

# 海水及淡水养殖珍珠的物质组成

李立平

中国地质大学珠宝学院, 湖北武汉 430074

**摘要:** 采用偏光显微镜、X射线粉晶衍射仪、傅利叶红外光谱仪、电子顺磁共振谱仪、拉曼光谱仪、原子吸收光谱仪等测定了淡水珍珠、海水珍珠及部分贝壳的矿物及化学组成。研究表明: 珍珠矿物组成单一, 主要由文石构成, 仅含少量球文石或方解石; 淡水珍珠明显富含 Mn, 而海水珍珠中明显富含 Na、K、Mg、Sr; 这种富集特征与淡水、海水中元素的富集特征相似。此外, 各颜色品种之间化学成分也存在微小的差异, 白色珍珠比有色珍珠更纯净, 所含铁、锰、铬等致色元素更低。紫色珍珠略富含 Mg、Mn, 橙色者明显富含 Fe, 而黑色海水珍珠的颜色可能与有机组分有关。

**关键词:** 养殖珍珠; 矿物组成; 化学组成; 宝石。

中图分类号: S968.3

文章编号: 1000-2383(2009)05-0752-07

收稿日期: 2009-03-18

## Composition of Seawater and Fresh Water Cultured Pearls

LI Li-ping

*Gemmological Institute, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China*

**Abstract:** Petrographic microscope, XRD, infra-red spectrometer, electron spin resonance (ESR), Raman spectrometer, atomic absorption spectrometer were used to analyze the mineralogical and chemical composition of seawater and fresh water cultured pearls in this paper. The results show that pearls mainly consist of aragonite, with very few varterite and calcite. Fresh water cultured pearls are rich in Mn, but sea water cultured pearls rich in Na, K, Mg, and Sr. The enrichment character of fresh water pearl and seawater pearl is very similar to that of fresh water and seawater. There are detectable differences in chemical composition among different colored varieties. Violet pearls are slightly rich in Mg and Mn, orange pearls distinctively rich in Fe, and black seawater pearls probably have high organic contents. By contrast, white pearls contain little coloring elements such as Fe, Mg, and Cr.

**Key words:** cultured pearls; mineral composition; chemical composition; jewels.

## 0 引言

珍珠和产珠贝类的贝壳均由软体动物上皮组织分泌而成, 它们的矿物及化学成分十分相似, 且相当稳定。据 Harley 对苏格兰淡水珍珠与澳大利亚和斯里兰卡海水珍珠的研究, 发现它们珍珠层的化学成分大体一致, 主要为碳酸钙 91.72%, 有机质 5.94% 和 2.23%, 其他物质仅占 0.11% (Taburiaux, 1985; Kunz and Stevenson, 1993)。许多研究表明不同地区分布的同种贝类的贝壳和珍珠成分几乎相同(谢玉坎, 1995); 但不同种类的贝类贝壳及它们分

泌的珍珠在化学成分上会有细小的差异。已有的研究表明, 珍珠和贝壳的角蛋白中含有 20 种以上的氨基酸(宋慧春等, 1998a, 1998b), 还含有少量糖类及卟啉化物。但至今, 有机质的研究程度仍很低, 大部分都是定性的和描述性的, 其详细的分子结构、氨基酸序列等尚不清楚。本文采用多种现代测试技术对我国出产的淡水养殖珍珠、合浦的海水养殖珍珠、南太平洋产的塔希提黑珍珠以及产南洋珠的白蝶贝进行了系统的矿物和无机化学成分的测试, 通过分析揭示了不同类型养殖珍珠在物质组成上的差异。

# 1 矿物组成

笔者对 12 个样品进行了 X 射线粉晶衍射 (XRD) 分析. 实验采用的 SIEMENS D500 型衍射仪, CuK $\alpha$  靶, 电压 35 kV, 电流 30 mA, 扫描速度 2°/min. 实验结果如表 1 所示.

测试发现, 8 颗淡水养殖珍珠的 XRD 分析均没有检测到方解石的特征谱线, 红外光谱也没有检测到方解石的存在. 而海水养殖珍珠的珍珠层有的则检测到方解石. 结合薄片偏光显微镜的观察, 发现方解石在海水养殖有核珍珠中主要以棱柱状围绕核存在 (图 1a, 1b), 所以在取其珍珠层进行分析时, 有时检测不到方解石. 笔者在某些淡水珍珠中还发现了球文石. 笔者对淡水珍珠的矿物组成的结论与马红艳等 (1998) 在研究浙江雷甸淡水养殖珍珠得出的结论相似. 淡水养殖珍珠主要由文石组成, 含有少量的球文石, 不论优质珠还是无光珠均不含有方解石. 而海水养殖珍珠则不同, 主要由文石组成, 含少量的方

解石. 方解石主要呈柱状微晶围绕植入的核生长一圈, 随后为由文石组成的珍珠层所覆盖. 而有核的淡水珍珠则没有方解石圈层, 在核和珍珠层之间常常存在一圈富含有机质的褐色层 (图 1c), 说明在海水和淡水产珠贝类体内, 介质的物理化学条件是不同的, 尤其在植入核的初期和它适应后分泌的黏液成分和物化条件也是不同的.

