

Akoya 灰珍珠与处理灰珍珠的鉴别特征

贾楠¹, 陈晶晶¹, 罗跃平¹, 王妍¹, 范澄兴²

1. 国家首饰质量监督检验中心, 北京 100101

2. 国首(深圳)珠宝首饰检测有限公司, 深圳 518020

摘要: 本文以 Akoya 灰珍珠及辐照 Akoya 灰珍珠、染色淡水灰珍珠为主要研究对象。采用常规显微观察, 结合紫外荧光分析、X 射线荧光光谱仪分析、紫外—可见吸收光谱分析、光致发光光谱和显微激光拉曼光谱分析对研究对象进行了研究。显微观察发现 Akoya 灰珍珠和辐照 Akoya 灰珍珠具有典型的海水珍珠的螺旋状生长结构, 染色淡水珍珠具典型淡水珍珠的表面生长结构和不规则色斑; 微量元素分析表明, 海水灰珍珠富 Sr 贫 Mn, 淡水珍珠则反之, 可以采用该方法加以鉴别; 紫外可见光谱仪分析表明, Akoya 灰珍珠和辐照 Akoya 灰珍珠差异不明显, 染色淡水灰珍珠紫外—可见吸收光谱具有 500~700nm 处染料吸收峰; 光致发光分析显示, 相对于 Akoya 灰珍珠, 辐照 Akoya 灰珍珠和染色淡水灰珍珠在蓝区具有蓝移的现象, 且染色淡水灰珍珠图谱具有特征的 630nm 有机色素的发光峰; 拉曼光谱分析结果显示, 辐照 Akoya 灰珍珠及染色淡水灰珍珠在 3000~5000cm⁻¹ 范围内出现很强的荧光背景, 且受荧光背景的干扰, 文石特征峰明显变弱。综合以上测试, 可以很好地区别颜色为天然成因的 Akoya 灰珍珠和处理灰珍珠。

关键词: Akoya 灰珍珠; 辐照; 染色; 紫外—可见吸收光谱; 光致发光光谱; 拉曼光谱

中图分类号: P575

文献标识码: A

文章编号: 1002-1442(2021)02-0019-08

Identification of Akoya Gray Cultured Pearl from Treated Gray Cultured Pearl

JIA Nan¹, CHEN Jingjing¹, LUO Yueping¹, WANG Yan¹, FAN Chengxing²

1. National Jewellery Quality Supervision and Inspection Center of China, Beijing 100101

2. National Jewellery (shenzhen) gemstone and jewellery testing company, Shenzhen 518020

ABSTRACT: Akoya gray cultured pearls, irradiated Akoya gray cultured pearls and dyed freshwater cultured pearls are taken as the main research samples studied in this paper. The research objects were studied by microscopic observation, ultraviolet fluorescence analysis, X-ray fluorescence spectrometer, ultraviolet visible absorption spectroscopy,

收稿日期: 2020-12-24, 接受日期: 2021-02-02

作者简介: 贾楠(1980-), 女, 标准化工程师, 国家注册珠宝质检师, Email: jianan0422@163.com。

photoluminescence spectroscopy and Raman spectrum analysis. The microscopic observation showed that the Akoya gray pearl and irradiated Akoya gray pearl had obvious spiral growth structure, while the dyed fresh-water cultured pearls had the surface growth structure and irregular spots of typical freshwater pearls. The trace element analysis showed that gray saltwater cultured pearls were rich in Sr and poor in Mn, while the freshwater pearls were rich in Mn and poor in Sr. So the method could be used to identify the type of the pearls. The UV-Vis spectrograph analysis showed that there was no significant difference between Akoya gray cultured pearls and irradiated Akoya gray cultured pearls, and the dyed absorption peak at 500~700nm was observed in the UV-Vis absorption spectrum of dyed freshwater pearls. The photoluminescence analysis showed that the irradiated Akoya gray cultured pearl and the dyed freshwater gray pearls showed blue shift in the blue region compared with the Akoya gray cultured pearl, and the dyed freshwater gray pearls had the characteristic luminescence peak of 630nm organic pigment. The results of the spectrophotometric analysis showed that the irradiated Akoya gray cultured pearl and the dyed freshwater gray pearls had a strong fluorescence background in the range of 3000~5000cm⁻¹, and the characteristic peak of Arachite was obviously weakened by the interference of the fluorescence background. Based on the above tests, Akoya gray cultured pearls of natural origin can be well distinguished from treated gray pearls.

