

# 淡水有核珍珠拉曼光谱特征及致色机理探讨

杨萧亦<sup>1,2</sup>, 周征宇<sup>1,2\*</sup>, 戚筱曼<sup>3</sup>, 张志伟<sup>4</sup>, 廖宗廷<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>同济大学海洋地质国家重点实验室, 上海 200092;

<sup>2</sup>同济大学宝石及工艺材料实验室, 上海 200092;

<sup>3</sup>浙江天使之泪珍珠股份有限公司, 浙江 诸暨 311800;

<sup>4</sup>国家珠宝玉石质量监督检验中心, 上海 200122

**摘要** 珈白丽珍珠属于近年来研发出的三角帆蚌外套膜位淡水有核珍珠。本文以该类珍珠为研究对象, 辅以类胡萝卜标样( $\beta$ -胡萝卜素和虾青素)为参照物, 采用激光拉曼光谱仪及显微红外光谱仪重点针对该类珍珠的致色机理进行研究, 旨在为该类珍珠的品质评价和养殖技术提供科学的理论依据。研究结果表明: 对于淡水彩色有核珍珠的珍珠层, 由类胡萝卜素结合蛋白的  $\nu_1$ (C=C) 和  $\nu_2$ (C—C) 伸缩振动引起的拉曼较强锐峰分别出现在  $1509\text{ cm}^{-1}$  和  $1126\text{ cm}^{-1}$  附近,  $1017\text{ cm}^{-1}$  处的拉曼弱峰与  $\text{CH}_3$  的平面摆动振动( $\nu_3$ ) 有关, 在  $2100\sim 3800\text{ cm}^{-1}$  拉曼位移范围内出现的强弱不等的 5 组拉曼峰是由  $\nu_1$ 、 $\nu_2$ 、 $\nu_3$  的倍频和组合频振动引起的。类胡萝卜素分子中共轭双键的数量及其结合蛋白复合体与淡水有核珍珠颜色之间存在一定的关系, 是导致该类有核珍珠颜色多样性的缘由之一。

**关键词** 光谱学; 激光拉曼光谱; 淡水有核珍珠; 三角帆蚌; 类胡萝卜素结合蛋白; 致色机理

中图分类号 O657

文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP202158.2430001

## Raman Spectrum Characteristics and Coloration Mechanism of Freshwater-Nucleated Pearls

Yang Xiaoyi<sup>1,2</sup>, Zhou Zhengyu<sup>1,2\*</sup>, Qi Xiaoman<sup>3</sup>, Zhang Zhiwei<sup>4</sup>, Liao Zongting<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> State Key Laboratory of Marine Geology, Tongji University, Shanghai 200092, China;

<sup>2</sup> Laboratory of Gem and Technological Materials, Tongji University, Shanghai 200092, China;

<sup>3</sup> Zhejiang Angeperle Company Limited by Shares, Zhuji, Zhejiang 311800, China;

<sup>4</sup> National Gemstone Testing Center, Shanghai 200122, China

**Abstract** Gabriel pearls are freshwater-nucleated pearls developed in recent years cultured in the mantle of *Hyriopsis cumingii*. In response to its coloration mechanism, scholars have proposed diversified viewpoints. In our research, both laser Raman spectroscopic and micro-infrared spectroscopic analyses were performed on Gabriel pearls with carotenoid standard samples ( $\beta$ -carotene and astaxanthin) as reference materials for a better understanding of the coloration mechanism, which was expected to provide a scientific theoretical basis for quality evaluation and cultivation technology of these pearls. The results confirmed the strong  $1509$  and  $1126\text{ cm}^{-1}$  Raman peaks of the nacre of freshwater colored nucleated pearls attributed to  $\nu_1$  (C=C) and  $\nu_2$  (C—C) stretching vibration modes of carotenoid-binding protein, respectively. The presence of a weak peak at  $1017\text{ cm}^{-1}$  was associated with the plane oscillation of  $\text{CH}_3$  ( $\nu_3$ ). Raman spectra in the range of  $2100\sim 3800\text{ cm}^{-1}$  revealed five groups of peaks with varying intensities, which were attributed to frequency multiplication and combined frequency vibration of  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ , and  $\nu_3$ . Notably, there was a correlation between the number of conjugated double bonds of carotenoid molecules or carotenoid-binding proteins and the color of freshwater-nucleated pearls, indicating one of the reasons for the

收稿日期: 2020-10-20; 修回日期: 2020-12-31; 录用日期: 2021-01-22

基金项目: 国家自然科学基金(41272049)、上海市科委项目(15DZ2283200, 18DZ2281300)

通信作者: \*06058@tongji.edu.cn

coloration diversity of pearl color.