对比珍珠及产珠贝壳中文石与无机文石的 XRD 分析结果发现: 它们的谱线除个别谱线强度有微小差异外, 基本一致, 只是珍珠内文石晶胞参数比理论值略大, 且海水珍珠中文石的晶胞参数较淡水珠的大 (表 2).

红外光谱测试也只检测到文石、水和一些有机组分的存在 (表 3). 其中 1 783  $\pm$  10  $\text{cm}^{-1}$ 、1 465  $\pm$  10  $\text{cm}^{-1}$  为  $\text{CO}_3^{2-}$  离子的非对称伸缩振动 ( $V_3$ ) 所致, 1 077  $\pm$  10  $\text{cm}^{-1}$  为  $\text{CO}_3^{2-}$  离子的对称伸缩振动 ( $V_1$ ) 引起, 860  $\pm$  10  $\text{cm}^{-1}$  为  $\text{CO}_3^{2-}$  离子的面外弯曲振动 ( $V_2$ ) 造成, 707  $\text{cm}^{-1}$  和 692  $\text{cm}^{-1}$  附近为  $\text{CO}_3^{2-}$  离子

表 1 养殖珍珠和贝壳的 XRD 衍射峰  $d$  值  
Table 1 XRD of cultured pearls and shells

样号	样品名称	粉晶衍射峰 $d$ 值 (从强到弱)	矿物成分
FJ-1	海水珍珠珍珠层	2.705 8, 3.403 7, 2.375 6, 2.490 0, 3.278 2, 1.978 7, 2.877 0, 2.332 9, 1.881 3, <u>3.033 5</u> , 2.733 1, 2.107 3, 2.412 5, 2.188 3	文石、方解石
GD-1	海水珍珠珍珠层	2.715 3, 3.419 1, 2.382 9, 2.496 7, 3.294 9, 1.983 6, 2.889 7, 2.343 4, 1.885 7, 2.733 1, 2.114 8, 2.197 5	文石
B1	白色淡水珍珠	2.702 6, 3.401 1, 2.373 2, 3.278 2, 2.486 0, 1.977 1, 2.875 2, 2.331 7, 1.879 6, 2.106 4, 2.191 3	文石
F-2	橙色淡水珍珠	2.705 8, 3.403 7, 3.280 6, 1.978 7, 2.375 8, 2.488 7, 2.334 1, 2.877 0, 1.882 0, 2.107 3, 2.739 6, 2.412 5, 2.188 3	文石
F-3	紫色淡水珍珠	2.704 2, 3.401 1, 3.275 8, 1.978 7, 2.375 8, 2.487 3, 2.335 2, 1.880 5, 2.875 2, 2.731 4, 2.105 4, 2.411 2, 2.197 5	文石
WG-Z	无光珠	2.699 4, 3.393 5, 3.271 1, 2.869 8, 2.483 4, 2.370 8, 1.975 4, 1.879 1, 2.329 4, 2.103 6, 2.188 3, 2.736 3, 2.408 7	文石
ZB01	劣质淡水珍珠	2.712 6, 3.414 0, <b>3.292 6</b> , 1.981 9, 2.381 1, 2.493 3, 2.344 1, 1.884 9, 2.884 6, <b>3.592 8</b> , 2.112 7, <b>2.069 5</b>	文石, 球文石
e-2	白色珠核	2.701 0, 3.398 6, 3.273 5, 2.373 2, 1.977 1, 2.484 7, 2.871 6, 2.334 1, 1.879 1, 2.106 4, 2.410 0, 2.731 4, 2.191 3	文石
BK-1	鲍贝壳	<u>3.035 5</u> , 2.705 8, 3.401 1, 2.491 4, 3.278 2, 2.376 8, 1.978 7, <u>1.879 1</u> , 2.336 4, 2.282 8, 2.870 0, 3.653 7, <u>1.912 6</u> , <u>2.093 4</u> , 2.105 4, 2.194 4, 2.736 3	文石、方解石
BK-2	白蝶贝壳	2.708 9, 3.406 2, 3.280 6, 2.490 0, 2.378 0, 1.980 3, <u>2.880 6</u> , <u>3.039 6</u> , 2.337 6, 1.881 3, 2.410 0, 2.106 4, 2.191 3	文石、方解石
	方解石	3.030, 1.872 6, 3.852, 2.094, 1.907	据 JCPDS, 1964
	文石	3.396, 1.976 9, 3.273, 2.700, 1.881 7, 1.814 3, 1.742 1, 2.372, 2.484, 2.341, 1.876 8, 2.410, 2.329, 2.189	据 JCPDS, 1964
	合成球文石	3.30, 1.823, 2.065, 3.57, 1.858, 1.647	据 JCPDS, 1964
	淡水珍珠中的球文石	3.306, 2.723, 3.553, 1.811, 2.057	据马红艳等, 1998

注: 如, 3.033 5 为方解石粉晶衍射峰  $d$  值; 如, **3.292 6** 为球文石粉晶衍射峰  $d$  值.

