

文章编号: 1000- 6524 (2004) 04- 0370- 05

珍珠表面微形貌的 AFM 和 SEM 研究

张 妮¹, 郭继春¹, 张学云², 李加贵²

(1. 南京大学地球科学系, 江苏 南京 210093; 2. 江苏省质量技术监督局 南京大学
珠宝产品质量检验站, 江苏 南京 210093)

摘 要: 利用原子力显微镜(AFM)结合传统的扫描电镜(SEM)观察不同质量的珍珠表面,在微米级至纳米级的范围内对珍珠表面进行了全面的超显微结构特征分析,探讨 SEM 下无法涉及的珍珠纳米级表面结构与珍珠物理特性(光泽度、粗糙度、伴色)之间的相关性。研究显示,珍珠等级与文石层、文石微层、文石板块及其内部文石集合体的有序度、致密度等均呈正相关关系。本文还提出在珍珠养殖与交易的珍珠分级中可利用微形貌数据如平均粗糙度(Ra)增加定量化标准。

关键词: 珍珠; 微观形貌; 文石板块; 粗糙度; AFM; SEM

中图分类号: P579; P578.6⁺ 1

文献标识码: A

An AFM and SEM study on microscopic figure of pearl surface

ZHANG Ni¹, GUO Ji_chun¹, ZHANG Xue_yun² and LI Jia_gui²

(1. Department of Earth Science, Nanjing University, Nanjing 210093, China; 2. Checkpoint of Lapidary Production's Quality, Jiangsu Quality Technical Supervision Bureau, Nanjing 210093, China)

Abstract: Using AFM and traditional SEM, the authors studied the super-microscopic structure of pearls from micron_size to nanometer_size by observing the surfaces of pearls with different qualities, and discussed the correlation between the nanometer_size surface structure invisible with SEM and the physical properties (luster, roughness and concomitant color) of pearl. The research shows that the grade of pearl has a positive correlation with ordering and compactness of layers, microlayers, blocks and aggregates of aragonite. It is also suggested that quantified standard should be added to the classification for cultivation and trade of pearls by using such data as the mean roughness (Ra).

Key Words: pearl; microscopic figure; aragonite block; roughness; AFM; SEM

很长一段时间里,扫描电镜(SEM)在矿物表面微区研究中一直起关键作用。自1986年Binnig等发明了更高分辨率的原子力显微镜(AFM)后(Binnig *et al.*, 1986),矿物表面分析及晶体生长理论领域得到了极大扩展。AFM作为新型表面结构分析仪器,通过探针与被测样品之间微弱的原子力,可获得SEM下无法扫描的包括非导体物质在内的表面形貌信息。1988年Hansma等研究了NaCl表面的

单原子台阶的图像(Hansma *et al.*, 1988);1990年至1993年Hochella等、Manuel和German分别利用AFM研究了钠长石、云母与金刚石等矿物表面(Hochella *et al.*, 1990; Manuel, 1992; German, 1993);郭颖等(2003)利用AFM研究了硬玉的塑性变形;吴平等(1998)利用AFM对粘土矿物的表面反应、改性及溶蚀作用进行了研究,可见AFM技术已成为研究矿物纳米级结构特征的最有效方法之一。

收稿日期: 2004-02-10; 修订日期: 2004-06-02

作者简介: 张 妮(1979-),女,壮族,硕士研究生,矿物专业,宝石学研究方向。

珍珠成分主要为文石相碳酸钙(94.7%~96.0%)和壳角蛋白(3.1%~4.6%),光学显微镜下文石与有机质均匀胶结的珍珠表层呈沙滩状纹理。珍珠表面与贝壳外套膜接触,属珍珠的生长层,显示特殊的生物成矿结构特征。珍珠表面分四级结构:镶嵌块、小板块、微层和珍珠层。镶嵌块为珍珠层的最小结构单元,厚度与小板块相近。板块亦是珍珠层最基本的结构单元,由镶嵌块组成并在二维方向上形成微层,进而形成珍珠层(Watabe, 1965)。本文将珍珠作为研究对象,辅以 SEM 分析,对不同质量等级珍珠的表面微形貌进行 AFM 研究,进而探讨珍珠纳米级表面结构与诸如光泽度、粗糙度、伴色等珍珠物理特性的相关性。

