

## 激光与光电子学进展

## 海水养殖金珠紫外可见漫反射与拉曼光谱动态变化特征

方诗彬<sup>1</sup>, 严雪俊<sup>1</sup>, 孔焯<sup>1</sup>, 郑韬静<sup>1</sup>, 朱萍<sup>1</sup>, 孙青<sup>2</sup>, 周扬<sup>3</sup>, 严俊<sup>1,2\*</sup><sup>1</sup>浙江方圆检测集团股份有限公司, 浙江 杭州 310013;<sup>2</sup>浙江工业大学材料科学与工程学院, 浙江 杭州 310014;<sup>3</sup>浙江科技学院信息与电子工程学院, 浙江 杭州 310023

**摘要** 应用紫外-可见光(UV-Vis)漫反射光谱与拉曼光谱对海水大珠母贝养殖的具有不同金色深浅的珍珠(以下简称“金珠”)的光谱特征进行研究。结果表明,金珠对应的UV-Vis漫反射光谱中在约360 nm、280 nm处存在特征吸收峰,且360 nm处吸收强度与金珠的金色饱和度呈正相关性,360 nm与280 nm两处的吸收强度存在负相关性,即:珍珠表面呈现的金色越深,360 nm处吸收越强,280 nm处吸收越弱;反之,金色越弱,360 nm处吸收越弱,而280 nm处吸收越强。其次,分别以405、532、785 nm波长的激发光源进行珍珠拉曼光谱检测。在同一激光波长下,随着激光能量的增加(0.05%~100%),谱图中约1086、705 cm<sup>-1</sup>处,特别是100~300 cm<sup>-1</sup>区间归属珍珠中生物文石的特征峰位渐显且峰强渐增。同时,在405 nm与532 nm激光光源下,珍珠的拉曼光谱中约1300~1600 cm<sup>-1</sup>区间可见两处较宽的拉曼峰。上述两处特征峰随着激光能量的增大,拉曼峰的强度也随之增大且发生定向的频率位移。此外,在激光能量较低时,拉曼谱图中约1086 cm<sup>-1</sup>处文石的特征拉曼峰强度明显高于珍珠中自身有机质导致的荧光峰强。随着激光能量的提升,激光束对珍珠样品表面的辐照破坏愈加明显。该研究工作可为当前金珠颜色的形成属性及仿金珠的鉴定提供理论与技术支撑,同时对于拉曼光谱在其他类宝玉石的检测鉴定中具有一定的借鉴意义。

**关键词** 光谱学; 海水养殖金色珍珠; 紫外可见漫反射光谱; 拉曼光谱; 频率位移; 激光辐照

中图分类号 O433.4

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP202259.1930004

## Dynamic UV-Vis Diffuse Reflection and Raman Spectral Characteristics of Seawater-Cultured Golden Pearls

Fang Shibin<sup>1</sup>, Yan Xuejun<sup>1</sup>, Kong Ye<sup>1</sup>, Zheng Taojing<sup>1</sup>, Zhu Ping<sup>1</sup>, Sun Qing<sup>2</sup>,  
Zhou Yang<sup>3</sup>, Yan Jun<sup>1,2\*</sup><sup>1</sup>Zhejiang Fangyuan Test Group Co., Ltd., Hangzhou 310013, Zhejiang, China;<sup>2</sup>College of Materials Science and Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014,  
Zhejiang, China;<sup>3</sup>College of Information and Electronic Engineering, Zhejiang University of Science and Technology,  
Hangzhou 310023, Zhejiang, China

**Abstract** In this paper, ultraviolet-visible (UV-Vis) diffuse reflectance spectroscopy and Raman spectroscopy are used to investigate the spectral characteristics of seawater-cultured golden pearls with varying saturations of golden color produced from *Pinctada maxima* (hereinafter referred to as golden pearls). The results show that there are characteristic absorption peaks at about 360 nm and 280 nm in the UV-Vis diffuse reflectance spectra corresponding to the golden pearls and the absorption intensity at 360 nm is positively correlated with the golden saturation of the golden pearls. There is a negative correlation between the absorption intensities at 280 nm and 360 nm. The deeper the golden color on the pearl surface, the stronger the absorption at 360 nm and the weaker the absorption at 280 nm. Conversely, the weaker the gold color, the weaker the absorption at 360 nm and the stronger the absorption at 280 nm. Then, Raman

收稿日期: 2021-09-23; 修回日期: 2021-10-13; 录用日期: 2021-10-18

基金项目: 国家自然科学基金(51604242)、浙江省非金属矿工程技术研究中心开放课题(ZD2020K02)、浙江省基础公益研究计划项目(LGG21F010003)

