

紫色日本马氏贝珍珠颜色成因研究

李灵洁^{1,2}, 张晋丽¹, 黄圣轩¹, 何丽伟², 唐 宾^{1,2}

(1. 北京大学 地球与空间科学学院, 北京 100871; 2. 北大宝石鉴定中心, 北京 100871)

摘要: 对颜色异常的紫色日本马氏贝珍珠样品进行了同步辐射微区X射线荧光光谱、紫外可见分光光度计和拉曼光谱测试, 研究其颜色成因。研究结果表明紫色日本马氏贝珍珠的珠核和珍珠表面都被无机染料处理过, 其颜色为染色处理而成。

关键词: 日本马氏贝珍珠; 颜色成因; 谱学特征; X射线荧光光谱

中图分类号: P578.6; P619.28⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2016)S1-0133-07

A study of color-forming mechanism of purple pearl of *Pinctada martensii* from Japan

LI Ling-jie^{1,2}, ZHANG Jin-li¹, HUANG Sheng-xuan¹, HE Li-wei² and TANG Bin^{1,2}

(1. School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China; 2. Gem Appraisal Center of Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: A purple pearl sample of *Pinctada martensii*, which shows color anomaly, was tested by means of synchrotron radiation X-ray fluorescence spectra, ultraviolet-visible spectra and Raman spectra, with the purpose of studying its color-forming mechanism. The results show that the purple pearl sample of *Pinctada martensii* was dyed on both surface and nucleus by inorganic dye, and hence its color is dyed.

Key words: *Pinctada martensii* purple pearl; mechanism of color; spectral characteristics; SR- μ XRF

珍珠具圈层生长结构, 以特有的珍珠光泽和美丽颜色深受人们喜爱, 由此市场上也出现较多颜色处理的珍珠。目前研究认为珍珠颜色主要有4种致色成因: 一是有机质致色, 如卟啉和多烯类化合物(类胡萝卜素)等有机质, 这是珍珠颜色的主要致色因素(何雪梅等, 2007; 刘绢花等, 2011; 胡杨等, 2014); 二是微量元素致色, 如金属离子致色(杨明月等, 2004; 刘绢花等, 2011); 三是光学效应致色, 如珍珠表面特殊的文石层结构造成的珍珠光泽及虹彩, 结构越致密光泽越好(李立平等, 1998; 曹莉嘉等, 2005; 顾志峰等, 2009); 四是人为因素致色, 如染色的金珠(兰延等, 2009)和黑珍珠(李耿等,

2009)、漂白改色珍珠(宋慧春等, 1999)及辐照改色珍珠(李立平等, 2002; 李耿等, 2007), 通过物理或化学处理使外界有色物质进入珍珠层及结构间, 这些有色物质沉积、固着在珍珠内并透过半透明的珠层显色而使珍珠着色(王惊涛等, 1999)。对于珍珠染色, 如用有机物染色(王慧, 2007)还是无机物染色(董 慧等, 2013), 何时对珍珠进行染色, 是在长成前对珠核染色还是长成后对成品从珍珠表面染色, 这方面研究报道较少。笔者在研究日本马氏贝珍珠中发现一颗珠孔处未见染料富集、颜色异常的紫色珍珠, 故应用扫描电镜、紫外可见分光光度计、拉曼光谱、同步辐射微区X射线荧光光谱(SR- μ XRF)

收稿日期: 2016-11-08; 修订日期: 2016-11-25

作者简介: 李灵洁(1991-), 女, 岩石学、矿物学、矿床学专业珠宝学方向在读硕士研究生, 现就职于北大宝石鉴定中心, E-mail: 705074835@qq.com。

对其开展细致研究,以期弄清其致色成因。

1 样品

研究样品为一颗紫色日本马氏贝珍珠(图 1),体色为紫罗兰色,伴色为深紫色(图 1a),测得珍珠直径

为 6.8 mm,珍珠层厚 0.36 mm(图 1b)。显微镜下观察珍珠表面文石结构不明显。把样品从正中切开为两个半球,一半珠核和珍珠层分离,珠核为贝壳磨成的圆珠,直径为 6.44 mm,见层状结构和灰紫色颜色色带(图 1b~1d),珠孔处未见染料富集(图 1c)。

