

广西合浦养殖珍珠的宝石学特征

Characteristics of Gemology of Marine-cultured Pearls in Hepu, Guangxi

邹进福 孔 蓓 邓燕华
Zou Jinfu Kong Bei Deng Yanhua

(桂林工学院 桂林市建干路 12号 541004)

(Guilin Institute of Technology, 12 Janggan Road, Guilin, Guangxi, 541004)

摘要 合浦养殖珍珠的结构可分为珍珠层型、棱柱层型及复合型三类。化学成分主要为碳酸钙,其次为有机质和水,此外含有多种微量元素。矿物成分是由碳酸钙的两种矿物相文石和方解石组成,文石为主要组成矿物,文石与方解石含量的比值愈高,珍珠质量愈好,反之,愈差。珍珠中的微量元素没有以类质同像方式参与到矿物晶格中,水是以吸附态存在。珍珠的颜色以白色、淡黄色为主,密度 $2.65\sim 2.76\text{ g/cm}^3$,维氏硬度 $163\sim 183\text{ kg/mm}^2$,折光率 $1.533\sim 1.690$,珍珠形态以圆形为主,大小一般在 $4\sim 7\text{ mm}$,珍珠工艺性能的评价通常采用“光、重、圆、大”四字标准。

关键词 养殖珍珠 宝石学 矿物学 波谱学

Abstract The structure of the Hepu marine-cultured pearls is divided into three types: pearl layer, prismatic layer and compound layer. The chemical compositions are mainly calcium carbonate, supplemented by organic matter and adsorptive water, and with minor amounts of microelements. The major mineral constituents are composed of dimorphous mineral facies aragonite to calcite, the quality of Hepu pearls increases with the ratio of aragonite and calcite. The microelements in Hepu pearls are not in the form of isomorphism and they are not entering the mineral crystal lattice. Hepu pearls are well-rounded, have an elegant pearly luster, and are $2.65\sim 2.76\text{ g/cm}^3$ in density, $163\sim 183\text{ kg/mm}^2$ in hardness, $4\sim 7\text{ mm}$ in mean diameter, $1.533\sim 1.690$ in refractive index, the appreciative standards of the pearls are luster, weight, shape and size.

Key words marine-cultured pearl, gemology, mineralogy, spectroscopy

合浦县港湾地理环境优越,气候温和,是珍珠贝类繁衍生息的家园。合浦养殖珍珠自古以来以颗硕圆润、凝重结实、大而浑圆、色泽艳丽、宝光莹韵而驰名中外,但近年来,由于外在因素(如母贝质量、海水盐度、工业污染)影响,珍珠的产量和质量已不能满足国内外市场需求。深入研究合浦珍珠的宝石学特征,理论上可充实珍珠的矿物学、波谱学等资料,实践上能为解决我国海水养殖珍珠资源的紧缺,开展珍珠深加工及质量改善等提供新的科学依据。

1 珍珠结构

珍珠是由珍珠贝类外套膜的一部分细胞所分泌

的壳角蛋白和碳酸钙结晶围绕一个核心重叠沉积而成的物体。光学显微镜和扫描电镜观察表明,发育完全的合浦养殖珍珠其结构有珍珠层型、棱柱层型和复合型三种类型。每种类型从中心到外表由三部分组成。(1)珍珠的最内层为珠核;(2)次内层为无定形基质层,紧贴于珠核的表面,厚度一般为 $0.01\sim 0.10\text{ mm}$,化学组成为有机质,也可混有无机物的结晶颗粒。在优质珍珠中,这层基质层很薄($<0.01\text{ mm}$)甚至不出现;(3)外层是珍珠层(型)(又称文石层),这是珍珠的主要成分,直接决定珍珠质量的优劣,它是由几百甚至上千文石结晶薄层与壳角蛋白的薄膜交替累积而成。每层文石结晶厚度 $0.3\sim 0.5\mu\text{m}$,文石单晶长 $3\sim 5\mu\text{m}$,宽 $2\sim 3\mu\text{m}$,厚 $0.2\sim 0.5\mu\text{m}$,为六方板状或不规则多边形的扁平板块