通信作者: \*yanj\_zjut@163.com

spectra of pearls are obtained using excitation light sources with wavelengths of 405 nm, 532 nm, and 785 nm, respectively. Under the same laser wavelength, the characteristic peaks of the biological aragonite at approximately  $1086\text{ cm}^{-1}$  and  $705\text{ cm}^{-1}$  in the pearl, especially in the range of  $100\text{--}300\text{ cm}^{-1}$ , gradually appear and increase in intensity with increasing laser energy (0.05%–100%). At the same time, under the laser light sources of 405 nm and 532 nm, two wide Raman peaks are observed in the range of  $1300\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ . Interestingly, with increasing laser energy, the intensities of the Raman peaks increase and the directional frequency shift occurs in the above two characteristic peaks. In addition, when the laser energy is low, the intensity of the Raman peak of aragonite at approximately  $1086\text{ cm}^{-1}$  is significantly higher than that of the fluorescence peak caused by organic matter in pearl. With the increase of laser energy, the irradiation damage of the laser beam to the surface of pearl samples becomes more and more obvious. This research work can provide theoretical and technical support for the formation properties of current golden pearls and the identification of imitation golden pearls, and has certain reference significance for Raman spectroscopy in the detection and identification of other gemstones.

**Key words** spectroscopy; seawater-cultured golden pearls; ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy; Raman spectroscopy; frequency shift; laser irradiation

## 1 引言

长期以来,金色珍珠(以下简称:金珠)因其瑰丽的金色、光耀的色泽而在珍珠的各大品类中长期占据着不可撼动的“王者”地位。国内外有关金色珍珠的检测定性,主要以其紫外-可见光(UV-Vis)漫反射光谱中存在约 360 nm 处的主吸收,具有金黄色调,且为海水养殖环境下的珍珠为鉴定特征<sup>[1-4]</sup>。与此同时,研究人员就其微观结构<sup>[5]</sup>、拉曼与红外光谱及其相关的改色处理、仿制品特征等开展了较多系统的研究工作<sup>[6-8]</sup>。

据查阅,前人已有较多关于拉曼光谱应用于珍珠中无机与有机物相组成特征的研究论述<sup>[9-11]</sup>。特别是对淡水类珍珠,如三角帆蚌养殖的有核或无核珍珠的拉曼光谱的研究尤为凸显。同时,较多工作聚焦在珍珠中有机致色物质归属问题的研究<sup>[10-11]</sup>,且有关致色的有机质归属至今仍在争议之中。相比之下,就海水类珍珠如金色珍珠、黑色珍珠的系统性拉曼光谱的研究工作则相对较少,特别是基于不同波长的激光光源或同一激光光源不同能量强度下就同一类或同一颗海水珍珠的拉曼光谱的特征研究甚少。值得注意的是,目前,金色或黄色系珍珠的致色有机质的拉曼特征峰的研究报道仅见合浦珠母贝养殖的黄色系 Akoya 珍珠<sup>[12]</sup>,未见有对大珠母贝养殖的金色系珍珠中有机致色物质拉曼峰的相关报道。本文基于 UV-Vis 漫反射光谱和以波长 405、532、785 nm 为拉曼光谱的激发光源,分别对具有不同金色深浅金珠的光谱异同特征进行对比研究,并在同一激发波长下选用不同能量强度激光对同一颗珍珠进行测试表征,进一步探究金珠漫反射与拉曼光谱的动态变化特征。该研究工作对当前基于 UV-Vis 漫反射与拉曼光谱在珍珠检测,特别是为具有不同金色深浅的珍珠鉴定提供参考、理论与技术支持。

## 2 样品与测试方法

### 2.1 实验样品

大珠母贝培育养殖的金珠样品 82 颗粒(收集时间为 2014 年 2 月至今),样品直径为 7.0~12.0 mm,样品正圆或近圆,光泽优,样品表面金色饱和度深浅不一。样品主要采购自线下珠宝市场或购于某电商平台,部分为日常客户送检样品。为探究金色深浅不同的珍珠的光谱异同特征,从中挑选若干颗进行对比测试。所有样品均经自来水冲洗,再经蒸馏水超声清洗 2 min,自然风干,实验待用。

### 2.2 测试方法

UV-Vis 漫反射光谱采用 GEM 3000 型光谱仪采集,波长范围为 200~1000 nm,附积分球,单次测量积分时间为 90 ms,平均次数为 20 次,平滑宽度为 1。测试时,样品置于检测窗口的正中心以获得垂直测试条件。因紫外可见光谱仪紫外区信号的稳定性较低,测试工作中每隔 2~3 min 需要进行一次背景校正。

