

方飏, 严雪俊, 孙青, 等. 应用扫描电镜 - 红外与反射光谱研究海水灰色 Akoya 珍珠特异的矿化微结构特征[J]. 岩矿测试, 2021, 40(1): 42 - 49.

FANG Biao, YAN Xue - jun, SUN Qing, et al. Study on the Unique Mineral Microstructure of Seawater Cultured Gray Akoya Pearl by SEM, FTIR and Reflection Spectroscopy[J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(1): 42 - 49.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201908200124】

应用扫描电镜 - 红外与反射光谱研究海水灰色 Akoya 珍珠特异的矿化微结构特征

方飏¹, 严雪俊¹, 孙青^{2,3}, 吴静怡¹, 李淑华¹, 严俊^{1,3*}

(1. 浙江方圆检测集团股份有限公司, 浙江 杭州 310013;
2. 浙江工业大学材料科学与工程学院, 浙江 杭州 310014;
3. 浙江工业大学温州科学技术研究院, 浙江 温州 325024)

摘要: 近年来海水灰色 Akoya 珍珠是珍珠类饰品的新宠, 前期研究主要聚焦在对其海水属性、各结构单元的元素赋存特征、辐照处理及其鉴别方法等方面。本文借助紫外可见(UV - Vis)反射光谱仪、显微红外光谱仪、扫描电镜等技术, 对具有白色内核的一类灰色珍珠的宝石学与其精细结构特征进行研究。结果表明: ①在珍珠的珠核与珍珠层之间, 基本存在厚约几十微米的褐色有机质过渡层。在珠核至珍珠表面的径向上, 靠近褐色过渡层的珍珠层区域中存在无特定形态区域, 该区域物相组成所对应的红外光谱中可见分别归属球文石(约 1444cm⁻¹、887cm⁻¹)与方解石(约 1410cm⁻¹、872cm⁻¹、708cm⁻¹)的特征吸收。同时, 在接近珍珠表面处的珍珠层中, 文石板片形貌较不规则; 而在珍珠径向上并位于珍珠层的中间区域中, 文石则呈规则的板片形貌, 且自内核至珍珠表层方向上, 文石板片的厚度呈现渐薄特征。②整个珍珠表面的反射光谱与外层单一的珍珠层的光谱特征一致, 上述褐色过渡层对整个珍珠的 UV - Vis 反射光谱无直接影响, 因此该褐色过渡层是否对珍珠呈现灰色产生影响有待进一步商榷。本研究对灰色 Akoya 珍珠的呈色机理探究及形成属性的鉴别具有较重要的指导意义, 同时可进一步丰富人们对具有 0.3 ~ 0.6mm 薄层珍珠层的珍珠品类精细结构及矿化特征的认知。

关键词: 灰色珍珠; 微结构; 过渡层; 珍珠层; 紫外可见反射光谱; 扫描电镜

要点:

- (1) 灰色珍珠中, 珠核与珍珠层之间基本存在褐色的有机过渡层。
- (2) 接近珠核处的珍珠层中可见球文石与方解石相的无定形的结构相。
- (3) 单一珍珠层在其内凹表面上有无褐色有机过渡层, 相应的反射光谱无明显差异, 且与整个珍珠的反射光谱基本吻合。

中图分类号: O433.4; Q617 **文献标识码:** A

珍珠, 是一类被广泛接受的有机宝石品种之一^[1]。近些年来, 一类由海水马氏珠母贝养殖的直径约 5 ~ 10mm、珍珠层厚度较薄(0.2 ~ 0.8mm)的珍珠因其具有亮丽的光泽、玲珑的形态, 逐渐成为珍珠类饰品消费领域的新宠^[2-3], 并冠以商业名“Akoya 珍珠”, 特别是其中一类具有银灰或蓝灰的

收稿日期: 2019 - 08 - 20; 修回日期: 2020 - 01 - 31; 接受日期: 2020 - 05 - 13
基金项目: 浙江省质监系统科研项目(20190320); 温州市基础性农业科技项目(N20190008); 温州市重大科技专项(ZG2017029)

作者简介: 方飏, 本科, 工程师, 主要从事宝玉石检测科研工作。E-mail: 408273021@qq.com。
通讯作者: 严俊, 博士, 高级工程师, 主要从事矿物功能及宝玉石材料研究。E-mail: yanj_zjut@163.com。