状,壳角蛋白膜的厚度为 0.015~ 0.1 μ m,文石的结晶薄层与壳角蛋白膜如砌砖一样有规律地排列显示出整齐层状构造。在质量较差的珍珠中(如棱柱珠)外层并不是由文石组成,而是由成放射状或疏状的方解石结晶层(型)(又称棱柱层)构成;部分珍珠的外层是由珍珠层和棱柱层的复合层(型)构成,且珍珠层与棱柱层的发育程度、厚度不同,两者复合的比例是不固定的。

2 化学成分

合浦珍珠除含大量无机成分外,还含有一定量的有机成分(壳角蛋白)及水分等(见表 1)无机成分主要为碳酸钙,其次是氧化硅、氧化镁、氧化锶等多种微量元素(见表 2),壳角蛋白主要有甘氨酸等 18 种氨基酸组成(见表 3),从优质珠、一般珠到棱柱珠,壳角蛋白的含量呈依次递增趋势。

表 1 合浦珍珠的化学组成

Table 1 The results of chemical analysis of the Hepu pearls

珍珠类型 Type of pearls	颜色 Colour	化学组成 Chemical constituents (%)		
		无机成分 Inorganic composition	壳角蛋白 Keratin	水 Water
优质珠 High quality pearls	白色 White	94.20	5.14	0.66
一般珠 Ordinary pearls	浅灰色 Pale grey	89.92	9.01	1.07
棱柱珠 Prismatic pearls	土黄色 Yellow	88.67	10.01	1.32

3 矿物成分

珍珠的组成矿物长期以来被认为是由层状的霏石(文石)矿物结晶组成^[1~2];周佩玲研究南珠的组成矿物认为,珍珠组成矿物主要是文石,占 95% 以上,方解石极少,小于 5%^[3]。合浦不同质量珍珠的表 2 合浦珍珠的无机成分

Table 2 The inorganic composition of the Hepu pearls

珍珠类型 Type of pearls	CaO	SrO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	Cu	Mn	S	P	Σ
优质珠 High quality pearls	97.0	0.4	0.04	0.05	0.73		0.44	0.09		0.02	0.32	0.14	99.230
一般珠 Ordinary pearls	95.7	0.4	0.03	0.04	0.53	0.29	0.54	0.92	0.032	0.02	0.98	0.54	100.022
棱柱珠 Prismatic pearls	96.0	0.3	0.03	0.03	0.81	0.36	0.73	0.90	0.032	0.02	0.88	0.17	100.262

X射线衍射分析(表 4)及定量相分析计算结果表明,珍珠的矿物成分是由两种矿物相—文石和方解石组成。不同质量的珍珠,其文石、方解石含量不同,在优质珠中,文石为主要组成矿物(95%~86%),方解石为次要矿物(5%~14%);一般珠中文石含量 75% 左右;棱柱珠中方解石含量可高达 55%。说明珍珠随方解石含量增加,其质量(光泽、色彩、结构)降低。

4 红外光谱

图 1 是合浦珍珠的红外光谱图,从图及主要特征波数(表 5)可得出以下认识:

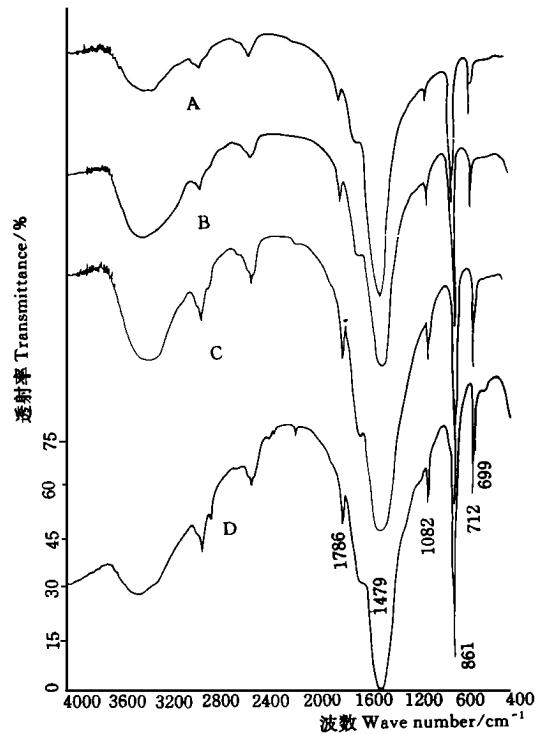


图 1 合浦珍珠红外光谱图

Fig. 1 The infrared spectrum of the pearls in Hepu
A 棱柱珠 Prismatic pearls; B, C 一般珠 Ordinary pearls;
D 优质珠 High quality pearls

表 3 合浦珍珠氨基酸分析结果

Table 3 The results of amino acid analysis of the Hepu pearls

氨基酸 Amino acid	氨基酸含量 Contents of amino acid		
	优质珠 High quality pearls	一般珠 Ordinary pearls	棱柱珠 Prismatic pearls
甘氨酸 Gly.	1.06	1.25	1.94
丙氨酸 Ala.	0.53	0.64	0.72
天冬氨酸 Asp.	0.47	0.73	0.77
亮氨酸 Leu.	0.33	0.49	0.61
酪氨酸 Tyr.	0.38	0.52	0.99
丝氨酸 Ser.	0.29	0.40	0.54
谷氨酸 Glu.	0.27	0.50	0.48
精氨酸 Arg.	0.26	0.44	0.48
缬氨酸 Val.	0.26	0.41	0.57
异亮氨酸 Ile.	0.23	0.41	0.57
苯丙氨酸 Phe.	0.19	0.32	0.45
苏氨酸 Thr.	0.11	0.25	0.26
脯氨酸 Pro.	0.17	0.27	0.37
赖氨酸 Lys.	0.09	0.25	0.31
胱氨酸 Cys.	0.05	0.09	0.10
蛋氨酸 Met.	0.04	0.18	0.17
组氨酸 His.	0.02	0.09	0.12
色氨酸 Trp.	0.12	0.16	0.23
总量 Σ	4.86	7.40	9.68

(1) 不同质量珍珠的红外光谱图十分相似, 吸收峰主要是文石的晶体结构引起: 1786 cm^{-1} 、 1473 cm^{-1} 为文石的 CO_3^{2-} 离子的非对称伸缩 ν_3 引起, 1082 cm^{-1} 为 CO_3^{2-} 离子的对称伸缩 ν_1 , 860 cm^{-1} 为 CO_3^{2-} 离子的面外弯曲 ν_2 , $712\text{--}699\text{ cm}^{-1}$ 为 CO_3^{2-} 离子的面内弯曲 ν_4

(2) $1626\text{--}1654\text{ cm}^{-1}$ 及 $3310\text{--}3448\text{ cm}^{-1}$ 的谱带, 分别是 H_2O 分子的弯曲振动和伸缩振动带, 表明珍珠中存在吸附水

(3) 2168 cm^{-1} , $2344\text{--}2371\text{ cm}^{-1}$, $2498\text{--}2629\text{ cm}^{-1}$ 三个吸收带是由含羟基的有机物振动引起的

