

不同种类珍珠在各种外界环境下的抗腐蚀性研究

刘富康¹, 郭颖¹, 刘炜明², 赵贝³, 刘欣¹, 宋圆梦¹

(1. 中国地质大学(北京)珠宝学院, 北京 100083; 2. 中国黄金集团黄金珠宝股份有限公司, 北京 100011;
3. 中国地质大学(北京)水资源与环境学院, 北京 100083)

摘要: 通过对不同种类的珍珠进行加热、紫外线照射、汗液、沐浴露和防晒霜等腐蚀实验, 分析了这些腐蚀手段对珍珠颜色和化学成分的影响。结果表明, 加热对珍珠彩度降低的影响最小, 而防晒霜和沐浴露的腐蚀效应最大。金珍珠在各种腐蚀手段下表现出最为明显的彩度下降。在珍珠腐蚀前后的化学成分分析中发现, 各种腐蚀手段普遍导致珍珠表面 Ca 含量升高、Si 含量显著降低。Mn 和 Sr 的含量变化与珍珠种类和腐蚀手段相关。探究不同外界条件对珍珠色泽变化的影响, 可为博物馆展览保存、消费者选购提供参考。

关键词: 珍珠; 腐蚀; 颜色; 成分

中图分类号: P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2024)03-0599-12

A study on the durability of different types of pearls in various external environments

LIU Fu-kang¹, GUO Ying¹, LIU Wei-ming², ZHAO Bei³, LIU Xin¹ and SONG Yuan-meng¹

(1. School of Gemmology, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083; 2. China Gold Group Gold Jewelry Co., Ltd., Beijing 100011; 3. School of Water Resources and Environment, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083)

Abstract: This study conducted corrosion experiments on different types of pearls, including heating, ultraviolet radiation, sweat, shower gel, and sunscreen, to analyze the effects of these corrosion methods on the color and chemical composition of pearls. The results show that heating has the least impact on the decrease of pearl color, while sunscreen and shower gel have the greatest corrosion effect. Gold pearls exhibit the most significant decrease in color under various corrosion methods. In the chemical composition analysis of pearls before and after corrosion, it was found that various corrosion methods generally led to an increase in Ca content and a significant decrease in Si content on the surface of pearls. The content changes of Mn and Sr are related to the type of pearl and the corrosion method. Exploring the effects of different external conditions on the color changes of pearls can provide reference for museum exhibitions and consumer purchases.

Key words: pearl; corrosion; color; composition

Fund support: 2021 Graduate Innovation Fund Project of China University of Geosciences, Beijing (ZD2021YC049)

珍珠因其极高的宝石价值而成为最受欢迎的有机宝石之一, 主要产于澳大利亚 (Otter *et al.*, 2017)、菲律宾、印度尼西亚 (Pay, 2007)、日本 (Shor, 2007)、中国 (Fiske and Shepherd, 2007)、墨西哥 (Kiefert

收稿日期: 2024-01-29; 接受日期: 2024-03-22; 编辑: 郝艳丽

基金项目: 中国地质大学(北京)2021年度研究生创新资助项目 (ZD2021YC049)

作者简介: 刘富康 (1995-), 女, 博士研究生, 研究方向为宝石色度学, E-mail: 2916207845@qq.com; 通讯作者: 刘炜明 (1985-), 男, 中级经济师, 专业为国际政治, E-mail: weimingliu2023@163.com。

et al., 2004)、密克罗尼西亚(*Cartier et al.*, 2012)、缅甸(*Sun et al.*, 2021)、越南(*Nuclei et al.*, 2020)和巴林(*Alatawi et al.*, 2019)等地。珍珠是由珍珠贝因具有内分泌功能而形成的含有碳酸钙的矿物球粒,它在外套膜细胞分泌的核心周围逐层沉积而成(*Peng et al.*, 2018; *Bai et al.*, 2020)。珍珠由无机物、有机物和水组成(*Nilpetploy et al.*, 2018; *Hornkrajae et al.*, 2019),主要成分为 CaCO_3 (*Abdur-iyim*, 2018),其次还含有 Na、Mn、Sr、Fe 等微量元素(*Promlikit and Kwanreun*, 2018; *Hornkrajae et al.*, 2019; *Sturman et al.*, 2019),珍珠中的碳酸钙以文石的形式存在(徐志等, 2014)。

目前,研究人员对珍珠的化学成分(*Hornkrajae et al.*, 2019)、结构(*Hornkrajae et al.*, 2021; *Karampelas et al.*, 2017)、颜色成因(*Karampelas et al.*, 2011; *Karampelas*, 2012)、优化处理(*Hiramatsu et al.*, 2013; *Zhou et al.*, 2021)、鉴定(李耿等, 2014; *Sturman et al.*, 2018)、育种方法(*Karampelas and Lombard*, 2013)及其母贝(*Kanjanachatree et al.*, 2019)等方面进行了探究,结果表明,不同种类珍珠的化学成分存在差异,并受到生物化学作用、生物利用度、微量元素本底浓度、生活水体组成等因素的影响(*Zhang et al.*, 2014)。珍珠的颜色主要由有机物质如硬蛋白质和卟啉引起(*Kiefert et al.*, 2004; *Cartier et al.*, 2012),有机成分容易受到温度、紫外线、酸碱的影响。组成珍珠的文石和方解石为同质多象变体,易发生化学反应。汗液、化妆品中存在多种化学物质,易使珍珠出现返黄、表层受损、珠光减退等现象,最终影响珍珠的品质和价值,并给珍珠的保存与佩戴带来困扰。珍珠的颜色可分为体色和伴色,体色是珍珠本体的颜色,有白色、粉色、黄色、灰色、黑色等。伴色是由光的干涉和衍射产生的(*Cartier et al.*, 2012)。珍珠的质量评价可从大小、形状、颜色、光泽、光洁度、珠层厚度和匹配性等方面进行,其中颜色是一项重要的评价指标(*Wing and Chan*, 2018, 2021),它与珍珠贝的颜色和水质有关(*Zhang et al.*, 2019)。

吴柏杨等(2016)曾做过金银首饰抗腐蚀性能的实验;甘东文等(1998)探究了 H_2O_2 和 NaOH 溶液中珍珠的腐蚀和结晶情况。*Garry* 等(2008)将 7 颗经过处理的棕色大溪地珍珠和 12 颗未经处理的大溪地珍珠分别暴露在加热、家用化学品、日光和一些典型的化妆品下,发现当暴露在日光、化妆品和一些

化学物质中时,它们不会改变颜色,受热后会出现细微变化,当暴露于具有化学活性的家用清洁溶液时,可观察到更显著的变化。2013 年, *Hiramatsu* 等(2013)发现 Akoya 珍珠在热处理和光处理后,荧光峰都随着荧光强度的增加而从 480 nm 转移到 430 nm。

存放于博物馆、商场以及不同地域的人群佩戴的珍珠所受光照情况不同、温度以及酸碱度情况不同,长此以往,不同环境中的珍珠的色泽度变化情况各不相同。探究出不同外界条件对珍珠色泽变化的贡献,可为博物馆展览保存、消费者选购提供参考。本研究将广泛选取人们日常生活中常见的珍珠种类,包括淡水珍珠、Akoya 珍珠、爱迪生珍珠、黑珍珠和金珍珠,以全面评估不同外界条件(包括光照、温度、汗液和化妆品)对其颜色和化学成分的影响,并进行详细的分析。