珍珠尤受珠宝消费者喜爱。

珍珠作为一类典型的有机宝石,有关其改色处理特别是基于应用无损检测技术对改色处理珍珠的鉴别、筛选是早期的研究热点。同样,就上述灰色系珍珠的前期研究而言,一方面,鉴于其珠宝的属性并具有较其他类珍珠更高的商业价值,珠宝流通市场随即出现了经改色后呈现灰色的珍珠及相关的仿制品^[4-5],以假乱真,扰乱市场。因此,灰色珍珠的改色处理及其鉴别成为研究领域的焦点,如 Kim 研究了经 γ 射线辐照的珍珠结构及紫外可见反射光谱的变化特征^[6]。Kim 等^[7]和 Choi 等^[8]分别借助电子顺磁共振光谱(electron spin resonance spectroscopy, ESP)研究了辐照前后珍珠的光谱异动特征,且该方法是目前所见珍珠经辐照鉴定的主流检测方法,但因该设备的价值较高,且辐照强度的大小影响 ESP 检测结果的定性,因此上述方法应用的普适程度较低。随后,宋彦军等^[9]对马氏贝养殖的银灰色珍珠的光谱特征与颜色成因予以论述;邵惠萍等^[10]借助紫外可见反射光谱分别对比研究了具有白色或黑色珠核的珍珠的反射光谱、珍珠层及内核元素锶、锰的分布特征。另一方面,珍珠中的珍珠层结构一直是生物矿化材料科研领域的经典研究对象之一。直至目前,国内外前期有关珍珠的呈色机理、组成物相与晶型^[11-12]、微观结构形貌^[13-15]等特征的研究工作,多限于无核珍珠或具有较厚珍珠层(一般大于 1mm)的珍珠,而以 Akoya 珍珠为代表的具有极薄珍珠层的一类珍珠的精细结构、各结构单元的构建形态与组成及光谱特征研究却未见具体论述。

本工作中,初步对比分析了灰色珍珠的珠核、珍珠层及珠核与珍珠层间的褐色夹层的物相组成,并重点对比观察了珍珠层中的文石结晶形貌在沿珍珠径向方向的不同区域的相异性特征。此外,就整个珍珠与单一的外层珍珠层的紫外可见反射光谱进行了对比研究。本研究对灰色珍珠的精细结构、生物矿化特征等认知具有较重要的参考意义,同时对灰色珍珠的颜色形成机制,特别是对具有不同颜色内核的灰色珍珠的鉴别筛选可提供较重要的技术支撑。

1 实验部分

1.1 实验样品与前处理

本工作中,研究对象涉及海水灰色珍珠样品约 260 颗,其中为获取单一的珍珠层反射光谱而对珍珠进行破坏的样品共 92 颗,所有样品均购置于浙江

绍兴诸暨山下湖华东国际珠宝城,直径约 5.0 ~ 10.0mm,样品多呈正圆形或近圆形,光泽较好且均具有白色的内核。样品标记为“AK-NG-数字”、“NG-数字”或“NG-19-数字”。

样品经蒸馏水超声清洗 3min 后,自然风干,待测。珍珠层与珠核的断面样品采用机械力破碎获取,并取自然断面。

1.2 仪器与测试方法

(1)珍珠显微结构分析。珍珠显微光学结构观察采用 Sdptop SZN 型光学显微镜,测试背景光源为可见光。珍珠外表面及珍珠层断面的微结构形貌采用 FEI Nova Nano 450 型扫描电镜(SEM)观察。样品测试区表面经镀金处理,工作电压 15kV。

(2)珍珠及各结构单元的物相、晶型分析。珍珠中各结构单元的物相、晶型分析采用 Nicolet iN10 型显微傅里叶变换红外光谱仪。测试时采用液氮、漫反射测试模式,扫描范围为 600 ~ 4000 cm^{-1} ,分辨率 $\pm 4\text{cm}^{-1}$,背景与样品扫描次数均为 16 次。

(3)珍珠及各结构单元的紫外可见反射光谱分析。样品紫外可见反射光谱的采集采用 GEM 3000 型光谱仪。测量波长范围为 200 ~ 1000nm,附积分球。测试中单次测量时 CCD 采集的积分时间为 90ms,平均次数为 30 次,平滑宽度为 1,在样品采集中每相隔 2min 需进行背景基线校正。