KEY WORDS: Akoya gray cultured pearl; irradiated; dyed; ultraviolet visible absorption spectroscopy; photoluminescence spectroscopy; Raman spectrum

前言

Akoya 珍珠是指日本濑户内海产出的有核珍珠, 它的直径比较小, 一般在 3~9mm, 珍珠层较薄, 然而珠光非常亮, 在业内有“小灯泡”之称。这是由于它生长的环境在日本海域, 相对温度较低, 珍珠生长较慢。Akoya 珍珠因其光泽强、圆度好及晕彩出色, 近年来成为消费者追捧的对象。Akoya 珍珠的颜色主要分为白色系与灰色系等, 其灰色系中的高品质蓝灰色 Akoya 珍珠, 又称“真多麻”, 因产量低、品质好, 更是引起众多珍珠饰品爱好者的关注和喜爱, 价格一路飙升, 风靡世界珍珠市场。但由于 Akoya 灰珍珠产量小, 市场供不应求, 因此一些不良商家以处理珍珠假冒 Akoya 灰珍珠, 损害了消费者的合法利益, 有必要对处理珍珠进行鉴定, 以维持市场的秩序。

前人对珍珠改色的研究较多, 但主要集中在对金色珍珠和黑色珍珠的改色和鉴定上^[1-4], 对于灰色珍珠的改色(辐照、染色)仅见少量报道, 如 Yasunori Matsuda^[5]研究了不同剂量 γ 射线对珍珠颜色的影响; 李立平^[6]研究了染色珍珠和辐照珍珠的常规鉴别; 邵慧萍^[7]等对两类灰色珍珠进行了红外和紫外光谱学研究。本文以 Akoya 灰珍珠、辐照 Akoya 灰

珍珠和染色淡水灰珍珠为研究对象, 通过不同光谱学的综合研究, 对比它们的鉴定特征, 以期为灰珍珠的实验室检测提供数据依托和技术支持。

1 研究对象和测试方法

1.1 研究对象

此次研究是基于与韩国优信实验室合作的项目, 韩国项目组在日本收集了上百粒颜色为天然成因的 Akoya 灰珍珠和辐照 Akoya 灰珍珠。本次研究把灰珍珠分为三类, 第一类为 Akoya 灰珍珠, 以样品 N-1 为代表; 第二类为辐照 Akoya 灰珍珠, 以样品 R-1 为代表; 第三类为染色淡水灰珍珠, 以样品 D-1、D-2 为代表。D-1、D-2 样品在国内某珍珠市场购得。样品如图 1 所示。



图 1 研究对象
Fig.1 Samples

1.2 测试方法及测试条件

采用岛津等量型色散X射线荧光光谱仪(EDX-GP)对样品的微量元素进行测定,测量精度:1ppm,准直器:5mm,旋转:No,氛围:Air。

使用 GEM-3000 型珠宝检测仪获得样品的紫外—可见吸收光谱(反射法),测试范围 225~1000nm,积分时间:75ms,平均次数:11,平滑宽度:2nm。

采用 PL-Image18302 型图像光致发光光谱仪对样品进行光致发光光谱分析,激发光源波长:405nm,实验温度:室温,功率:0.22W,扫描时间:6s,扫描次数:100 次,测试范围:360~1100nm。

使用 Thermo Scientific DXR 型共聚焦显微激光拉曼光谱仪进行拉曼光谱分析,激发光源波长:532nm,实验温度:室温,功率:3mW,扫描时间:3s,扫描次数:10 次,狭缝 25 μ m,测试范围:540~800nm。

2 结果与讨论

2.1 宝石学特征

本次研究的四件样品体色均为灰色,带有不同色调的伴色和晕彩,具不同强度的珍珠光泽,直径在 8.0~10.0mm 之间,肉眼观察外观符合 Akoya 灰珍珠的特点。

在宝石显微镜下,样品 N-1 和 R-1 显示紧密排列的等高线的表面特征(图 2-a),为典型海水珍珠的表面特征,表明 N-1、R-1 为海水珍珠;样品 D-1、D-2 表面有排列较稀疏的等高线及层状生长结构,为淡水珍珠的典型结构,表明样品 D-1、D-2 为淡水珍珠。样品 N-1 珠孔处可见白色珠核及黑褐色的有机质薄层,可以判定这颗 Akoya 灰珍珠的颜色是由珠核与珍珠质层之间的黑色有机物所致;样品 R-1 缺陷处可见颜色富集(图 2-b),从珠孔处观察可见珠核颜色发黑,珠核与珠层间未见黑褐色有机质层,