**Key words** spectroscopy; laser Raman spectrum; freshwater-nucleated pearl; *Hyriopsis cumingii*; carotenoid-binding protein; coloration mechanism

**OCIS codes** 300.6450; 300.6340

## 1 引言

三角帆蚌隶属软体动物门瓣鳃纲蚌科,主要分布在我国江南各省的淡水域中。经三角帆蚌养殖出的淡水有核珍珠颜色各异,常见白色、粉白色、紫色、橙黄色、黄白色等。为了找到各类型珍珠颜色多样性的原因,MacKenzie 等<sup>[1]</sup>利用拉曼光谱技术对海水珍珠进行了检测,并检测到了类胡萝卜素,他们推测类胡萝卜素是海水珍珠呈色的主要原因;闻海波等<sup>[2]</sup>对三角帆蚌的边缘膜、中央膜、性腺、鳃丝及肝脏 5 种细胞组织中的类胡萝卜素进行了提取与分析,根据提取结果推测肝脏是类胡萝卜素转化及沉积的重要器官之一,并认为外套膜细胞组织中类胡萝卜素含量的差异与珍珠层的颜色存在一定的相关性;郝玉兰等<sup>[3]</sup>和秦作路等<sup>[4]</sup>采用拉曼光谱技术对淡水无核珍珠进行了测试,认为其颜色应归因于聚乙炔类物质而非类胡萝卜素;张蕴韬<sup>[5]</sup>采用光谱分析等方法研究了卟啉及金属卟啉对珍珠颜色的贡献,并认为海水及淡水珍珠的颜色与金属卟啉的种类、含量有关;胡洋等<sup>[6]</sup>对淡水无核珍珠和海水珍珠进行了拉曼光谱测试,认为珍珠致色归因于一种结构不同于类胡萝卜素的多烯化合物。综上所述,对于淡水有核珍珠颜色多样性的缘由,迄今尚未给出一个科学合理的诠释。

本文以新近面市的三角帆蚌外套膜位淡水有核珍珠(珈白丽珍珠)为研究对象,并以类胡萝卜素标样( $\beta$ -胡萝卜素及虾青素)为参照物,采用激光拉曼光谱技术重点研究了淡水有核珍珠颜色多样性的原因,以期寻觅致色因子对该类珍珠呈色的贡献,进而为淡水有核珍珠的致色机理、品质评价及养殖技术提供科学的理论依据。

## 2 样品与测试方法

### 2.1 实验样品

供测试分析用的 75 颗淡水彩色有核珍珠(珈白丽珍珠)样品和三角帆蚌样品(四龄蚌)源于浙江诸暨天使之泪珍珠股份有限公司的珍珠养殖基地,供对比测试分析用的类胡萝卜素标样—— $\beta$ -胡萝卜素(C110502)及虾青素(B5542)分别由成都彼祥科技

有限公司和上海源叶生物科技有限公司提供。

### 2.2 实验方法

采用布鲁克 LUMOS 显微红外光谱仪对珍珠样品进行测试,测试条件如下:衰减全反射(ATR)法,分辨率为  $4\text{ cm}^{-1}$ ,积分时间为 32 s,扫描速度为  $10\text{ kHz}$ ,测试范围为  $650\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 。

采用 LabRAM HR Evolution 显微共焦激光拉曼光谱仪对珍珠样品进行测试,测试条件如下:激光波长为 532 nm,激光功率为 50 mW,物镜的数值孔径为 0.75,共焦孔径为  $100\text{ }\mu\text{m}$ ,采集时间为 15 s,累计次数 2 次,测试范围为  $100\sim 3800\text{ cm}^{-1}$ 。利用 Origin 软件对测试数据进行处理。

## 3 实验结果与分析

### 3.1 ATR 红外光谱特征

ATR 红外光谱测试结果表明,淡水有核珍珠的珍珠层中含有的主要生物矿物成分为文石,体色不同的该类珍珠的珍珠层中的主要生物矿物成分差异不大。图 1 所示为深紫红色有核珍珠 ZZ-01 的红外光谱图,位于  $1084\text{ cm}^{-1}$  处的红外吸收谱带是文石  $(\text{CO}_3)^{2-}$  的  $\nu_1(\text{C}-\text{O})$  对称伸缩振动引起的,位于  $846\text{ cm}^{-1}$  处的红外吸收谱带是  $\nu_2(\text{C}-\text{O})$  面外弯曲振动引起的,位于  $1434\text{ cm}^{-1}$  处的红外吸收宽谱带是  $\nu_3(\text{C}-\text{O})$  反对称伸缩振动引起的,位于  $701\text{ cm}^{-1}$  和  $712\text{ cm}^{-1}$  附近的双峰归属于文石  $\nu_4(\text{C}-\text{O})$  面内的弯曲振动<sup>[7-8]</sup>,在  $1788\text{ cm}^{-1}$  附近出现的弱吸收谱带可能与  $(\text{CO}_3)^{2-}$  的  $\nu_1, \nu_4$  的组合频振动有关,而在  $2520\text{ cm}^{-1}$  附近出现的弱峰是碳