1 样品与方法

1.1 样品

共收集珍珠 53 颗(图 1),其中淡水养殖珍珠 38 颗,包括 5 颗爱迪生珍珠(EP)和 33 颗呈紫色、黄色、白色的普通淡水珍珠(CP);海水珍珠 15 颗,包括 5 颗 Akoya 珍珠(AP)、5 颗金色珍珠(GP)和 5 颗黑色珍珠(BP)。实验所用各种珍珠的基本参数如表 1 所示。

1.2 方法

7 种珍珠各选 1 颗进行不同的腐蚀,包括紫外线照射、汗液腐蚀、沐浴露腐蚀、防晒霜腐蚀以及加热。腐蚀前后使用 OLYMPUS DP72 显微镜进行显微观察。所有实验均在中国地质大学(北京)珠宝学院测试。

(1) 紫外线照射

仪器:飞利浦紫外线灯管,灯管长 211 mm, 25 W($\pm 5\text{W}$)。将珍珠(AP1、BP1、GP1、EP1、CP15、CP33、CP85)放于干净的烧杯中,将烧杯放置于带有紫外灯管的暗箱内,照射时长两个月。每一个月测量一次颜色参数,腐蚀前后测试珍珠的成分。

(2) 加热实验

将珍珠(AP2、BP2、GP2、EP2、CP10、CP34、CP80)放于干净的烧杯中,将烧杯放置于镀锌内胆的电热恒温培养箱中加热,温度设置为 40°C 。加热前后测试珍珠的颜色参数和成分。

表1 样本的基本参数
Table 1 Basic parameters of specimen

	AP	BP	EP	GP	CP
质量/ct	3.65~3.92	4.70~6.91	6.31~6.99	4.54~6.91	1.84~4.17
直径/mm	7.7~8.0	8.8~9.7	9.4~9.9	8.4~10.2	6.2~7.9
直径差异百分比/%	1.2~2.6	1.0~4.5	1.0~4.2	0.0~6.1	1.4~16.7
形状	正圆	圆-正圆	圆-正圆	圆-正圆	短椭圆-正圆
体色	白色	黑色	紫色	金色	紫色、黄色、白色
光泽	中等-强	强	强	强	中等-强
瑕疵	微瑕	微瑕	微瑕	微瑕	微瑕
珍珠贝	合浦珠母贝	大珠母贝	三角帆蚌	大珠母贝	三角帆蚌与池蝶蚌杂交
产地	日本	法国(塔希提)	中国	菲律宾	中国

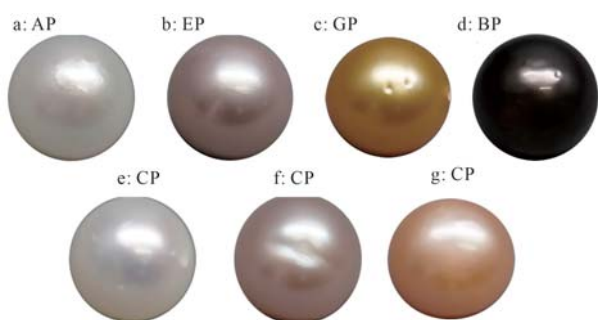


图1 不同种类珍珠照片

Fig. 1 Photos of different kinds of pearls

AP—Akoya 珍珠; EP—爱迪生珍珠; GP—金珍珠; BP—黑珍珠;
CP1—白色淡水珍珠; CP2—紫色淡水珍珠; CP3—黄色淡水珍珠

AP—Akoya pearl; EP—Edison pearl; GP—golden pearl;
BP—black pearl; CP1—white freshwater pearl; CP2—purple
freshwater pearl; CP3—yellow freshwater pearl

(3) 汗液腐蚀

将珍珠 (AP3、BP3、GP3、EP3、CP5、CP29、CP62) 放于干净的烧杯中, 烧杯中倒入 10 mL 模拟汗液以保证可以完全浸没珍珠, 并将这些小烧杯放于暗箱中 3 个月, 以避免光照的影响。每个月测量一次颜色参数, 腐蚀前后测试珍珠的成分。

模拟汗液的 pH 值为 4.3, 生产商为东莞市创峰自动化科技有限公司, 主要成分为: 纯净水 (500 mL)、氯化钠 (10 g)、氯化铵 (8.75 g)、尿素 (2.50 g)、醋酸 (1.25 g)、乳酸 (7.50 g)、氢氧化钠溶液适量。

(4) 防晒霜腐蚀

将珍珠 (AP4、BP4、GP4、EP4、CP7、CP41、CP83) 放于干净的烧杯中, 烧杯中倒入 10 mL 防晒霜以保证可以完全浸没珍珠, 并将这些小烧杯放于暗箱中 3 个月, 以避免光照的影响。每个月测量一次颜色参数, 腐蚀前后测试珍珠的成分。

防晒霜为 NIVEA 妮维雅啫喱防晒霜, 防晒指数

为 SPF50+, 主要成分有水、甲氧基肉桂酸乙基己酯、乙醇、丙二醇等。

(5) 沐浴露腐蚀

将珍珠 (AP5、BP5、GP5、EP5、CP6、CP35、CP81) 放于干净的烧杯中, 烧杯中倒入 10 mL 沐浴露以保证可以完全浸没珍珠, 并将这些小烧杯放于暗箱中 3 个月, 以避免光照的影响。每个月测量一次颜色参数, 腐蚀前后测试珍珠的成分。

沐浴露为 Dove 多芬沐浴露, 主要成分有水、椰油酰胺丙基甜菜碱、甲基月桂酰基牛磺酸钠、椰油酰羟乙磺酸钠等。

(6) XRF

成分测试使用 EDX-7000 能量散射 X 射线荧光光谱仪, 测试氛围为真空, 电压 50 kV, 直准器为 1 mm。

(7) 颜色测试

珍珠颜色通过 X-Rite SP62 便携式分光光度计进行量化, 采用 CIE 标准照明, D65; 反射; 观察者视角为 10°; 测量范围为 400~700 nm; 测量时间小于 2.5 s, 电压 220 V, 频率 50~60 Hz。最终的颜色数据通过 3 次测试取平均值。

2 珍珠腐蚀前的测试结果和讨论

2.1 显微观察

Akoya 珍珠、黑珍珠、爱迪生珍珠、金色珍珠和普通淡水珍珠的珍珠层间距分别约为 20~50、16~34、15~50、7~20 和 7~150 μm (图 2)。放大检查可见不规则、间断或扭曲的文石晶体生长层, 其次部分珍珠表面可见凹坑、突起和一些其他瑕疵, 部分珍珠的表面由相邻的多面体组成。通过显微镜观察, 可以发现黑珍珠的体色不是纯黑色, 而是带有粉红色调。