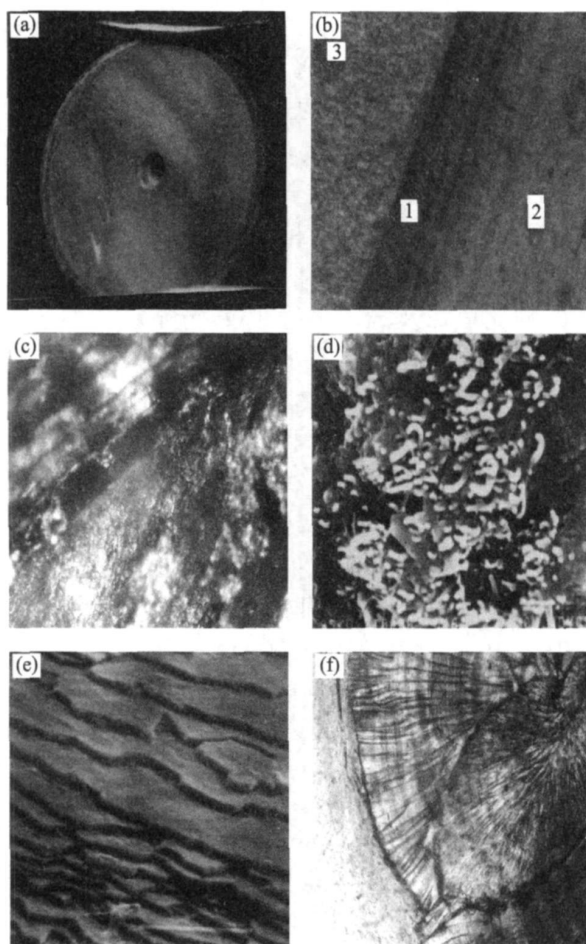


图 1 珍珠内部结构

Fig. 1 Photos of internal structure of pearls

a. 海水养殖核珍珠横断面: 珍珠层与核之间有棱柱状方解石层, 宝石显微镜下 40X; b. 海水养殖有核珍珠薄片: 偏光显微镜,  $d=0.2\text{ mm}$ , 1 方解石棱柱层, 2 珍珠层, 3 珠核; c. 淡水养殖有核珍珠薄片: 珍珠层与核之间为褐色的介壳层, 偏光显微镜下,  $d=1.5\text{ mm}$ ; d. 蠕虫状球文石 SEM 照片, 10 000X; e. 海水珍珠珍珠层 SEM 照片 3 900X; f. 淡水养殖无核珍珠薄片: 内部为放射状文石柱晶, 偏光显微镜下,  $d=1.5\text{ mm}$

的面内弯曲振动( $V_4$ )产生的峰(曹颖春, 1982, 闻轶 1988).  $1\ 650\text{ cm}^{-1}$ 、 $3\ 440\text{ cm}^{-1}$  为  $\text{H}_2\text{O}$  分子的振动、 $2\ 900\pm 10\text{ cm}^{-1}$ 、 $2\ 520\text{ cm}^{-1}$  是含羟基的有机物振动引起的.

作者对 12 颗珍珠和贝壳样品进行 XRD 分析, 发现有 3 颗淡水无光或劣质珍珠, 仅在一颗劣质的淡水养殖无核珍珠中心粗粒结构的核部发现存在少量的球文石(图 2). 在 SEM 下可见球形、蠕虫状球文石(图 1d)分布于粗粒状文石颗粒间. 球文石是胶体沉积的产物, 应该是珍珠形成最初的矿物相. 说明在植入外套膜小片后, 三角帆蚌受到刺激, 最初从分泌的碳酸钙胶体结晶出来的是球文石, 可能还有文石, 大多数球文石发生重结晶转变为更稳定的文石

表 2 珍珠中文石的晶胞参数计算结果

Table 2 Crystal cell parameter of aragonite in pearls

样品号	样品名称	A	B	C
B1	白色淡水珍珠	4.968	7.951	5.749
F-2	橙色淡水珍珠	4.970	7.950	5.750
F-3	紫色淡水珍珠	4.969	7.950	5.751
E-2	珠核(淡水贝壳)	4.965	7.950	5.745
WG-Z	无光淡水珍珠	4.963	7.939	5.742
FJ-1	含黑斑的海水珍珠珍珠层	4.972	7.958	5.755
GD-1	白色海水珍珠珍珠层	4.986	7.971	5.776
BK-1	鲍贝壳(海水贝)	4.971	7.957	5.752
BK-2	白蝶贝壳(海水贝)	4.976	7.961	5.761
	纯文石(王濮等, 1987)	4.950	7.960	5.730