2 结果与讨论

2.1 灰色珍珠的结构特征

为获取灰色珍珠(典型样品见图 1a)的断面及珍珠层、珠核的精细特征,部分样品经机械力破碎。样品(NG-05)内核为白色,外层珍珠层呈灰色,如图 1b 所示。结合 SEM 测试,该类珍珠的珍珠层厚度约 0.3 ~ 0.6mm。同时需注意的是,外层灰色珍珠层与白色内核间可见一层褐色有机质层^[1,10](图 1b 中插图),该褐色有机质层可附着于整个珠核的表面及珍珠层的内侧凹面。本工作中,将上述褐色层定义为过渡层,相比前期较多的对珍珠的精细机构的研究而言^[13-15],灰色珍珠中该褐色过渡层在其他类珍珠中并未见具体报道。

因图 1 中灰色珍珠的珍珠层厚度较薄,其微结构中存在的经典的砖墙结构形貌、单一的文石板片厚度、物相特征是否与前人就其他类珍珠的珍珠层相关特征的报道有所差异?对此极有必要开展深入的显微结构观察与物相分析。

图 2 为珍珠层在其厚度方向上不同微区的

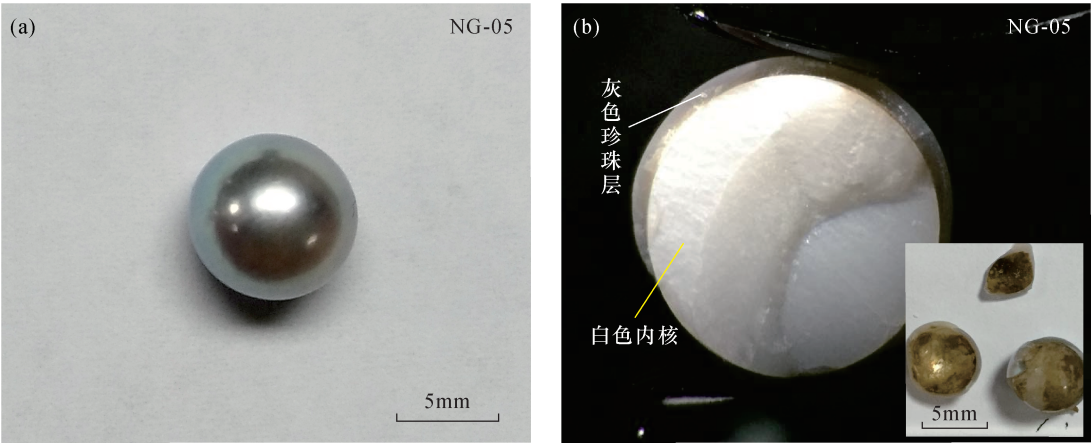


图1 灰色珍珠(a)及断面结构(b) 的光学照片
Fig.1 Optical images of (a) gray pearl with white nucleus and (b) its corresponding structure in the crossing - section