1 样品与实验仪器

珍珠样品产自浙江雷甸,属三角帆蚌产淡水养殖珍珠。颜色包括白、紫、橙、棕4色。色调、光泽度、形态各异,挑选其中若干颗,按国家养殖珍珠分级标准(孔蓓等,2002)将样品分为高、中、低3个质量等级。因光泽度分级明显,以下主要以光泽度进行描述,并分为两组进行 SEM 及 AFM 分析。

实验所用仪器为中科院南京古生物研究所现代古生物学和地层学开放实验室的扫描电子显微镜(JELO JSM_6400),分辨率3.5 nm,放大倍数10~300 k,电子能量5~30 kV(1 kV steps)。原子力显微镜为南京大学地球科学系的 Digital Instruments Nanoscope III 的 AFM 接触模式扫描头, J 型压电石英扫描管(125 μm XY 方向扫描, 2~5 μm Z 方向扫描)。

2 实验内容

2.1 SEM 下珍珠显微结构特征

弱光泽的珍珠表面(图1A)文石层边缘形状极不规则,排列杂乱无章,文石层发育极不平整,层面疏松,易受力不均匀坍塌为无规则盆状,见多处直径5~20 μm 的撞击坑,韧性较低。坑部出露的层状不明显,层宽度(2~3 μm)、厚度(0.2~0.6 μm)小且极不均匀,存在层面消失及错层现象。层间充斥较多剥落的文石碎屑且碎屑粗大(图1D),增加了表面漫反射而降低了其光泽度。中等光泽珍珠(图1B)的文石板层边线为锯齿状,出露层宽不规则(5~8

μm),但可见明显的梯田式延伸,厚约0.3 μm ,层间有较致密的文石胶结体充填,层面较平整,文石碎屑较细(图1E),撞击坑呈规则同心圆状(图1G),其坑壁放大后显示垂直表面的文石板块呈叠瓦状堆积(图1H)。

强光泽珍珠的文石层形状最为规则,边缘呈浑圆状趋于平直,出露层厚度(约0.5 μm)、宽度大(约10 μm)且均匀,少见剥离物,说明其韧度较高。文石层表面平整(图1C),是增加珍珠表面的镜反射进而提高其光泽度的主要原因。其上可见密集排布的文石板块,层间致密(图1F),说明胶结的有机质含量较少,有利于减低入射光吸收从而增加珍珠的光泽度(孔蓓等,2002)。

SEM 图像显示以文石板块状无机相形式存在的文石层与蛋白质胶结,层间相互重叠并定向排列。珍珠表层的韧度、文石层致密度、平均层厚度、平均层宽度、文石板块可见度等随珍珠的质量提高而增加,文石层边缘形貌、重叠排列的结构、层厚、层宽也随之规则与均匀。同时,珍珠中文石集合体在平行珍珠层方向上排列成层,在垂直珍珠层面上呈叠瓦状堆积(张刚生等,2004)。但 SEM 无法清晰观察到珍珠表面更进一步的结构层即文石微层、文石板块及其内部的镶嵌块结构,本文将首次采用 AFM 分析珍珠表面的超显微结构特征。

2.2 AFM 下珍珠的超显微结构特征

AFM 下可见文石小板块与壳角蛋白膜胶结组成文石层。文石层上分布的板块结晶形态为六边形或不规则多边形的薄板状,视珍珠质量而定,各板块的长短轴方向不具有严格的定向。

劣质珍珠的 AFM 像中可见明显的文石微层台阶,截面图像分析显示,台阶厚度极不均匀(353~700 nm),台阶上的文石板块界限不清晰(直径2.6~3.5 μm),台阶边缘有部分六方文石板块突出(图2A),也可见少量小板块及无规则镶嵌块呈孤岛状存在于文石层上(图2B),这些都符合珍珠层生长面典型的砖墙型结构。文石板块表面极不平坦,多是凹坑或次级台阶及受挤压与摩擦的剪切痕(图2C)。

中等质量珍珠的文石微层面上明显可见文石板块,板块间为有机质胶结,呈蜂窝状。该结构可提高珍珠表面的受力,显示了独特的生物矿化作用及特殊的力学性能。板块形状是以六边形为主的多边形(直径4.2~5.4 μm ,厚约620 nm),截面测板块间胶结有机质宽约0.1 μm ,板块中心均有圆丘状凹陷