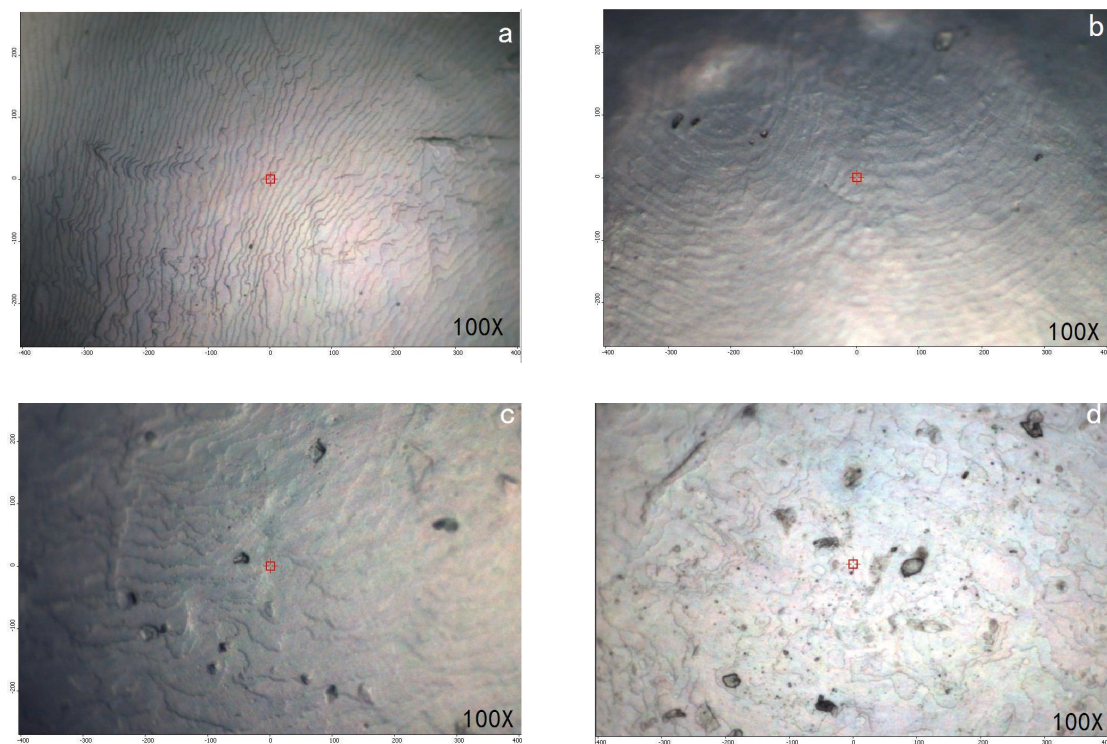


图 2 10 $\times$ 放大下的样品表面结构 (a:N-1, b:R-1, c:D-1, d:D-2)

Fig.2 Surface structure under 10 $\times$ magnification (a:N-1, b:R-1, c:D-1, d:D-2)

且灰色仅附着于珍珠表层，因此认为此样品可能经过辐照处理，灰珍珠的珠核变黑是由于辐照处理导致 Mn 元素价态发生改变所致^[8]；样品 D-1、D-2 表面有明显的色斑（图 2-c、图 2-d），表明其颜色为染色所致。研究表明^[6]，海水珍珠辐照处理通常使海水珍珠呈灰色，淡水珍珠辐照处理通常使珍珠呈更深的紫黑色、孔雀绿色和古铜色，因此灰色淡水珍

珠处理方法一般为染色法。这也符合本次研究的结果。样品的表面特征描述汇总见表 1。

将四件样品放入紫外荧光灯下观察,长波紫外光(LW)下, N-1 样品显示中等黄绿色荧光, R-1、D-2 样品显示蓝白色荧光, D-1 样品为荧光惰性；短波紫外光 (SW) 下的荧光特征和 LW 下基本一致，但强度有所减弱。长波紫外光 LW 及短波紫外光 SW 下的特征如图 3。

