

文章编号: 1000-6524(2004)01-0089-05

淡水养殖珍珠的矿物组成特征

张刚生, 李浩璇

(广西大学 化学化工学院, 广西 南宁 530004)

摘要: 采用粉末 X 射线衍射分析及显微激光拉曼光谱对三角帆蚌养殖珍珠的矿物组成进行了研究。结果表明, 浙江诸暨产三角帆蚌淡水珍珠的矿物组成主要为文石, 在无商业价值的部分珍珠中存在六方碳钙石。其中具珍珠光泽的珍珠层一般呈半透明状, 均为文石组成; 无珍珠光泽的不透明层有时由文石组成, 有时由六方碳钙石组成。三角帆蚌淡水养殖珍珠中不存在方解石, 这与海水养殖珍珠中存在方解石明显不同。

关键词: 淡水养殖珍珠; 矿物组成; 文石; 六方碳钙石

中图分类号: P579; P575

文献标识码: A

Mineral composition of Chinese freshwater cultured pearls

ZHANG Gang sheng and LI Hao xuan

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China)

Abstract: Powder X-ray diffraction analysis and Micro-Raman spectra were used to study the mineral composition of Chinese freshwater cultured pearls from Zhuji, Zhejiang Province. The results show that the pearls mainly contain aragonites, with some commercially useless pearls having vaterites in addition to aragonites. In pearls, the nacreous layers are generally translucent and composed completely of aragonite, whereas layers without pearly luster are opaque and composed of aragonites and/or vaterites with their relative concentrations different in different pearls. In conclusion, the freshwater cultured pearls produced by mussel *Hyriopsis cumingii* contain no calcites, and this is obviously different from characteristics of saltwater cultured pearls.

Key words: freshwater cultured pearl; mineral composition; aragonite; vaterite

一般认为, 珍珠与其养殖母贝贝壳的结构和组成是类似的, 两者之间有密切的关系, 如海水珍珠贝科的贝壳由外向内由表壳层、方解石棱柱层及文石质珍珠层组成, 养殖的海水珍珠常由富有机质层、方解石棱柱层及文石质珍珠层这 3 个结构层之一或组合而成(Watabe, 1974; Wada, 2000)。而淡水珍珠养殖母贝蚌科贝类的贝壳由外向内由表壳层、文石质棱柱层及文石质珍珠层组成(Checa *et al.*, 2001; Ubukata, 2001)。由于软体动物生物矿化的高度忠诚性(Fritz *et al.*, 1994), 淡水珍珠的矿物组成应与海水珍珠有所区别。

关于海水珍珠的结构及矿物组成, 国内外已经进行了详细的研究, 认为方解石是影响珍珠质量的重要因素之一(Watabe, 1974; 邹进福等, 1996; Wada, 2000)。关于中国淡水养殖珍珠的结构及矿物组成, 大部分文献仅根据形貌特征认为由富有机质层、方解石质棱柱层及文石质珍珠层 3 个结构单元层之一或组合而成(杜晓东等, 1991; 李立平等, 1998; Habermann *et al.*, 2001)。此外, 湖北鄂州产淡水珍珠中除文石外还含不等量的六方碳钙石(杭云明, 1994; 邓燕华等, 2001)。但到目前为止, 关于淡水珍珠中是否存在方解石的问题仍无明确的结论。

收稿日期: 2002-12-23; 修订日期: 2003-04-17

基金项目: 广东省自然科学基金资助项目(000898)

作者简介: 张刚生(1966-), 男, 博士, 高级工程师, 研究方向为生物矿物材料。

本文采用粉末 X 射线衍射分析及显微激光拉曼光谱对浙江诸暨三角帆蚌养殖珍珠的矿物相进行了较详细的研究。

1 实验样品及方法

样品采自浙江诸暨山下湖一珍珠养殖场, 养殖母贝为三角帆蚌, 用于培养珍珠的套膜小片亦来自三角帆蚌。为使样品具代表性, 除采集有商业价值的珍珠外, 还有针对性地采集了较多无商业价值的珍珠。肉眼观察, 有商业价值的珍珠(优质珍珠)颜色种类丰富, 一般以紫色、黄色及粉色调及其组合色调为主, 表面全由具珍珠光泽的珍珠层组成; 无商业价值的珍珠一般表面局部或全部无珍珠光泽, 即商业上俗称的半骨珠或骨珠。