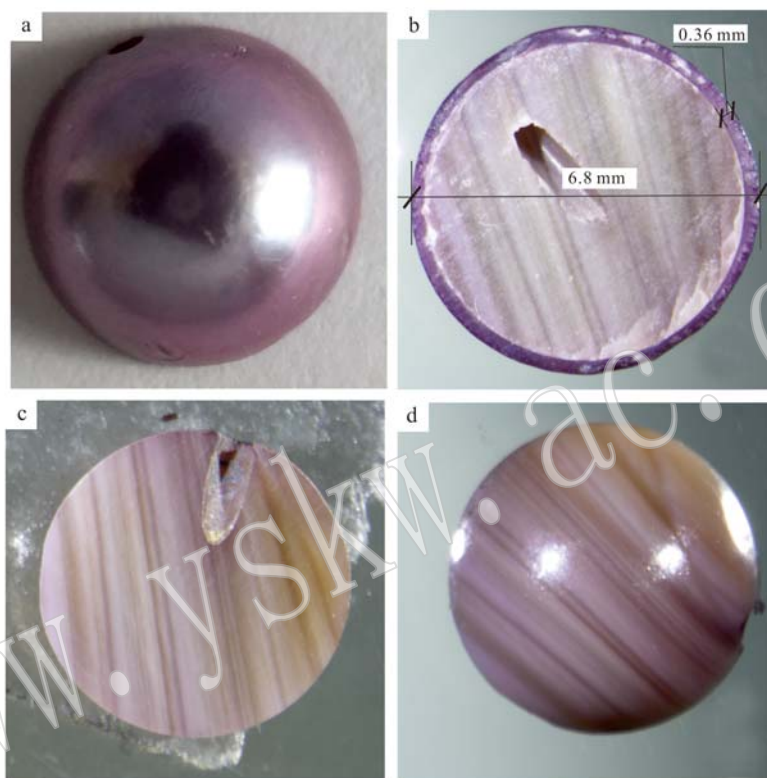


图 1 珍珠样品

Fig. 1 The sample of pearl

a—珍珠; b—珍珠剖面; c—珠核剖面; d—珠核

a—pearl; b—pearl profile; c—profile of pearl nucleus; d—pearl nucleus

2 实验结果及讨论

2.1 扫描电镜观察

通过扫描电镜放大观察(图 2),发现珍珠表面文石层被破坏,结晶层靠近珍珠表面的部位结构疏松(图 2c),12 000倍下观测,结晶层剖面不平整,类似多种细颗粒物胶结在一起,并有细小矿物浮于其表面(图 2d);20 243倍下观测可见接近珍珠表面部位粘合文石板片的有机质层已经部分被破坏(图 2b),而有机质层没有被破坏的部位结构完好(图 2a)。

2.2 紫外可见光分光光度计测试

由北大宝石鉴定中心采用紫外可见光分光光度

计 GEM-3000 珠宝检测仪分别对珍珠样品的珠核、珠层表面进行测试,波段范围 200~1 000 nm,积分时间 199 ms,平均次数 5,平滑宽度 1,触发阈值 1 000,结果见图 3、图 4。

贾楠等(2009)对紫色淡水珍珠进行的紫外可见光光度计检测中发现天然紫色淡水珍珠在 500 nm 处有一宽吸收带,随着颜色加深,吸收变强;染色处理的紫色珍珠在 530~580 nm 有宽吸收带;王惊涛等(2001)研究珍珠的致色机理,得出深紫色、淡紫色珍珠在 420 nm 附近出现明显的吸收峰,该吸收峰是卟啉类化合物的特征吸收。