表 3 珍珠的红外光谱测试结果

Table 3 Analyses result of Infra-red spectrometer of pearls

样号	E-2	B1	ZWEI	文石(曹颖春, 1982)
样名	淡水贝壳珠核	淡水养殖无核珍珠	海水养殖有核珍珠的珍珠层(含黑斑)	
$V_1$	1 080	1 079	1 079	1 077
$V_2$	855, 838	855, 836	855, 836	850, 837
$V_3$	1 475	1 475	1 475	1 475
$V_4$	708, 694	707, 693	706, 693	707, 693
$\text{CO}_3^{2-}$	1 790	1 788	1 788	
$\text{H}_2\text{O}$ 、	1 650, 3 430	1 650, 3 440	1 650, 3 300	
$\text{CH}_2$ 、	2 920, 2 520	2 920, 2 520	2 920, 2 510	
$\text{CH}_3$ 等	2 490			

注: 中国地质大学测试中心, 张保民测.

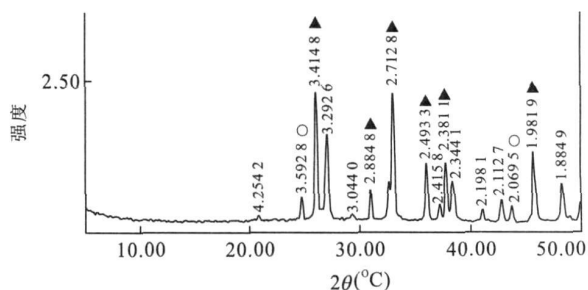


图 2 淡水无核珍珠的中心部分的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD of center part in fresh water cultured pearl

▲为文石的特征吸收峰(aragonite's peak); ○为球文石的特征吸收峰(vaterite's peak); 中国地质大学测试中心, 雷新荣测

了. 仅有少量球文石被保留下来. 尽管球文石发现于劣质或无光珍珠中, 但它应不限于劣质淡水珍珠中, 只要无核珍珠内部有粗粒状的内核就有可能存在未转变而残留下来的球文石.

研究表明: 淡水珍珠与海水珍珠矿物组成非常单一, 主要由文石构成, 仅含少量球文石或方解石. 从珍珠矿物组成来看, 珍珠所含文石矿物越多, 文石晶体颗粒越小, 且形态为板状规则排列构成标准的

珍珠层结构(图 1e), 则珍珠品质越好(李立平和颜蔚萱, 1998).  $\text{CaCO}_3$  在外生地质条件下一般都经过如下的相变过程: 最先以  $\text{CaCO}_3$  凝胶的形式存在, 然后, 胶体脱水、结晶出纤维状或板状的球文石, 日久逐渐转变为文石和方解石. 在珍珠中  $\text{CaCO}_3$  的这三种矿物相都存在, 从珍珠的横断面上胶体变晶结构(图 1f)可以证实  $\text{CaCO}_3$  凝胶脱水结晶的过程. 球文石是六方晶系变体, 一般认为它是腹足动物及其他软体动物贝壳的最初结晶相(王濮等, 1987). 它通常很不稳定, 很快就转变为文石或方解石, 所以自然界很少见. 方解石是最稳定的变体, 经常呈文石的假象. 方解石与文石可以在相同的温度和压力条件下形成, 且都稳定(王濮等, 1987).  $\text{CaCO}_3$  形成文石还是方解石与介质的成分、酸碱度及杂质有关.

## 2 化学成分

据大量的研究资料(Shigeru *et al.*, 1997), 我

国养殖珍珠含碳酸钙、氧化硅、磷酸钙和三氧化二铝, 以及钠、钾、镁、锰、锶、铜、铁、锌、钡、锆、铬、镍、钴、钛、钒、硒、溴、碘等 10 多种微量元素. 此外, 还含 0.6%~0.8% 的水; 有机成分 5% 左右, 以介壳质为主(崔福斋和冯庆玲, 1997; Shigeru *et al.*, 1997; 宋慧春等, 1998). 与日本养殖珍珠的化学成分差异不大(谢玉坎, 1995). 贝壳的化学组成与所产珍珠的类似.

笔者利用日立 180-70 型原子吸收光谱仪测定了我国几种主要颜色品种的淡水珍珠、海水有核珍珠的珍珠层及塔希提无核黑珍珠、鲍贝壳的无机成分(表 4). 通过对比它们的成分发现, 海水珍珠与淡水珍珠的成分差异较大. 海水珍珠的珍珠层比淡水无核珍珠明显富含 Mg、Na、K、Sr、Fe 和 Zn, 而贫 Mn 和 Ba. 淡水珍珠中 Sr 含量(0.033 2%~0.040 2%)较海水珍珠中(0.082 2%~0.102 4%)的低. 各颜色品种之间也存在细微差异.