样品用自来水及蒸馏水洗涤后自然风干, 然后用慢速宝石切割机对称切开, 一半用玛瑙研磨成小于 200 目粉末后进行粉末 XRD 分析, 另一半将切开端面用蒸馏水洗涤风干后进行光谱分析。

1.1 XRD 分析

由广西大学测试中心采用 Rigaku D/Max_2500V 对近 50 个代表性样品进行了粉末 XRD 分析, 40 kV, CuK α 。结果表明, 浙江诸暨淡水养殖珍珠的粉末 XRD 谱(图 1)可分为 3 类: 第 1 类全由文石组成(图 1a), 对应的珍珠主要为优质珍珠, 表面为桔皮状, 无珍珠光泽; 第 2 类由文石和六方碳钙石组成(图 1b-c), 对应的主要为半光泽(半骨珠)珍珠, 即其表面局部有珍珠光泽, 其中六方碳钙石与文石的矿物相对含量在不同的样品中变化较大; 第 3 类全由六方碳钙石组成(图 1d), 对应的主要为表面无珍珠光泽的骨珠, 但其表面光滑细腻, 结构均匀, 与表面为桔皮状无珍珠光泽珍珠明显不同。粉末 XRD 谱分析结果表明, 浙江诸暨淡水养殖珍珠中不含海水珍珠中常见的方解石矿物相。

1.2 显微激光拉曼光谱分析

珍珠在对称切开后, 均有明显的同心圈层结构, 肉眼观察具珍珠光泽的圈层为半透明状, 不具珍珠光泽的圈层不透明, 据此很容易将两者区别开。由中国地质大学(武汉)拉曼光谱实验室何谋春帮助采用 Renishaw RM_1000 Micro_Raman 光谱仪对代表性珍珠内部不同圈层结构的组成进行了分析, 测试条件为: $\lambda=514.5\text{ nm}$, 样品上功率为 2 mW, 叠加