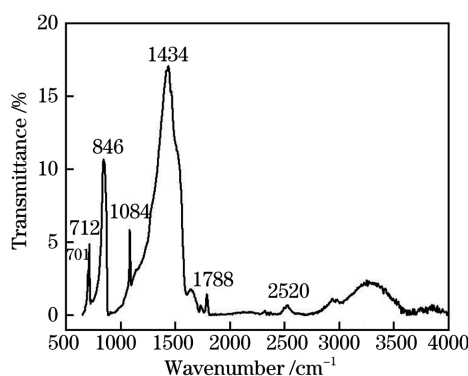


图 1 深紫红色珍珠 ZZ-01 的红外光谱图

Fig. 1 FTIR spectrum of claret-colored pearl sample ZZ-01

酸根的反称与对称伸缩振动的和频振动引起的<sup>[9-10]</sup>。在该类珍珠的珍珠层中与其体色相关的有机色素的红外活性相对较弱,因而在所测得的红外光谱中尚未发现与之对应的特征红外吸收谱带,故采用激光拉曼光谱仪对淡水彩色有核珍珠的呈色机理进行进一步测试与研究,以期寻觅其中特定的有机色素对该类珍珠呈色的贡献。

### 3.2 激光拉曼光谱特征

近年来,激光拉曼光谱技术被广泛应用于矿物学领域研究晶体的谱学特征<sup>[11-13]</sup>。本研究团队采用激光拉曼光谱技术对彩色有核珍珠进行进一步测试,结果发现淡水彩色有核珍珠的珍珠层中的主要生物矿物成分为结晶程度相对较高的文石。如图 2 所示,在珍珠层内文石的 $(\text{CO}_3)^{2-}$ 基团的 4 个内振动模式中, $\nu_1$  对称伸缩振动和 $\nu_4$  面内弯曲振动具有较强的拉曼活性,即由 $\nu_4$  (C—O)面内弯曲振动导致的一对拉曼分裂弱峰位于 $702\text{ cm}^{-1}$  和 $712\text{ cm}^{-1}$  处,由 $\nu_1$  (C—O)对称伸缩振动导致的拉曼强锐峰位于 $1084\text{ cm}^{-1}$  处,在 $100\sim 400\text{ cm}^{-1}$  范围内出现的一系列拉曼弱峰均由文石中的晶格振动所致<sup>[14]</sup>。由 $\nu_2$  面外弯曲振动与 $\nu_3$  反对称伸缩振动导致的拉曼峰常因拉曼活性较弱而难以被检测到,这与红外光谱中 $(\text{CO}_3)^{2-}$ 基团振动导致的特征红外吸收谱带对应的情况恰好相反。

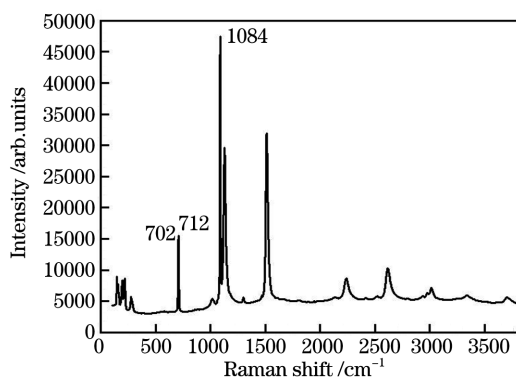


图 2 深紫红色珍珠 ZZ-01 的拉曼光谱(标注文石峰)  
Fig. 2 Raman spectrum of claret-colored pearl sample ZZ-01 (aragonite peaks are marked)

值得注意的是,除上述珍珠层中文石 $(\text{CO}_3)^{2-}$ 基团的 4 个内振动模式及晶格振动模式之外,淡水彩色有核珍珠的珍珠层中还出现了一组与其体色相关的特征拉曼光谱,该特征拉曼光谱随珍珠层色调的差异和色彩深浅的不同而有规律地变化。本研究团队从 75 颗该类珍珠测试样品中遴选出了 6 颗具有代表性的样品(编号为 ZZ-01~ZZ-06)进行测试