表 1 样品外观特征描述
Table 1 Appearance description of sample

编号	颜色	尺寸 (mm)	光泽	放大检查
N-1	浅灰色	9.86-9.23	强珍珠光泽，可见清晰映像	整体平整光滑，强晕彩，等高线排列紧密、规则，孔洞处观察，可见珠层与珠核的间隔，白色珠核。
R-1	银灰色，淡绿色伴色	8.57	光泽较强，可见较清晰映像	等高线排列紧密、规则，孔洞处观察，可见珠层与珠核的间隔，珠核颜色比珍珠层略深。
D-1	银灰色，淡粉色伴色	8.28-8.87	光泽较强，可见较清晰映像	等高线稀疏程度一般，可见缺陷，孔洞处可见黑色层。
D-2	蓝灰色	8.78-8.92	光泽中等，可见一般清晰映像	等高线稀疏，表皮较粗糙，缺陷处可见颜色略微富集。

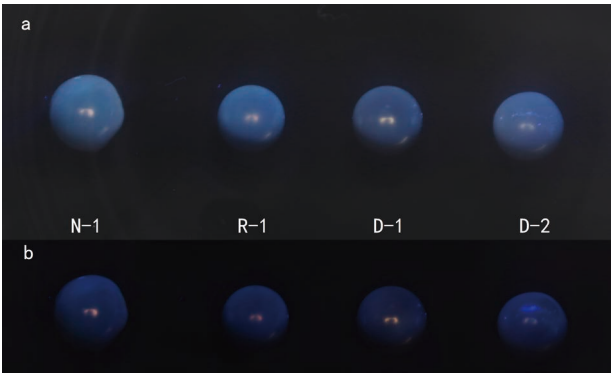


图 3 样品的荧光特征 a: LW, b: SW
Fig.3 Fluorescence under long wave and short wave ultra-violet a: LW b: SW

2.2 X 射线荧光光谱仪

X 射线荧光光谱仪是实验室无损检测中常用的方法，通过测定珍珠中微量元素的种类和质量分数来鉴别淡水珍珠和海水珍珠。

珍珠中主要的微量元素是 Mn 和 Sr。前人研究认为^[9,10]，在测试条件一致的情况下，天然海水珍珠 Mn 含量小于 $3\times10^{-6}\sim4\times10^{-6}$ ，而淡水珍珠 Mn 含量一般大于 100×10^{-6} ，天然海水珍珠 Mn 含量明显低于淡水珍珠。而天然海水珍珠 Sr 含量为 $500\times10^{-6}\sim1000\times10^{-6}$ ，淡水珍珠 Sr 含量为

$100\times10^{-6}\sim400\times10^{-6}$ ，天然海水珍珠的 Sr 含量较高，但二者 Sr 含量的差距不如 Mn 含量的差异显著。因此，Mn 含量的高低可作为判定珍珠品种的依据之一。

不同元素的 X 射线荧光强度与其含量存在一定的线性关系，通过测量特征 X 射线的强度，可以反映该元素的含量。由于 Ca 为珍珠的主要元素且含量较高，Mn 和 Sr 为微量元素，故通过测试 Mn/Ca 和 Sr/Ca 的比值来得到 Mn 和 Sr 的相对含量，从而判定珍珠的品种。实验室的大量测试结果显示，淡水珍珠 Mn/Ca 比值大于 0.002，海水珍珠 Mn/Ca 比值小

于 0.001；淡水珍珠 Sr/Ca 小于 0.06，海水珍珠 Sr/Ca 比大于 0.06。

由表 2 可见，样品 N-1、R-1 富 Sr 贫 Mn，符合海水珍珠的微量元素特点，表明 N-1 和 R-1 为海水珍珠；样品 D-1、D-2 与 N-1、R-1 相比较，Mn 的含量明显升高，而 Sr 的含量明显降低，符合淡水珍珠的微量元素特点，表明 D-1、D-2 为淡水珍珠，这一结果与显微镜下样品表面结构特征相吻合。