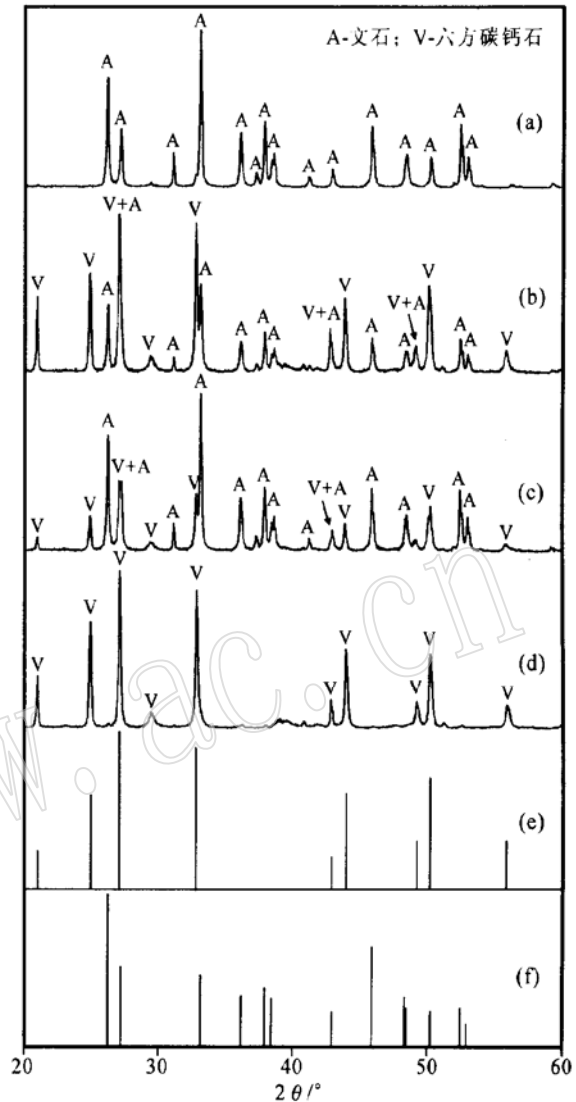


图 1 样品的粉末 XRD 谱

Fig. 1 Representative XRD profiles of samples
e—文石的特征衍射峰; f—六方碳钙石的特征衍射峰
e—characteristic XRD peak of aragonite; f—characteristic XRD peak of vaterite

两次, 仪器分辨率为 $\pm 4\text{ cm}^{-1}$ 。代表性样品的基本特征见表 1, 样品各测点的拉曼光谱见图 2。

珍珠由碳酸盐和少量有机质组成, 因此各拉曼位移峰只能是由碳酸盐矿物及有机质引起的。1 132 cm^{-1} 及 1 524 cm^{-1} 是中国淡水有色珍珠中常见的特征拉曼峰, 它与珍珠的颜色有密切关系, 该双峰是由类胡萝卜素引起的 (Urmos *et al.*, 1991)。而 1 074 cm^{-1} 及 1 090 cm^{-1} 特征双峰指示六方碳钙石的存在, 中等强度的 703 cm^{-1} 及最强峰 1 085 cm^{-1} 指示

表 1 显微激光拉曼光谱分析样品及各测试点的基本特征

Table 1 Characteristics of samples for Micro_Raman analysis

| 样品号 | 表面特征 | 切开断面特征 | 测试点 | 测试结果 |
|-----|--|---------------------------------|--|-------------------------|
| Rp2 | 表面桔皮状, 浅黄色, 珍珠光泽不明显 | 断面大部分为浅黄色半透明同心圈层, 最外层一半为白色不透明层 | Rp2_1 为核心部分, Rp2_2 为浅黄色部分, Rp2_3 为边缘白色部分 | 测试点均为文石 |
| Rp3 | 表面粉色。约一半面积为粉色珍珠层, 表面多沟纹; 另一半为浅黄色无珍珠光泽层, 不透明, 表面较光滑 | 断面上同样分为两种结构, 两种结构界面处的同心圈层之间不连续 | RP3_1 为浅黄色边缘部分, RP3_2 为浅黄色核心部分, RP3_3 为粉色核心部分, RP3_4 为粉色边缘部分 | Rp3_1 为六方碳钙石, 其余测试点均为文石 |
| Rp1 | 优质珍珠, 表面粉色 | 核心为白色不透明层, 向外为粉色半透明层 | Rp1_1 为核心白色层, Rp1_2 为粉色层 | 测试点均为文石 |
| Rw3 | 表面浅黄色, 多沟纹, 无珍珠光泽 | 同心圈层结构完整明显。核心白色, 向外呈浅黄色, 均为不透明层 | Rw3_1 为核心白色部分, Rw3_2 为边缘浅黄色部分 | 测试点均为六方碳钙石 |