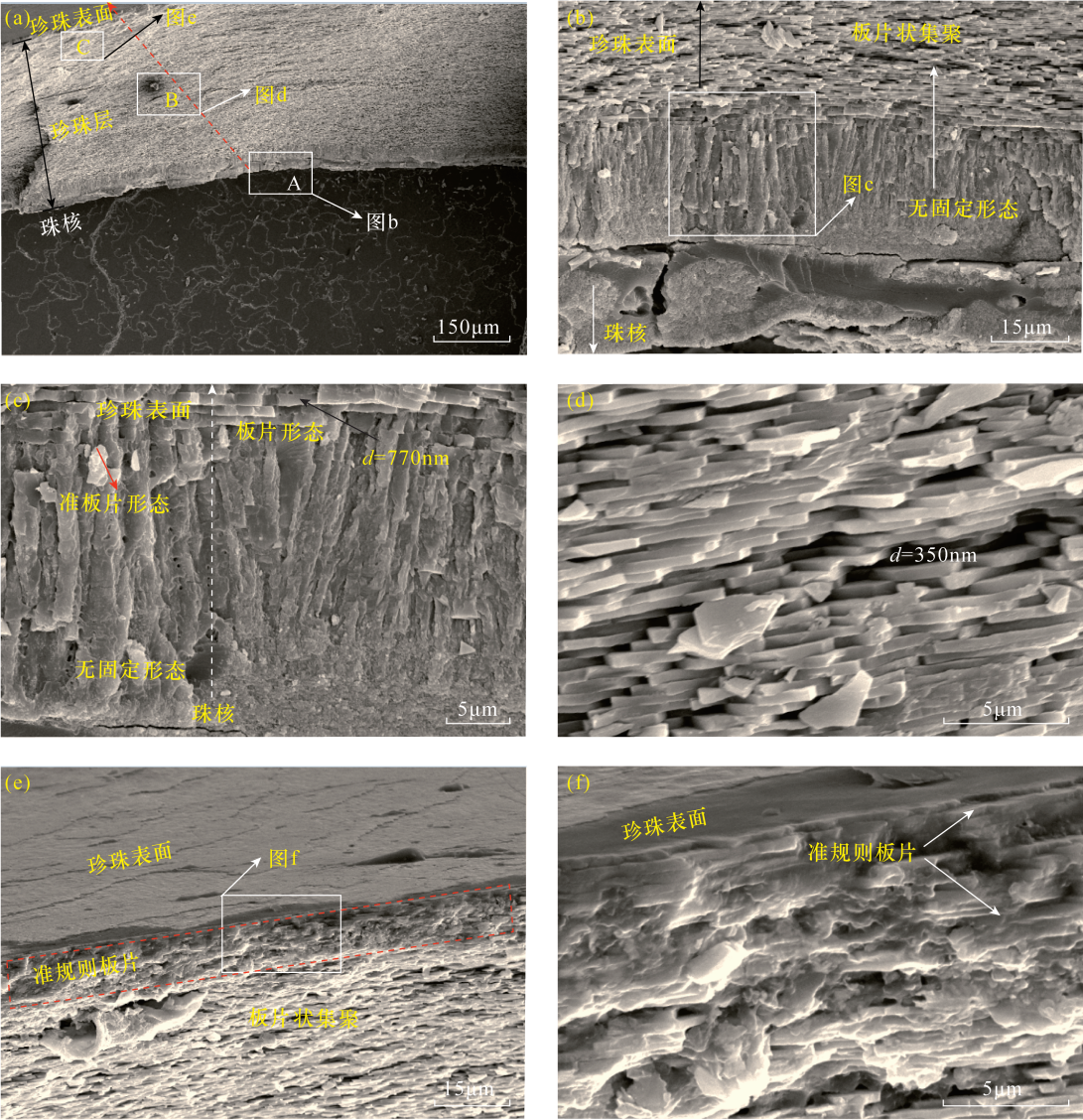


图2 珍珠横断面由珠核至珍珠表面方向上不同区域的结构形貌的扫描电镜照片
Fig.2 SEM images of different areas of the pearl from the nucleus to the surface of pearl in the cross - section

SEM 照片。可以发现,在珠核与珍珠层间的过渡区(图 2a 中 A 区)可见无特定形态的夹层。与此同时,从该区向珍珠表面延伸的径向上,可见微观结构形态呈现由无固定形态→准板片→板片的渐变特征,分别见图 2b、e、f 所示。前人将上述 A 区中无固定形态区域定义为“棱柱层”,但事实上该“棱柱层”并非呈现“棱柱”状结构,上述棱柱形态与存在于贝壳中具有典型“棱柱”状的棱柱层结构形貌迥异^[16]。同时,从图 2a 中的 A 区放大图片如图 2b 所示,可见褐色夹层厚度约几十微米,且不同区域中褐色层的厚度存在一定的差异。

进一步对比图 2a 珍珠层的 A 区与 B 区中单一文石板片的厚度,可见珍珠层中靠近珠核区单一文石板片的厚度大于靠近珍珠表面端的单一文石板片的厚度。就该样品而言,接近珠核一侧文石板片厚度约 $770 \pm 20\text{nm}$,而径向方向上的中部珍珠层中文石板片的厚度约 $350 \pm 20\text{nm}$,上述珍珠层文石板片的厚度在珍珠径向上的厚度存在渐薄特征。同时,进一步对珍珠的近表面区域(图 2e、f)进行观察,清晰可见靠近珍珠表面的珍珠层中多为不规则的板片或层状结构(图 2f);相反,在靠近珠核区,板片形貌(图 2e)较为清晰。据此,接近珍珠表面处的珍珠层中文石的不规则堆叠是否降低了珍珠的光泽,有待下一步工作的进一步探究。