与分析,测试结果如图 3 所示。

对于淡水深紫红色有核珍珠 ZZ-01 的珍珠层,由有机色素 $\nu_1$  (C=C)和 $\nu_2$  (C—C)伸缩振动引起的拉曼较强锐峰分别出现在 $1509\text{ cm}^{-1}$  和 $1126\text{ cm}^{-1}$  处, $1017\text{ cm}^{-1}$  处的拉曼弱峰与珍珠层有机色素中的 $\text{CH}_3$ 的平面摆动振动( $\nu_3$ )有关,该三处峰为类胡萝卜素的特征峰<sup>[15]</sup>。在 $2100\sim 3800\text{ cm}^{-1}$  拉曼位移范围内出现的强弱不等的 5 组拉曼峰亦是由上述 $\nu_1$ 、 $\nu_2$ 、 $\nu_3$  的倍频和组合频振动引起的,其中: $2238\text{ cm}^{-1}$  处的拉曼峰归属于 $1126\text{ cm}^{-1}$  处拉曼峰的 $2\nu_2$  倍频振动, $2618\text{ cm}^{-1}$  处的拉曼峰归属于 $\nu_1 + \nu_2$  的组合频振动, $3016\text{ cm}^{-1}$  处的拉曼峰归属于 $2\nu_1$  倍频振动, $3334\text{ cm}^{-1}$  处的拉曼峰归属于 $3\nu_2$  倍频振动, $3709\text{ cm}^{-1}$  附近的拉曼峰归属于 $\nu_1 + 2\nu_2$  组合频振动<sup>[14]</sup>。

在淡水紫红色有核珍珠 ZZ-02 的珍珠层的拉曼光谱中,由有机色素 $\nu_1$ 、 $\nu_2$  伸缩振动及其倍频、组合频振动导致的拉曼峰特征大抵相同,但其相对计数强度有所降低(与淡水深紫红色有核珍珠 ZZ-01 相比)。

在淡水橙黄色有核珍珠 ZZ-03 的珍珠层的拉曼光谱中,由有机色素 $\nu_2$  (C—C)伸缩振动和 $\nu_1$  (C=C)伸缩振动导致的拉曼峰相对于 ZZ-01 趋向于高频方向移动,分别位于 $1526\text{ cm}^{-1}$  和 $1135\text{ cm}^{-1}$  处,而由 $\nu_1$ 、 $\nu_2$  的倍频和组合频振动导致的拉曼峰仅存在于 $2261\text{ cm}^{-1}$  和 $2649\text{ cm}^{-1}$  处,但其相对计数强度整体偏低(与淡水深紫红色及紫红色有核珍珠相比)。

在淡水浅黄色有核珍珠 ZZ-04 的珍珠层内,有机色素数量明显减少,由 $\nu_2$  (C—C)伸缩振动和 $\nu_1$  (C=C)伸缩振动导致的拉曼峰的相对计数强度明显偏低(与淡水深紫红色、紫红色、橙黄色有核珍珠相比),与之对应的珍珠表面彩度随之降低,同时缺失由 $\nu_1$ 、 $\nu_2$  的倍频和组合频振动导致的拉曼峰。

淡水粉白色有核珍珠 ZZ-05 的珍珠层的拉曼光谱中仅显示有机色素 $\nu_2$  (C—C)伸缩振动和 $\nu_1$  (C=C)伸缩振动导致的 $1509\text{ cm}^{-1}$  和 $1126\text{ cm}^{-1}$  处的拉曼弱峰,相对于紫红色有核珍珠 ZZ-02 而言,其计数强度更低。银白色有核珍珠 ZZ-06 的珍珠层中几乎不含有有机色素,在其拉曼光谱中仅出现了由文石 $(\text{CO}_3)^{2-}$ 基团的 $\nu_1$  对称伸缩振动和 $\nu_4$  面内弯曲振动导致的特征拉曼峰。