拉曼光谱采用 Renishaw inVia 型显微共焦激光拉曼光谱仪进行测试,聚焦模式为 High,光谱测试范围为  $100\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ (Extent 与 Static 模式)。激光波长分别为 405、532、785 nm,匹配激光波长选择性选用光栅线密度为 2400、1800、1200 line/mm,100 倍短焦物镜。为便于不同样品或不同测试条件下拉曼谱图的观察对比,样品拉曼测试结果谱图均进行了光谱基线的校正,但未经平滑修饰。

样品的光学照片与显微光学照片分别采用 Mobilephone Apple VII 与拉曼光谱仪配置的 Leica 显微成像系统拍摄。

## 3 实验结果与讨论

### 3.1 金珠 UV-Vis 漫反射光谱动态变化特征

大珠母贝(金唇贝)培育的典型金珠样品光学照

片如图 1 中插图所示,所选珍珠的金色浓淡渐变关系为 GGC 003 > GGC 005 > GGC 001 > GGC 009 > GGC 002,且上述珍珠对应的 UV-Vis 漫反射谱图中约在 360 nm、280 nm 处存在强度大小不一的吸收峰<sup>[12]</sup>[图 1(a)中珍珠 GGC 002 金色浓度最浅,360 nm 处的吸收主峰不明显],其中的 280 nm 处的特征吸收在珍珠层文石中普遍存在<sup>[12-15]</sup>。特别说明的是,非大珠母贝养殖的金色珍珠其对应的 UV-Vis 谱图与本文所选取的金色珍珠对应的 UV-Vis 谱图存在

显著的差异<sup>[12]</sup>,本文暂不予讨论,相关工作待进一步开展。

有趣的是,从图 1(b)对比不同金色深浅的金珠可以发现,相应样品 280 nm、360 nm 两处的吸收峰强度存在十分明显的负相关性,即对于同一颗金珠而言:金色越强,360 nm 处吸收峰越强,但 280 nm 处吸收峰越弱,如图 1(b)中珍珠样品 GGC-003 所示;反之,金色越弱,360 nm 处吸收峰越弱,但 280 nm 处吸收峰越强,如图 1(b)中样品 GGC-002 所示。

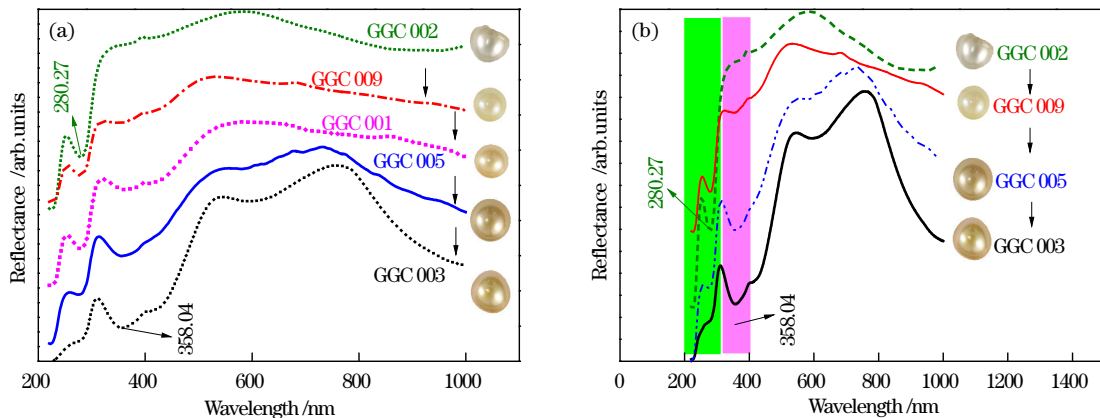


图 1 实验结果。(a)不同金色深浅珍珠的 UV-Vis 漫反射光谱;(b)对应谱图中 280 nm 和 360 nm 处吸收峰强度大小的互反关系  
Fig. 1 Experimental results. (a) UV-Vis diffuse reflectance spectra of golden pearls with different saturations; (b) reciprocal relationship between the intensity at 280 nm and 360 nm in the corresponding spectra

图 1 中,由金珠对应的 UV-Vis 漫反射谱图中约 360 nm 与 280 nm 处吸收峰强度大小与金色珍珠的金黄色饱和度即金色深浅的关系可知,360 nm 处吸收峰强度越强或 280 nm 处吸收峰强度越弱,则珍珠呈现的金色浓度越深。因此,可以利用金珠漫反射谱图中 360 nm 或 280 nm 处吸收峰强度作为金珠的金色深浅分级的半定量衡量指标。