表 2 X 荧光能谱仪检测结果
Table 2 Testing result by XRF

比值	编号	N-1	R-1	D-1	D-2
Mn/Ca		0.0003	0	0.004	0.007
Sr/Ca		0.09	0.1	0.02	0.02

2.3 紫外—可见吸收光谱

颜色是物体对特定波长的光选择性吸收的结果，紫外—可见吸收光谱可以测量物体对可见光的吸收，是研究宝石颜色成因的重要手段。测试结果显示（图 4），R-1 与 N-1 类似，在 400~600nm（以 530nm 为中心）处具有一个宽的吸收带，位置发生蓝移，该吸收是珍珠呈灰色的主要原因，这与宋彦军^[11]的测试结果一致，但对于区分天然无处理与辐照成因的灰珍珠没有太大的鉴定意义。

样品 D-1、D-2（图 5）与 N-1 不同，无 400~600nm 的宽带吸收，而是在 500~700nm 处（以 630nm 为中心）有宽吸收带。此峰可以作为染色灰珍珠的重要鉴定依据。

2.4 光致发光（PL）光谱

光致发光（简称 PL，包括荧光和磷光光谱）光谱是一种无损检测方法，这种方法采用光（通常为激光）照射物质，并以图表的形式将波长与物质相对应的发光强度记录下来。近年来，PL 光谱（荧光光谱）在鉴定有机宝石，如珍珠和珊瑚的颜色成因方面具有重要的作用^[12, 13]。应用 PL 光谱能够精确记录荧光的位置，能很好地应用在珍珠的鉴别中。研究表

明^[12]，天然未经处理（或仅经漂白）的 Akoya 灰珍珠在 490~500nm 处具有强荧光峰。

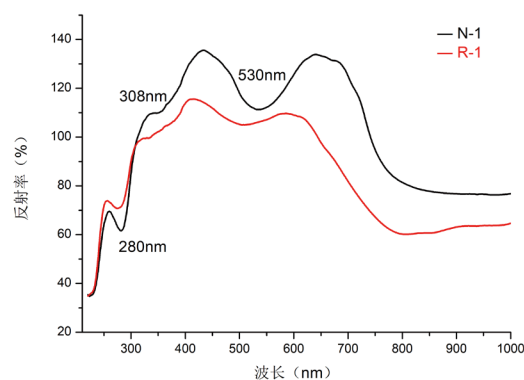


图 4 样品 N-1 和 R-1 的紫外可见吸收光谱
Fig.4 UV-Vis absorption spectrum of N-1 and R-1

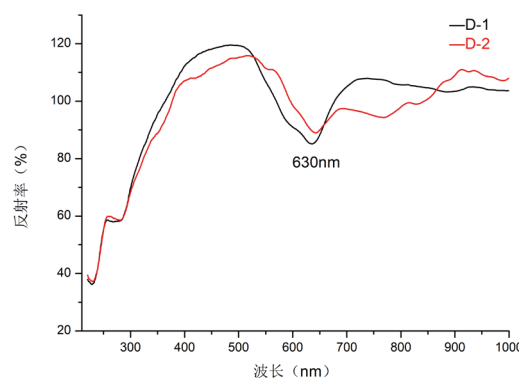


图 5 样品 D-1 和 D-2 的紫外可见吸收光谱
Fig.5 UV-Vis absorption spectrum of D-1 and D-2

测试结果显示，N-1 样品（图 6-a）在 500nm 可见明显荧光峰，为天然 Akoya 灰珍珠。该峰是 N-1 在紫外下呈黄绿色荧光的原因。与 N-1 不同，辐照和染色处理灰珍珠的荧光峰出现在 460nm 处（图 6-b、6-c、6-d），该荧光峰反映在紫外荧光下样品显示偏蓝的荧光，与天然未处理的偏黄绿色荧光不同。除 460nm 荧光峰外，染色处理灰珍珠（D-1、D-2 样品）在 671nm 附近可见明显的荧光峰。因此，460nm 的荧光峰可以作为灰色珍珠是否经过处理的重要依据，由于不同剂量的辐照或染色剂的不同，可能会产生不同的荧光峰^[5]，所以低于 490nm 的荧光峰都应引起注意；同时 671nm 的荧光峰还可以作为珍珠经过染色处理的诊断性证据。