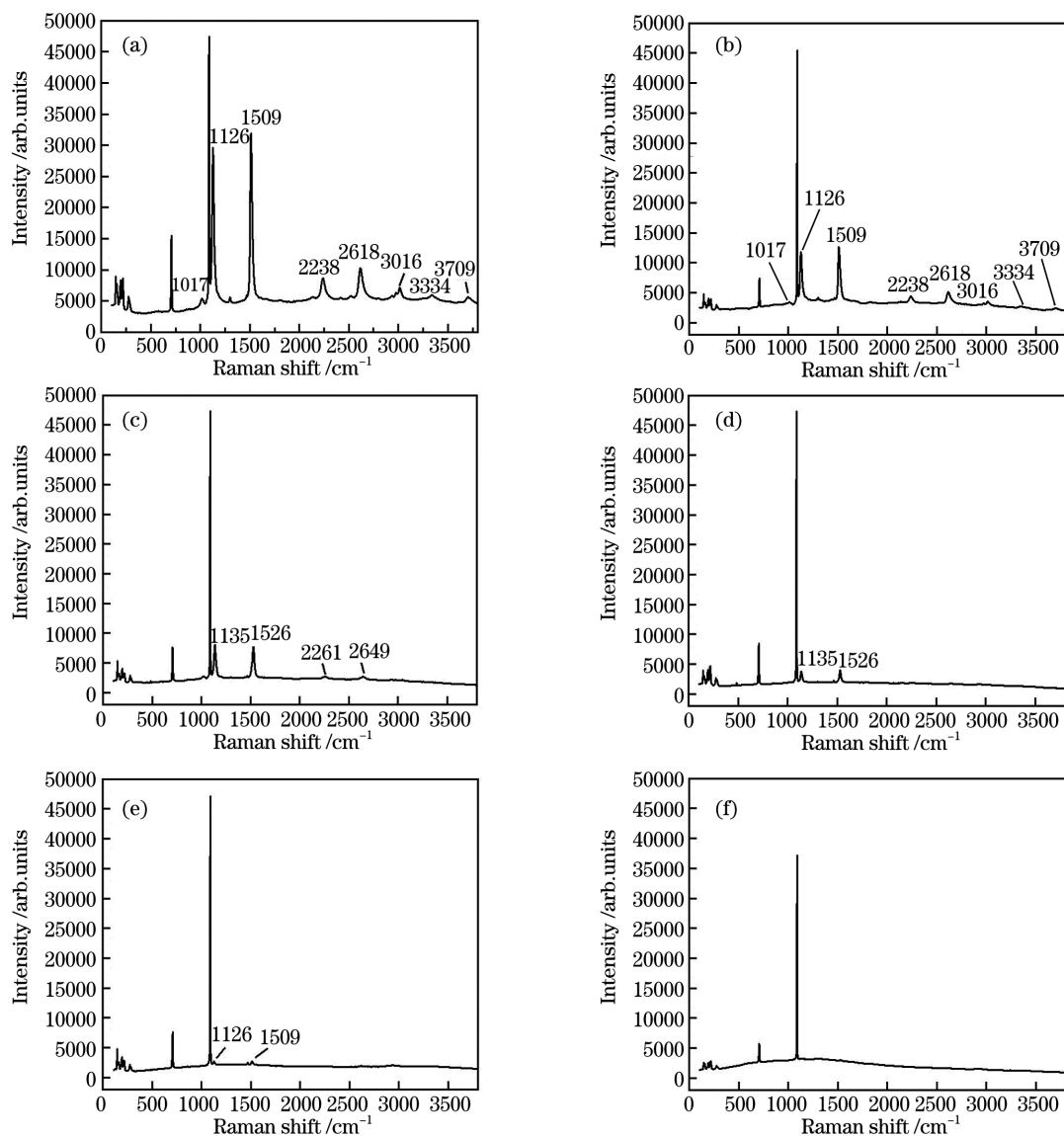


图 3 淡水有核珍珠的拉曼光谱。(a)深紫红色有核珍珠 ZZ-01;(b)紫红色有核珍珠 ZZ-02;(c)橙黄色有核珍珠 ZZ-03;  
(d)浅黄色有核珍珠 ZZ-04;(e)粉白色有核珍珠 ZZ-05;(f)银白色有核珍珠 ZZ-06

Fig. 3 Raman spectra of freshwater-nucleated pearls. (a) Claret-colored pearl sample ZZ-01; (b) magenta pearl sample ZZ-02; (c) saffron pearl sample ZZ-03; (d) yellowish pearl sample ZZ-04; (e) pink white pearl sample ZZ-05; (f) argenteous pearl sample ZZ-06

## 4 讨 论

针对淡水彩色有核珍珠的珍珠层中有机色素成分这一问题,本文选择类胡萝卜素标样( $\beta$ -胡萝卜素、虾青素)与淡水彩色有核珍珠的珍珠层中的有机色素进行综合比对分析。分析结果如图 4 和表 1 所示。

类胡萝卜素属于一种具有生物活性的类异戊二烯化合物,由尾尾相连的两个二十碳构成四十碳分子的母体碳架,由此衍生出多种不同化合物,如软体动物中常见的虾青素;类胡萝卜素分子结构中存在类异戊二烯共轭双键<sup>[16]</sup>。以虾青素为例,由  $\nu_1$