紫外可见光分光光度计测试结果中除了珍珠固有的 260 nm 处的吸收峰外,在珍珠表面可见 580 nm

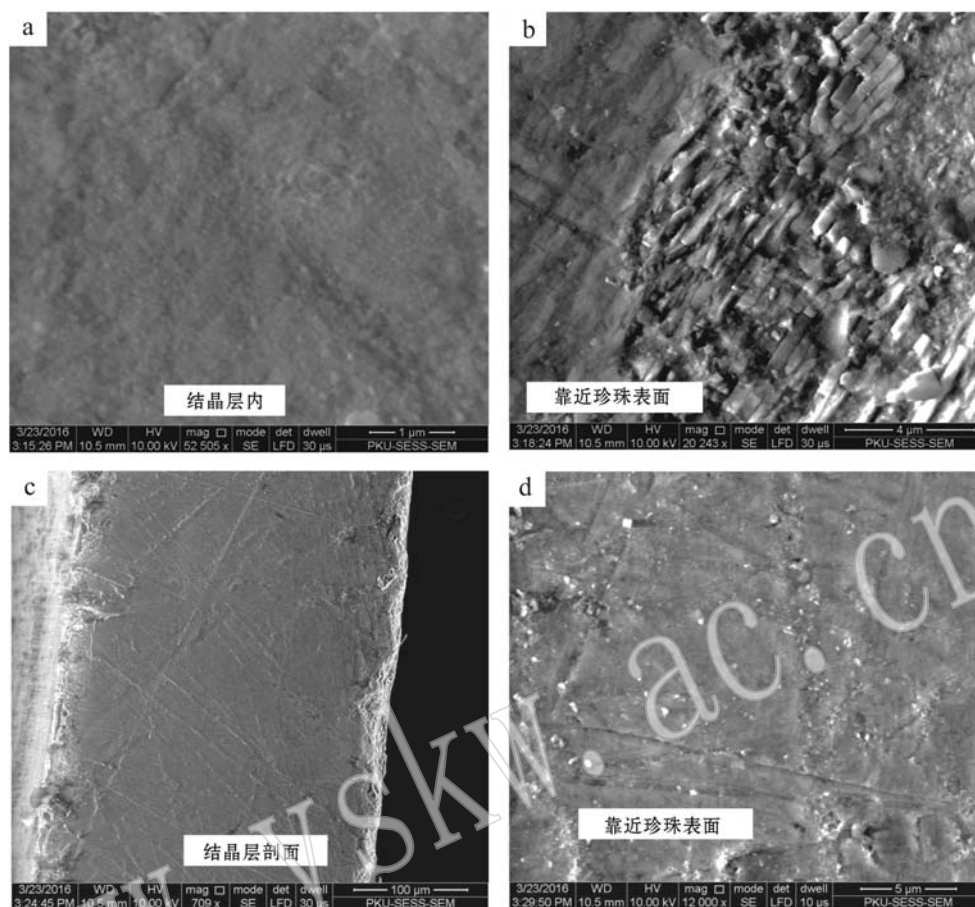


图 2 珍珠样品扫描电镜图

Fig. 2 SEM microphotos of the pearl sample

处的吸收峰,在珠核处可见 560 nm 处的吸收峰(图 3),表明珍珠表面和珠核均有染色处理。

2.3 拉曼光谱测试

在北大宝石鉴定中心采用英国 Renishaw 公司 RM-1000 型显微激光拉曼光谱仪测试样品,激光光源为美国光谱物理公司生产的 Ar^+ 激光器,波长为 514.5 nm,功率为 4 mW,分辨率为 0.5 cm^{-1} ,拉曼位移的波数范围为 $1500 \sim 100 \text{ cm}^{-1}$ 。

观察拉曼光谱实验结果(图 4)发现,珠核出现了位于 154 、 185 、 208 、 707 、 1086 cm^{-1} 等 5 处特征峰(图 4),珍珠表面出现了位于 212 、 706 、 1086 cm^{-1} 等 3 处特征峰(图 4)。

彩色淡水珍珠和海水珍珠样品在 $\lambda = 532 \text{ nm}$ 和 $\lambda = 758 \text{ nm}$ 的拉曼光谱均有位于 1085 、 705 、 701 、 272 、 215 、 191 、 153 和 142 cm^{-1} 处特征峰,峰强和峰位较固定(胡杨,2014)。文石特征峰为 1083.9 、 700.8 、 $149.4 \sim 205.8 \text{ cm}^{-1}$,文石特征峰的强弱反映

了文石颗粒的结晶程度(吴文龙等,2011)。彩色淡水珍珠和海水珍珠样品均会在 $1121 \sim 1132 \text{ cm}^{-1}$ 和 $1506 \sim 1523 \text{ cm}^{-1}$ 范围出现强峰,该特征峰归属于多烯化合物的 $\text{C}-\text{C}$ 和 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动;随着珍珠颜色的加深,样品位于 $1117 \sim 1132$ 、 $1502 \sim 1523$ 和 $2000 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ 范围的峰逐渐增强,特征峰所代表的有机质与珍珠颜色有关(高岩等,2001;郝玉兰等,2006;秦作路等,2007)。