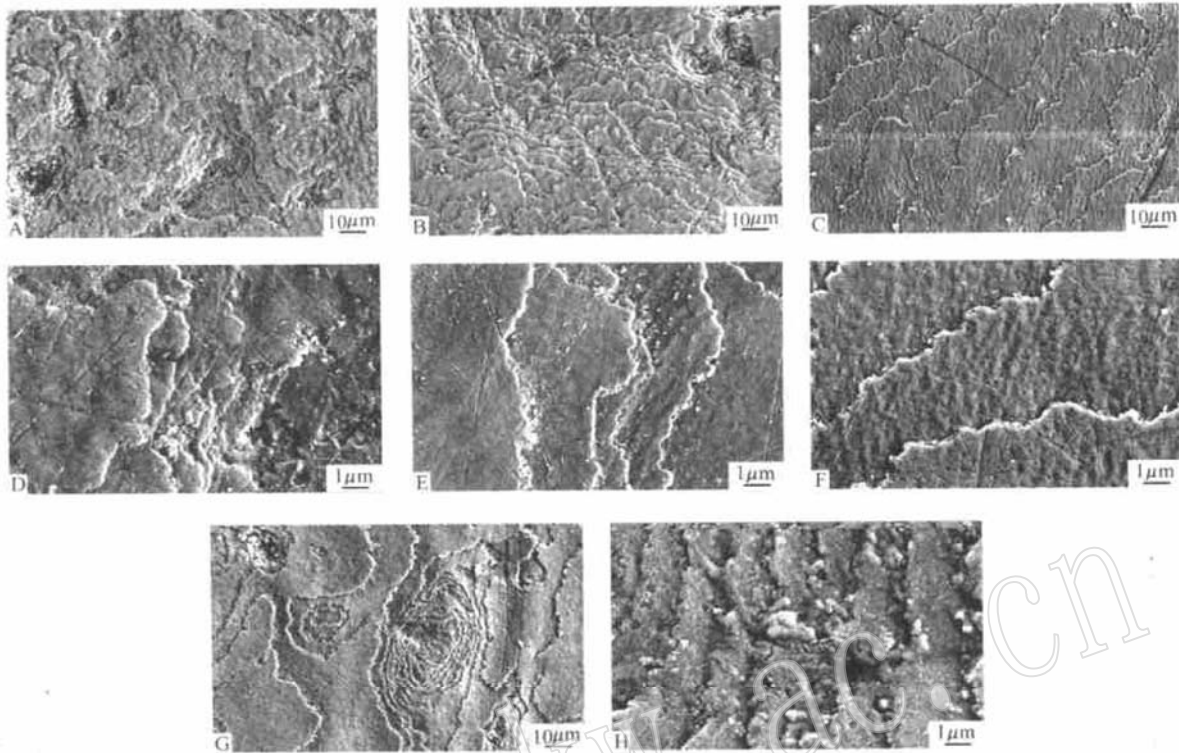


图1 珍珠表面的二次电子像

Fig. 1 Secondary SEM images of pearl surface

A, D—低质量珍珠, 杂乱无章; B, E—中等质量珍珠, 文石层呈有棱的层状堆积; C, F—高质量珍珠, 文石层排列规则;

G—中等质量珍珠表面同心圆状撞击坑; H—G的放大, 可见垂直于珍珠表层的叠瓦状堆积的文石集合体

A, D—low quality pearl, in which aragonite layers are disorganized; B, E—medium quality pearl, in which aragonite layers pile with edges;

C, F—high quality pearl, in which aragonite layers occur in order; G—surface of medium quality pearl, displaying homocentric circular bounce pit; H—magnified image of G, displaying imbricate aragonite aggregate pile vertical to the pearl surface

(图2D、2E)。

优质珍珠的表面文石微层厚度约300 nm, 重叠致密, 文石小板块的直径2.4~3.5 μm, 呈六边形, 堆积致密有规则, 胶结质宽约0.1 μm。文石板块表面平整, 中间有突起(图2F)。板片放大后可见纳米级的球状文石集合体紧密排列(图2G)。放大显示球状集合体平均直径150 nm, 排布致密且错落有致, 尤其见于文石板块与有机质的交界处, 呈典型的六方堆积(图2H), 该现象将对珍珠层成因的探讨起重要作用, 有待更深一步的研究。