(4) 与文石标准图谱^[4]相比, 合浦珍珠中文石的吸收谱带特征波数均无明显的位移或分裂, 表明文石矿物晶格中不存在杂质离子的类质同像置换

表 4 合浦珍珠 X射线衍射 d-I值

Table 4 The d-I values of X-ray analysis of the Hepu pearls

序号 No.	d (Å)			I/I ₀		
	优质珠 High quality pearls	一般珠 Ordinary pearls	棱柱珠 Prismatic pearls	优质珠 High quality pearls	一般珠 Ordinary pearls	棱柱珠 Prismatic pearls
1	3.841	4.210	4.203	8	3	3
2	3.397	4.061	3.841	52	2	3
3	3.272	3.858	3.390	31	2	57
4	3.023	3.395	3.270	70	100	32
5	2.871	3.273	3.024	55	58	25
6	2.833	3.034	2.870	5	10	40
7	2.701	2.872	2.702	100	9	100
8	2.484	2.731	2.654	43	12	4
9	2.409	2.701	2.484	12	77	34
10	2.375	2.486	2.406	38	44	9
11	2.333	2.409	2.373	24	16	35
12	2.276	2.374	2.330	15	47	19
13	2.190	2.339	2.309	11	29	3
14	2.106	2.190	2.276	16	12	5
15	2.086	2.106	2.188	15	19	7
16	1.977	1.977	2.105	43	57	11
17	1.922	1.923	2.086	7	3	4
18	1.906	1.912	1.976	15	4	29
19	1.879	1.880	1.922	26	38	3
20	1.870	1.816	1.906	19	26	5
21	1.815	1.756	1.878	19	5	20
22	1.744	1.745	1.815	41	34	16
23	1.727	1.727	1.745	23	23	37
24	1.621	1.700	1.727	5	3	20
25	1.615	1.621	1.651	4	3	1
26	1.597	1.560	1.620	6	6	2
27	1.559	1.525	1.600	5	3	2
28	1.499	1.500	1.559	5	5	3
29	1.435	1.500	1.499	5	4	3
30	1.415	1.488	1.496	18	2	2
31	1.404	1.476	1.477	5	4	2
32	1.361	1.466	1.467	10	5	3
33	1.352	1.440	1.464	6	2	3
34		1.414	1.437		7	3
35		1.403	1.435		4	3
36		1.366	1.414		3	17
37		1.361	1.412		7	11
38		1.352	1.405		4	3
39			1.400			2
40			1.381			2
41			1.366			3

表 5 合浦珍珠红外光谱特征波数

Table 5 The wavenumber of infrared spectrum of the pearls from Hepu

珍珠类型 Type of pearls	特征波数 Feature wavenumber (cm ⁻¹)
优质珠 High quality pearls	1786 1473 1082 860 712 699
一般珠 Ordinary pearls	1786 1473 1082 861 712 699
棱柱珠 Prismatic pearls	1786 1473 1082 860 712 699
标准文石 Standard aragonite	1783 1485 1082 859 712 699

5 差热 (DTA) 和热重 (TG) 分析

图 2, 图 3 分别为不同品质珍珠的差热和热重曲线, 对比分析可知:

(1) 在 50~ 80°C 之间, 差热曲线出现了一个弱的吸热谷, 这是由于珍珠中含吸附水, 受热脱水所致。

(2) 339°C 和 332°C 分别为优质珠、一般珠中文石转变为方解石的相转变温度, 这温度比标准文石矿物相变温度 (400~ 425°C) 低, 是由于文石矿物中有水存在, 致使文石变为方解石的相转变速度加快, 相转变温度降低^[5]; 在棱柱珠中相转变表现不明显, 结合 X 射线定量相分析结果, 推测是方解石含量过高所致。

(3) 在 450~ 500°C 之间均出现强度略有差异的放热峰, 从优质珠、一般珠到棱柱珠放热峰强度依次

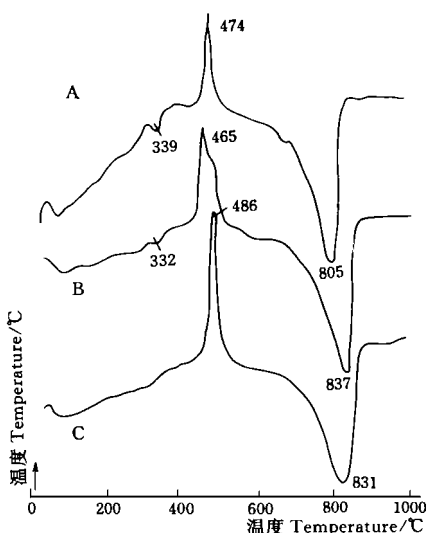


图 2 合浦珍珠差热曲线

Fig. 2 The curve diagram showing DTA of the Hepu pearls
A: 优质珠 High quality pearls; B: 一般珠 Ordinary pearls; C: 棱柱珠 Prismatic pearls