### 3.2 不同波长激光光源下样品的拉曼光谱的动态变化特征

在 405 nm 波长激光光源(功率为 30 mW、光栅线密度为 2400 line/mm)、Static-High 测试模式(100~1700  $\text{cm}^{-1}$ )下,激光能量分别设定为 0.05%、0.5%、1%、5%、10%、50%、100%,对同一颗金珠、同一测试区域进行测试,所获谱图如图 2 所示(以 GCC002 与 GGC003 为例),可以清晰地发现,随着激光能量的提高,217、271、704、1086  $\text{cm}^{-1}$  处归属文石特征峰<sup>[9]</sup>渐显且强度渐增,但未见合浦珠母贝养殖的黄色系 Akoya 珍珠中致色有机质的特征拉曼峰(约 1134  $\text{cm}^{-1}$ 、1532  $\text{cm}^{-1}$ )<sup>[12]</sup>。更值得注意的是,在激光能量设置为 100% 时,其对应的谱图在约 1345  $\text{cm}^{-1}$  与 1590  $\text{cm}^{-1}$  处存在较强的特征峰,由于上述两处特征峰的半峰全宽值较大,以及拉曼测试中激光束对珍珠组成,特别是对其中的有机物存在辐照破坏作用,进一步对比发现,上述两处的拉曼峰与三角帆蚌养殖的粉紫色系珍珠中致色有机质拉曼峰(约 1130  $\text{cm}^{-1}$ 、1510  $\text{cm}^{-1}$ )、合浦珠母

贝养殖的黄色系 Akoya 珍珠中致色有机质拉曼峰(约 1134  $\text{cm}^{-1}$ 、1532  $\text{cm}^{-1}$ )以及前人报道的生物文石  $\nu_3$  拉曼谱带(1464  $\text{cm}^{-1}$  与 1526 或 1574  $\text{cm}^{-1}$ )存在明显的频率位移<sup>[9-12]</sup>。鉴于对应的谱图是在激光能量较高时出现,而在能量较低时未见上述特征峰位,因此本文初步将上述两处的特征峰归属为海水金珠中有机质在激光辐照作用下生成的新物相所致。同时,图 2(a)~(d)中,在同一激光光源、不同激光能量强度下,随着激光能量的增大,上述两处特征峰的峰强逐渐增大且峰位存在明显的规律性频移,1<sup>st</sup>峰位从激光能量 5% 时约 1392  $\text{cm}^{-1}$  处左移至激光能量 100% 时约 1345  $\text{cm}^{-1}$  处,同时 2<sup>nd</sup>峰位从激光能量 5% 时约 1577  $\text{cm}^{-1}$  处右移至激光能量 100% 时约 1590  $\text{cm}^{-1}$  处[图 2(c)和(d)]。

此外,在激光能量为 0.05% 时,对应谱图中未见与珍珠中有机或无机物相关联的明显特征峰位。而当激光能量为 0.5% 时,谱图中仅出现约 1086  $\text{cm}^{-1}$  处的文石拉曼峰[图 2(b)],且特别注意到金色深浅不一的样品(如 GGC002, GGC003)在 150~750  $\text{cm}^{-1}$  区间存在较弱的荧光峰,峰强约为 100[图 2(f)],推测主要由珍珠中的有机质导致。特别值得注意的是,金色深浅不一的珍珠在 150~750  $\text{cm}^{-1}$  区间的荧光峰强度均低于此时珍珠中文石 1086  $\text{cm}^{-1}$  处的拉曼峰[图 2(b)和(e)~(f)]。因珍珠的改色处理多是引入外来色素,而外来色素大多具有一定强度的荧光,因此在珍珠拉曼光谱检测中其短波数区间出现的荧光强度通常可作为



