

黑色海水珍珠和人工处理黑珍珠的光谱学特征研究

史凌云 郭守国 王以群

(华东理工大学材料科学与工程学院, 上海 200237)

摘要 选用天然黑色海水珍珠、活性超级黑染色黑珍珠、辐照处理黑珍珠和硝酸盐染色黑珍珠,对其进行拉曼光谱测试、紫外可见吸收光谱测试的研究。两项测试表明:拉曼光谱中天然黑色海水珍珠、硝酸银染色和辐照黑珍珠均出现 1080 cm^{-1} 和 699 cm^{-1} 文石的特征拉曼峰,辐照黑珍珠荧光背景较强,染料染色黑珍珠的出峰位置与所使用染料的类型有关;紫外可见吸收光谱中,天然黑色海珍珠出现 284 nm 和 357 nm 两个吸收峰,染料活性超级黑染色珍珠出现 380 nm 吸收峰,应为 357 nm 吸收峰发生红移所致,银盐染色黑珍珠和辐照处理黑珍珠紫外区吸收峰消失。根据拉曼和紫外可见光谱特征,可以快速、无损地鉴定天然黑色珍珠和各种着色黑珍珠。

关键词 光谱学;黑珍珠;拉曼光谱;紫外可见吸收光谱;荧光背景

中图分类号 O433 文献标识码 A doi: 10.3788/LOP49.063002

Study on Spectral Characteristics of Black Saltwater Pearls and Treated Black Pearls

Shi Lingyun Guo Shouguo Wang Yiqun

(School of Material Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract Raman spectrum and ultraviolet (UV) visible absorption spectrum of natural black saltwater pearls, dyed black pearls and radiated black pearls are analyzed and compared. It is found that natural black pearl, silver salt dyed pearl and radiated black pearl all have two peaks at 1080 and 699 cm^{-1} in raman spectrum. The fluorescence background of radiated black pearl is stronger. The peaks of dyed black pearl are correlated with the species of dyestuff. In UV-visible absorption spectrum, natural black pearl shows peaks at 284 and 357 nm , dyed black pearl has a peak at 380 nm , accounting for the displacement of 357 nm , while the peaks in ultraviolet region of silver salt dyed and radiated black pearl disappear. According to Raman and UV-visible spectral characteristics, non-destructive and effective identification of natural and color-treated black pearls is possible.

Key words spectroscopy; black pearl; Raman spectrum; ultraviolet-visible absorption spectrum; fluorescence background

OCIS codes 300.6450; 300.6540; 300.6550

1 引言

黑珍珠是通过生长在位于南太平洋的塔希提岛上的黑蝶贝养殖出来的一种海水珍珠。由于其颜色特殊、产量稀少,黑珍珠在国际市场上价格颇高。

黑珍珠是一种具有同心圆层状结构的生物有机材料,化学成分主要包括以文石晶体形式存在的碳酸钙、各种微量元素、壳角蛋白、各种色素以及少量的水。碳酸钙是珍珠的主要成分,质量分数占 90% 以上,有机物含量 $2.5\% \sim 7\%$,水的含量为 $0.5\% \sim 2\%$ 。有机物和水的存在会影响珍珠层中文石晶体的生长、晶体结构等。

天然黑色海水珍珠是指体色为黑色、深灰色、蓝黑色、绿黑色的珍珠,其伴色和晕彩各不相同,有蓝色、粉红色、灰色、金红色等。

收稿日期: 2012-02-09; 收到修改稿日期: 2012-03-02; 网络出版日期: 2012-04-28

基金项目: 上海市重点学科建设项目(B502)和浙江省重大科技攻关招标项目(81)资助课题。

作者简介: 史凌云(1976—),女,博士,讲师,主要从事宝玉石改善方面的研究。E-mail: shily@ecust.edu.cn

目前市场上充斥着各种经过着色的黑珍珠,大部分是通过辐照或者用银盐、染料染色。银着色法是将珍珠浸泡在含硝酸银的稀氨水溶液中,暴露在光或硫化氢气体中可得到深黑色珍珠。另外还可以用黑色染料对珍珠进行染色。辐照改色的原理是辐射源发出的高能粒子穿过珍珠内部的文石晶体时,晶体内部会产生不同类型的点阵缺陷(空位、离位原子或离子)诱发新色心的形成进而导致颜色的改变。采用 Co-60 放射源辐照珍珠,辐照后珍珠颜色呈灰色、灰黑色;利用中子辐照法可使珍珠呈现深灰色、黑色。这些方法在处理过程中可能会使珍珠中的文石晶体和有机质遭到不同程度的破坏^[1]。