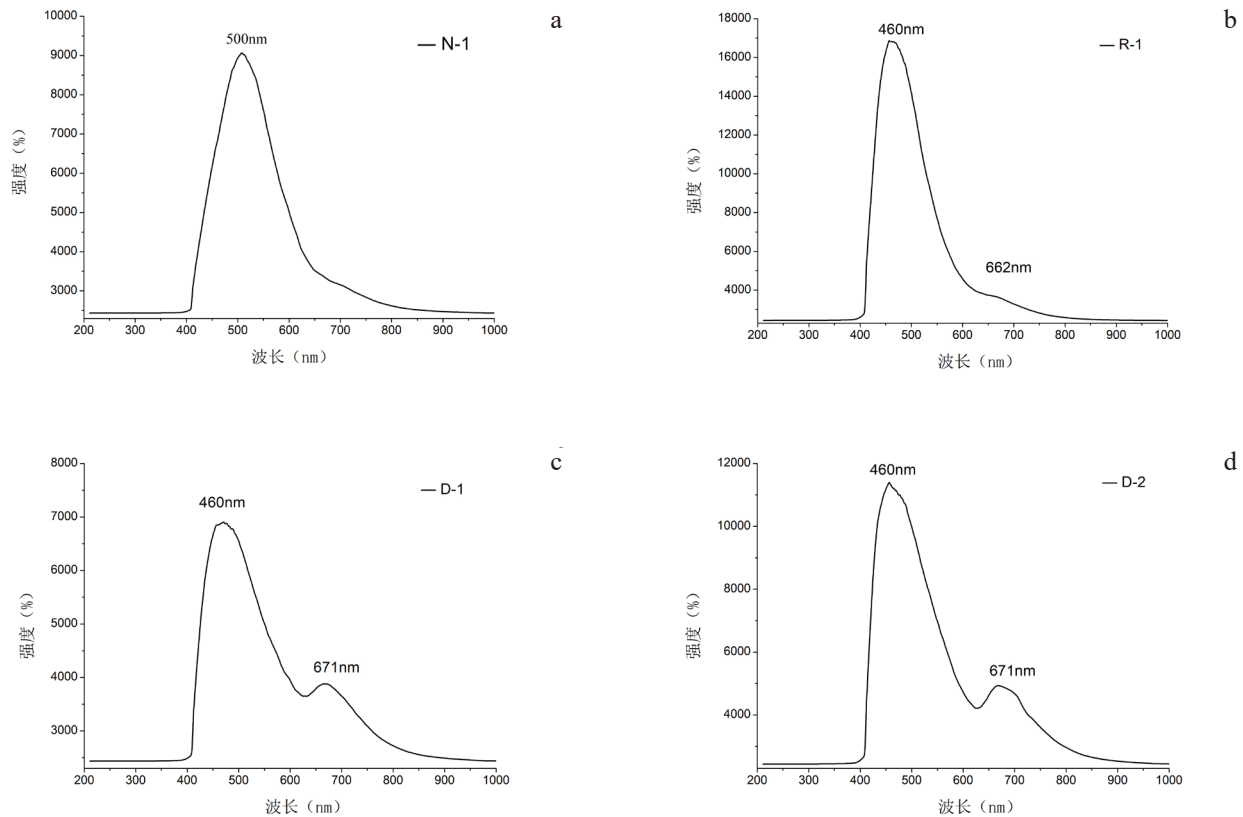


图6 样品的PL谱图 (a:N-1, b:R-1, c:D-1, d:D-2)
Fig.6 PL spectrum of samples (a:N-1, b:R-1, c:D-1, d:D-2)

2.5 拉曼光谱

拉曼光谱技术基于光的非弹性散射提供分子振动的相关信息,对样品的组成成分和晶体结构进行表征。目前研究主要是针对染色金珍珠和天然养殖金珍珠的拉曼光谱特征对比,认为在相同测试条件下,染色金珍珠的拉曼光谱荧光背景强度明显高于天然养殖金珍珠,强荧光背景可以作为染色或者辐照金珍珠的辅助鉴定依据^[14]。本文参考这一研究结果,对现有的四颗灰珍珠进行拉曼光谱的荧光背景检测。

经拉曼光谱分析(图7),样品N-1具有 1085cm^{-1} 、 701cm^{-1} 、 705cm^{-1} 、 276cm^{-1} 、 217cm^{-1} 等尖锐的拉曼特征峰, 1085cm^{-1} 处特征峰归属于 CO_3^{2-} 的对称伸缩