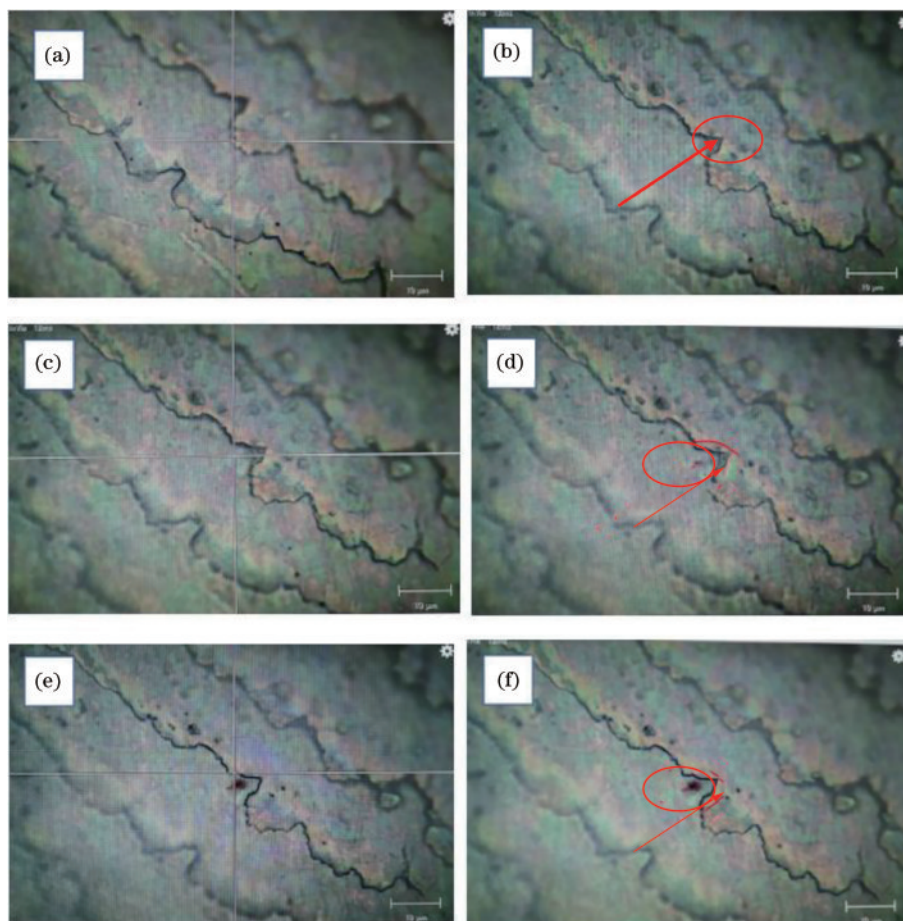


图3 405 nm 波长激光下,不同激光能量对应的金珠表面形貌光学显微照片。(a)激光能量为0.05%;(b)激光能量为0.5%;(c)激光能量为10%;(d)激光能量为50%;(e)(f)激光能量为100%

Fig. 3 Microscopic optical images of golden pearls corresponding to different laser energies under 405 nm wavelength laser. (a) Laser energy is 0.05%; (b) laser energy is 0.5%; (c) laser energy is 10%; (d) laser energy is 50%; (e) (f) laser energy is 100%

域组成成分的改变,因此结合上文不同激光能量下拉曼光谱的特征,特别是约  $1383.74\text{ cm}^{-1}$  与  $1570.20\text{ cm}^{-1}$  处拉曼峰位随着激光能量的增强峰强增大并出现频率位移的动态变化规律,进一步推测上述两处的特征峰是珍珠表面的有机质在激光束辐照下产生的可能与碳相关的有机质所致<sup>[16]</sup>。

鉴于上述应用激光拉曼光谱对材料进行检测定性,特别是对珍珠及类似的有机宝石等含有机质的材料检测而言,因激光能量的大小对反映样品本征信息的完全程度直接关联,同时激光能量较大时对样品存在一定程度的烧蚀,因此选择合适的能量条件显得至关重要。

其次,在以 532 nm 波长激光(功率为 50 mW)、光栅线密度为 1800 line/mm 与 2400 line/mm 测试条件下,对不同金色深浅的珍珠进行检测,同样可见  $1384.13\text{ cm}^{-1}$ 、 $1545.57\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰。与此同时,可以发现随着金珠金色深度的变浅,上述特征峰的程度随之降低并最终消失,且在具有不同金色深浅的珍珠拉曼光谱的长波数区间还可见约  $2837.60\text{ cm}^{-1}$  处强度较弱且较锐的拉曼峰,如图 4(a)所示。

相比 405 nm 激光光源而言,532 nm 激光光源下金珠样品的拉曼光谱短波数区间的文石特征峰更锐化,且随着激光能量的提升,约  $129.03$ 、 $151.97$ 、 $190.93$ 、 $214.99$ 、 $272.89\text{ cm}^{-1}$  处归属文石<sup>[9]</sup>特征峰更趋明显,如图 4(b)和(c)所示。且在该波长的激光下,样品在短波数区间出现荧光峰的半峰全宽更窄,其基线主要分布在  $100\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 。值得再次注意的是,532 nm 波长激光在其能量强度设定为 0.05% 与 0.5% 时,不论金珠颜色深浅其谱图中约  $1084\text{ cm}^{-1}$  处的文石特征峰均高于珍珠中自身有机质引起的荧光峰的强度[图 4(d)],上述特征同 405 nm 激光光源在低能量测试条件下所得结论吻合。