图 4 中 $149.4 \text{ cm}^{-1} \sim 205.8 \text{ cm}^{-1}$ 处的文石特征峰平缓不明显,反映出珍珠层中文石结晶程度不完全,也说明了珍珠表面文石层遭到破坏。观察图 4,并未发现相关致色有机质的吸收峰,因此可以得出样品珍珠表面和珠核的颜色均非有机质致色。

2.4 X 射线荧光光谱(SR- μ XRF)测试分析

珍珠具圈层结构,样品珍珠表面和珠核均被染色处理,珠核的染色处理对珍珠的颜色有何影响,可以测试紫色日本马氏贝珍珠样品的化学组成和珍珠

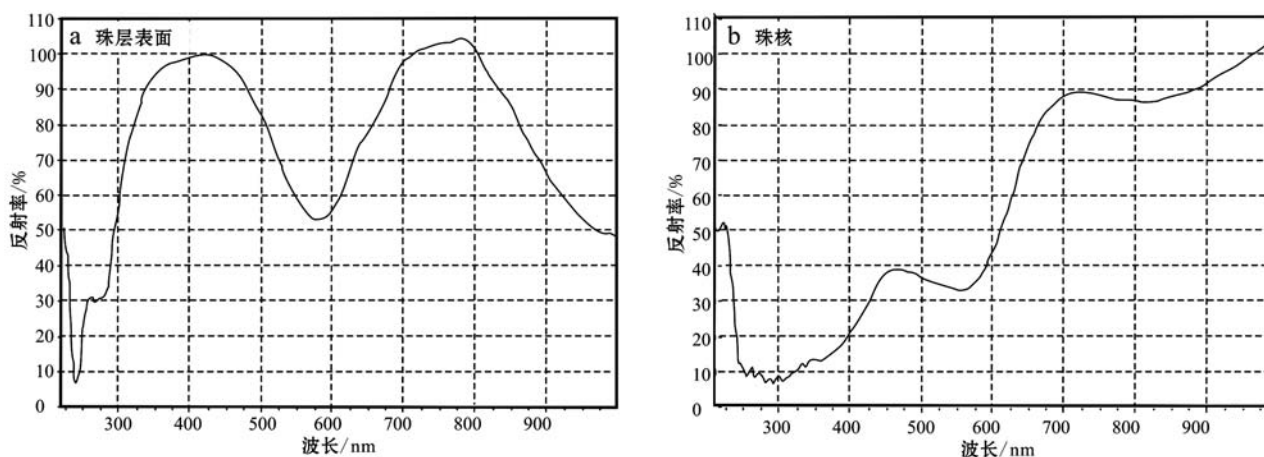


图 3 珍珠样品和珍珠紫外可见分光光度计图谱

Fig. 3 The ultraviolet-visible spectra of pearl

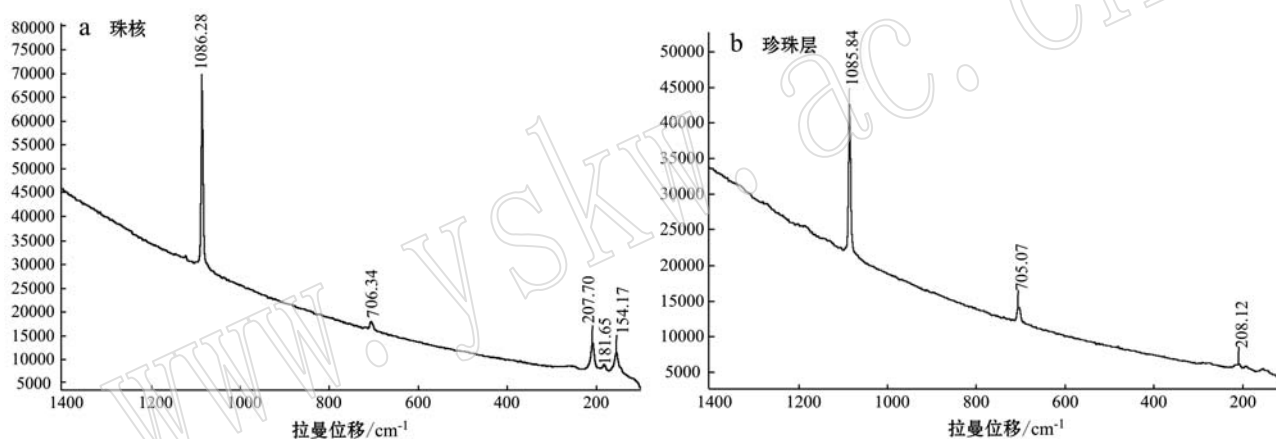


图 4 珍珠样品的拉曼光谱

Fig. 4 Raman spectra of the pearl sample

元素的空间分布,以期了解珍珠生长过程中元素的物质流动。

SR- μ XRF 测试分析实验在上海同步辐射光源(SSRF)微聚焦光束线站(BLI5U)完成,总功率为 600 kW,储存环的能量 3.5 GeV,光通量大,在 5~20 keV 光谱区间可产生性能趋近 6~8 keV 高能光源所产生的高耀度硬 X 光,元素荧光能量在 5~20 keV 光谱区间的元素荧光峰都可以测得。实验时样品的入射准单色光斑经毛细管透镜聚焦后在样品切面处大小为 $70\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$,被剖开的珍珠平面用 X 射线荧光专用胶带固定在数据采集系统的样品架上,样品切面与入射 X 射线和探测器探头均呈 45° 角;样品测试扫描方向是从结晶层的表面开始,沿直径方向向珠核进行。

日本马氏贝珍珠属于海水有核珍珠,正常情况

下优质淡水珍珠的珍珠质是砖墙状堆积的文石板片结构,没有方解石棱柱层结构,而马氏贝珍珠从内到外依次为珠核、不定型基质、棱柱层、文石层(肖雁冰等,2015)。实验运用 SR- μ XRF 技术得出元素自珠核到珍珠表面的平均浓度,作图以分析元素进入珍珠的时间段和分布层,达到一个时间性和空间性,从而可知元素的来源和时间。SR- μ XRF 测试元素数据结果见表 1。