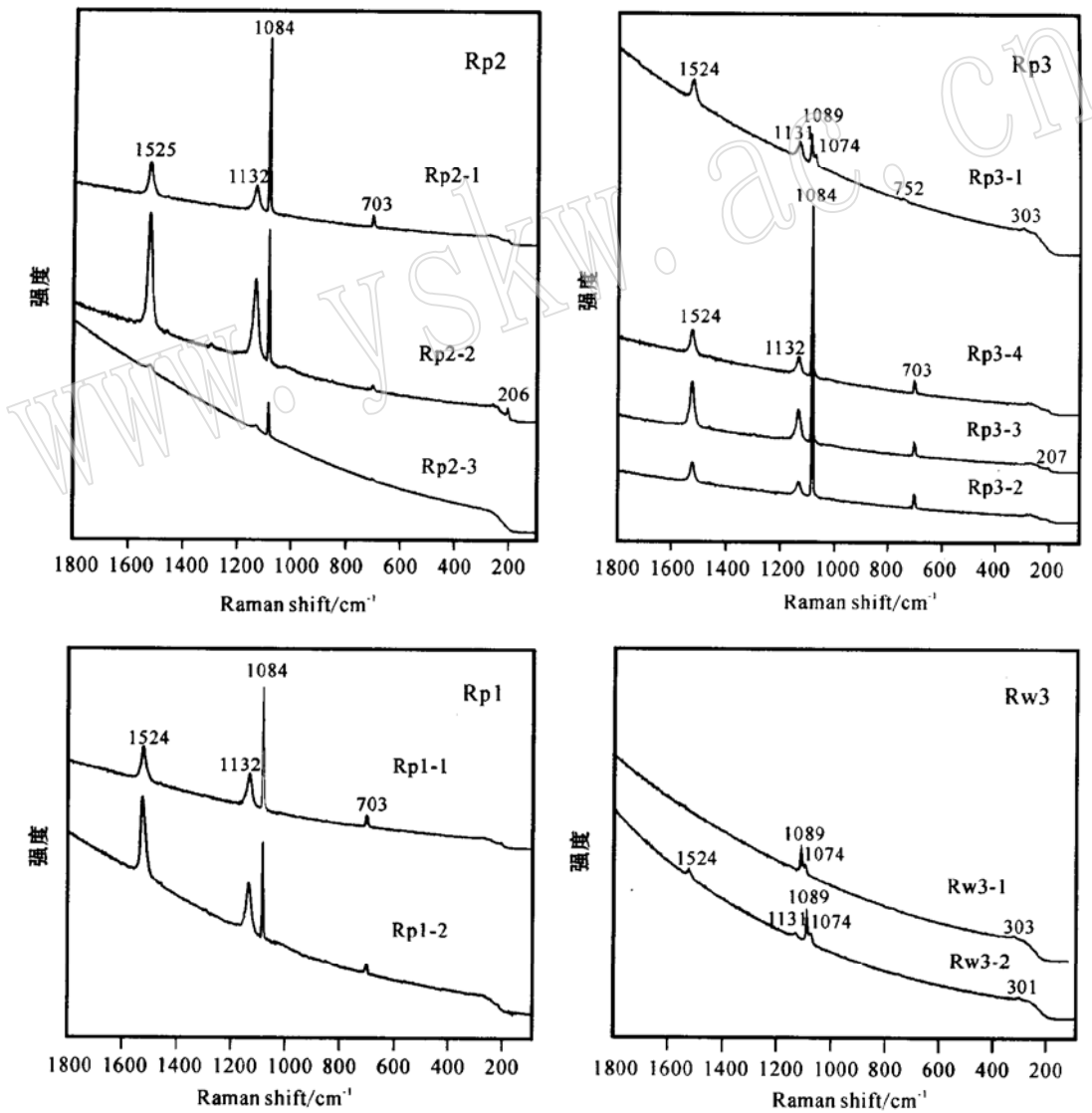


图 2 样品的显微激光拉曼光谱

Fig.2 Raman spectra of samples

文石的存在(Urmos *et al.*, 1991; Gaudie *et al.*, 1997)。由于珍珠中有机质较强荧光的干扰,文石及六方碳钙石的一些特征拉曼峰被遮盖,此外由于仪器的分辨率造成文石的中等强度峰 701 cm^{-1} 、 705 cm^{-1} 合并为 1 个中等强度峰 703 cm^{-1} ,但不影响物相鉴定。样品的显微激光拉曼光谱(图 2)显示,具珍珠光泽的半透明圈层全由文石组成(Rp1_2、Rp3_4等),而不具珍珠光泽的不透明圈层可由文石(Rp1_1、Rp2_3等)或六方碳钙石组成(Rp3_1及Rw),在所有的测试样品中同样未发现方解石的存在。看来,不同样品及同一样品不同测试位置的拉曼光谱均不相同,同时由于不同测点的有机质成分及含量不同,造成谱图基线的斜率变化较大。淡水养殖珍珠的结构及化学的不均匀性与许多因素有关,其中年周期内温度的变化是最重要的因素之一。