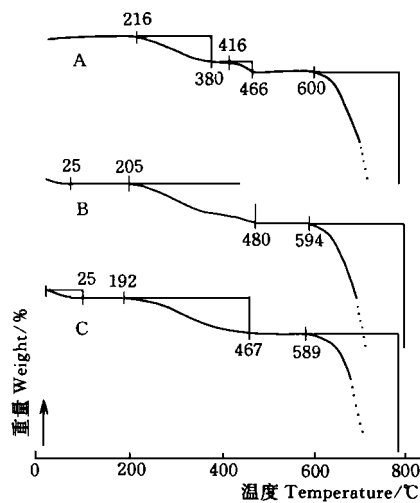


图 3 合浦珍珠热重曲线

Fig. 3 The curve diagram showing TG of the Hepu pearls
A: 优质珠 High quality pearls; B: 一般珠 Ordinary pearls; C: 棱柱珠 Prismatic pearls

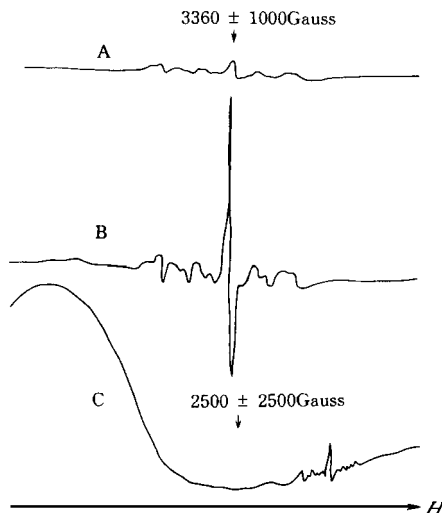


图 4 合浦珍珠电子顺磁共振谱图

Fig. 4 EPR spectrum of the pearls from Hepu
A: 优质珠 High quality pearls; B: 一般珠 Ordinary pearls; C: 棱柱珠 Prismatic pearls

呈递增趋势, 这与三种珍珠中有机物 (壳角蛋白) 的含量依次递增的变化规律一致, 结合热重曲线, 初步认为这一温度范围的放热峰是由有机成分引起的。

(4) 730~ 850°C 为 CaCO₃ 的分解温度, CaCO₃ 分解为 CaO+ CO₂, 差热曲线上表现为谷形深且尖锐。

6 电子顺磁共振谱 (EPR)

由于珍珠中常混入过渡金属离子如铁、锰、铜等多种杂质, 使研究珍珠的电子顺磁共振谱成为可能对不同质量的珍珠样品所测的电子顺磁共振谱的形态如图 4 所示:

(1) EPR谱图是由非对称的 Mn^{2+} 谱和自由基的一条精细结构所组成,由于 Mn^{2+} 的 6根谱线非对称,说明 Mn^{2+} 并未参与到珍珠的矿物晶格中。

(2) 经计算, 3个样品中自由基的 g 因子值分别为 $g_1=2.0074$ (优质珠), $g_2=2.0073$ (一般珠), $g_3=2.0071$ (棱柱珠), 均接近 $g_e=2.0023$, 推测可能是由电子空穴心引起

(3) 3个样品的 Mn^{2+} 的 g 因子值与自由基的 g 因子值近于重叠, 反映了珍珠中 Mn^{2+} 的存在与自由基的位置近于重叠。

(4) 棱柱珠的谱线中出现异常峰, 可能是由于某些杂质元素含量过高, 超出仪器的检出极限 (0.1~0.00%), 因而使谱线变宽无法分辨。

7 工艺性能

7.1 颜色

合浦珍珠有浅玫瑰红、粉红色、白色、淡黄色、银白色、灰色等颜色, 以白色、淡黄色居多。玫瑰红、粉红、银白、白色的珍珠为上品。因含杂质而呈不同色调如青灰色、紫灰色、灰褐色的(灰色)珍珠, 以及具有灰或黑色斑点的珍珠, 通常需经漂白处理后才能成为商品珠。