AFM像观察结果显示, 珍珠文石微层厚度、文石板块形状、排列的规整度及文石微层、板块的致密度均随珍珠的质量明显变化, 总体呈正相关关系。在此需要加以说明的是, 为便于观察分析, 采用的AFM像为其原始图像的求导图, 所以图像显示的高低与珍珠表面实际的高低情况相反。

值得注意的是, 在同等级质量样品中的AFM纵剖面分析中发现, 具有紫色伴色的棕色珍珠表面文石板块为正突起(图2F), 即板块间有机质胶结边缘低于文石板块平面, 无伴色的橙色珍珠文石板块为负突起, 白色珍珠的负突起更明显(图2E), 由此推测珍珠的伴色可能与其表面结构有关。已知文石板块主要为文石相, 边缘为胶结质有机物相, 不同介质的光吸收不一致。当文石板块高于胶结质边界时, 低处胶结物中的有机质选择吸收部分波长入射光后, 不同于体色光波长的反射光再次反射至板块壁上, 与文石板块本身反射的光混合, 产生伴色。当胶结质边缘高出时, 其吸收后反射光无法发生再反射, 呈现的便只有体色。这一现象值得继续研究。

3 表面粗糙度在珍珠质量分级中的应用

AFM研究中一项重要测试内容为样品表面的

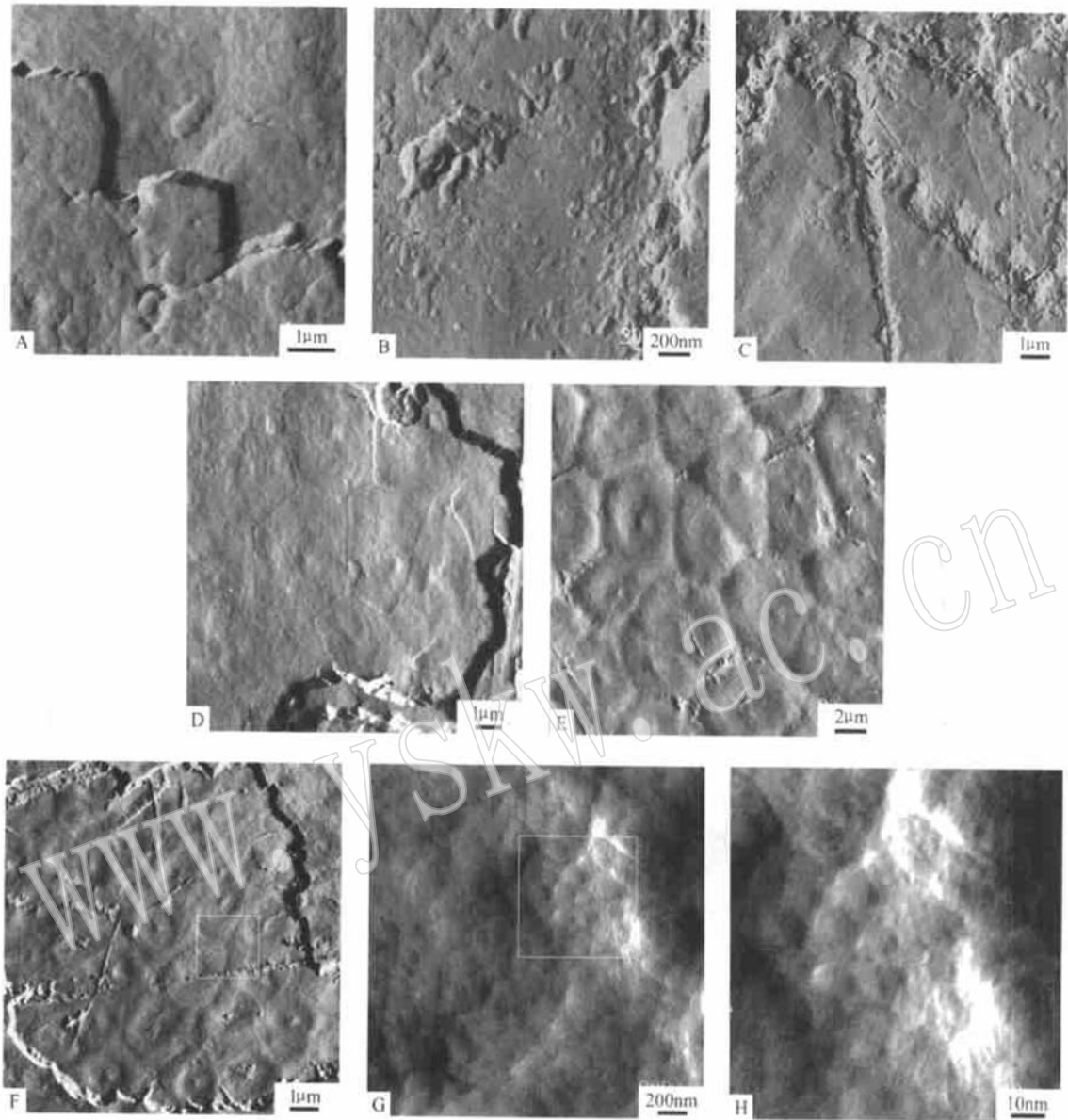


图 2 珍珠表面的 AFM 求导像

Fig. 2 AFM image of pearl surface

A—劣质珍珠表面, 可见台阶边缘六方文石板块突出; B—劣质珍珠表面板块上散乱的镶嵌块; C—劣质珍珠表面受挤压与摩擦的剪切痕; D, E—中等光泽珍珠表面多边形文石板块的密集排布; F—优质珍珠表面有规则堆积的六边形文石小板块; G—为 F 的局部放大, 显示致密排布的球状文石集合体, H—G 的局部放大, 球状文石集合体呈六方最紧密堆积

A—low quality pearl surface, the extrusive hexagonal aragonite plate; B—low quality pearl surface, the scattered agglomeration on aragonite plate; C—low quality pearl surface, the trace of compaction and friction; D, E—medium quality pearl surface, compact distribution