

# 黑色处理珍珠的拉曼光谱特征研究

李耿<sup>1</sup>, 曾明<sup>2</sup>

(1. 中国地质大学 珠宝学院, 北京 100083; 2. 国家珍珠及珍珠制品质量监督检验中心, 广西北海 536000)

**摘要:** 珠宝市场上常见的黑色处理珍珠主要是淡水无核和有核染色珍珠、海水染色珍珠和辐照处理淡水珍珠。这些处理珍珠很容易与天然黑色的塔溪堤黑珍珠相混淆, 一直是各国检测鉴定实验室关注的焦点之一。本文主要通过拉曼光谱等测试手段对淡水无核和有核染色珍珠、海水染色珍珠和辐照处理淡水珍珠进行了研究, 并与塔溪堤(Tahiti)黑珍珠进行了对比。研究表明, 染色处理的珍珠常出现颜色在凹坑和钻孔处富集, 采用硝酸银染色的珍珠, 一般会出现与染剂有关的 $1\ 352$ 和 $1\ 587\ \text{cm}^{-1}$ 附近的拉曼振动峰, 海水染色珍珠中仍可见 $2\ 320$ 和 $2\ 532\ \text{cm}^{-1}$ 附近的有机峰。辐照淡水珍珠一般只可见较弱的文石 $1\ 087\ \text{cm}^{-1}$ 附近的 $\nu_1$ 和 $702\sim 705\ \text{cm}^{-1}$ 附近的 $\nu_4$ 振动峰。塔溪堤黑珍珠的拉曼光谱中, 会出现与其呈色相关的有机色素卟啉峰。

**关键词:** 染色珍珠, 辐照珍珠, 塔溪堤珍珠, 拉曼光谱

中图分类号: P578.6<sup>+</sup>1; P575.4

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2014)S0-0153-04

## A study of the Raman spectra of black natural and treated cultured pearls

LI Geng<sup>1</sup> and ZENG Ming<sup>2</sup>

(1. School of Gems, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 2. National Pearl and Pearl Products Quality Supervision and Inspection Center, Beihai 536000, China)

**Abstract:** Many Chinese freshwater and marine pearls are treated by radiation and dye in the pearl market to imitate Tahiti pearls. It is important for gems labs and jewelry business to identify Tahiti pearls, irradiated freshwater cultured pearls, black dyed Chinese freshwater and marine pearls easily and accurately. Raman spectrum was used to observe these pearls. According to the results, dyed freshwater and marine pearls show special peaks around  $1\ 352$  and  $1\ 587\ \text{cm}^{-1}$  produced by dyeing material like  $\text{Ag}^+$ . Tahiti pearls spectrum assumes peaks from  $1\ 259$  to  $2\ 532\ \text{cm}^{-1}$  related to porphyria pigments peaks and conchaolin, while only weak aragonite  $\nu_1$  peak around  $1\ 087\ \text{cm}^{-1}$  and  $\nu_4$  peaks around  $702\sim 705\ \text{cm}^{-1}$  exist in irradiated freshwater cultured pearls' spectra.

**Key words:** dyed freshwater and marine pearls; irradiated pearls; Tahiti pearls; Raman spectrum

在国际和国内珠宝市场上, 珠宝市场上常见的黑色处理珍珠主要是淡水染色珍珠、海水染色珍珠和辐照处理淡水珍珠。这些处理珍珠很容易与天然黑色的塔溪堤(Tahiti)黑珍珠相混淆, 因此, 一直是各国检测鉴定实验室关注的焦点之一。

以前主要通过大小、形状以及是否有核, 凹坑和钻孔处是否有染料沉积、表面团块状晕彩等放大检

查特征以及刀刮粉末等微损测试手段对黑色处理珍珠进行鉴别(李耿等, 2006)。随着我国淡水有核养殖技术的发展和染色工艺的提高, 越来越多的处理成黑色的大粒径有核淡水养殖珍珠进入珠宝市场, 对于天然颜色和处理黑色珍珠无损快速鉴定和准确评价显得极为重要。

## 1 实验

### 1.1 实验样品

样品包括中国的白、橙和紫色淡水珍珠,白色有核海水珍珠,染色淡水无核和有核黑珍珠,染色海水黑珍珠以及塔溪堤黑珍珠。淡水和海水珍珠样品采自江苏和广西北海,染色有核黑珍珠购买自浙江诸暨山下湖市场、广西北海珍珠城市市场、北京红桥珍珠市场。