2.2 珍珠层与珠核间过渡区的物相分析

如前言中所述,截至目前,灰色珍珠的精细结构,特别是其中褐色层的组成特征未见述及,就有核珍珠的养殖及矿化机理的研究而言,对珍珠层与珠核间过渡区中各结构单元的物相分析尤显重要。因此,本工作中,再次就各结构单元的物相予以探究,图 3a 为内凹面覆有褐色过渡层的珍珠层光学显微照片。在图中褐色面至珍珠层外侧凸面的方向上,P5 为内凹面的表层深褐色区域,P3、P4 为深褐色区域 P5 下方的浅褐色层区域,P2 为 P3 与 P4 的下方区域,P1 为白色且最接近珍珠表层区域,如图 3b 所示。

进一步对上述不同区域的物相组成予以分析,其显微红外光谱如图 3c~f 所示。白色珠核与珍珠的表层所对应的红外吸收光谱中均存在 712cm^{-1} 、 698cm^{-1} 处归属文石族 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 面内弯曲振动的特征吸收 ν_4 带^[17-21]。

进一步就图 3a 中珍珠层局部区域进行物相分析,内凹面最下方即最接近珍珠表面的 P1 区域的无机物相为文石,其中 712cm^{-1} 、 698cm^{-1} 归属文石族

$[\text{CO}_3]^{2-}$ 面内弯曲振动的特征吸收 ν_4 带,但 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 的其他谱带与前人所报道的吸收峰位存在较大的频率位移,特别是其中的 871cm^{-1} 处的 ν_2 谱带^[18,20]。在与褐色层邻近的 P2 与 P3 区域可见明显的方解石相,其红外特征吸收为 1410 、 872 、 708cm^{-1} 处的典型吸收^[12,17]。与此同时,在上述区域中还可见 1444cm^{-1} 、 887cm^{-1} 处归属球文石的特征吸收^[11],该结论与前人报道的海水珍珠中棱柱层为方解石的报道存在一定的出入^[13]。此外,在褐色有机质层 P5 区中未见 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 的特征吸收。鉴于此,上述存在于珠核与珍珠层间的褐色有机质层,其产生机制有待进一步深究,且该有机质层是否为插核过程中为降低贝壳吐核的概率等其他作用而人为地在珠核外涂覆的有机营养液?或在插核后,珍珠在生物矿化过程中的产物有待进一步分析。特别需要指出的是,该褐色有机质层的归属及其成分分析,对于该类灰色及其他类有核淡水珍珠的人工养殖极具参考意义。

2.3 整个珍珠与单一的珍珠层的紫外可见反射光谱特征

紫外可见反射光谱作为表征材料在紫外-可见光区的一类反射光谱形式,被广泛应用于珠宝玉石检测鉴定、质量分级等领域^[22-29],特别是对于宝玉石的呈色机理探究具有重要的溯源指示性意义^[30-32]。本工作中,由于灰色珍珠的珍珠层较薄,为进一步探究类似图 1 珍珠中的过渡层所呈现的褐色是否会透过较薄的珍珠层而对珍珠的呈色产生直接的影响,本文采用紫外可见反射光谱分别对同一颗珍珠的珍珠层(内侧凹面上有无褐色覆层)的凸表面与整个珍珠的表面分别予以测试分析,典型样品相应结构单元的反射谱图如图 4 所示。

由图 4 可见,同一珍珠的珍珠层的内侧凹面有无褐色覆层时,其对应的反射光谱曲线基本一致。与此同时,上述有无褐色覆层的单一珍珠层的反射光谱与其相应的整个珍珠表面的反射光谱同样基本吻合。类比于海水黑色与金色珍珠的体色都源自珍珠结构单元外层的珍珠层,同时由上文灰色珍珠的珍珠层在有无褐色覆层的条件下其对应的反射光谱一致,因此本文进一步推断灰色珍珠的呈色属性同样源自外部的结构单元即珍珠层,而位于珍珠层与珠核间的褐色过渡层对灰色珍珠的颜色产生影响较小,即并非由该褐色层而导致珍珠呈现灰色。

