, 43( 3 ): 240~243.
- Wang W Y, Hall M S, Moe K S, *et al.* 2007b. Latest-generation CVD-grown synthetic diamonds from Apollo diamond In[ J ]. *Gems & Gemology*, 43( 4 ): 294~312.
- Wang Yamei. 1997. *Diamond*[ M ]. Wuhan : China University of Geosciences, 54( in Chinese ).
- Weerd F D and Royen J V. 2001. Defects in coloured natural diamonds [ J ]. *Diamond and Related Materials*, 10( 3~7Sp. Iss. SI ): 474~

479.

- Wei Ran, Chen Hua, Lu Taijin, *et al.* 2011. Study of a diamond from liaoning kimberlite, china display a mixed types of I ab and I Aab, and its growth characteristic[ J ]. Acta Petrologica et Mineralogica, 30(4): 691~695 (in Chinese with English abstract).
- Welbourn C M, Cooper M and Spear P M. 1996. De Beers natural versus synthetic diamond verification instrument[ J ]. Gems & Gemology, 32(3): 156~169.
- Win T T, Davies R M, Griffin W L, *et al.* 2001. Distribution and characteristics of diamonds from myanmar[ J ]. Journal of Asian Earth Sciences, 19(5): 563~577.
- Wirth R, Vollmer C, Brenker F, *et al.* 2007. Inclusions of nanocrystalline hydrous aluminium silicate " phase egg " in superdeep diamonds from Juina ( Mato Grosso State, Brazil ) [ J ]. Earth and Planetary Science Letters, 259(3~4): 384~399.
- Xu Huifen, Cui Jinggang and Qiu Xiaoping. 2006. Application of Cathodoluminescence Techniques in Petrology and Mineral Deposits Geology[ M ]. Beijing: Geological Publishing House, 1~5 (in Chinese).
- Yang Mingxing and Gao Yan. 2002. Characters of brown spot on diamond from Hunan province and its implicator[ J ]. Journal of Gems and Gemology, 4(4): 15~19 (in Chinese).
- Yang Mingxing, Pan Zhaolu and Guo Xiaoming. 2000. FTIR characters of diamond from Hunan province[ J ]. Journal of Gems and Gemology, 2(4): 29~32 (in Chinese).
- Yin Li, Zhang Ruisheng and Zheng Jianping. 2008. Mineral chemistry characters of diamond inclusions and the nature of the lithospheric mantle beneath the eastern North China Crator[ J ]. Geological Science and Technology Information, 27(5): 21~28 (in Chinese).
- Zhang Peiyuan. 2001. On prospect of prospecting of primary diamond mineral deposit in China[ J ]. Management Geological Science and Technology, 18(1): 32~35 (in Chinese).
- Zheng Jianping, Yu Chunmei, Lu Fengxiang, *et al.* 2001. Diamond with multistage growth and its significance for mantle fluid within accreted crator[ J ]. Earth Science Frontiers, 8(3): 103~109 (in Chinese).

## 附中文参考文献

- 陈美华, 狄敬如. 1999a. 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, 18(2): 97~100.
- 陈美华, 李艳, 狄敬如, 等. 2006. 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, 80(8): 1197~1201.
- 陈美华, 路凤香, 郑建平. 1999b. 辽宁复县金刚石的阴极发光特征及其意义[ J ]. 地球科学: 中国地质大学学报, 24(2): 179~182.
- 范良明, 杨永富, 闻轲. 1984. 我国某金伯利岩管中混型金刚石的紫外形貌和光谱特征[ J ]. 岩石矿物及测试, 3(4): 339~344.
- 路凤香, 郑建平. 1998. 有关金刚石形成条件的讨论[ J ]. 地学前缘, 5(3): 125~132.
- 苏隽, 陆太进, 宋中华, 等. 2011. 发光图像分析方法在珠宝检测中的应用[ A ]. 珠宝与科技——中国珠宝首饰学术交流会论文集(2011) [ C ]. 北京: 地质出版社, 312~315.
- 王琦. 2011. 湖南砂矿来源钻石的基本特征及包裹体的产地信息甄别[ D ]. 广州: 中山大学.
- 王雅玫. 1997. 钻石[ M ]. 武汉: 中国地质大学出版社, 54.
- 徐惠芬, 崔京钢, 邱小平. 2006. 阴极发光技术在岩石学和矿床学中的应用[ M ]. 北京: 地质出版社, 1~5.
- 杨明星, 高岩. 2002. 湖南金刚石的褐斑特征及其意义[ J ]. 宝石和宝石学杂志, 4(4): 15~19.
- 杨明星, 潘兆橹, 郭孝明. 2000. 湖南金刚石的红外光谱研究[ J ]. 宝石和宝石学杂志, 2(4): 29~32.
- 殷莉, 张瑞生, 郑建平. 2008. 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, 27(5): 21~28.
- 魏然, 陈华, 陆太进, 等. 2011. 辽宁Iab、IAab混合型金刚石的发现及其生长结构特征[ J ]. 岩石矿物学杂志, 30(4): 691~695.
- 张培元. 2001. 论中国金刚石原生矿的找矿前景[ J ]. 国土资源科技管理, 18(1): 32~35.
- 郑建平, 余淳梅, 路凤香, 等. 2001. 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, 8(3): 103~109.