表 4 淡水养殖珍珠与海水养殖珍珠化学成分分析结果(%)

Table 4 Chemical composition of freshwater cultured pearl and seawater cultured pearls

样号	F-1	F-2	F-3	F-6	FJ-1	FJ3	鲍贝	
样名	白色淡水无核珍珠	橙色淡水无核珍珠	紫色淡水无核珍珠	塔希提黑色海水珍珠珍珠层	白色海水珍珠的珍珠层	带黑斑海水珍珠的珍珠层	新西兰鲍贝壳	合浦贝珍珠层
Ca	37.98	37.78	37.91	38.12	37.24	36.34	37.38	37.32
Mg	0.003 9	0.002 5	0.004 8	0.007 9	0.028 9	0.055 7	0.058 3	0.11
Si	0.084	0.079	0.18	0.16	0.13	0.089	0.23	1.31
P	0.021	0.022	0.019	0.017	0.014	0.043	0.004	0.007 9
Al	0.000 9	0.000 8	0.001 3	0.001 4	0.003 5	0.003 0	0.003 1	0.005 3
Na	0.259	0.263	0.282	0.746	0.603	0.771	0.567	0.074 2
K	0.005 6	0.005 2	0.006 5	0.023 8	0.015 9	0.020 9	0.018 9	0.008 3
Sr	0.039 4	0.033 2	0.040 2	0.090 0	0.082 2	0.084 0	0.102 4	0.099 3
Ba	0.041	0.055	0.039	0.019	0.015	0.022	0.030	0.000 98
Fe	0.000 5	0.003 6	0.001 1	0.004 9	0.001 3	0.002 9	0.003 3	0.000 7
Mn	0.028 6	0.032 3	0.064 3	0.000 1	0.000 4	0.000 6	0.000 3	0.010 1
Cu	0.000 15	0.000 09	0.000 14	0.000 15	0.000 17	0.000 27	0.000 31	0.000 76
Zn	0.000 41	0.000 31	0.000 43	0.000 53	0.009 7	0.037 8	0.000 51	0.001 2
Ni	0.000 09	0.000 10	0.000 19	0.000 02	0.000 01	0.000 01	0.000 05	0.000 62
Co	< 0.000 05	< 0.000 05	< 0.000 05	< 0.000 05	< 0.000 05	< 0.000 05	< 0.000 05	0.000 08
Cr	0.000 008	0.000 037	0.000 012	0.000 072	0.000 002	0.000 033	0.000 003	0.005 2

注: 中国地质大学测试中心, 侯书恩测.

## 3 讨论

对比淡水、海水与淡水珍珠、海水珍珠的成分可知(表 5), 在海水中相对较富集的元素, 在海水珍珠中也明显较富. 这无疑是珍珠生长的水化学环境不同造成的. 海水珍珠中明显富 Na、K、Mg、Sr, 而淡

水珍珠中明显富 Mn.

珍珠中文石的 Sr 含量都较高(> 0.03%),  $\text{Sr}^{2+}$  与  $\text{Ca}^{2+}$  的性质相似, 所以文石与  $\text{SrCO}_3$  可以组成固溶体. 但  $\text{Sr}^{2+}$  离子半径(0.113 nm)比  $\text{Ca}^{2+}$ (0.099 nm)大 15%,  $\text{Sr}^{2+}$  可以与  $\text{Ca}^{2+}$  发生类质同象替代, 替代的结果则会导致文石晶胞参数加大. 而

表 5 海水、淡水成分与海水珍珠、淡水珍珠成分对比

Table 5 Comparison in composition among seawater, freshwater, and cultured pearls

	海水(10 <sup>-6</sup> )	淡水河湖(10 <sup>-6</sup> )	海水/淡水	海水珍珠/淡水珍珠
Na	10 770 *	2.3~46 **	约 1000	2.617
Mg	1 290 *	1.2~48 **	1000~27	9.921
K	392	6.5	60	3.256
Sr	8 *	0.1 **	80	2.3
Si	6~9	2~10	约 1.5	1.07
Al	0.01	0.012~2.55	1~0.004	2
Mn	0.002	0.1	0.02	0.0094
Fe	0.0034	0.04~1.5	0.08~0.002	1.72
Ba	0.02	0.045	0.45	0.476

注: \*据 Stumm and Morgan, 1996; \*\*据 Appelo and Postma, 1993; 其他水质成分据刘英俊和曹励明, 1986; 珍珠成分据本文测试结果.