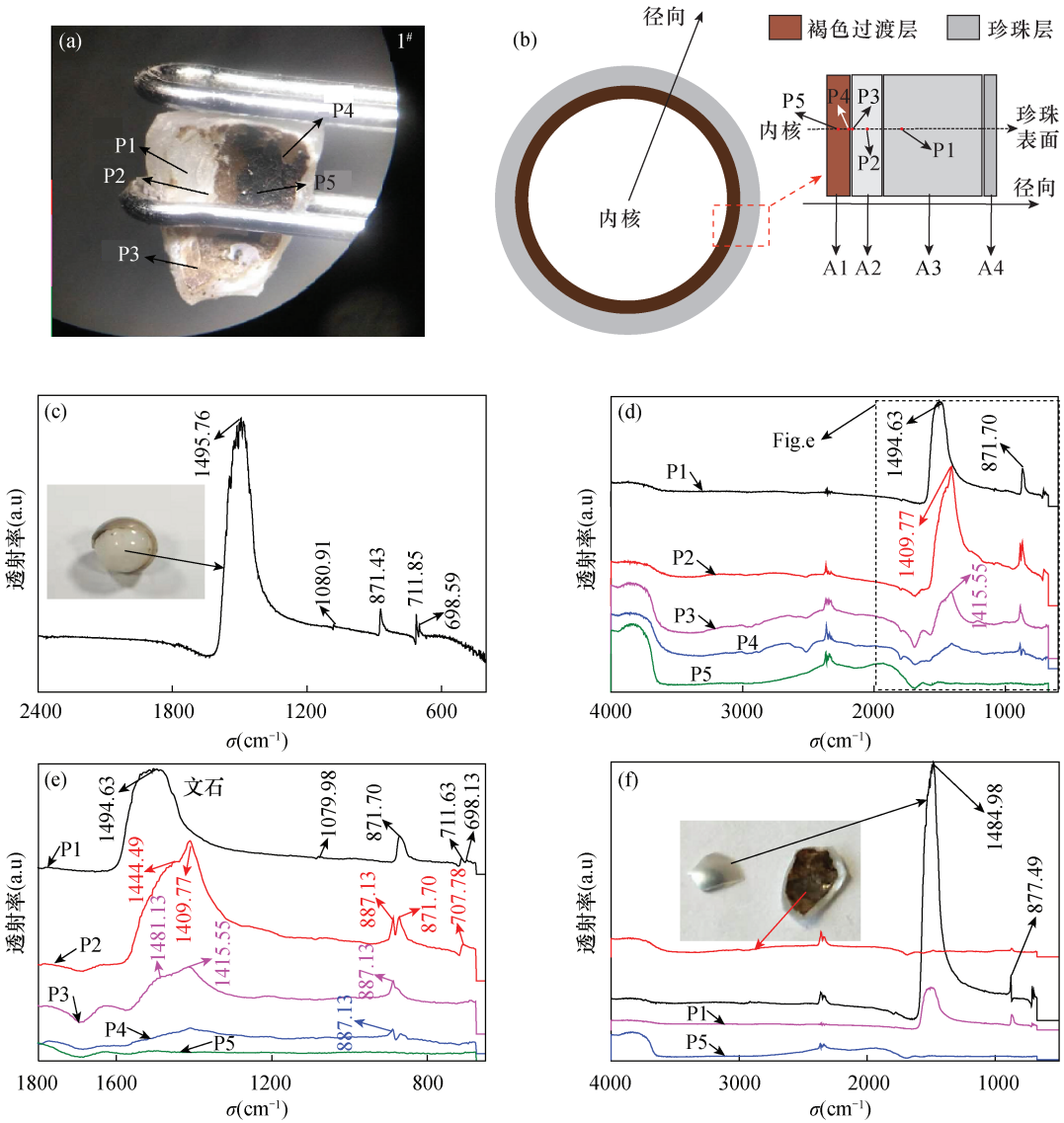
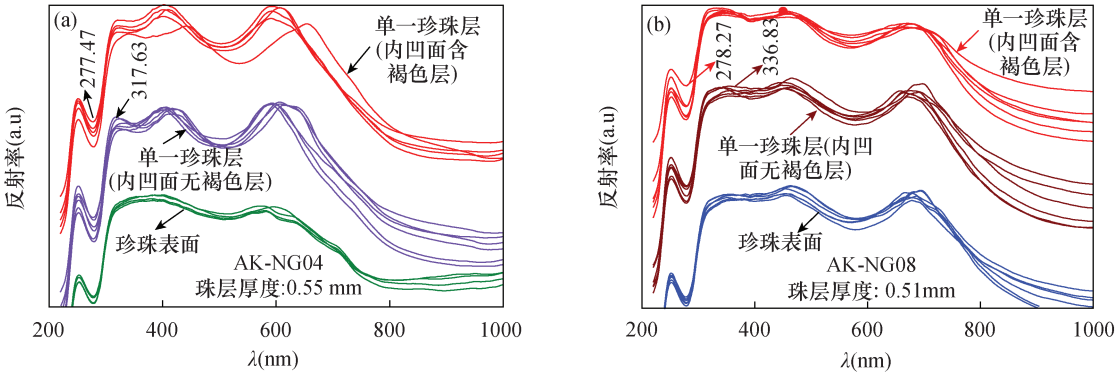