(C=C) 和  $\nu_2$ (C—C) 伸缩振动导致的拉曼锐峰分别出现在  $1514\text{ cm}^{-1}$  和  $1153\text{ cm}^{-1}$  处,  $1005\text{ cm}^{-1}$  处的拉曼弱峰与  $\text{CH}_3$  的平面摆动振动( $\nu_3$ )有关<sup>[17]</sup>;在  $2160\sim 3670\text{ cm}^{-1}$  拉曼位移范围内出现的强弱不等的 5 组拉曼峰,亦由  $\nu_1$ 、 $\nu_2$ 、 $\nu_3$  的倍频及其组合频振动所致,其中  $2307\text{ cm}^{-1}$  和  $2160\text{ cm}^{-1}$  处的拉曼峰分别归属于  $1153\text{ cm}^{-1}$  拉曼峰的  $2\nu_2$  倍频振动,  $2663\text{ cm}^{-1}$  处的拉曼峰归属于  $\nu_1 + \nu_2$  的组合频( $1514\text{ cm}^{-1}$  和  $1153\text{ cm}^{-1}$ ) 振动,  $3032\text{ cm}^{-1}$  处的拉曼峰归属于  $1514\text{ cm}^{-1}$  拉曼峰的  $2\nu_1$  倍频振动<sup>[17-18]</sup>。



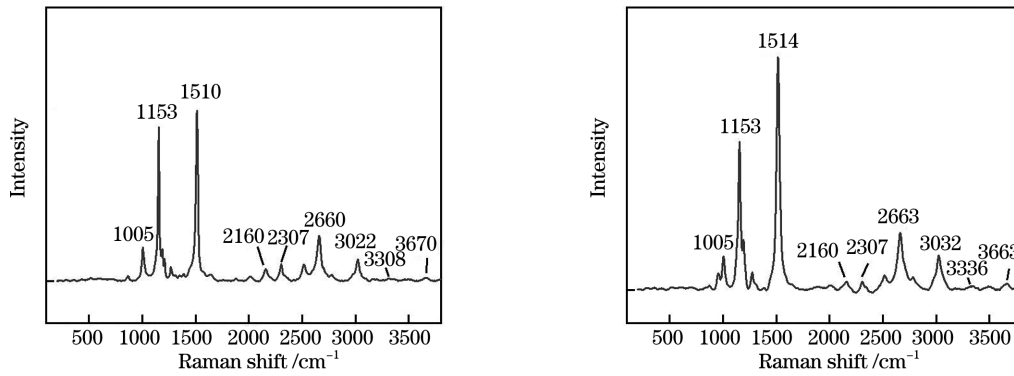


图 4 类胡萝卜素标样的拉曼光谱。(a)β-胡萝卜素;(b)虾青素

Fig. 4 Raman spectra of carotenoid standard samples. (a) β-carotene; (b) astaxanthin

表 1 彩色淡水有核珍珠、三角帆蚌壳体珍珠层、类胡萝卜素的拉曼峰归属

Table 1 Raman peaks attribution of colored freshwater-nucleated pearls, nacre of *Hyriopsis* and carotenoid

Sample	Attribution /cm <sup>-1</sup>							
	$\nu_3$ (CH <sub>3</sub> )	$\nu_2$ (C—C)	$\nu_1$ (C=C)	$2\nu_2$	$\nu_1 + \nu_2$	$2\nu_1$	$3\nu_2$	$\nu_1 + 2\nu_2$
ZZ-01/02	1017	1126	1509	2238	2618	3016	3334	3709
ZZ-03/04	—	1135	1526	2261	2649	—	—	—
SJFB-front	1017	1126	1509	2238	2618	3016	3334	3709
SJFB-middle	—	1135	1527	—	—	—	—	—
β-carotene	1005	1153	1510	2160,2307	2660	3022	3308	3670
Astaxanthin	1005	1153	1514	2160,2307	2663	3032	3336	3663

此外,本文对淡水彩色有核珍珠的育珠蚌——三角帆蚌的前端珍珠层(SJFB-front)的紫红色部位及中端珍珠层(SJFB-middle)的浅黄色部位进行了激光拉曼光谱比对测试,测试结果如图 5 和表 1 所示。在三角帆蚌前端珍珠层的拉曼光谱中,由有机色素  $\nu_1$  (C=C) 和  $\nu_2$  (C—C) 伸缩振动及  $\nu_1$ 、 $\nu_2$ 、 $\nu_3$

的倍频、组合频振动导致的拉曼峰与淡水紫红色有核珍珠中珍珠层的拉曼峰完全吻合;在三角帆蚌中端珍珠层的拉曼光谱中,仅显示出了由有机色素  $\nu_1$  (C=C) 和  $\nu_2$  (C—C) 伸缩振动引起的拉曼弱峰,其表现特征与淡水浅黄色有核珍珠中珍珠层的拉曼峰完全吻合。