进一步地,以 785 nm (功率为 100 mW,光栅线密度为 1200 line/mm) 波长激光、Extent 与 Static 两种测试模式下对具有不同金色深浅的两颗金珠样品(GGC002 与 GGC003)进行拉曼光谱检测(图 5)。同样,相比于 405 nm 激发波长,样品对应拉曼光谱短波数段的文石特征峰更为锐化明显,在其短波数段同样可见约  $153.05$ 、 $191.03$ 、 $214.47$ 、 $272.67\text{ cm}^{-1}$  处文石碳酸钙的特征峰。

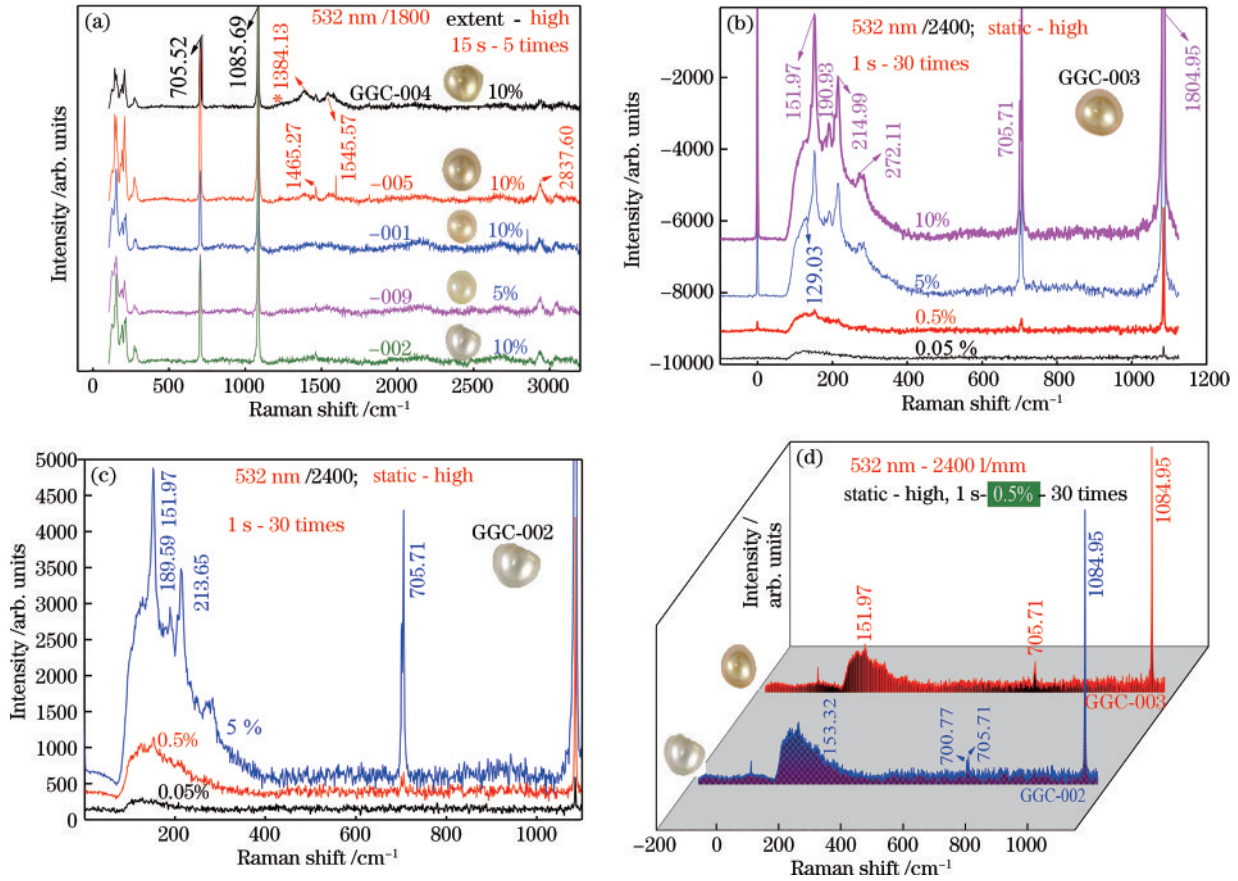


图 4 实验结果。(a)(d)532 nm 激发波长下,不同金色深浅珍珠的拉曼光谱;同一激发波长下,不同激发能量(b) GGC003 与 (c)GGC002 的拉曼光谱

Fig. 4 Experimental results. (a) (d) Raman spectra of golden pearls with different saturations under 532 nm excitation wavelength; Raman spectra of (b) GGC003 and (c) GGC002 under the same excitation wavelength and different laser energies