2 讨论及结论

贝壳的生物矿化过程从根本上是受软体动物遗传的控制,而这种控制是直接通过外套膜分泌特定的有机大分子与无机相的界面识别来控制无机相的成核、结晶、形貌等。对正常生长的软体动物而言,同一种属的贝壳结构和矿物组成总是固定的。然而当受到外界胁迫作用,如在外套膜与正常壳之间插入异源物体或正常壳受到破坏时,外套膜会终止原来的矿化序列而启动新的矿化序列,但由于外套膜生物矿化的高度忠诚性,新的矿化序列的矿物组成与正常壳的矿物组成相同(Reed_Meller, 1983; Fritz *et al.*, 1994)。

三角帆蚌是中国淡水养殖珍珠的主要育珠蚌类,养殖珍珠是将来自母蚌外套膜小片重新植入另一养殖母蚌中并经一系列生理化学过程而形成的。移植的外套膜小片在重新植入母蚌时其分泌环境发生了变化,相当于受到外界的胁迫作用,因而会重新启动新的矿化序列,采用原来分泌珍珠层的外套膜小片移植后,形成的珍珠中可能含富有机质层、棱柱层或珍珠层等,从而造成珍珠的结构复杂多样(张刚生, 2001)。从理论上分析,形成的珍珠矿物组成应与其母蚌贝壳类似,由于三角帆蚌贝壳中不含方解石,三角帆蚌养殖珍珠中也不可能出现方解石。本文的结果证实了该结论。

三角帆蚌贝壳中不含六方碳钙石,其养殖珍珠中六方碳钙石的出现与软体动物生物矿化的高度忠

诚性似乎是矛盾的。笔者认为可能有如下原因:①外套膜病态或异常的生物矿化结果,即可能是外套膜小片在切割及移植过程中受到大的创伤而不能恢复,或因微生物侵扰而产生病变;②外套膜移植后正常的组织矿化响应的结果。现有研究证明,外套膜在受到异源物或外界胁迫作用后,其生物矿化有一段过渡期,在该期内,生物外套膜对无机相的控制能力较弱(Reed_Miller, 1983),六方碳钙石的形成可能与外套膜的这段过渡期的生物矿化有关;③最近研究证明,软体动物幼年期贝壳的生物矿化作用及矿物组成与成年贝壳明显不同,如蜗牛壳幼年期由非晶质碳酸钙、少量六方碳钙石及文石组成,成年壳全由文石组成(Hasse *et al.*, 2000),许多成年壳全为方解石而幼年时期壳为非晶质碳酸钙及文石组成(Weiss *et al.*, 2002)。因此三角帆蚌幼年壳可能含六方碳钙石,而套膜移植后重新启动了类似三角帆蚌幼年壳的发育过程。三角帆蚌珍珠中六方碳钙石是否受外套膜分泌的有机质控制,还是无机成因还有待进一步研究。

总之,通过粉末 XRD 和显微激光拉曼光谱分析证实,浙江诸暨产三角帆蚌淡水珍珠的矿物组成主要为文石,在无商业价值的部分珍珠中存在六方碳钙石。其中具珍珠光泽的珍珠层一般呈半透明状,全为文石组成,无珍珠光泽的不透明层有时由文石组成,有时由六方碳钙石组成。三角帆蚌淡水养殖珍珠中不存在方解石矿物。

本文显微激光拉曼光谱测试是在中国地质大学(武汉)拉曼光谱研究室何谋春工程师的帮助下完成的,在此深表谢意。

References

- Checa A G and Rodriguez_Navarro A. 2001. Geometrical and crystallographic constraints determine the self-organization of shell microstructures in Unionidae (Bivalvia: Mollusca)[J]. *Proc. R. Soc. Lond. B*, 268: 771~ 778.
- Deng Yanhua and Yuan Kuirong. 2002. The factors for restricting quality of Chinese pearl[J]. *Journal of Guilin Institute of Technology*, 21(2): 6~ 12(in Chinese).
- Du Xiaodong and Deng Chenmao. 1991. Scanning electron microscopic observations of pearls[J]. *Journal of Zhanjiang Fisheries University*, 11(1): 10~ 15(in Chinese).
- Fritz M, Belcher A M, Radmacher M, *et al.* 1994. Flat pearls from biofabrication of organized composites on inorganic substrates[J].