由于辐照海水珍珠并不具有宝石学价值,因此本次测试只选用辐照淡水珍珠。辐照淡水珍珠的辐照采用 $\gamma$ 射线,辐照后样品无放射性。

### 1.2 实验方法

宝石学基本特征采用肉眼在自然光和冷光源下进行观察。

拉曼光谱实验采用 Horiba Jobin Yvon LabRAM HR 型拉曼光谱仪对样品进行测试分析,激发波长 532 nm,扫描时间 10 s,样品置于 Olympus BX41 型显微镜下,50 倍目镜,50 倍物镜。

## 2 结果与讨论

### 2.1 宝石学观察

宝石学观察结果见表 1。

表 1 处理黑色珍珠的宝石学观察

Table 1 The gemmological characteristics of black treated pearls

样品	是否有核	肉眼和显微观察
染色淡水珍珠	有核和无核	颜色在凹坑和钻孔处加深,有时出现金属光泽、团块状晕彩
染色海水珍珠	有核	颜色在凹坑和钻孔处加深,有时可见珍珠片状脱落
辐照处理淡水珍珠	有核和无核	凹坑处一般为白色
塔溪堤黑珍珠	有核	凹坑处一般为白色

### 2.2 拉曼光谱特征

各类珍珠样品的具体峰位见图 1~图 4 和表 2。在所测的珍珠样品拉曼光谱中均可观察到  $1087\text{ cm}^{-1}$  文石的  $\nu_1$  振动峰,这是由于淡水珍珠和海水珍珠珍珠层的主要矿物都为文石。除部分辐照珍珠和染色珍珠外,其余珍珠样品图谱中均可见  $702$  和  $705\text{ cm}^{-1}$  附近的文石  $\nu_4$  双振动峰(法默,1982),且未处理珍珠的  $\nu_4$  双振动峰明显强于处理珍珠的振动峰。