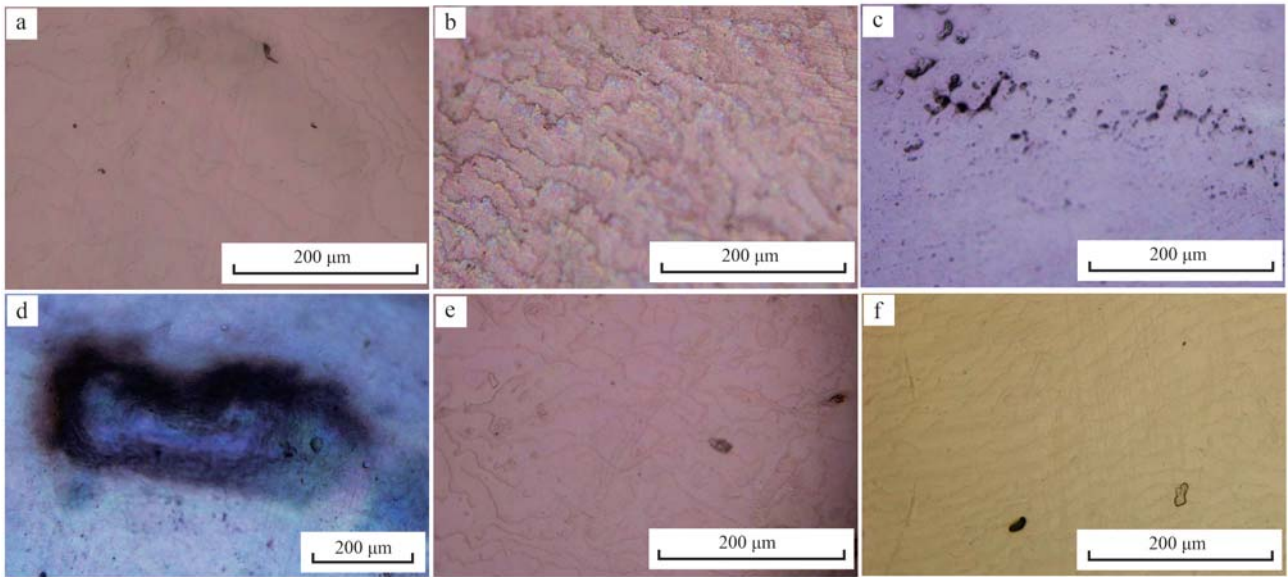


图 2 不同种类珍珠的微结构

Fig. 2 Microstructure of different kinds of pearls

a—Akoya 珍珠; b—黑珍珠; c—淡水珍珠; d—淡水珍珠; e—爱迪生珍珠; f—金珍珠

a—Akoya pearl; b—black pearl; c—freshwater pearl; d—freshwater pearl; e—Edison pearl; f—golden pearl

2.2 颜色测试

对各种珍珠的颜色参数进行定量分析,结果如图 3 所示,各种珍珠的明度大小依次为: Akoya 珍珠 > 白色淡水珍珠 ≥ 金珍珠 ≥ 黄色淡水珍珠 ≥ 爱迪生珍珠 ≈ 紫色淡水珍珠 > 黑珍珠。珍珠的明度首先与其色调有关,在同一色调范围内,其明度主要与其结构有关,结构越紧密,明度越高(万婷婷等, 2014),故 Akoya 珍珠明度高于白色淡水珍珠。各种珍珠的彩度依次为:金珍珠 > 黄色淡水珍珠 > 爱迪

生珍珠 ≥ 紫色淡水珍珠 ≈ 黑珍珠 ≥ 白色淡水珍珠 ≈ Akoya 珍珠。珍珠的彩度与珍珠的成分相关(Karampelas *et al.*, 2011; Karampelas, 2012),珍珠的致色物质主要为卟啉有机物(Karampelas *et al.*, 2011)。紫色淡水珍珠的彩度与黑珍珠的彩度相近,但是紫色淡水珍珠的明度高于黑珍珠,即紫色淡水珍珠的颜色较浅,说明黑珍珠表面反射光线的能力较紫色淡水珍珠表面反射光线的能力强。

2.3 能量色散 X 射线荧光光谱

能量色散 X 射线荧光光谱法能快速测定珍珠表面大部分元素的含量,在珍珠主要元素的定性和定量分析中得到了广泛的应用。根据数据库标准曲线对珍珠样品的化学成分进行定量分析,成分数据见表 2。对不同种类珍珠的化学成分进行热图分析(图 4),结果表明,各种珍珠中 CaO 的含量占主导地位,占 95.84%~98.90%,其次为 SiO₂、SrO 和 CuO 的含量分别占 0.54%~0.89%、0.09%~0.47% 和 0.02%~0.12%。

淡水珍珠和海水珍珠中 MnO 和 SrO 的含量差异显著。海水珍珠中 SrO 的含量(0.24%~0.469%)显著高于淡水珍珠(0.093%~0.192%)。此外,黑珍珠(0.317%~0.469%)和金珠(0.310%~0.422%)中的 SrO 的含量高于 Akoya 珍珠。Zhang 等(2014)、

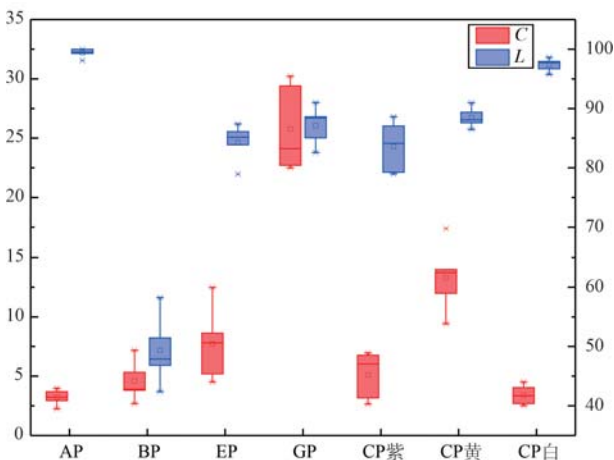


图 3 不同种类珍珠的 C(彩度)与 L(明度)