of the polygonal aragonite plates; F—high quality pearl surface, the regularly accumulated hexagonal aragonite plates; G—partially magnified image of F, the compact spherical aragonite aggregate; H—partially magnified image of G, the best compact accumulation of spherical aragonite aggregates occurring in hexagon

粗糙度 (roughness)。粗糙度的计算有多种方法。NanoScope 软件对平均粗糙度 (R_a) 的定义为:

$$R_a = \frac{\sum_{i=1}^N |Z_i - Z_{cp}|}{N}$$

R_a 为相对中心面偏离的数学平均值 (μm), Z_i 为所测

点 Z 值, Z_{cp} 为中心面 Z 值, N 为指定区域的测试点数。 R_a 直接反应表面指定区域的高低起伏度甚至表面漫反射度。宝石学中对光泽的定义是由正常光反射引起的珍珠表面、内层及珠核表面的综合光学效应, 其中珍珠表层的反射起决定性作用, 因此作为珍珠分级重要指标的珍珠光泽度可与珍珠表面的 R_a 直

接相关,将物理光学与表面矿物学结合可形成一个新的量化指标。

本文对不同质量珍珠表面进行了 Ra 分析。为避免微区造成的测试局限性,测试中移动针尖在珍珠表面尽量多的区域进行扫描,并扩大显微镜视域范围及减小针尖扫描频率至极限值,在 100 多张 AFM 影像图中选取同为 $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$ 范围内非特殊结构区域的 Ra 数据进行比较(表 1)。数据显示珍珠的粗糙度

尤其是同一橙色系样品的粗糙度明显随光泽的减弱而增加。测试结果表明, Ra 可作为珍珠的光泽度进而成为质量分级的一条定量标准,以弥补对珍珠尤其是不同色调珍珠进行肉眼定性分级的缺陷。可在珍珠养殖业中通过 Ra 对珍珠发育的监控提供定量参考或应用于市场中对高质量珍珠的性价比提供严格分级标准。当然这只是笔者的一点建议,分级标准还需要更多的统计数据来验证。