图 3 珍珠层的 (a) 光学照片、(b) 珍珠层结构示意图及 (c ~ f) 其内凹面下不同深度位置物相组成的显微红外光谱
Fig. 3 (a) Optical image, (b) structural schematic diagram of the nacre of gray pearl and (c - f) the corresponding micro - IR spectra of phase composition at different depths under the inner concave surface



a—样品 Ak - NG04; b—样品 Ak - NG08。
图 4 典型的内含白色珠核的灰色珍珠与单一珍珠层 (内凹面有/无褐色层) 的紫外可见反射光谱
Fig. 4 UV - Vis reflectance spectra of typical gray pearls with white nucleus and their corresponding nacreous layers covered or uncovered brown organic layer

3 结论

本工作通过对内含白色珠核并具有较薄珍珠层的灰色 Akoya 珍珠及其各结构单元的紫外可见反射光谱、物相组成与各单元的微观精细结构分析,进一步丰富了对该类珍珠的矿化特征、精细结构的深入认知。在含白色内核的灰色 Akoya 珍珠中,珠核与外层珍珠层间存在褐色的夹层,对比是否覆有上述褐色夹层的外层珍珠层的紫外可见反射光谱,结果表明有无褐色覆层的珍珠层对应的反射谱图特征无明显差异。同时鉴于海水金色、黑色珍珠的颜色均源自其外层的珍珠层,据此初步推断出灰色珍珠的颜色与其中过渡层的颜色无直接关联。本工作对于灰色等有核淡海水珍珠的人工养殖具有重要的参考意义。然而,就该褐色有机质的形成机制、化学组成仍有待进一步深究。

与此同时,珍珠层中自靠近内核至珍珠表面的径向上,其微观精细结构呈现无固定形态→准板片→板片的渐变形貌特征,且在近珍珠表面区域同样有准板片的文石结晶构型,在无固定形态区域中无机物相组成为方解石与球文石相。上述珍珠层的精细结构特征是否出现在所有 Akoya 珍珠中,以及该结构构型特征是否对珍珠的光泽产生影响,有待开展下一步研究。

致谢: 广西大学资源环境与材料学院张刚生教授给予通讯作者在珍珠质材料研究上启蒙性的指导,同济大学亓利剑教授对珍珠宝石学特征的解析提供了帮助,在此一并表示衷心的感谢!

4 参考文献

[1] 张蓓莉. 系统宝石学[M]. 北京:地质出版社,1997.
Zhang B L. Systematic gemmology [M]. Beijing: Geological Publishing House,1997.

[2] Kripa V,Mohamed K S,Appukuttan K K,et al. Production of Akoya pearls from the southwest coast of India[J]. Aquaculture,2007,262(2):347-354.

[3] Otter L M,Agbaje O B A,Huong L T,et al. Akoya cul - tured pearl farming in eastern Australia[J]. Gems & Gemology,2017,53(4):423-437.

[4] Tsujii T. The change of pearl colors by the irradiation with γ - ray or neutron ray [J]. Journal of Radiation Research,1963,4(2-4):120-125.

[5] 李立平,陈钟惠. 养殖珍珠的辐照处理[J]. 宝石与宝石学,2002,4(3):16-21.
Li L P,Chen Z H. Irradiation treatment of cultured pearls [J]. Journal of Gems and Gemmology, 2002, 4 (3): 16-21.

[6] Kim H Y,Hanifehpour Y,Narayan A,et al. Structural studies and optical properties of pearl nucleus irradiated by γ - ray [J]. Radiation Effects and Defects in Solids, 2013,168(9):696-704.