Mn<sup>2+</sup> 离子半径(0.091 nm)较小, 它对 Ca<sup>2+</sup> 的替代可能导致其晶胞参数减小. 海水珍珠中 Sr 含量(0.082 2%~0.102 4%)比淡水珍珠(0.033 2%~0.040 2%)的更高, 且淡水珍珠中锰含量(0.028 6%~0.064 3%)比海水珍珠(0.000 1%~0.000 9%)的明显高, 由此可以合理地解释海水贝壳和海水珍珠中的文石晶胞参数大于淡水珍珠的原因. 而且据 V. M. 戈尔德施密特晶体结构化学分析, 锶的存在使文石结构更加稳定, 这也可能是珍珠中文石能稳定存在的原因之一.

对比各颜色品种之间化学成分(图 3, 图 4)发现, 白色珍珠更纯净, 所含铁、锰、铬等致色元素含量更低; 而紫色珍珠略富含 Mg、Si、Mn、Sr, 橙色者明显富含 Fe, 略富含 Ba, 而贫 Cu、Mg、Si、Sr. 塔希提黑色海水珍珠相对于我国白色海水珍珠略富含 Ca、Sr 而贫 Mg.

为了查明珍珠中致色元素的价态, 笔者对我国各种主要颜色的淡水和海水的珍珠进行了电子顺磁

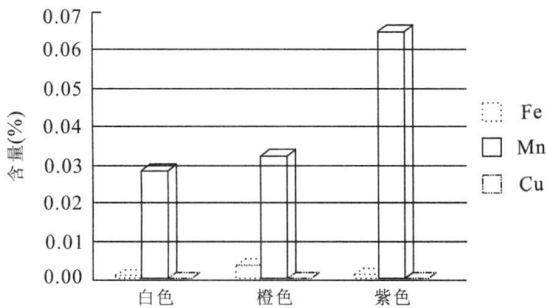


图 3 各色淡水珍珠 Fe、Mn、Cu 含量对比

Fig. 3 Comparison of content of Fe, Mn, Cu in colored pearl varieties

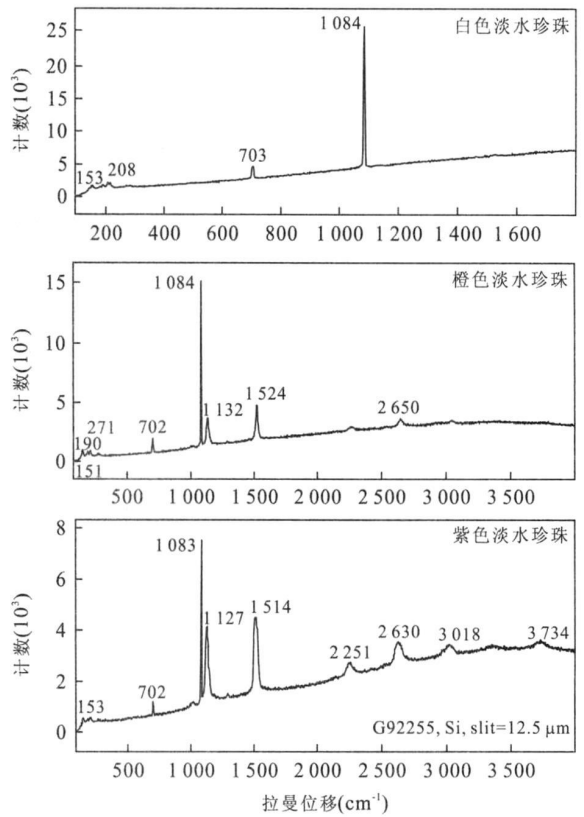


图 4 各色淡水珍珠的拉曼光谱(中国地质大学资源学院何谋春测)

Fig. 4 Raman spectra of colored varieties of freshwater cultured pearls

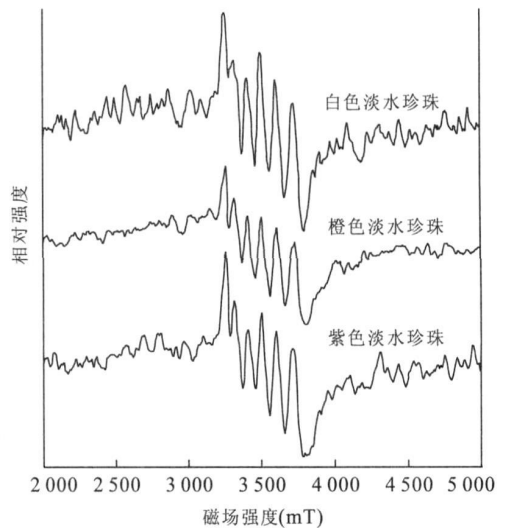


图 5 各色淡水珍珠的电子顺磁共振谱(青岛海洋地质研究所测)