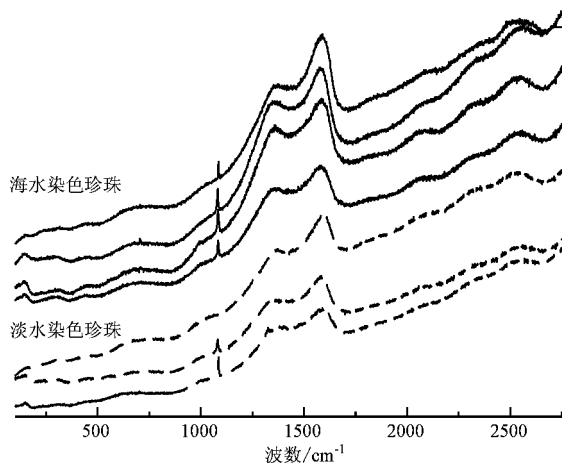


图 1 染色海水和淡水珍珠的拉曼光谱

Fig. 1 Raman spectrum of dyed marine cultured and freshwater cultured pearls

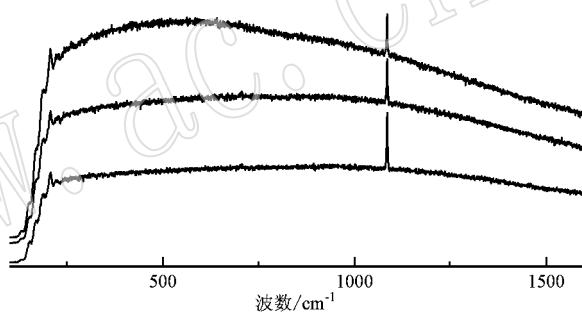


图 2 辐照处理淡水珍珠的拉曼光谱

Fig. 2 Raman spectrum of irradiated freshwater pearls

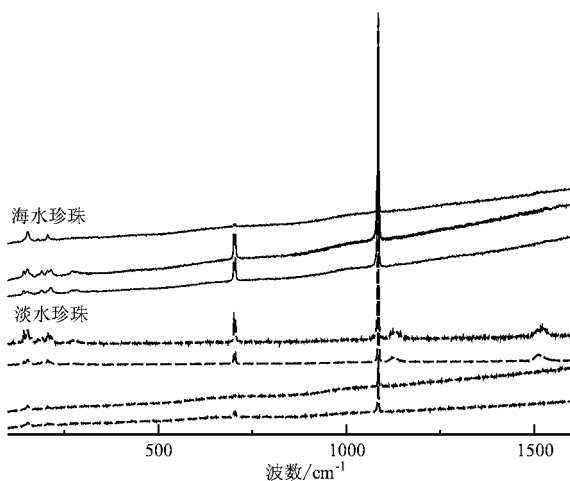


图 3 中国淡水和海水珍珠的拉曼光谱

Fig. 3 Raman spectrum of chinese marine and freshwater cultured pearls

$100$  至  $300\text{ cm}^{-1}$  的谱峰为文石的晶格振动(法默,1982),淡水和海水珍珠的晶格振动不同的原因是由于测点为假六方片状文石晶片的位置不同。通过与无机柱状文石的拉曼光谱对比发现,当所测点位于

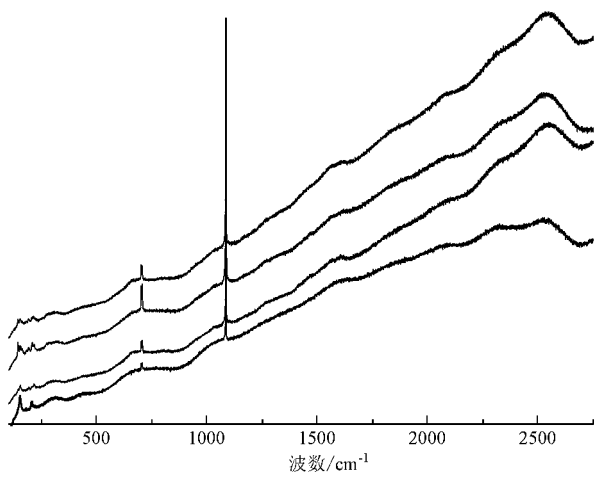


图4 塔溪堤黑珍珠的拉曼光谱

Fig. 4 Raman spectrum of Tahiti pearls

无机文石柱的侧面时,会出现强的  $151$  和  $206\text{ cm}^{-1}$  峰;当所测点位于无机文石柱的顶面时,  $272$  和  $283\text{ cm}^{-1}$  峰一般会出现。

白色淡水珍珠一般只显示文石峰,有色淡水珍珠出现  $1132$  和  $1528\text{ cm}^{-1}$  的有机振动峰。 $1132\text{ cm}^{-1}$  为 C—C 单键伸缩振动,  $1528\text{ cm}^{-1}$  为 C=C 双键伸缩振动。这两个振动峰主要与珍珠致色密切相关的类胡萝卜素有关(Lore *et al.*, 2004)。

塔溪堤黑珍珠的拉曼光谱中,  $1100 \sim 1800\text{ cm}^{-1}$  波数的谱峰  $1259$ 、 $1567$ 、 $1611\text{ cm}^{-1}$  为与塔溪堤黑珍珠呈色相关的有机色素卟啉峰,主要为卟啉体中 C=C 双键  $\nu_1$  振动,谱峰位置随卟啉环中 C—C 键和  $\text{CH}_3$  等的数目和位置的不同而变化(Karampelas *et al.*, 2007)。在白色和黑色海水珍珠中都出

表2 各类珍珠的拉曼振动谱峰  
Table 2 The Raman spectrum of pearls

cm<sup>-1</sup>

样品/模式	文石			有机峰
	$\nu_1$	$\nu_4$	晶格模式	
淡水珍珠	1089	702, 705	141, 152, 161, 179, 190, 209, 216, 272, 283	1132, 1528
白色海水珍珠	1087	702, 705	141, 152, 179, 190, 206, 272, 283	2330, 2524
染色淡水珍珠	1089	702, 705	141, 152	1352, 1587, 2548
染色海水珍珠	1089	703, 705	141, 152	1352, 1587, 2548
辐照处理淡水珍珠	1087	—	152, 167, 190, 209	—
塔溪堤黑珍珠	1088	703, 705	141, 152, 179, 190, 206, 272, 283	1259, 1567, 1611, 2320, 2532

现了  $2320$  和  $2532\text{ cm}^{-1}$  的峰,海水珍珠中壳角蛋白有机质含量一般高于淡水珍珠(李耿等, 2007),因此这些峰可能为壳角蛋白峰。