Fig. 3 Chroma and brightness of different kinds of pearls

$w_i/\%$

表 2 珍珠腐蚀前成分含量
Table 2 Relative content of components before corrosion of pearls

	Akoya 珍珠										黑珍珠										紫色淡水珍珠										黄色淡水珍珠				
	AP1	AP2	AP3	AP4	AP5	BP1	BP2	BP3	BP4	BP5	BP1	BP2	BP3	BP4	BP5	CP5	CP6	CP7	CP10	CP15	CP15	CP29	CP33	CP33	CP29	CP33									
CaO	98.894	98.397	98.706	98.608	97.218	98.434	98.624	98.300	98.400	97.361	98.355	98.903	98.467	98.396	98.405	98.457	98.127																		
SiO ₂	0.744	0.782	0.733	0.717	0.755	0.794	0.737	0.759	0.768	0.839	0.651	0.763	0.843	0.675	0.584	0.756	0.620																		
SrO	0.321	0.334	0.280	0.240	0.372	0.469	0.336	0.437	0.317	0.451	0.124	0.151	0.093	0.166	0.135	0.149	0.192																		
CuO	-	0.03	0.104	0.104	0.024	0.063	0.046	0.025	0.070	0.023	0.035	0.034	0.036	0.028	0.042	0.028	0.040																		
MnO	0.041	-	-	-	0.048	-	-	-	-	-	0.650	0.144	0.560	0.402	0.832	0.218	0.364																		
Cr ₂ O ₃	-	-	0.136	0.090	-	-	-	0.073	0.079	-	-	-	-	-	-	-	0.065																		
K ₂ O	-	-	-	-	-	0.087	0.102	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-																		
Sm ₂ O ₃	-	0.094	-	0.179	-	0.155	0.230	0.204	0.168	-	-	-	-	-	-	0.112	-																		
BaO	-	0.346	-	-	-	-	-	-	0.270	-	-	-	-	0.330	-	0.280	0.314																		
Bi ₂ O ₃	-	-	0.040	0.047	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-																		
Se ₂ O ₃	-	-	-	-	1.541	0.152	-	0.177	0.162	-	0.185	-	-	-	-	-	0.277																		
Co ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-																		
NiO	0.002	0.017	-	-	0.042	-	-	-	-	-	-	0.005	-	0.003	0.003	-	-																		
Fe ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-																		
SeO ₂	-	-	-	0.016	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-																		
Cs ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.888	-	-	-	-	-	-	-																		
	白色淡水珍珠										爱迪生珍珠										金色珍珠														
	CP34	CP35	CP41	CP62	CP80	CP81	CP83	CP85	CP88	CP91	EP2	EP3	EP4	EP5	GP1	GP2	GP4	GP5																	
CaO	98.677	95.837	96.121	96.798	98.462	98.351	98.382	98.820	98.775	98.741	98.673	98.746	97.945	98.460	96.258	98.301	98.644																		
SiO ₂	0.667	0.774	0.753	0.675	0.665	0.893	0.884	0.761	0.540	0.739	0.667	0.712	0.879	0.893	0.769	0.694	0.782																		
SrO	0.149	0.145	0.161	0.162	0.139	0.120	0.097	0.164	0.128	0.118	0.131	0.130	0.116	0.422	0.310	0.362	0.313																		
CuO	0.037	0.040	0.023	0.027	0.031	0.033	0.032	0.040	0.035	0.093	0.124	0.042	-	0.119	0.037	0.034	0.040																		
MnO	0.212	0.193	0.388	0.521	0.703	0.168	0.279	0.216	0.126	0.105	0.052	0.126	0.080	-	-	-	-																		
Cr ₂ O ₃	-	0.067	-	-	-	-	-	-	0.079	-	0.083	-	-	-	0.139	0.108	0.067																		
K ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.069	-	-	-	0.062	-	-	-																		
Sm ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	0.233	0.136	0.224	0.216	-	-	-	-	0.154																		
BaO	-	0.474	0.331	0.319	-	0.435	0.317	-	-	-	-	-	-	-	0.433	0.501	-																		
Bi ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.046	-	-	0.044	-	-	-																		
Se ₂ O ₃	0.206	2.470	2.223	1.498	-	-	-	-	-	-	-	-	0.359	-	2.025	-	-																		
Co ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	0.041	-	-	0.028	-	-	0.030	-	-																		
NiO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.008	-	-	-	-																		
Fe ₂ O ₃	0.052	-	-	-	-	-	0.009	-	0.042	-	-	-	0.028	-	-	-	-																		
SeO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-																		
Cs ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.585	-	-	-	-																		

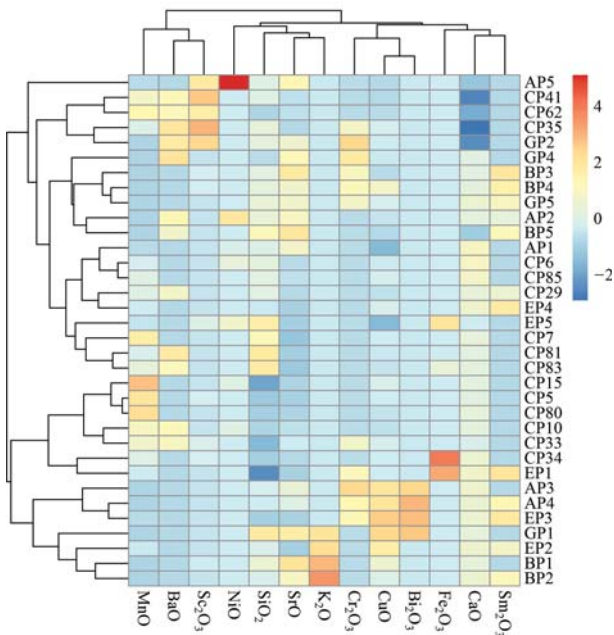


图4 基于X射线荧光光谱的化学成分分析

Fig. 4 Chemical composition analysis based on X-ray fluorescence spectroscopy

胡仙超等(2020)、兰延等(2010)的研究也得出了类似的结论。研究表明, SrO的含量高与生物成因碳酸钙有关, 而Sr含量低通常是淡水珍珠的特点(Sturman *et al.*, 2019)。淡水珍珠中MnO的含量, 尤其是普通淡水珍珠的MnO含量显著高于海水珍珠, 这与前人的研究一致(Wing, 2018; Sturman *et al.*, 2019)。Mn是淡水珍珠中常见的微量元素之一(张恩等, 2007)。普通淡水珍珠中MnO的含量范围为0.144%~0.832%, 中位数和平均值分别为0.364%和0.390%; 爱迪生珍珠中MnO的含量范围为0.052%~0.126%, 中位数和平均值分别为0.105%和0.098%。在各种海水珍珠中, 黑珍珠、金珠中MnO的含量均低于检出限, Akoya珍珠中MnO的含量为0.041%~0.048%, 平均值为0.045%。

3 珍珠腐蚀后的实验结果和讨论

各种腐蚀手段中, 沐浴露和防晒霜中存在有机溶剂, 可与珍珠表面的有机物发生反应。模拟汗液pH值为4.3, 为酸性溶液, 可与CaCO₃发生反应(甘东文等, 1998)。加热和紫外线照射会使珍珠的表面颜色发生变化。

3.1 显微观察

腐蚀前后珍珠显微观察如图5所示。为了模拟日常环境对珍珠颜色与结构的影响, 并未将珍珠放在刺激性强的环境中腐蚀, 加之腐蚀时间较短, 而在日常佩戴中, 需要多年珍珠颜色和光泽才会发生明显变化, 所以大部分珍珠表面结构并未发生明显变化。但CP83(防晒霜腐蚀的淡水白色珍珠)和GP4(防晒霜腐蚀的金珍珠)两颗标本的表面结构发生明显变化。CP83凹坑附近呈层状腐蚀现象(图5e、5f)(付芬等, 2013; 杨磊等, 2016)。GP4在打孔附近局部区域颜色变白(图5g、5h), 防晒霜中含有乙醇(C₂H₅OH)和丙二醇(C₃H₈O₂)这类有机溶剂, 影响珍珠表面的颜色。可见在众多腐蚀手段中, 防晒霜的腐蚀性是最强的。

3.2 颜色测试

各种种类的珍珠进行腐蚀实验之后, 对其颜色参数(包括彩度和明度)进行了测试, 测试结果如表3。

3.2.1 彩度变化

(1) 珍珠被沐浴露腐蚀3个月之后, 其彩度普遍低于初始值, 但是黑珍珠(BP)的彩度值在沐浴露腐蚀之后会略微上升。

(2) 防晒霜腐蚀1个月之后各种珍珠的彩度值均会显著下降, 当腐蚀时间由1个月增长至3个月时, 彩度值会出现一定程度的回升, 但仍然显著低于初始值。

(3) 通过汗液腐蚀2个月之后各种珍珠的彩度普遍下降, 但是第3个月之后彩度上升, 紫色淡水珍珠(CP5)在腐蚀两个月后彩度出现上升。各种珍珠的彩度最终还是低于最初的彩度值。

(4) 紫外线照射后各种珍珠的彩度则会出现完全不同的变化。黑珍珠(BP)、爱迪生珍珠(EP)、金珍珠(GP)、紫色淡水珍珠(CP15)的彩度随照射时间的增加而减小。Akoya珍珠(AP)和黄色淡水珍珠(CP33)的彩度在照射1个月之后彩度出现下降, 照射2个月之后彩度上升。白色淡水珍珠(CP85)的彩度随照射时间的增加而增加。