- Nature, 371(1): 49~ 51.
- Gauldie R W, Sharma S K and Volk E. 1997. Micro_Raman spectral study of vaterite and aragonite otoliths of the coho salmon, *Oncorhynchus Kisutch*[J]. *Comp. Biochem. Physiol.*, 118A(3): 753 ~ 757.
- Habermann D, Banerjee A, Meijer J, *et al.* 2001. Investigation of manganese in salt_ and freshwater pearls[J]. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B*, 181: 739~ 743.
- Hang Yunming. 1994. Study on gemological characteristics and processing technology of freshwater pearls from Ezhou[D]. Guilin: Guilin Institute of Technology (in Chinese).
- Hasse B, Ehrenberg H, Marxen J C, *et al.* 2000. Calcium carbonate modifications in the mineralized shell of the freshwater snail *Biomphalaria glabrata*[J]. *Chem. Eur. J.*, 20(6): 3 679~ 3 685.
- Li Liping and Yan Weixuan. 1998. Microstructural characteristics of cultured pearls and its relationship with pearl luster [J]. *China Gems*, 4: 68~ 70 (in Chinese).
- Reed_miller C. 1983. Scanning electron microscopy of the regenerated shell of the marine archaeogastropod, *Tegula*[J]. *Biol. Bull.*, 165: 723~ 732.
- Ubukata T. 2001. Nucleation and growth of crystals and formation of cellular pattern of prismatic shell microstructure in Bivalve Molluscs [J]. *Forma*, 16: 141~ 154.
- Urmos J, Sharma S K and Mackenzie F T. 1991. Characterization of some biogenic carbonates with Raman spectroscopy [J]. *American Mineralogist*, 76: 641~ 646.
- Wada K. 2000. Formation and quality of pearls[J]. *J. Gemmol. Soc.*, Japan, 20(1~ 4): 47~ 56.
- Watabe N. 1974. Crystal growth of calcium carbonate in biological systems[J]. *Journal of Crystal Growth*, 24/25: 116~ 122.
- Weiss I M, Tuross N, Addadi L, *et al.* 2002. Mollusc larval shell formation: amorphous calcium carbonate is a precursor phase for aragonite[J]. *J. Exp. Zoo.*, 293, 5: 478~ 491.
- Zhang Gangsheng. 2001. In situ study of carotenoids in nacre and its microstructure characteristics[D]. Guangzhou: Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences (in Chinese).
- Zou Jinfu, Kong Bei and Deng Yanhua. 1996. Gemological characteristics of marine cultured pearls in Hepu of Guangxi[J]. *Guangxi Sciences*, 3(2): 37~ 41 (in Chinese).

附中文参考文献

- 邓燕华, 袁奎荣. 2001. 控制我国珍珠质量的因素[J]. *桂林工学院学报*, 21(2): 6~ 12.
- 杜晓东, 邓陈茂. 1991. 珍珠的扫描电镜观察[J]. *湛江水产学院学报*, 11(1): 10~ 15.
- 杭云明. 1994. 鄂州淡水珍珠的宝石学特征及其加工工艺的研究(硕士学位论文)[D]. 桂林工学院.
- 李立平, 颜慰萱. 1998. 养殖珍珠的结构特征及其与珍珠色泽的关系[J]. *中国宝石*, 4: 68~ 70.
- 张刚生. 2001. 珍珠层的微结构及其中类胡萝卜素的原位研究(博士学位论文)[D]. 中国科学院广州地球化学研究所.
- 邹进福, 孔 蓓, 邓燕华. 1996. 广西合浦养殖珍珠的宝石学特征[J]. *广西科学*, 3(2): 37~ 41.