淡水珍珠经过辐照处理会一般会产生强绿色的紫外荧光(李耿等, 2006)。以绿光为光源的拉曼光谱也因样品的强荧光造成谱线位置过高,一般只可见较弱的文石  $\nu_1$  和  $\nu_4$  峰。与淡水珍珠的色素密切相关的  $1132$ 、 $1528\text{ cm}^{-1}$  类胡萝卜素振动峰均不可见。

染色淡水和海水黑珍珠的拉曼光谱图基本一致。与未处理的珍珠对比,染色后珍珠的荧光增强。在海水珍珠中仍可观察到可能由壳角蛋白引起的  $2320$  和  $2532\text{ cm}^{-1}$  附近的有机峰;但在染色处理淡水黑珍珠的图谱中,已通常不可见  $1132\text{ cm}^{-1}$  和  $1528\text{ cm}^{-1}$  类胡萝卜素的 C—C 单键和 C=C 双键振动峰。与未处理海水珍珠明显不同的是,染色珍珠

的图谱中出现了  $1352$  和  $1587\text{ cm}^{-1}$  振动峰。对染色珍珠进行微量元素测试的结果表明,这些珍珠中 Ag 的含量在  $173 \sim 239\text{ }\mu\text{g/g}$  之间。硝酸银染料中的  $\text{Ag}^+$  能沿着珍珠中的微小空隙渗透整个珍珠层,并且文石和壳角蛋白产生某种结合力。由此可见,  $1352$  和  $1587\text{ cm}^{-1}$  振动峰是由银染色剂引起的。由于染色样品购买自不同的珍珠市场,但谱峰类似,这也说明使用硝酸银染色是淡水和海水珍珠染色处理的主要方法。

### 3 结论

(1) 使用拉曼光谱对染色辐照处理的黑珍珠进行研究,并与未处理的淡水和海水珍珠进行对比,结果表明拉曼光谱是快速无损地鉴别各类处理黑珍珠和塔希提黑珍珠的有效方法之一。

(2)采用硝酸银染色处理的黑珍珠,一般会出现与染剂有关的 $1\ 352$ 和 $1\ 587\ \text{cm}^{-1}$ 染色拉曼峰;海水染色黑珍珠图谱中仍可见 $2\ 320$ 和 $2\ 532\ \text{cm}^{-1}$ 附近的与壳角蛋白有关的拉曼谱峰,而淡水和处理淡水珍珠的图谱中一般都不可见。辐照淡水珍珠由于强荧光,一般仅可见较弱的文石 $\nu_1$ 和 $\nu_4$ 振动峰。塔希提黑珍珠的拉曼光谱中,会出现 $1\ 259$ 、 $1\ 567$ 、 $1\ 611\ \text{cm}^{-1}$ 等与塔希提黑珍珠呈色相关的有机色素卟啉峰。

## References

- Farmer V C. 1982. The Infrared Spectra of Minerals [M]. Beijing: Science Press, 190~197 (in Chinese).
- Karampelas S, Fritsch E, Mevellec J Y, *et al.* 2007. Determination by Raman scattering of the nature of pigments in cultured freshwater pearls from the mollusk *Hyriopsis cumingi* [J]. Raman Spectro., 38: 217~230.

- Li Geng, Lin Ling, Sha Nali, *et al.* 2007. Study on the relation between color and luster of Chinese cultured pearls [J]. Journal of Guilin University of Technology, 27(4): 569~571 (in Chinese).
- Li Geng, Yu Xiaoyan and Cai keqin. 2006. Characteristics of four kinds black pearls [J]. Journal of Guilin University of Technology, 26(2): 184~186 (in Chinese).
- Lore K, Douglas M M, Enrique A *et al.* 2004. Cultured pearls from the gulf of California, Mexico [J]. Gems & Gemology, 40(1): 26~38.

## 附中文参考文献

- 法默V C. 1982. 矿物的红外光谱 [M]. 北京: 科学出版社, 190~197.
- 李耿, 林翎, 沙拿利, 等. 2007. 淡水养殖珍珠的光泽、颜色与有机质关系初探 [J]. 桂林工学院学报, 27(4): 569~571.
- 李耿, 余晓艳, 蔡克勤. 2006. 四种黑色珍珠的特征 [J]. 桂林工学院学报, 26(2): 184~186.