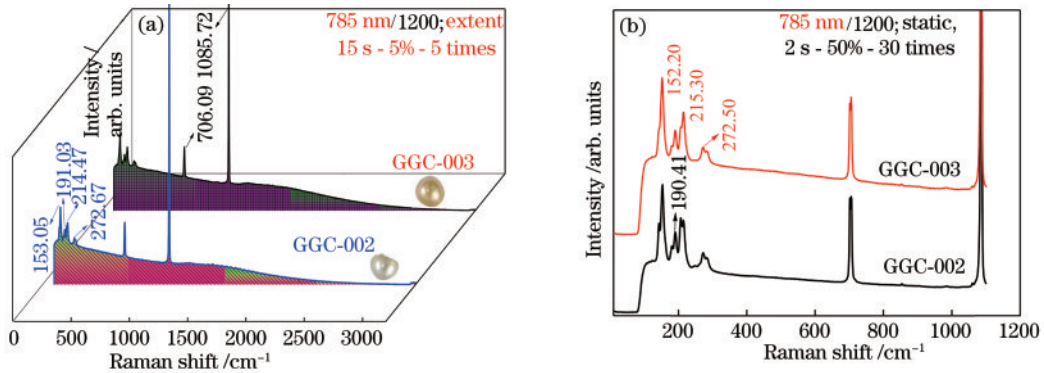


图 5 785 nm 波长激光下,不同金色深浅珍珠的拉曼光谱。(a)激光能量 5%;(b)激光能量 50%

Fig. 5 Raman spectra of golden pearls with different saturations under 785 nm wavelength laser. (a) Laser energy is 5%; (b) laser energy is 50%

## 4 结 论

本文基于 UV-Vis 漫反射光谱和以 405、532、785 nm 为激发波长的拉曼光谱就大珠母贝所养殖的具有不同金色深浅的金珠展开研究。在金色珍珠的紫外可见光谱中,不同金色深浅的金珠在约 360 nm、280 nm 处存在不同强度的特征吸收峰,且 360 nm 吸收强度与金珠表面所呈现的金色深浅成正比,但 360 nm、

280 nm 两处的吸收峰强度存在负相关性。即珍珠呈现的金色越深,360 nm 处吸收峰越强,280 nm 处吸收峰越弱。反之,金色越弱,360 nm 处吸收峰越弱,而 280 nm 处吸收峰越强。因此,360 nm 处的吸收应与珍珠中导致珍珠呈现金色的有机质密切相关。同时,280 nm 或 360 nm 处的吸收峰强度大小可作为金色珍珠金色浓淡的半定量的衡量指标。

分别以 405、532、785 nm 激发波长进行金珠的拉

曼光谱检测,在同一激发波长下,随着测试时设定的激光能量的增加(0.05%~100%),珍珠拉曼谱图中约 1086  $\text{cm}^{-1}$ 、705  $\text{cm}^{-1}$  处,特别是 100~300  $\text{cm}^{-1}$  区间归属于文石的特征峰峰位逐渐明显且峰强渐增。与此同时,在激光能量较低时,珍珠拉曼光谱中约 1086  $\text{cm}^{-1}$  处文石拉曼峰强于珍珠中自身有机质导致的荧光峰强,该特征可为金珠的颜色属性即是否经人工改色处理的判断提供有价值、具有一定指向性的佐证依据。

此外,随着激光能量的进一步增加,激光束对珍珠样品表面的辐照破坏更趋明显。在 405 nm 与 532 nm 激光光源下,珍珠拉曼光谱中约 1300~1600  $\text{cm}^{-1}$  区间出现两处较宽的拉曼峰,鉴于上述两处特征峰的产生及出现频率位移的特征与样品表面辐照烧蚀程度具有一定的关联性,因此初步推测上述较宽的峰位由珍珠表面的有机质在激光辐照作用下产生的新物相所致,且可能为碳的某一物相,上述两处特征峰的归属工作有待进一步展开。同时,淡水珍珠中是否同样会出现上述区间的双峰特征,也有待进一步对比研究。

本文研究工作为当前金色珍珠的颜色形成属性判断定性提供理论与技术支撑,同时对于拉曼光谱在相关宝玉石改色优化处理的鉴定研究中具有一定的借鉴意义。

**致谢** 广西大学资源环境与材料学院张刚生教授对本文通信作者在珍珠课题的研究工作上给予了启蒙性指导,同济大学亓利剑教授对珍珠 UV-Vis 漫反射光谱及拉曼光谱的解谱工作提供了帮助及建设性意见,雷尼绍(上海)贸易有限公司李兆芬老师对本工作提供了测试与解谱指导,浙江杭州国际珠宝城陈剑青老师提供了部分金珠测试样品,在此一并致谢!