染黑处理的珍珠与天然致色的黑珍珠价格悬殊较大,而两者外观近似。珍珠由于不适合直接测定折射率、光性特征等物理参数,所以采用常规的无损检测较难准确鉴定。本文采用拉曼光谱和紫外吸收光谱方法对天然黑色珍珠、染料染色以及银盐染色黑色珍珠、辐照处理黑色珍珠进行分析研究,希望能够快速、无损、准确地区分天然黑珍珠和着色黑珍珠,这对于规范珍珠市场有着非常重要的意义。

2 实验

2.1 实验样品

本文采用的珍珠样品由苏州民生珍珠公司提供,共 50 粒,从中挑选出具代表性的样品 20 粒供测试研究,分别为 a 组:黑色海水珍珠原样;b 组:活性超级黑染色黑珍珠;c 组:辐照处理黑珍珠;d 组:硝酸银染色黑珍珠。

2.2 测试仪器及技术参数

拉曼光谱的测试采用 BTR111 型便携式拉曼光谱仪,主要技术参数为:激发波长为 785 nm,分辨率 10 cm^{-1} ,输出功率大于 300 mW,光栅 1200 lines/mm,积分时间 20000 ms。

紫外-可见(UV-Vis)吸收光谱的测试采用 Cary500 紫外-可见-近红外分光光度计,附件积分球直径 110 mm,分辨率在紫外-可见光范围优于 0.05 nm ,波长范围 $200\sim 800\text{ nm}$,扫描速度 600.0 nm/min 。

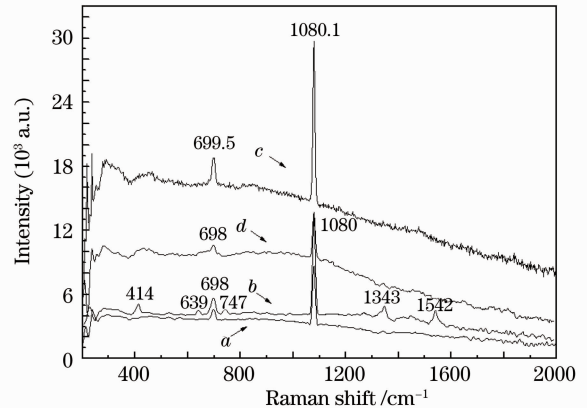


图 1 四种珍珠的拉曼曲线。(a)黑珍珠原样;(b)活性超级黑染色珍珠;(c)辐照处理珍珠;(d)硝酸银染色珍珠

3 分析与讨论

3.1 各种黑色珍珠样品的拉曼光谱测试

图 1 表示了四种珍珠样品的拉曼曲线。珍珠的主要成分为 CaCO_3 ,占整个化学成分的 90%以上,所以珍珠的拉曼光谱中主要是 CaCO_3 的拉曼频移。

谱线 a,b,c,d 中出现的 $1080, 699\text{ cm}^{-1}$ 的拉曼峰由文石晶体引起,它们不发生频率色散(即其拉曼频移不随激发波长的变化而变化)。 1080 cm^{-1} 特征峰归属于文石中 CO_3^{2-} 阴离子团的对称伸缩振动, 699 cm^{-1} 特征峰归属于文石中 CO_3^{2-} 阴离子团的反对称弯曲振动, 500 cm^{-1} 以内的特征峰由文石矿物晶格振动所致^[2]。这些特征峰说明这 4 种样品主要是由以文石晶体形态存在的 CaCO_3 组成。

从图 1 中可以观察到辐照处理黑珍珠和硝酸银染色黑珍珠的文石晶体结构并没有被破坏,为典型的文石谱。但是辐照的黑珍珠在 $260\sim 1080\text{ cm}^{-1}$ 荧光背景较强^[3]。这说明文石受到辐照后产生了较强的发光中心。辐照珍珠致色一般认为是由于珍珠中含有的微量 MnCO_3 在辐照后氧化成 Mn_2O_3 或 MnO_2 ,另外有机质和水在辐照作用下的放射化学反应也是辐照致色的重要原因。珍珠中的有机物受到辐照后会发生降解,可能生成新的有机色素,含有的少量水受到辐照后会发生电离和激发,并和有机物进一步相互作用^[4]。辐照处理黑珍珠的拉曼光谱没有显示除文石以外的其他峰,可能因为采用激发波长为 785 nm 的激光源,有机物分子共振拉曼效应下降,探测不到该类有机色素。另外有机物含量过低也是需要考虑的因素^[5]。这有