振动 ν_1 , 701cm^{-1} 、 705cm^{-1} 处特征峰归属于 CO_3^{2-} 的面内弯曲振动 ν_2 , 276cm^{-1} 、 217cm^{-1} 等处的特征峰归属于文石矿物的晶格振动;样品R-1、D-1、D-2整体图谱毛刺多,部分文石特征峰消失,仅具有极弱的 1085cm^{-1} 、 701cm^{-1} 、 705cm^{-1} 峰,并且具有强荧光背景,在 $3000\sim 5000\text{cm}^{-1}$ 范围内出现强荧光背景宽峰。前人研究^[14]发现经辐照、染色后,珍珠的荧光明显增强,说明受辐照和染色剂的影响,会产生强发光中心,使得文石的特征峰明显变弱。可见经过染色、辐照处理的珍珠,文石层受到不同程度的破坏,使得原本尖锐的文石特征峰减弱或消失,与本文得到的结论相吻合,同时也符合镜下观察表面形貌特征的结果。

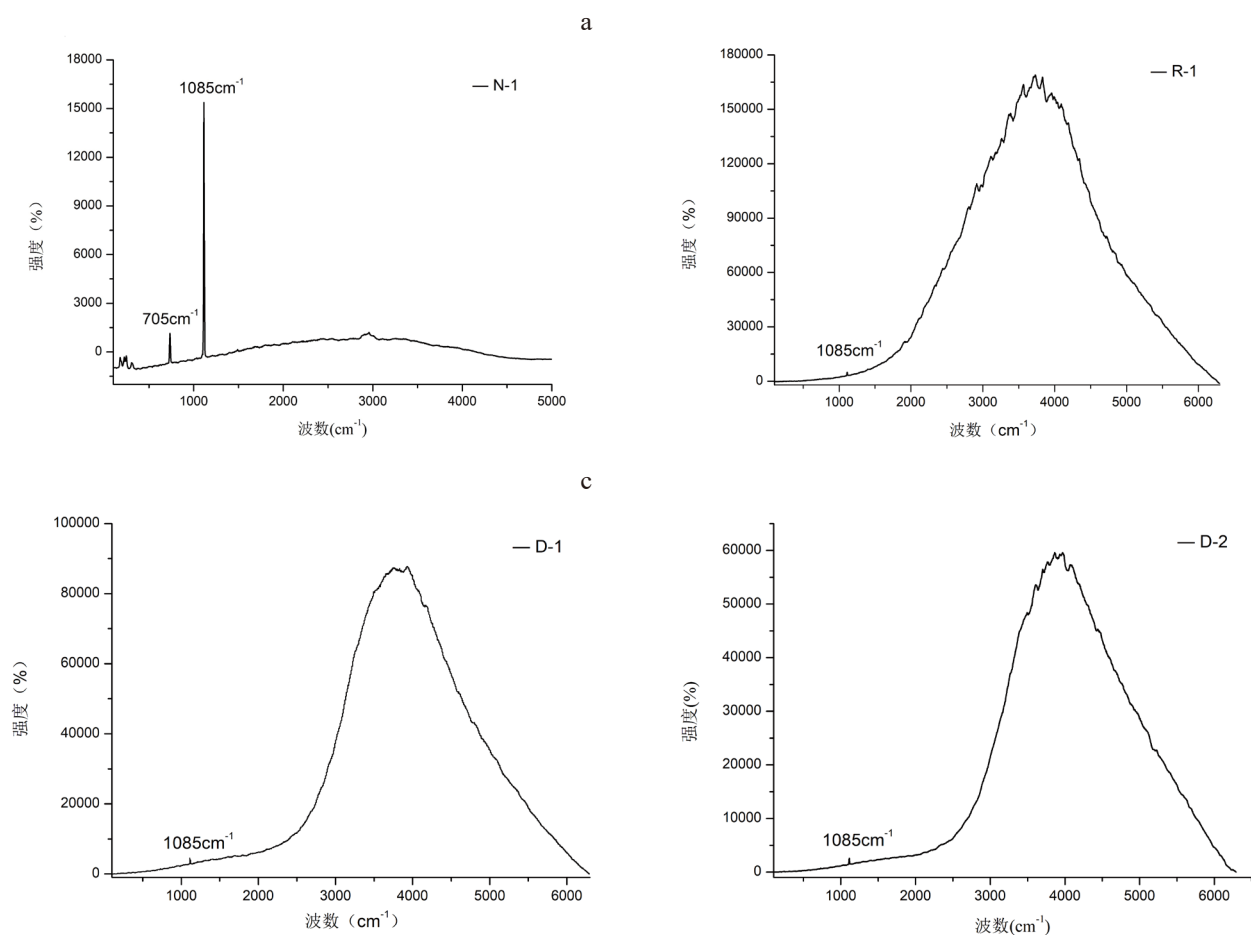


图7 拉曼对比图 (a:N-1, b:R-1, c:D-1, d:D-2)
Fig.7 Raman spectrum (a:N-1, b:R-1, c:D-1, d:D-2)

3 结论

本次研究表明,应用无损的方法可以对处理灰珍珠进行准确鉴定。鉴定应综合表面特征分析、X射线荧光光谱分析、紫外—可见光光谱分析、光致发光光谱分析、拉曼光谱分析,其中与荧光属性相关的分析(紫外荧光、光致发光、拉曼光谱)是鉴定处理灰珍珠的关键:

(1) 在 PL 光致发光光谱(或荧光光谱)中,天然 Akoya 灰珍珠主峰位于 490~500nm 范围内,处理灰珍珠的主峰则位于 460nm 附近,因此低于 490nm 的特征峰可作为鉴定处理灰珍珠的诊断性依据。

(2) 在 PL 光致发光光谱(或荧光光谱)中,位

于 671nm 处的染料荧光峰,以及在紫外可见吸收光谱中 500~700nm 处的染料吸收峰,可作为鉴定染色处理灰珍珠的诊断性证据。

(3) 强的拉曼荧光背景也是处理灰珍珠的重要佐证,也应引起足够的警惕。

参考文献 / REFERENCE

- [1] 董珏慧,王以群,史凌云,等.黑色珍珠的无机染色[J].华东理工大学学报(自然科学版),2013,39(2):172-177.
- [2] 马坡,曾宸多,冯以佳,等.养殖珍珠染色的光谱

- 鉴定分析[J]. 科学技术创新, 2018, (27): 1-3.
- [3] 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(33-36): 16-21.
- [4] Shane E. Update on the identifcaiton of treated golden south sea cultured pearls[J]. Gems & Gemology, 2002, 38(2): 156-159.