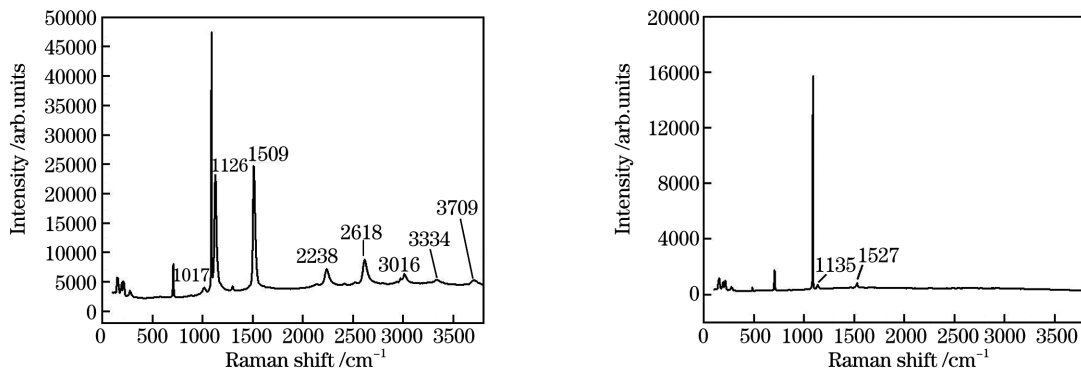


图 5 三角帆蚌壳体珍珠层的拉曼光谱。(a)前端珍珠层;(b)中端珍珠层

Fig. 5 Raman spectra of nacre of *Hyriopsis*. (a) SJFB-front; (b) SJFB-middle

综上,两种类胡萝卜素标样表现出的拉曼光谱特征与淡水彩色有核珍珠、三角帆蚌珍珠层中的有机色素基本对应,如表 1 所示。生物体内的蛋白质

易与类胡萝卜素结合成蛋白复合物<sup>[19]</sup>,因此在三角帆蚌体内外套膜和珍珠囊分泌的类胡萝卜素趋向与蛋白质结合,所形成的类胡萝卜素结合蛋白全程参

与淡水有核珍珠的生物矿化过程,并在珍珠层的形成、珠层的体色及颜色的稳定等方面起到了重要作用。正常情况下,彩色有核珍珠的体色随类胡萝卜素分子中共轭双键数量的不同而变化,共轭双键的数量越多,有核珍珠中珍珠层的体色越接近紫红色,反之,珍珠层的体色越接近橙黄色和黄色。同时,与之对应的拉曼光谱的具体峰位也将随之产生稍许位移。由此可见,类胡萝卜素及其结合蛋白复合体是导致淡水彩色有核珍珠颜色多样性的主要缘由之一。

## 5 结 论

淡水彩色有核珍珠的珍珠层中含有的主要生物矿物成分为文石,在文石( $\text{CO}_3$ )<sup>2-</sup>基团的 4 个内振动模式中,由  $\nu_4(\text{C—O})$  面内弯曲振动导致的一对拉曼分裂弱峰位于  $702\text{ cm}^{-1}$  和  $712\text{ cm}^{-1}$  处,由  $\nu_1(\text{C—O})$  对称伸缩振动导致的拉曼强锐峰位于  $1084\text{ cm}^{-1}$  处,在  $100\sim 400\text{ cm}^{-1}$  范围内出现的一组拉曼弱峰由文石的晶格振动引起。

三角帆蚌外套膜和珍珠囊分泌的蛋白质易与类胡萝卜素结合并构成蛋白复合体,该类胡萝卜素结合蛋白全程参与淡水有核珍珠的生物矿化过程,并在珍珠层的形成、珠层的色调及颜色的稳定等方面起到了重要作用,类胡萝卜素及其结合蛋白复合体是导致淡水彩色有核珍珠颜色多样性的缘由之一。

对于淡水彩色有核珍珠的珍珠层,由类胡萝卜素结合蛋白中  $\nu_1(\text{C=C})$  和  $\nu_2(\text{C—C})$  伸缩振动导致的较强拉曼锐峰分别出现在  $1509\text{ cm}^{-1}$  和  $1126\text{ cm}^{-1}$  附近,在  $2100\sim 3800\text{ cm}^{-1}$  拉曼位移范围内出现了强弱不等的 5 组拉曼峰,这 5 组拉曼峰均由  $\nu_1$ 、 $\nu_2$ 、 $\nu_3$  的倍频和组合频振动所致。