表 1 不同质量珍珠表面的粗糙度(Ra)测试结果

μm

Table 1 Roughness of pearls of various grades

样品	P_45	P_23	P_30	P_39	P_22	P_28
光泽度	强	强	中	中	弱	弱
颜色(伴色)	橙色(紫)	棕色	橙色	白色	淡紫	橙色
Ra	0.5~ 0.8	0.6~ 0.8	0.4~ 1.0	0.5~ 1.0	0.8~ 1.2	1.3~ 1.8

4 结论

(1) SEM 图像显示珍珠中文石集合体在平行珍珠层方向上排列成层,垂直珍珠层面上呈叠瓦状堆积,珍珠层的韧度、文石层致密度、平均层厚度、平均层宽度、文石板块可见度等随珍珠的质量提高而增加,文石层边缘形貌、重叠排列的结构、层厚、层宽也随之规则与均匀。

(2) 更微观的 AFM 图像则显示珍珠文石微层厚度、文石板块形状、排列的规整度及文石微层、板块的致密度均随珍珠的质量明显变化,总体呈正相关关系。文石层及层边缘少量新生文石板块的残留显示了淡水珍珠生长中典型的砖墙型结构。

(3) 珍珠的微形貌数据与珍珠质量密切相关,其中尤以平均粗糙度(Ra)数值最明显,显示其随珍珠光泽的减弱而增加,可考虑在珍珠养殖与交易中采用 Ra 作为珍珠质量分级的量化标准,弥补对不同颜色珍珠进行肉眼定性分级的缺陷。

(4) AFM 截面分析中发现,带紫色伴色的棕色珍珠表面文石板块呈正突起,无伴色珍珠则呈负突起,推测珍珠伴色主要与其结构有关。低处胶结物中的有机质选择吸收入射光后的反射光在板块壁上发生再反射,与体色光混合,产生伴色。

References

Binnig G, Quate C F and Gerber C H. 1986. Atomic force microscope[J]. *Physical Review Letters*, 56: 930~ 933.

German G J. 1993. Atomic scale friction of a diamond tip on diamond(100) and (111) surfaces[J]. *App. Phys. (USA)*, 73(1): 163~ 167.

Guo Ying and Lai Xingyun. 1998. The AFM character in the transfiguration of jadeite[J]. *Journal of Mineral*, 23(2): 158~ 162(in Chinese).

Hansma P K, Elings V B, Marti O, et al. 1988. Scanning tunneling microscopy and atomic force microscope: Application to biology and technology[J]. *Science*, 242: 209~ 216.

Hochella M F, Eggleston C M, Elings V B, et al. 1990. Atomic structure and morphology of albite{010} surface: An atomic force microscope and electron diffraction study[J]. *American Mineralogist*, 75: 723~ 730.

Kong Pei, Zhou Jinfu, Chen Jiguang, et al. 2002. Study on the micro-surface framework of briny cultural pearl—based on the cultural pearl in Guangxi Fangcheng[J]. *Deposition and Geology*, 16(6): 341~ 345(in Chinese).

Manuel G. 1992. Direct measurement of the short range interaction between a tungsten tip and a mica surface[J]. *Europhys. Lett. (Switzerland)*, 17(3): 195~ 200.

Watabe N. 1965. Studies on shell formation XI. Crystal-matrix relationships in the inner layers of mollusk shells[J]. *J. Ultrastruc. Res.*, 12: 351~ 370.

Wu Pingxiao, Zhang Huifen and Guo Jiugao. 1998. The application of AFM in the study of clayey mineral[J]. *Earth Science Evolution*, 13(4): 351~ 355(in Chinese).

Zhang Gangsheng and Li Haoxuan. 2004. The mineral constitution of limnetic cultural pearl[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 23(1): 89~ 93(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

郭颖, 赖兴运. 2003. 硬玉塑性变形的 AFM 特征[J]. *矿物学报*, 23(2): 158~ 162.

孔蓓, 邹进福, 陈积光, 等. 2002. 海水养殖珍珠表层微形貌的结构研究——以广西防城养殖珍珠为例[J]. *矿产与地质*, 16(6): 341~ 345.

吴平霄, 张惠芬, 郭九皋. 1998. 原子力显微镜在粘土矿物学研究中的应用[J]. *地球科学进展*, 13(4): 351~ 355.

张刚生, 李浩璇. 2004. 淡水养殖珍珠的矿物组成[J]. *岩石矿物学杂志*, 23(1): 89~ 93.