Fig. 5 ESR spectra of colored varieties of freshwater cultured pearls

共振谱测试(图 5). 实验采用的是西德 BRUKER 公司 ER-D200 型 ESR 谱仪. 实验条件为室温, 中心磁

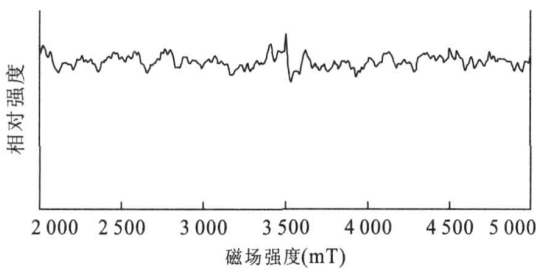


图 6 塔希提黑色海水养殖珍珠的 ESR 谱(青岛海洋地质研究所测)

Fig. 6 ESR spectrum of black seawater cultured pearl

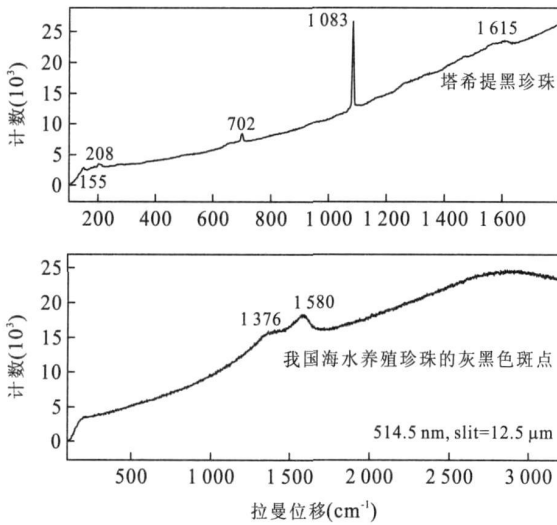


图 7 塔希提珍珠与我国带灰黑色斑点海水珍珠的拉曼光谱(中国地质大学资源学院何谋春测)

Fig. 7 Raman spectra of Tahiti pearls and black patch in Hupu seawater cultured pearls

场 0.3 T, 扫描场为 0.55 T, 微波功率 9.5 GHz. 从白色、橙色和紫色淡水珍珠的电子顺磁共振谱(图 5)来看: 它们都显示叠加在  $Fe^{3+}$  的宽谱之上的 6 条  $Mn^{2+}$  的超精细结构谱线.

我国出产的海水养殖珍珠许多都带有黑灰色斑, 在收获分级时, 这类珍珠一般被称为珠尾, 要经过多次漂白处理后才能利用. 为了查明这种黑灰色珍珠的成因问题, 笔者对这类珍珠和塔希提黑色海水珍珠都进行了化学分析、电子顺磁共振谱和拉曼光谱的测定. 结果表明: 黑灰色珍珠与塔希提珍珠中常见的致色元素如  $Mn$ 、 $Fe$ 、 $Cu$ 、 $Co$ 、 $Ni$ 、 $Cr$  等含量明显低于其他颜色品种(表 4), ESR 谱表明其中含有微量的  $Fe^{3+}$ (图 6), 尽管化学分析检测到极其微量的  $Mn$ (0.0001%~0.0006%), 但电子顺磁共振谱仪没有检测到  $Mn^{2+}$ , 显然其含量低于其检测极限( $< 0.000n\%$ ). 说明我国的黑斑珍珠与塔希提黑

珍珠的颜色可能与一般的致色元素  $Fe$ 、 $Mn$  等关系不密切.

塔希提黑色珍珠主要由有机质致色, 是公认的结论, 我们的测试结果也为此提供了依据. 我国带黑色斑块的海水珍珠含锰(0.0006%)较塔希提黑珍珠(0.0001%)高, 在 1580, 1376  $cm^{-1}$  处的宽峰也较强, 说明黑斑也是有机质致色的. 因为与塔希提黑珍珠的拉曼位移(1615  $cm^{-1}$ )稍有不同(图 7), 可能有机色素的成分与塔希提黑珍珠的不完全相同. 通过多个点位的拉曼光谱测试发现, 有机色素在塔希提黑珍珠中分布十分均匀, 而在我国海水养殖珍珠中的分布十分不均匀. 测试点为黑斑时, 只显示强的有机峰(图 7). 用双氧水漂白可明显去掉这种黑斑, 这也证实了有机色素致色的可能.