7.2 光泽

合浦珍珠的折光率为 1.533~1.690, 珍珠光泽的强弱直接与珍珠层厚度、组分及文石等矿物晶体排列的有序度密切相关, 珠层越厚, 文石排列有序度越高, 则珠光越强。一般以珠体洁白、晶莹耀目、有半透明感者为上品。

7.3 重量

合浦珍珠的密度为 2.65~2.76 g/cm³, 维氏硬度 163~183 kg/mm²。珍珠越重, 表明珍珠层越厚、结构越紧密。珍珠层排列规则有序、珠质坚实凝重者为上品; 结构松弛且重量轻者较次, 珍珠内部中空易碎者为劣质品。

7.4 形态

有正圆形、圆形、椭圆形, 部分为梨形、泪滴形, 少量呈提柄形、蝌蚪形、双子连体形、鸡心形等。以珠圆整匀称, 表面光滑无瑕疵, 置于盘中因惯性能滚动自如的所谓“走盘珠”为上品。部分畸形珠如泪滴形、鸡心形、双子连体形可制作成胸饰、耳坠、工艺品等款式, 具有一定的艺术性, 也有较高的价值。

7.5 大小

合浦珍珠颗粒直径一般在 4~7 mm, 个别可达

10 mm。珍珠的大小按直径划分为 6个等级: 小于 4.5 mm 称厘珠, 5.0~5.9 mm 为小珠, 6~6.9 mm 为中珠, 7.0~7.9 mm 为大珠, 8~8.9 mm 为特大珠, 大于 9.0 mm 为超特大珠。一般来说, 在同等条件(光泽、颜色、形态)下, 珍珠越大, 价值越高。

8 结论

(1) 合浦珍珠的结构可分为珍珠层型、棱柱层型及(珍珠层与棱柱层)复合型三种类型, 以呈珍珠层型结构的珍珠质量最好。

(2) 合浦珍珠不是矿物, 而是由马氏珍珠贝软体部分经分泌作用形成的一种赘合物。其化学成分主要为碳酸钙, 其次为有机质和水, 此外还含多种微量元素。有机质主要由含 18余种氨基酸的壳角蛋白组成。

(3) 合浦珍珠的矿物成分是由碳酸钙的两种矿物相—文石和方解石组成, 传统上将珍珠的矿物成分笼统地定义为文石是不恰当的。不同质量的珍珠其文石、方解石的含量不同。文石与方解石含量比值决定珍珠品质(颜色、光泽、结构)的重要内在因素之一。比值越高, 质量愈好, 反之, 愈差。

(4) 珍珠中的微量元素如锰等没有以类质同像的方式参与到矿物晶格中。

(5) 珍珠的脱水温度 50~80℃, 相变温度 332~339℃, 有机物放热温度 450~500℃, 碳酸钙分解温度 730~850℃。因此, 在用热处理法对珍珠质量优化过程中, 温度不宜高于 50℃, 否则, 珍珠因失去水分其光泽、透明度等受到影响, 甚至产生裂纹。

(6) 合浦珍珠的颜色以白色、淡黄色为主, 密度 2.65~2.76 g/cm³, 维氏硬度 163~183 kg/mm², 折光率 1.533~1.690, 珍珠形态以圆形为主, 大小一般在 4~7 mm。评价珍珠工艺性能的原则是: 光(泽)、重(量)、圆(形态)、大(小)”四字标准。

参考文献

- 1 栾秉璩, 赵怡. 英汉宝石词典. 北京: 轻工业出版社, 1991. 136.
- 2 李兆聪. 宝石鉴定法. 北京: 地质出版社, 1993. 163.
- 3 周佩玲. 有机宝石与投资指南. 武汉: 中国地质大学出版社, 1995. 43~57.
- 4 彭文世, 刘高魁. 矿物红外光谱图集. 北京: 科学出版社, 1982.
- 5 黄伯龄. 矿物差热分析鉴定手册. 北京: 科学出版社, 1987. 401~403.

(责任编辑: 蒋汉明 邓大玉)