(5) 加热1个月之后, 各种种类的珍珠的彩度出现的变化是一致的, 均会出现小幅度的下降。

总体来说, 各种腐蚀手段普遍降低各种珍珠的彩度值, 即各种腐蚀手段会使珍珠发白, 更倾向于

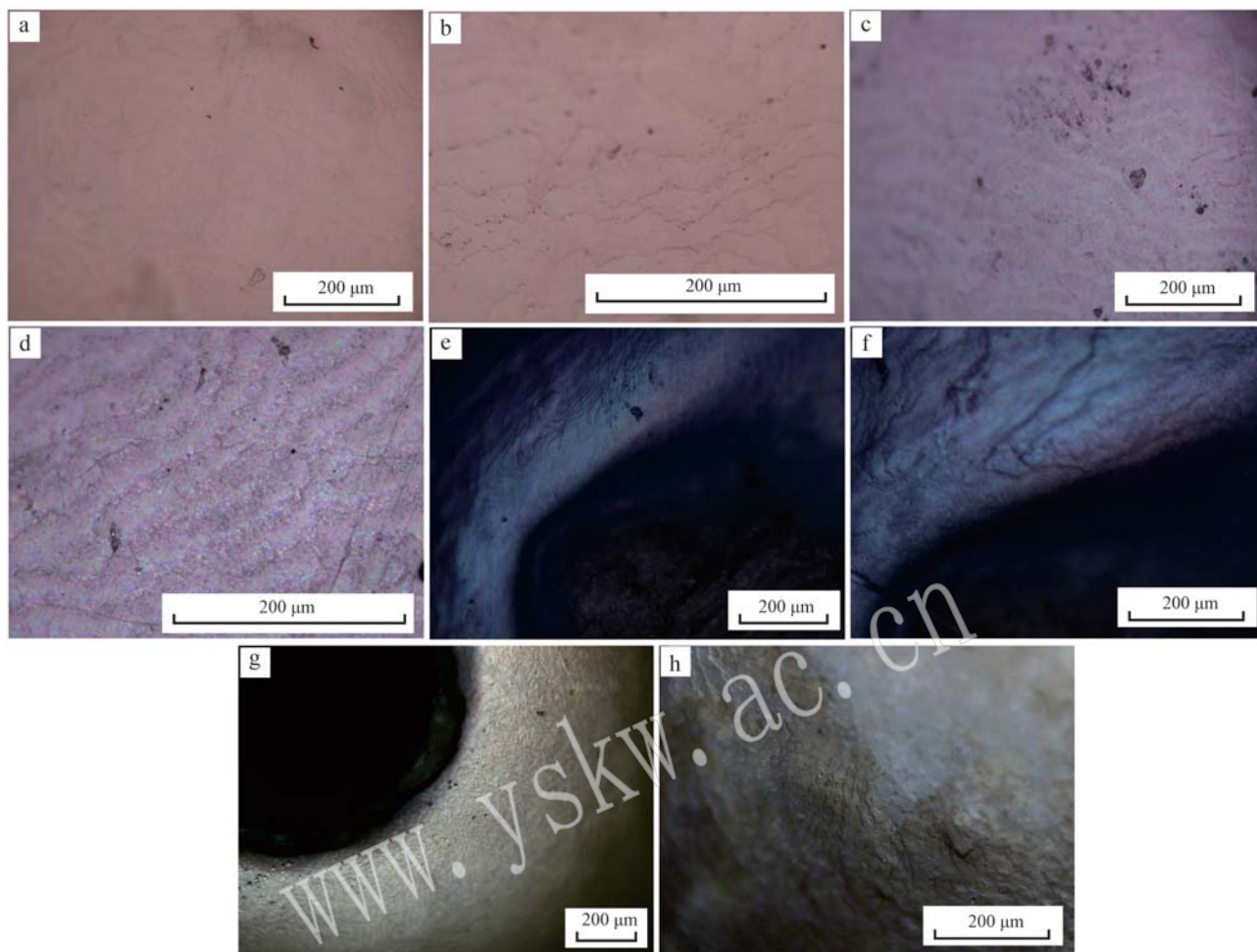


图5 腐蚀实验前后珍珠表面显微观察

Fig. 5 Microscopic observation of pearl surface before and after corrosion test

a—AP1 腐蚀前; b—AP1 腐蚀后; c—BP1 腐蚀前; d—BP1 腐蚀后; e—CP83 腐蚀前; f—CP83 腐蚀后; g—GP4 腐蚀前; h—GP4 腐蚀后
 a—AP1 before corrosion; b—AP1 after corrosion; c—BP1 before corrosion; d—BP1 after corrosion; e—CP83 before corrosion;
 f—CP83 after corrosion; g—GP4 before corrosion; h—GP4 after corrosion

无色或者浅色(付芬等, 2013)。而在多种腐蚀手段中(对比1个月腐蚀时间的彩度变化), 对比加热对珍珠彩度降低的影响是最小的, 其次是紫外线照射腐蚀, 对彩度影响最大的腐蚀手段是防晒霜和沐浴露。对于珍珠的种类而言, 金珍珠在各种腐蚀手段下其彩度下降最为明显, 这与显微镜下观察结果相符。

3.2.2 明度变化

从珍珠种类上来说, 在各种腐蚀手段(除加热外)进行之后 BP(黑珍珠)的明度值会升高, 且防晒霜腐蚀之后黑珍珠的明度值升高最大, 且远高于其他腐蚀手段。防晒霜和沐浴露中的有机溶剂可与珍珠表层的有机质发生反应(谢珍等, 2021); 模拟汗

液属于弱酸溶液, 会影响珍珠表面的酸碱平衡, 在珍珠表面形成腐蚀坑(甘东文等, 1998)。同时珍珠表面接触防晒霜、沐浴露中的微粒, 受到摩擦, 导致物理磨损, 珍珠表面漫反射增多, 镜面反射减少。所以在汗液、防晒霜和沐浴露腐蚀之后, 除黑珍珠之外的所有种类的珍珠的明度值都存在下降。黑珍珠表面对光的吸收减少, 明度反而升高。在紫外线照射之后, 紫色淡水珍珠(CP15)和爱迪生珍珠(EP)的明度值会略微上升, Akoya珍珠(AP)、白色淡水珍珠(CP85)、黄色淡水珍珠(CP33)和金珍珠的明度值会产生下降。与紫外照射不同的是, 加热之后黄色淡水珍珠(CP33)和金珍珠的明度值则会出现微小的上升, 而爱迪生珍珠(EP)的明度值则出现显著的下降。

表3 各种种类珍珠的彩度和明度在各种腐蚀手段下随时间的变化

Table 3 Changes in chroma and lightness of various types of pearls over time under various corrosion methods