待进一步研究。

硝酸银染色黑珍珠的致色原理是溶液中的银离子吸附到珍珠表面,并沿珍珠表面的微孔和晶质薄层的空隙向珍珠内部扩散,直至达到动态平衡^[6]。银离子与珍珠中碳酸钙分子和有机物分子之间形成引力而固着在珍珠上。硝酸银染色黑珍珠的拉曼光谱探测不到除文石以外的其他峰。可以对珍珠表面的微量元素含量进行分析,如果 Ag 含量明显浓集于珍珠表层,其质量分数(大于 1.3×10^{-5})远远超出其正常理论值,则为硝酸银染色的有力证据^[7]。

活性超级黑染色珍珠除 $1080, 698 \text{ cm}^{-1}$ 的拉曼特征峰外,还出现了 $414, 639, 747, 1343, 1542 \text{ cm}^{-1}$ 等弱峰,这与染色过程中所使用的有机染料、溶剂、表面活性剂有关。拉曼光谱测试其他几种染料染色的黑珍珠时峰的位置会发生变化,说明拉曼峰的位置与有机染料的类型有关。采用拉曼光谱测试可以较容易地鉴定有机染料染色的黑珍珠。

3.2 紫外-可见吸收光谱分析

图 2 为 4 种珍珠样品的紫外-可见吸收图谱(华东理工大学分析测试中心检测)。图中曲线 *c* 和 *d* 在 $200 \sim 280 \text{ nm}$ 无吸收,说明其不含不饱和键。曲线 *a* 和 *b* 在 $260 \sim 360 \text{ nm}$ 有强吸收,说明含有饱和键,分别有 3~5 个共轭单位。4 个样品整体表现为以 $(356 \pm 2) \text{ nm}$ 为中心的最大吸收宽谱带,其右侧谱带延展至可见光蓝紫区内。

珍珠的颜色是指其体色、伴色和晕彩的综合特征。体色由珍珠中所含金属离子、有机色素决定。伴色和晕彩属于结构色,伴色主要是由光作用于珍珠的层状结构而产生的衍射和干涉现象形成的颜色,晕彩是由珍珠的结构所导致的折射、反射等光学现象的综合反映。结构色是自然界常见的现象,是由生物中周期性排列的结构与光的相互作用引起的。近年来人们认识到结构色是由生物中的光子晶体引起的^[8]。珍珠中定向排列的文石纤维和有机质分子构成二维光子晶体型结构,造成了伴色和晕彩这种结构色。

图 2 曲线 *a* 中 284 nm 吸收峰应为珍珠中文石晶体与有机质组成的光子晶体吸收峰, 357 nm 峰为文石晶体的吸收峰。在染色或辐照时,珍珠中所含有机质以及文石和有机质构成的光子晶体结构会遭到破坏,这使得着色处理珍珠的谱图中两组吸收峰出现位移或消失。曲线 *b* 有 284 nm 吸收峰以及近紫外区的 380 nm 吸收峰, 380 nm 吸收峰应为 357 nm 吸收峰发生红移所致。珍珠在染色时,染料固着在珍珠表面并逐渐向珍珠内部渗透,形成厚度为几十微米的渗色层。染料分子是以范德瓦耳斯力与珍珠的碳酸钙及有机物分子相结合,这会使被吸附分子发生变形,形成诱导的不对称性,分子极性变化,从而会使吸收峰变宽并发生位移。曲线 *c* 和 *d* 在紫外区 284 nm 峰消失,这是珍珠样品表面在染色过程中有机质受到的破坏比较严重所导致的。谱图中 356 nm 峰和 284 nm 峰的位置和有无可以作为鉴定天然黑色海水珍珠和各种着色黑珍珠的重要证据。