### 参 考 文 献

- [1] Elen S. Update on the identification of treated "golden" south sea cultured pearls[J]. *Gems & Gemology*, 2002, 38(2): 156-159.
- [2] Elen S. Spectral reflectance and fluorescence characteristics of natural-color and heat-treated "golden" south sea cultured pearls[J]. *Gems & Gemology*, 2001, 37(2): 114-123.
- [3] 亓利剑,黄艺兰,曾春光. 各类金色海水珍珠的呈色属性及 UV-NIS 反射光谱[J]. *宝石和宝石学杂志*, 2008, 10(4): 1-8.  
Qi L J, Huang Y L, Zeng C G. Coloration attributes and UV-NIS reflection spectra of various golden seawater cultured pearls[J]. *Journal of Gems & Gemology*, 2008, 10(4): 1-8.
- [4] 严俊,陶金波,邓小琼,等. 金色海水养殖珍珠异常的 UV-Vis 反射与 FTIR 光谱特征[J]. *光谱学与光谱分析*, 2014, 34(5): 1206-1210.  
Yan J, Tao J B, Deng X Q, et al. The unique reflection spectra and IR characteristics of golden-color seawater cultured pearl[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2014, 34(5): 1206-1210.
- [5] 严俊,陶金波,任叶叶,等. 天然金色海水养殖珍珠的微结构及其紫外-可见图谱特征研究[J]. *光学学报*, 2014, 34(4): 0416005.  
Yan J, Tao J B, Ren Y Y, et al. Study on microstructure and UV-Vis spectra characteristics of natural-color golden seawater cultured pearl[J]. *Acta Optica Sinica*, 2014, 34(4): 0416005.
- [6] 陈育,郭守国,史凌云. 光谱学在金黄色海水珍珠鉴定中的应用[J]. *光学学报*, 2009, 29(6): 1706-1709.  
Chen Y, Guo S G, Shi L Y. Application of spectroscopy in identification of golden saltwater pearl[J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, 29(6): 1706-1709.
- [7] 刘雯雯,李立平. 珍珠的金黄色染色工艺及染色珍珠的鉴定[J]. *宝石和宝石学杂志*, 2007, 9(4): 33-36, 68.  
Liu W W, Li L P. Technology and identification of golden dyed pearls[J]. *Journal of Gems & Gemology*, 2007, 9(4): 33-36, 68.
- [8] 周丹,李立平. 浅表层加色处理金色海水珍珠的谱学鉴别特征[J]. *宝石和宝石学杂志*, 2014, 16(2): 71-77.  
Zhou D, Li L P. Spectral identification characteristics of superficial-layer dyed golden seawater cultured pearls[J]. *Journal of Gems & Gemology*, 2014, 16(2): 71-77.
- [9] Urmos J, Sharma S K, MacKenzie F T. Characterization of some biogenic carbonates with Raman spectroscopy[J]. *American Mineralogist*, 1991, 76(3/4): 641-646.
- [10] 张刚生,谢先德,王英. 三角帆蚌贝壳珍珠层中类胡萝卜素的激光拉曼光谱研究[J]. *矿物学报*, 2001, 21(3): 389-392.  
Zhang G S, Xie X D, Wang Y. Raman spectra of carotenoid in the nacre of *Hyriopsis cumingii* (lea) shell[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2001, 21(3): 389-392.
- [11] Karampelas S, Fritsch E, Mevellec J Y, et al. Determination by Raman scattering of the nature of pigments in cultured freshwater pearls from the mollusk *Hyriopsis cumingii*[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2007, 38(2): 217-230.
- [12] Otter L M, Agbaje O B A, Huong L T T, et al. Akoya cultured pearl farming in eastern Australia[J]. *Gems & Gemology*, 2018, 53(4): 423-437.
- [13] Yan J, Zhang J, Tao J B, et al. Origin of the common UV absorption feature in cultured pearls and shells[J]. *Journal of Materials Science*, 2017, 52(14): 8362-8369.
- [14] Yan J, Zhang J, Sun Q, et al. The unique UV-Vis reflection features of the nacre of *Hyriopsis cumingii* shells, and its formation mechanisms[J]. *Dyes and Pigments*, 2021, 184: 108753.
- [15] Karampelas S. Spectral characteristics of natural-color saltwater cultured pearls from *Pinctada maxima*[J]. *Gems & Gemology*, 2012, 48(3): 193-197.
- [16] 吴娟霞,徐华,张锦. 拉曼光谱在石墨烯结构表征中的应用[J]. *化学学报*, 2014, 72(3): 301-318.  
Wu J X, Xu H, Zhang J. Raman spectroscopy of graphene[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2014, 72(3): 301-318.