	腐蚀时间/月	B-C	S-C	W-C	U-C	H-C		B-L	S-L	W-L	U-L	H-L
AP	0	3.99	2.26	3.69	3.22	2.93		99.28	100.00	100.00	99.49	98.09
	1	1.09	0.83	1.84	2.83	0.97		92.53	93.65	90.56	93.31	94.14
	2	1.04	1.02	1.58	4.00			92.28	93.96	92.31	92.74	
	3	0.57	1.01	0.76				92.10	93.71	92.43		
BP	0	2.70	3.91	3.82	5.33	7.19		46.82	42.40	47.88	51.45	58.23
	1	3.61	2.16	2.61	3.15	5.92		60.69	71.34	57.84	53.72	56.36
	2	3.96	2.23	2.32	2.80			61.39	66.74	53.10	55.44	
	3	3.48	1.69	2.40				49.76	67.05	52.39		
EP	0	7.82	8.63	4.52	12.47	5.20		87.42	86.13	85.18	78.94	83.87
	1	7.31	4.44	7.95	8.56	4.34		82.35	83.20	73.81	80.60	79.38
	2	6.05	3.45	5.12	7.36			82.79	83.99	76.32	79.71	
	3	6.71	4.15	4.06				81.18	83.50	79.01		
GP	0	29.41	30.23	24.12	22.71	22.51		90.99	88.63	85.06	88.38	82.60
	1	12.12	11.37	18.50	16.68	18.90		85.00	83.83	78.72	85.90	82.07
	2	14.40	12.14	14.19	16.16			84.54	84.09	84.44	86.02	
	3	22.14	18.79	20.97				84.80	83.30	84.57		
CP 紫色	0	3.17	6.96	2.65	6.77	6.03		87.05	88.62	84.13	78.99	79.26
	1	3.19	4.15	0.82	9.60	2.77		82.95	84.26	78.72	84.21	83.64
	2	2.30	4.05	1.44	9.36			83.86	85.47	79.38	82.47	
	3	2.64	3.84	1.56				83.58	85.23	79.62		
CP 黄色	0	11.98	14.00	17.39	13.73	9.42		90.96	89.37	87.58	88.07	86.48
	1	5.55	7.28	10.31	11.51	5.19		88.00	86.77	83.30	84.33	88.07
	2	5.39	7.36	8.62	14.94			88.65	88.22	84.73	82.70	
	3	5.34	9.42	12.73				87.72	86.92	85.36		
CP 白色	0	2.70	4.04	4.52	3.35	2.52		98.62	97.71	95.74	97.96	96.68
	1	1.14	2.09	2.39	3.82	0.53		92.72	92.53	90.88	92.44	92.95
	2	1.11	1.77	1.35	3.86			93.85	91.93	91.29	92.55	
	3	1.15	2.60	1.78				93.14	93.92	92.00		
*B-C: 沐浴露腐蚀珍珠的彩度; *S-C: 防晒霜腐蚀的珍珠的彩度; *W-C: 模拟汗液腐蚀珍珠的彩度; *U-C: 紫外线照射珍珠的彩度; *H-C: 加热实验珍珠的彩度; *B-L: 沐浴露腐蚀珍珠的明度; *S-L: 防晒霜腐蚀的珍珠的明度; *W-L: 模拟汗液腐蚀珍珠的明度; *U-L: 紫外线照射珍珠的明度; *H-L: 加热实验珍珠的明度。												

3.3 能量色散 X 射线荧光光谱

通过对比腐蚀前后 Akoya 珍珠 (AP) 的成分可知 (图 6), 各种腐蚀手段均使 Akoya 珍珠表层的 CaO 含量升高, 而 SiO₂ 和 SrO 含量则显著降低。

同 Akoya 珍珠一样, 黑珍珠 (BP) 在腐蚀之后其

表面的 CaO 含量升高, SiO₂ 含量降低, 且与腐蚀手段无关。紫外线照射、加热和汗液腐蚀之后黑珍珠表面的 SrO 含量略微上升。防晒霜腐蚀之后黑珍珠表面 SrO 含量显著上升, 而沐浴露腐蚀之后黑珍珠表面 SrO 含量略微下降。

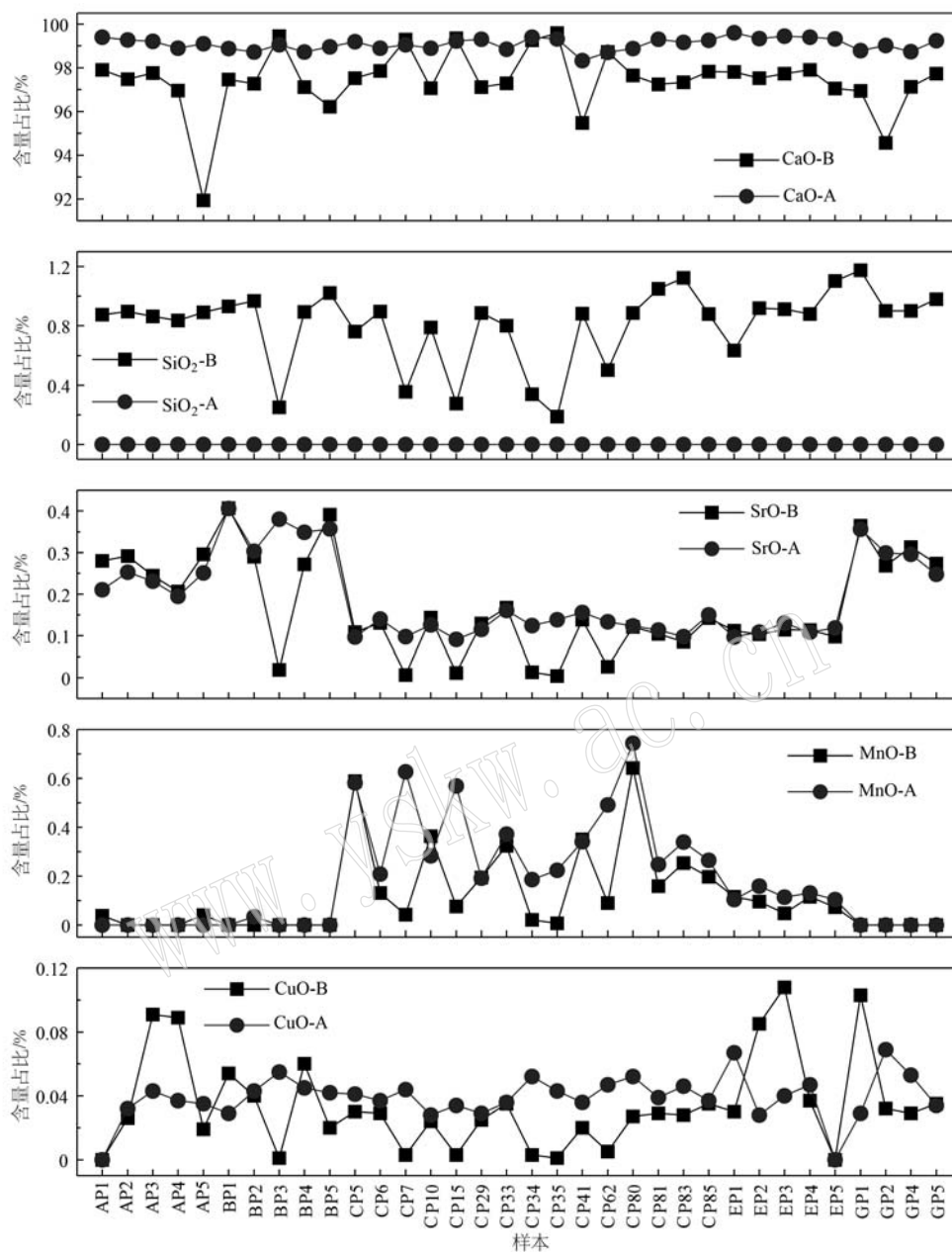


图 6 不同珍珠被腐蚀前后的成分变化(图中 CaO-B、SiO₂-B、SrO-B、CuO-B、MnO-B 表示腐蚀前各氧化物的含量；CaO-A、SiO₂-A、SrO-A、CuO-A、MnO-A 表示腐蚀后各氧化物的含量)

Fig. 6 Composition changes of different pearls before and after corrosion (CaO-B, SiO₂-B, SrO-B, CuO-B, MnO-B represent the content of various oxides before corrosion; CaO-A, SiO₂-A, SrO-A, CuO-A, MnO-A represent the content of various oxides after corrosion)