4 结 论

拉曼光谱中天然黑色海水珍珠、硝酸银染色和辐照黑珍珠均出现 $1080, 699 \text{ cm}^{-1}$ 文石的特征拉曼峰。辐照黑珍珠荧光背景较强。染料染色黑珍珠的出峰位置与所使用染料的类型有关。采用拉曼光谱测试可以容易地鉴定有机染料染色的黑珍珠。紫外-可见吸收光谱中天然黑色海水珍珠出现 $284, 356 \text{ nm}$ 两个吸收峰,染料染色珍珠出现 380 nm 吸收峰,为 357 nm 吸收峰发生红移所致。硝酸银染色黑珍珠和辐照处理黑珍珠紫外区吸收峰消失。根据拉曼光谱以及紫外-可见吸收光谱的区别可以快速、有效地鉴定天然黑色海水珍珠和各种着色黑珍珠。

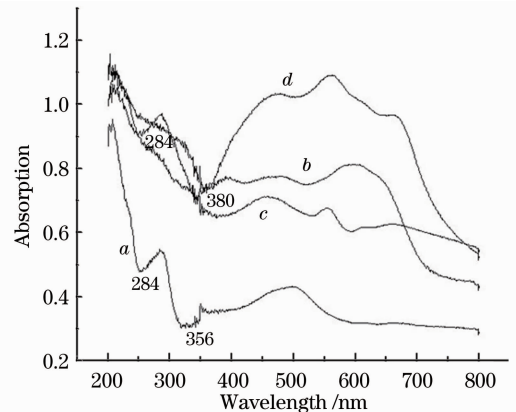


图 2 四种珍珠的紫外-可见吸收曲线。(a)黑珍珠原样;(b)活性超级黑染色珍珠;(c)辐照处理珍珠;(d)硝酸银染色珍珠

Fig. 2 UV-Vis absorption spectra of four samples. (a) Black saltwater pearl; (b) dyed black pearl; (c) radiated black pearl; (d) silver salt dyed pearl

参 考 文 献

- 1 Guo Shouguo. Pearl: Symbol of Success and Honor [M]. Shanghai: Shanghai Culture Press, 2004. 51~110
郭守国. 珍珠——成功与华贵的象征[M]. 上海:上海文化出版社, 2004. 51~110
- 2 Chen Yu, Guo Shouguo, Shi Lingyun. Non-destructive testing of golden saltwater pearls[J]. *J. East China University of Science and Technology*, 2009, **35**(4): 578~581
陈 育, 郭守国, 史凌云. 金黄色海水珍珠的无损检测[J]. 华东理工大学学报, 2009, **35**(4): 578~581
- 3 Liu Weidong. Characteristics of Tahitian black pearls and their application in identification [J]. *J. Gems and Gemmology*, 2003, **5**(1): 124
刘卫东. 塔希提黑珍珠的拉曼光谱特征及其鉴定意义[J]. 宝石和宝石学杂志, 2003, **5**(1): 124
- 4 Li Liping, Chenzhonghui. Irradiation treatment of cultured pearls[J]. *J. Gems and Gemmology*, 2002, **4**(3): 16~21
李立平, 陈钟惠. 养殖珍珠的辐照处理[J]. 宝石和宝石学杂志, 2002, **4**(3): 16~21
- 5 Hao Yulan, Zhang Gangsheng. In situ resonance Raman spectra of organic pigments in freshwater cultured pearls[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2006, **26**(1): 78~80
郝玉兰, 张刚生. 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, 2006, **26**(1): 78~80
- 6 Wang Jingtao, Liang Jinlong, Peng Mingsheng. The enhancement and treatment of pearl's color [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 1999, **18**(4): 407~409
王惊涛, 梁金龙, 彭明生. 珍珠颜色的优化处理[J]. 矿物岩石地球化学通报, 1999, **18**(4): 407~409
- 7 Qi Lijian, Huang Yilan, Zeng Chunguang. Colouration and genetic attribute of chocolate pearl [J]. *J. Gems and Gemmology*, 2008, **10**(1): 20~24
亓利剑, 黄艺兰, 曾春光. 巧克力珍珠的呈色与成因属性[J]. 宝石和宝石学杂志, 2008, **10**(1): 20~24
- 8 Zhang Gangsheng. Photonic crystal structures in the ligament of *Pinctada maxima* [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2007, **52**(2): 240~242
张刚生. 大珠母贝韧带中的光子晶体型结构[J]. 科学通报, 2007, **52**(2): 240~242