对样品进行 SR- μ XRF 测试的线扫描是从珍珠表面沿径向向珠核进行,选取元素 Fe、Ca、Dy、Mn 等数据绘制线形图(图 5~7),横坐标测试点离开珍珠表面的距离,0 是珍珠表面,步长 $50\ \mu\text{m}$,横坐标 0~250 μm 是文石层,250~350 μm 是棱柱层,350~800 μm 是珠核。

从表 1 数据分析得出 Mn 和 Fe 浓度在接近棱柱

表 1 珍珠样品剖面的 SR-μXRF 线扫描数据(Fe、Ca、Dy、Mn)
Table 1 The data of SR-μSRF lining scan of pearl profile(Fe, Ca, Dy, Mn)

珍珠结构	序号	X轴电机读数	Y轴	Fe	Ca	Dy	Mn
文石层	50	36.5	50	162	15 091	101	69
	100	36.5		93	16 820	61	45
	150	36.5		95	21 438	59	59
	200	36.5		85	25 188	64	55
	250	36.5		92	26 253	71	98
棱柱层	300	36.5	-10.65	506	24 208	60	2 124
	350	36.5		548	26 552	63	2 299
	400	36.5		292	27 191	44	1 028
	450	36.5		425	26 665	63	1 782
	500	36.5		566	26 590	55	2 450
珠核	550	36.5	-10.65	381	26 479	58	1 445
	600	36.5		250	26 651	43	1 166
	650	36.5		285	27 513	71	1 140
	700	36.5		284	28 567	58	1 103
	750	36.5		215	29 459	64	781
	800	36.5		195	30 955	63	733
	850	36.5		582	28 649	71	2 504

层大幅度下降,Ca 浓度在靠近文石层表面浓度较低,而稀土元素 Dy 在靠近文石层表面浓度最高。

如图 5 所示,Fe 和 Mn 元素呈现正相关性,在 300~250 μm 代表的圈层上大幅度降低;在 400~550 μm 代表的珠核圈层上大幅度降低。测试结果显示紫色日本马氏贝珍珠中的 Mn 和 Fe,有从珍珠内部向珍珠表面降低的趋势,这与古铜色日本马氏贝珍珠、金色日本马氏贝珍珠中 Mn 和 Fe 空间分布特征(张晋丽等,2016)非常相似。Mn 和 Fe 的这一分布规律反映出珍珠样品在结晶层生长过程中珠核可能成为了 Fe 和 Mn 的部分营养供应源。