金珍珠(GP)在使用不同手段腐蚀后,其表面CaO含量升高,SiO₂含量显著降低。紫外线照射、防晒霜和沐浴露腐蚀之后金珍珠表面SrO含量下降,而加热之后金珍珠表面SrO含量则上升。

爱迪生珍珠(EP)在使用不同手段腐蚀后,其表面CaO含量升高,SiO₂含量显著降低。紫外线照射

和防晒霜腐蚀之后爱迪生珍珠表面SrO含量下降,而加热、汗液和沐浴露腐蚀之后其SrO含量会上升。爱迪生珍珠表面的MnO含量则仅在紫外线照射之后下降,其他腐蚀手段则会导致其含量上升。

与其他珍珠不同,紫色淡水珍珠在加热之后表面CaO的含量发生微弱下降,但SiO₂含量与其他珍

珠一样显著降低。紫外线照射和防晒霜腐蚀之后紫色淡水珍珠表面的 SrO 和 MnO 含量同步降低,而加热、汗液和沐浴露腐蚀之后紫色淡水珍珠表面 SrO 和 MnO 含量则同步升高。

黄色淡水珍珠在使用不同手段腐蚀后,其表面 CaO 含量升高, SiO₂ 含量显著降低。紫外线照射、加热和汗液腐蚀之后黄色淡水珍珠表面的 SrO 含量下降,而防晒霜和沐浴露腐蚀之后其 SrO 含量上升。

白色淡水珍珠在使用不同手段腐蚀之后,其表面 CaO 含量升高, SiO₂ 含量显著降低。不同腐蚀手段下白色淡水珍珠表面 MnO 含量上升。除紫外线照射外,其他腐蚀手段进行之后白色淡水珍珠表面 SrO 含量均显著升高。白色淡水珍珠表面的 MnO 含量在各种腐蚀手段后均升高。

综上,所有种类的珍珠在接受腐蚀之后其表面 CaO 含量普遍升高, SiO₂ 含量会显著降低。SrO 和 MnO 含量则与珍珠种类和腐蚀手段有关。研究表明,珍珠表面结构由文石矿物桥、文石板片和有机质胶连构成(万婷婷等, 2014)。其中,文石矿物桥和文石板片化学成分均为 CaCO₃,不易被腐蚀,而有机质化学稳定性和热力学稳定性均相对较差,可在各种腐蚀手段下产生溶蚀并脱落,进而使有机质含量降低,而 CaO 等相对难溶化合物含量升高。

4 结论

(1) 各种腐蚀手段可普遍降低各种珍珠的彩度值,即使珍珠颜色发白,更倾向于无色或者浅色。除黑珍珠外,其他各种珍珠的明度值在腐蚀后均下降,这主要是由于各种腐蚀手段均会对珍珠表面的有机质造成损害,进而影响光线在珍珠表面的吸收、反射等光学效应,最终使其明度和彩度发生变化。但不同腐蚀手段对珍珠明度和彩度的损害程度不同,以防晒霜和沐浴露为甚。

(2) 不同腐蚀手段对珍珠表面结构和化学成分造成不同程度的影响。防晒霜可使珍珠表面呈现层状腐蚀现象,而各种珍珠在腐蚀后其表面 CaO 含量普遍升高, SiO₂ 含量显著降低。这是由于珍珠表面胶连结构中有机质的化学稳定性和热力学稳定性均相对较差,可在各种腐蚀手段下产生溶蚀并脱落,进而使有机质含量降低,而 CaO 等相对难溶化合物的含量升高。

(3) 各种腐蚀手段主要通过破坏有机质成分影

响珍珠表面的化学成分和结构特征,进而影响其色度学特征。于珍珠保存和保养方面,应尽量避免珍珠与防晒霜、沐浴露及汗液等腐蚀性较强物质的接触,并定期对其进行表面清洁。

References

- Abduriyim A. 2018. Cultured pearls from lake kasumigaura: production and gemological characteristics[J]. *Gems and Gemology*, 54(2): 166~183.
- Alatawi A, Karampelas S, Almahmood F, *et al.* 2019. A remarkably large natural pearl from *pinctada radiata* (Note)[J]. *Journal of Gemmology*, 36(8): 704~706.
- Bai L, He W, Fan S, *et al.* 2020. Multiple functions of thymosin β 4 in the pearl oyster *Pinctada fucata* suggest its multiple potential roles in artificial pearl culture[J]. *Fish and shellfish immunology*, 103: 23~31.
- Cartier L E, Krzemnicki M S and Ito M. 2012. Cultured pearl farming and production in the federated states of Micronesia[J]. *Gems and Gemology*, 48(2): 108~122.
- Fiske D and Shepherd J. 2007. Continuity and change in Chinese freshwater pearl culture[J]. *Gems and Gemology*, 43(2): 138~145.
- Fu Fen, Tian Lianguang, Tao Jinbo, *et al.* 2013. Study on the structure of fresh-water cultured pearls with different body colors[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 42(5): 869~874 (in Chinese with English abstract).
- Gan Dongwen, Bai Xinde, Xu Jian, *et al.* 1998. Study on corrosion and crystallization on pearl surface in H₂O₂ and NaOH[J]. *Journal of Tsinghua University (Science and Technology)*, 38(12): 58~60 (in Chinese with English abstract).
- Garry D T, Shen A H and Breeding C M. 2008. The color durability of "chocolate pearls" by ballerina pearl co[J]. *Gems and Gemology*, 44(3): 234~241.
- Hiramatsu J, Iwahashi Y and Nagai K. 2013. Heat- and light-treatment change the visible fluorescence of Akoya cultured pearls[J]. *Fisheries Science*, 79(6): 959~966.
- Homkrajae A, Manustrong A, Nilpetploy N, *et al.* 2021. Internal structures of known *pinctada maxima* pearls: natural pearls from wild marine mollusks[J]. *Gems and Gemology*, 57(1): 2~21.
- Hornkrajae A, Sun Z, Blodgett T, *et al.* 2019. Provenance discrimination of freshwater pearls by la-icp-ms and linear discriminant analysis (LAD)[J]. *Gems and Gemology*, 55(1): 47~60.