#### 4 结论

淡水珍珠与海水珍珠矿物组成非常单一, 主要由文石构成, 仅含少量球文石或方解石.  $CaCO_3$  在外生地质条件下一般都经过如下的相变过程: 最先以  $CaCO_3$  凝胶的形式存在, 然后, 胶体脱水、结晶出纤维状或板状的球文石, 日久逐渐转变为文石和方解石. 文石晶体为板状规则排列构成珍珠的珍珠层结构. 方解石主要呈柱状微晶产在有核海水珍珠的珠核与珍珠层之间. 在淡水珍珠内部偶尔存在蠕虫状球文石, 在有核淡水珍珠的核和珍珠层之间常常存在一圈富含有机质的褐色层. 海水珍珠和淡水珍珠中分别富含  $Na$ 、 $K$ 、 $Mg$ 、 $Sr$  和  $Mn$ 、 $Ba$ , 这与它们生存的水体成分密切相关, 珍珠中文石能够稳定的存在与其中富含  $Sr$  有一定关系. 海水与淡水珍珠中文石的晶胞参数的差异可能由其中  $Sr$ 、 $Mn$ 、 $Mg$  与  $Ca$  的类质同像替代所致. 不同颜色品种之间化学成分才微小差异, 紫色淡水珍珠的颜色与  $Mg$  和  $Mn^{2+}$ , 橙色者与  $Fe^{3+}$  关系密切, 而黑色珍珠的致色元素含量很低, 其颜色可能与有机组分有关.

#### References

Appelo, A. J., Postma, D., 1993. Geochemistry, groundwater and pollution. A. A. Balkema, Rotterdam, 36.  
 Cao, Y. C., 1982. Infrared spectra of minerals. Science Press, Beijing, 34 (in Chinese).  
 Cui, F. Z., Feng, Q. L., 1997. Biological material science. Science Press, Beijing, 78-80 (in Chinese).  
 JCPDS, 1978. Powder diffraction file, search manual for fre-

- quently encountered phase: Inorganic alphabetical, Hanawalt, Fink. The Centre, Swarthmore, Pa.
- Kunz G. F., Stevenson, C. H., 1993. The book of the pearl. Dover Publications, New York, 13—125.
- Li, L. P., Yan, W. X., 1998. The relationship between the structure and luster of cultured pearls. *China Gems.*, (4): 68—70 (in Chinese with English abstract).
- Liu, Y. J., Cao, L. M., 1986. Element geochemistry. Science Press, Beijing, 38—79 (in Chinese).
- Ma, H. Y., Yuan, K. R., Deng, Y. H., et al., 1998. The characteristics of mineral composition of freshwater pearls from Leidian, Zhejiang. *J. Cent. South Univ. Technol.*, 29(2): 111—115 (in Chinese with English abstract).
- Shigeru, A., Hiroshi, K., Chiaki, K., et al., 1997. A comparison of sugar compositions of yellow and white pearl. *Bulletin of the Japanese of Scientific Fisheries*, 43 (6): 773—777.
- Song, H. C., Xiang, S. L., Fan, Y. 1998a. Study on fluorescence spectroscopy of freshwater cultured non-nuclear pearls. *Journal of Fishery Sciences of China*, 5(4): 2—5 (in Chinese with English abstract).
- Song, H. C., Xiang, S. L., Fan, Y., 1998b. Study on zymohydrolysis and tryptophan of freshwater cultured non-nuclear pearls. *Journal of Suzhou University*, 14(4): 66—70 (in Chinese with English abstract).
- Stumm, W., Morgan, J. J., 1996. Aquatic chemistry. John Wiley & Sons, Inc, New York, 896.
- Taburiaux, J., 1985. Pearls: Their origin, treatment & identification, Ipswich. N. A. G. Press, Suffolk, 109.
- Wang, P., Pan, Z. L., Weng, L. B., et al., 1987. Systematic mineralogy (Volume 1, 2). Geological Publishing House, Beijing, 58—60, 344—376 (in Chinese).
- Wen, L., 1988. Infrared spectrology of minerals. University of Chongqing Press Chongqing, 55—61 (in Chinese).
- Xie, Y. K., 1995. Pearl science. Ocean Press 50—236 (in Chinese).

#### 附中文参考文献

- 曹颖春, 1982. 矿物红外光谱图谱. 北京: 科学出版社, 34.
- 崔福斋, 冯庆玲, 1997. 生物材料学. 北京: 科学出版社, 78—80.
- 李立平, 颜蔚萱, 1998. 养殖珍珠的结构特征及其与珍珠色泽的关系. *中国宝石*, (4): 68—70.
- 马红艳, 袁奎荣, 邓燕华, 等, 1998. 浙江雷甸淡水珍珠矿物成分特征. *中南工业大学学报*, 29(2): 111—115.
- 刘英俊, 曹励明, 1986. 元素地球化学. 北京: 科学出版社, 38—79.
- 宋慧春, 项苏留, 范雁, 1998a. 淡水无核珍珠荧光光谱的研究. *中国水产科学*, 15(4): 2—5.
- 宋慧春, 项苏留, 范雁, 1998b. 淡水无核珍珠介壳质的酶解及其色氨酸分析. *苏州大学学报*, 14(4): 66—70.
- 王濮, 潘兆棹, 翁玲宝, 等, 1987. 系统矿物学(上、下册). 北京: 地质出版社, 58—60, 344—376.
- 闻轲, 1988. 矿物红外光谱学. 重庆: 重庆大学出版社, 55—61.
- 谢玉坎, 1995. 珍珠科学. 海洋出版社, 50—236.