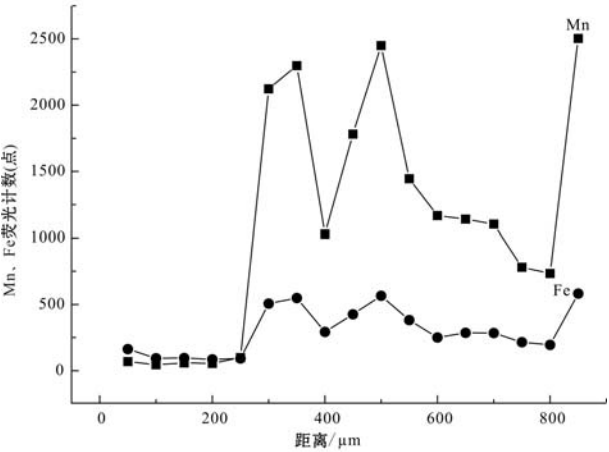


图 5 珍珠样品中 Mn 和 Fe 元素空间分布图
Fig. 5 The distribution of Mn and Fe in pearl

综上所述,珠核在植入马氏贝之前进行了预处理,可能浸泡了含 Fe、Mn 营养液,珍珠在生长过程中吸收了珠核中的 Fe、Mn 元素使得珍珠本身呈现颜色。

如图 6,在紫色日本马氏贝珍珠样品中,文石层(0~300 μm)Ca 元素的平均浓度值低于棱柱层(300~450 μm)Ca 元素的平均浓度值;珠核 Ca 元素的平均浓度值高于结晶层 Ca 元素的平均浓度值。

稀土元素 Dy 在珍珠表面平均浓度值最高(图 7),文石层高于棱柱层,珠核 Dy 浓度平均值低于结晶层。相对于整个珍珠,稀土元素 Dy 在珍珠层表面浓度最高,而 Ca 浓度在珍珠层表面浓度最低。结合

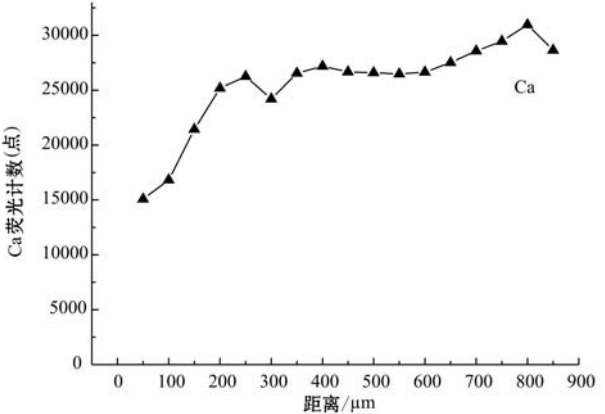


图 6 珍珠样品中 Ca 元素空间分布图
Fig. 6 The distribution of Ca in pearl

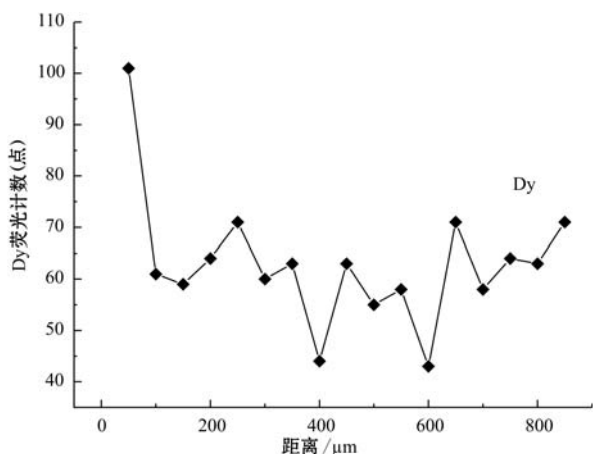


图 7 珍珠样品中稀土元素 Dy 空间分布图

Fig. 7 The distribution of lanthanide Dy in pearl

同步辐射及扫描电镜观察结果,笔者推测研究样品珍珠表面进行了无机物染色剂(含稀土元素 Dy)的染色处理,在染色过程中也破坏了珍珠表面无机物层和有机物层。

3 结论

(1) 紫外可见光光度计测试结果中,除了珍珠固有的 260 nm 处的吸收峰外,在研究样品的珍珠表面可见 580 nm 处的吸收峰,在珠核处可见 560 nm 处的吸收峰,表明珍珠表面和珠核均被染色处理。