- Hu Xianchao, Wang Tao, Yan Xuejun, *et al.* 2020. Study on the UV-Vis absorption spectrum and microstructure characteristics of a kind of imitated seawater cultured golden pearl[J]. *China Measurement and Test*, 46 (A1): 40~44(in Chinese with English abstract).
- Karampelas S. 2012. Spectral characteristics of natural-color saltwater cultured pearls from *pinctada maxima*[J]. *Gems and Gemology*, 48 (3): 193~197.
- Karampelas S, Al-Alawi A T and Al-Attawi A. 2017. Real-time micro-radiography of pearls: A comparison between detectors[J]. *Gems and Gemology*, 53(4): 452~456.
- Karampelas S, Fritsch E, Gauthier J-P, *et al.* 2011. UV-VIS-NIR reflectance spectroscopy of natural-color saltwater cultured pearls from *pinctada margaritifera*[J]. *Gems and Gemology*, 47(1): 31~35.
- Karampelas S, Fritsch E, Mevellec J Y, *et al.* 2009. Role of polyenes in the coloration of cultured freshwater pearls[J]. *European Journal of Mineralogy*, 21(1): 85~97.
- Karampelas S and Lombard A. 2013. Gemological characteristics of saltwater cultured pearls produced after xenotransplantation [J]. *Gems and Gemology*, 49(1): 36~41.
- Kanjanachatee K, Limsathapornkul N, Inthongroen A, *et al.* 2019. Effects of mollusk size on growth and color of cultured half-pearls from phuket, Thailand [J]. *Gems and Gemology*, 55 (3): 388~397.
- Kiefert L, Moreno D M, Arizmendi E, *et al.* 2004. Cultured pearls from the Gulf of California, Mexico[J]. *Gems and Gemology*, 40(1): 26~38.
- Lan Yan, Zhang Zhufu and Zhang Tianyang. 2010. Identification of saltwater cultured pearls and freshwater cultured pearls by using x-ray fluorescence spectroscopic technique[J]. *Journal of Gems and Gemology*, 12(4): 31~35, 63(in Chinese with English abstract).
- Li Geng and Zeng Ming. 2014. A study of the Raman spectra of black natural and treated cultured pearls[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 33(S1): 153~156(in Chinese with English abstract).
- Nilpetploy N, Lawanwong K and Kessrapong P. 2018. The gemological characteristics of pipi pearls reportedly from *pinctada maculate* [J]. *Gems and Gemology*, 54(4): 418~427.
- Nuclei V S, Hatcheries P and Farming P. 2020. Vietnam: Shell nuclei, pearl hatcheries, and pearl farming [J]. *Gems and Gemology*, 56 (3): 402~415.
- Otter L M, Agbaje O B A, Le Thi-Thu H, *et al.* 2017. Akoya cultured pearl farming in eastern Australia[J]. *Gems and Gemology*, 53(4): 423~437.
- Pay D. 2007. Cultured pearl market update[J]. *Gems and Gemology*, 53 (1): 124~126.
- Peng K, Liu F, Wang J, *et al.* 2018. Calmodulin highly expressed during the formation of pearl sac in freshwater pearl mussel (*hyriopsis schlegelii*) [J]. *Thalassas: An International Journal of Marine Sciences*, 34(1): 219~225.
- Promlikit K and Kwanreun L. 2018. Atypical "bead"-cultured *pinctada maxima* pearls nucleated with freshwater non-bead-cultured pearls [J]. *Gems and Gemology*, 54(3): 294~295.
- Shor R. 2007. From single source to global free market: the transformation of the cultured pearl industry [J]. *Gems and Gemology*, 43 (3): 200~226.
- Sturman N, Otter L M, Homkrajae A, *et al.* 2018. Pearl identification challenge[J]. *Gems and Gemology*, 54(3): 301~302.
- Sturman N, Otter L M, Homkrajae A, *et al.* 2019. A pearl identification challenge[J]. *Gems and Gemology*, 55(2): 229~243.
- Sun T T, Nyunt T T, Lwin M, *et al.* 2021. Visit to a gold-lipped cultured pearl farm in Myanmar[J]. *Journal of Gemology*, 37(5): 463~464.
- Wan Tingting, Yang Lei, OuYang Qianqian, *et al.* 2014. The research progress of microstructure of the sea-cultured pearls [J]. *Journal of Chinese Electron Microscopy Society*, 33(5): 478~486(in Chinese with English abstract).
- Wing Y H J. 2018. Freshwater pearls, blister and loose, with their host shells[J]. *Gems and Gemology*, 54(4): 432~434.
- Wing Y H J and Chan S S. 2018. Pearl classification: GIA's approach [J]. *Gems and Gemology*, 54(3): 300~301.
- Wing Y H J and Chan S S. 2021. Pearl classification: The GIA 7 pearl value factors[J]. *Gems and Gemology*, 57(2): 135~137.
- Wu Boyang, Zhang Yihao, Liao Suhua, *et al.* 2016. Several tests for testing the corrosion resistance of jewelry [J]. *Advanced Measurement and Laboratory Management*, 24(2): 23~24, 28(in Chinese).
- Xie Zhen, Chen Shuhuai, Liu Lu, *et al.* 2021. Prediction of eye irritation of shampoos, shower gel and facial cleansers using Bovine Corneal Opacity and Permeability assay based on biomarkers of cell viability [J]. *China Surfactant Detergent and Cosmetics*, 51(2): 109~114(in Chinese with English abstract).
- Xu Zhi, Guo Qian and Li Rui. 2014. Phase analysis of CaCO₃ in gold pearl [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 33: 157~161(in Chinese with English abstract).
- Yang Lei, Wan Tingting, Cai Ying, *et al.* 2016. Study on the microstructure of cultured seawater pearl in Liu Shawan [J]. *Journal of Chinese Electron Microscopy Society*, 35(4): 349~355(in Chinese with English abstract).

- Zhang E, Huang F Q, Wang Z T, *et al.* 2014. Characteristics of trace elements in freshwater and seawater cultured pearls[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 34(9): 2 544~2 547.
- Zhang En, Xing Ming and Peng Mingsheng. 2007. A study of compositional characteristics of Chinese cultured pearls[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 26 (4): 381~386 (in Chinese with English abstract).
- Zhang G A, Luo Y A, Zhang W A, *et al.* 2019. The effect of two selected strains of mussels as donor or host on the color of cultivated pearls [J]. *Journal of Shellfish Research*, 38(2): 363~369.
- Zhou C, Ho J W Y, Shih S C, *et al.* 2021. Detection of color treatment and optical brightening in chinese freshwater "Edison" pearls[J]. *Gems and Gemology*, 57(2): 124~134.
- 胡仙超, 汪涛, 严雪俊, 等. 2020. 一类典型的仿海水养殖金色珍珠的 UV-Vis 吸收光谱及其微结构特征研究[J]. *中国测试*, 46 (A1): 40~44.
- 兰延, 张珠福, 张天阳. 2010. X 荧光光谱技术鉴别淡水珍珠和海水珍珠的应用[J]. *宝石和宝石学杂志*, 12(4): 31~35, 63.
- 李耿, 曾明. 2014. 黑色处理珍珠的拉曼光谱特征研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 33(S1): 153~156.
- 万婷婷, 杨磊, 欧阳茜茜, 等. 2014. 海水珍珠微观结构研究进展 [J]. *电子显微学报*, 33(5): 478~486.
- 吴柏杨, 张毅浩, 廖苏华, 等. 2016. 几种检验首饰抗腐蚀性能的试验[J]. *现代测量与实验室管理*, 24(2): 23~24, 28.
- 谢珍, 陈舒怀, 刘璐, 等. 2021. 基于细胞活性生物标记物的 BCOP 方法预测洗发水、沐浴露、洁面类化妆品的眼刺激性[J]. *日用化学工业*, 51(2): 109~114.
- 徐志, 郭倩, 李锐. 2014. 金珍珠中 CaCO_3 物相分析 [J]. *岩石矿物学杂志*, 33: 157~161.
- 杨磊, 万婷婷, 蔡鹰, 等. 2016. 流沙湾养殖珍珠微观结构研究 [J]. *电子显微学报*, 35(4): 349~355.
- 张恩, 邢铭, 彭明生. 2007. 珍珠的成分特点研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 26(4): 381~386.

附中文参考文献

- 付芬, 田亮光, 陶金波, 等. 2013. 不同体色淡水养殖珍珠的结构特征研究[J]. *人工晶体学报*, 42(5): 869~874.
- 甘东文, 白新德, 徐健, 等. 1998. H_2O_2 和 NaOH 溶液作用下珍珠腐蚀和结晶的研究[J]. *清华大学学报(自然科学版)*, 38(12): 58~60.