彩色有核珍珠的体色随类胡萝卜素中分子共轭双键数量的不同而变化,分子中的共轭双键越多,有核珍珠中珍珠层的体色越接近紫红色,反之,珍珠层体色越接近橙黄色和黄色。

## 参 考 文 献

- [1] MacKenzie F T, Urmos J, Sharma S K. Characterizations of some biogenic carbonates with Raman spectroscopy [J]. *American Mineralogist*, 1991, 76(3): 641-646.
- [2] Wen H B, Nie Z J, Cao Z M, et al. Carotenoid levels in soft tissues of triangle pearl mussel *Hyriopsis cumingii* with different color nacreous layer [J]. *Journal of Dalian Ocean University*, 2012, 27(3): 265-268.
- [3] Hao Y L, Zhang G S. *In situ* resonance Raman spectra of organic pigments in freshwater cultured pearls [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2006, 26(1): 78-80.
- [4] Qin Z L, Ma H Y, Mu S C, et al. Research on relationship between color and Raman spectrum of freshwater cultured pearl of good quality [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2007, 27(1): 73-76.
- [5] Zhang Y T. Research on the contribution of porphyrin and metalloporphyrin to the color of pearls [D]. Beijing: China University of Geosciences, 2006: 50-52.
- [6] Hu Y, Fan L W, Huang Y L. Research on Raman spectra of organic ingredients on colored pearls [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2014, 34(1): 98-102.
- [7] Gaudie R W, Sharma S K, Volk E. Micro-Raman spectral study of vaterite and aragonite otoliths of the coho salmon, *Oncorhynchus kisutch* [J]. *Comparative Biochemistry and Physiology Part A*, 1997, 118(3): 753-757.
- [8] Xu Z, Li R, Guo Q, et al. Discussion about the test of aragonite crystal orientation by IR spectral reflection [J]. *Infrared Technology*, 2015, 37(2): 171-175.
- [9] Yang N, Kuang S Y, Yue Y H. Infrared spectra analysis of several common anhydrous carbonate minerals [J]. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 2015, 35(4): 37-42.
- [10] Andersen F A, Brečević L, Beuter G, et al. Infrared

- spectra of amorphous and crystalline calcium carbonate[J]. *Acta Chemica Scandinavica*, 1991, 45: 1018-1024.
- [11] Xu H D, Lin L L, Li Z, et al. Nephrite origin identification based on Raman spectroscopy and pattern recognition algorithms[J]. *Acta Optica Sinica*, 2019, 39(3): 0330001.  
徐荟迪, 林璐璐, 李征, 等. 基于拉曼光谱和模式识别算法的软玉产地鉴别[J]. *光学学报*, 2019, 39(3): 0330001.
- [12] Wu C W, Shi R J, Zeng W D. Mineral Raman spectral recognition based on Siamese network[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2020, 57(9): 093301.  
吴承炜, 史如晋, 曾万聃. 基于 Siamese 网络的矿物拉曼光谱识别[J]. *激光与光电子学进展*, 2020, 57(9): 093301.
- [13] Wu X, Wu X Y, Han X Z, et al. Spectral characteristics of needle-like dumortierite in crystal[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2018, 55(1): 013008.  
吴晓, 吴晓玉, 韩孝朕, 等. 水晶中针状蓝线石的谱学特征研究[J]. *激光与光电子学进展*, 2018, 55(1): 013008.
- [14] de Merlin J C, Delé-Dubois M L. Resonance Raman characterization of polyacetylenic pigments in the calcareous skeleton[J]. *Comparative Biochemistry and Physiology Part B*, 1986, 84(1): 97-103.
- [15] Cao X Y, Jin S Z, Hou B, et al. Pollen detection and classification method via Raman spectroscopy[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2020, 57(13): 133001.  
曹馨艺, 金尚忠, 侯彬, 等. 基于拉曼光谱的花粉检测及分类方法[J]. *激光与光电子学进展*, 2020, 57(13): 133001.
- [16] Li F Z, Liu F, Zeng X X, et al. Research progress of natural carotenoids[J]. *Science and Technology of Food Industry*[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2007, 28(9): 227-232.  
李福枝, 刘飞, 曾晓希, 等. 天然类胡萝卜素的研究进展[J]. *食品工业科技*, 2007, 28(9): 227-232.
- [17] Merlin J C. Resonance Raman spectroscopy of carotenoids and carotenoid-containing systems[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 1985, 57(5): 785-792.
- [18] Fang W H, Li Z W, Li Z L, et al. Study of molecule spectra of carotenoid[J]. *Acta Physica Sinica*, 2012, 61(15): 170-176.  
房文汇, 里佐威, 李占龙, 等. 类胡萝卜素的分子光谱研究[J]. *物理学报*, 2012, 61(15): 170-176.
- [19] Pilbrow J, Garama D, Carne A. Carotenoid-binding proteins; accessories to carotenoid function[J]. *Acta Biochimica Polonica*, 2012, 59(1): 163-165.