(2) 拉曼光谱测试结果中,样品珠核出现了位于 154、185、208、707、1 086 cm^{-1} 处特征峰,珍珠表面出现了位于 212、706、1 086 cm^{-1} 处特征峰;149.4 ~ 205.8 cm^{-1} 处的文石特征峰平缓不明显,无有机质特征吸收峰,表明珍珠颜色为非天然有机质致色,为染色处理而成。

(3) 同步辐射微区 X 射线荧光光谱测试结果显示珠核可能做过预处理,珠核可能为珍珠层的 Mn 和 Fe 部分营养供应源,珍珠层在生长过程中吸收 Mn 和 Fe 元素从而使珍珠呈现颜色。Dy 浓度在珍珠表面最高,珍珠表面 Ca 浓度最低,结合扫描电镜下珍珠表面文石层被破坏,珍珠样品表面进行了无机物染色剂(含稀土元素 Dy)的染色处理,且在染色过程中破坏了珍珠表面的无机物层和有机物层。

致谢 中国地质大学(武汉)巫翔教授指导进行同步辐射微区 X 射线荧光光谱测试,北大宝石鉴定中心刘溶、黄荻帮助紫外测试和显微照相,在此一并

表示诚挚感谢!

References

- Cao Lijia, Guo Shouguo and Shi Lingyun. 2005. Study on relationship between luster and surface structure of pearl[J]. Journal of Gems and Gemmology, 7(3): 23~25(in Chinese).
- Gao Yan and Zhang Beili. 2001. Research on relationship between colour and Raman spectrum of freshwater cultured pearl[J]. Gems & Gemmology, 3(3): 17~20(in Chinese).
- Gu Zhifeng, Wang Yan, Shi Yaohua, et al. 2009. Comparison of morphometrics and shell nacre colour between two geographical populations of pearl oyster, *Pinctada martensii* (Dunker)[J]. Marine Fisheries Research, 30(1): 79~86(in Chinese).
- Hao Yulan and Zhang Gangsheng. 2006. In situ resonance Raman spectra of organic pigments in freshwater cultured pearls[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 26(1): 78~80(in Chinese).
- Hu Yang, Fan Luwei, Huang Yilan, et al. 2014. Research on Raman spectra of organic pigments on colored pearls[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, (1): 98~102(in Chinese).
- Ja Nan, Luo Yueping, Duan Tiyu, et al. 2009. Identifying dyed cultured pearl using UV-VIS spectroscopy[A]. Proceedings of the 2009 China Jewelry and Jewelry Fair[C], 62~67(in Chinese).
- Lan Yan and Wang Weiwei. 2009. Identification of dyed golden saltwater cultured pearls[A]. Proceedings of the 2009 China Jewelry and Jewelry Fair[C], 54~58(in Chinese).
- Liu Juanhua, Ma Xiaotian, Miao Dongliang, et al. 2011. Research situation of pearl color factors[J]. Jiangsu Agricultural Sciences, (1): 289~292(in Chinese).
- Qin Zuolu and Ma Hongyan. 2007. Research on relationship between colour and Raman spectrum of freshwater cultured pearl of good quality[J]. Acta Mineralogica Sinica, 27(1): 73~76(in Chinese).
- Wang Jingtao, Liang Jinlong and Peng Mingsheng. 1999. The enhancement and treatment of pearl's color[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 18(4): 407~409(in Chinese).
- Xiao Yanbing, Zheng Xing, Wang Aimin, et al. 2015. Structural analysis of natural pearls produced by *Pinctada fucata martensii* [J]. Natural Science Journal of Hainan University, 33(3): 252~257(in Chinese).
- Zhang Jinli, Huang Shengxuan, Tang bin, et al. 2016. Chemical composition analysis of *Pinctada martensii* pearls from Japan by synchrotron radiation micro X-ray fluorescence[J]. Acta Petrologica et

Mineralogica, 35(4): 729~734(in Chinese).