- [5] Matsuda Y, Miyoshi T. Effects of γ -Ray irradiation on colour and fluorescence of pearls[J]. Civil Engineering Infrastructures Journal, 1988, 27(2): 235-239.
- [6] 李立平, 陈钟惠. 染色珍珠和辐照珍珠的常规鉴别[J]. 宝石和宝石学杂志, 2000, 2(3): 16-21.
- [7] 邵慧萍, 严雪俊, 严俊, 等. 应用傅里叶变换红外光谱与紫外可见吸收光谱鉴别两类海水养殖灰色珍珠[J]. 岩矿测试, 2019, 3(5): 489-496
- [8] 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.
- [9] 兰延, 张珠福, 张天阳. 荧光能谱技术鉴别淡水珍珠和海水珍珠的应用[J]. 宝石和宝石学杂志, 2010, 12(4): 31-35.
- [10] Yan J, Zhang J, Tao J, et al. Origin of the common UV absorption feature in cultured pearls and shells[J]. Journal of Materials Science, 2017, 52(14): 8362-8369.
- [11] 宋彦军, 张义丞, 武云龙, 等. 银灰色马氏贝海水珍珠的光谱学特征与颜色成因[J]. 矿物学报, 2017, 37(6): 712-716.
- [12] Zhou C H, Tsung-han, Nicholas S, et al. Optical whitening and brightening of pearls:A fluorescence spectroscopy study[J]. Gems & Gemology, 2020, 56(2): 258-265.
- [13] Thomas H, Stefanos K, Emmanuel F, et at. Luminescence spectroscopy and microscopy applied to study gem materials:a case study of C center containing diamonds[J]. Mineralogy and Petrology, 2013, 107(3): 393-413.
- [14] 郭倩, 徐志. 天然金珍珠和染色金珍珠的致色因素和鉴定分析方法研究进展[J]. 岩矿测试, 2015, 34(05): 512-519.