附中文参考文献

- 曹莉嘉, 郭守国, 史凌云. 2005. 珍珠的光泽与其表面结构的关系研究[J]. 宝石和宝石学杂志, 7(3): 23~25.
- 董 慧, 王以群, 史凌云, 等. 2013. 黑色珍珠的无机染色[J]. 华东理工大学学报, 39(2): 172~177.
- 高 岩, 张蓓莉. 2001. 淡水养殖珍珠的颜色与拉曼光谱的关系[J]. 宝石和宝石学杂志, 3(3): 17~20.
- 顾志峰, 王 嫣, 石耀华, 等. 2009. 马氏珠母贝两个不同地理种群的形态性状和贝壳珍珠质颜色比较分析[J]. 渔业科学进展, 30(1): 79~86.
- 郝玉兰, 张刚生. 2006. 淡水养殖珍珠中有机物的激光共振拉曼光谱分析[J]. 光谱学与光谱分析, 26(1): 78~8.
- 何雪梅, 吕林素, 张蕴韬. 2007. 珍珠中的金属卟啉及其致色机理探讨[J]. 矿物岩石地球化学通报, 26: 96~98.
- 胡 杨, 范陆薇, 黄艺兰. 2014. 彩色珍珠致色成分的拉曼光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, (1): 98~102.
- 贾 楠, 罗跃平, 段体玉, 等. 2009. 应用紫外-可见分光光度计鉴别染色珍珠[A]. 2009 中国珠宝首饰学术交流会论文集[C], 62~67.
- 兰 延, 王薇薇, 谢 俊, 等. 2009. 金色海水珍珠和染色金色海水珍珠的鉴别[A]. 2009 中国珠宝首饰学术交流会论文集[C], 54~58.
- 李 耿, 曾 明, 刘 燕. 2009. 黑色处理珍珠的拉曼光谱特征[A]. 2009 中国珠宝首饰学术交流会[C], 59~61.
- 李 耿, 蔡克勤, 余晓艳. 2007. 养殖珍珠的辐照改色与鉴定特征[J]. 矿物岩石地球化学通报, 26: 184~186.
- 李立平, 陈钟惠. 2002. 养殖珍珠的辐照处理[J]. 宝石和宝石学杂志, 4(3): 16~21.
- 李立平, 颜尉首. 1998. 养殖珍珠的结构特征及其与珍珠光泽的关系[J]. 中国宝石, 4: 68~70.
- 刘娟花, 马孝甜, 苗东亮, 等. 2011. 珍珠致色因素研究概况[J]. 江苏农业科学, (1): 289~292.
- 秦作路, 马红艳, 木士春, 等. 2007. 优质淡水珍珠的体色及其与拉曼光谱的关系[J]. 矿物学报, 27(1): 73~76.
- 宋慧春, 范 雁. 1999. 珍珠的漂白技术[J]. 水产学报, 23(4): 398~402.
- 王 慧. 2007. 酞亚胺中间体黑色染色珍珠的制备及化学染色珍珠抗外界侵蚀的研究[D]. 浙江大学.
- 王惊涛, 梁金龙, 彭明生, 等. 1999. 珍珠颜色的优化处理[J]. 矿物岩石地球化学通报, 18(4): 407~409.
- 王惊涛. 2001. 珍珠的致色机理研究[D]. 中山大学.
- 吴文龙, 张丽萍, 杨志军, 等. 2011. 马氏贝珍珠的 Raman 光谱研究及意义[A]. 第十六届全国光散射学术会议论文摘要集[C], 64.
- 肖雁冰, 郑 兴, 王爱民, 等. 2015. 马氏珠母贝天然珍珠的结构分析[J]. 海南大学学报自然科学版, 33(3): 252~257.
- 杨明月, 郭守国, 史凌云, 等. 2004. 淡水养殖珍珠的化学成分与呈色机理研究[J]. 宝石和宝石学杂志, 6(2): 10~13.
- 张晋丽, 黄圣轩, 唐 宾, 等. 2016. 日本马氏贝珍珠化学组成的同步辐射 X 射线荧光光谱分析[J]. 岩石矿物学杂志, 35(4): 729~734.