[7] Kim Y,Choi H,Lee B,et al. Identification of irradiated south sea cultured pearls using electron spin resonance spectroscopy[J]. Gems & Gemology,48(4):292-299.

[8] Choi H,Lee B,Kim Y. Detection of gamma irradiated South Sea cultured pearls [J]. Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology, 2012, 22 (1): 36-41.

[9] 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.
Song Y J, Zhang Y C, Wu Y L, et al. Spectra characteristics and coloration mechanism of silver - gray color seawater cultured pearls produced by Pinctada Martensii [J]. Acta Mineralogica Sinica, 2017, 37 (6): 712-716.

[10] 邵惠萍,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,2019,38(5):489-496.
Shao H P, Yan X J, Yan J, et al. Identification of two kinds of seawater cultured gray pearls by Fourier transform infrared spectroscopy and ultraviolet - visible absorption spectroscopy [J]. Rock and Mineral Analysis, 2019, 38 (5): 489-496.

[11] Ma H Y,Su A A,Zhang B L,et al. Vaterite or aragonite observed in the prismatic layer of freshwater - cultured pearls from South China [J]. Progress in Natural Science,2009,19:817-820.

[12] Alberto P H,Cuif J P,Dauphin Y,et al. Crystallography of calcite in pearls [J]. European Journal of Mineralogy, 2014,26(4):507-516.

[13] Ma H Y,Li R K,Yang L X,et al. A modified integrated model of the internal structure of Chinese cultured pearls [J]. Journal of Wuhan University of Technology (Material Science),2011,26(3):510-514.

[14] Murr L E,Ramirez D A. The microstructure of the cul - tured freshwater pearl [J]. Journal of the Minerals, Metals & Materials Society,2012,64(4):469-474.

[15] Satitkune S,Monarumit N,Boonmee C,et al. Combina - tion of FTIR and SEM for identifying freshwater - cultured pearls from different quality [J]. Optikai Spektroskopiya,2016,120(3):500-504.

[16] Zuo S C,Wei Y G. Microsturcture observation and mechanical behavior modeling for limnetic nacre [J]. Acta Mechanica Sinica,2008,24(1):83-89.

[17] 闻轲. 矿物红外光谱[M]. 重庆:重庆大学出版社,1988.

- Wen L. Mineral infrared spectroscopy [M]. Chongqing: Chongqing University Press, 1988.
- [18] 张刚生, 李浩璇. 生物成因文石与无机成因文石的 FTIR 光谱区别[J]. 矿物岩石, 2006, 26(1): 1-4.
Zhang G S, Li H X. The FTIR spectra difference between biogenic and abiogenic aragonites [J]. Journal of Mineralogy and Petrology, 2006, 26(1): 1-4.
- [19] Pokroy B, Fieramosca J S, von Dreele R B, et al. Atomic structure of biogenic aragonite[J]. Chemistry Materials, 2007, 19(13): 3244-3251.
- [20] 张刚生, 丁世磊, 贾太轩, 等. 珍珠及贝壳珍珠层文石的异常红外光谱特征[J]. 宝石和宝石学杂志, 2005, 7(3): 7-9.
Zhang G S, Ding S L, Jia T S, et al. Unusual characteristics of FTIR spectra aragonites from nacreous layers of pearls and bivalve shells[J]. Journal of Gems and Gemmology, 2005, 7(3): 7-9.
- [21] 丁世磊, 张刚生. 天然文石质陶瓷三角帆蚌贝壳的 FTIR 光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(12): 2200-2202.
Ding S L, Zhang G S. FTIR spectroscopic study on natural aragonite ceramics bivalve shells of Hyriopsis cumingii[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2006, 26(12): 2200-2202.
- [22] Elen S. Update on the identification of treated “Golden” South Sea cultured pearls[J]. Gems & Gemology, 2002, 38(2): 156-159.
- [23] 史凌云, 郭守国, 王以群. 黑色海水珍珠与人工处理黑色珍珠的光谱学特征研究[J]. 激光与光电子学报, 2012, 49(6): 063002-1-063002-4.
Shi L Y, Guo S G, Wang Y Q. Study on spectral characteristics of black saltwater pearls and treated black pearls[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2012, 49(6): 063002-1-063002-4.
- [24] 亓利剑, 黄艺兰, 曾春光, 等. 各类金色海水珍珠的呈色属性及 UV-Vis 的反射光谱[J]. 宝石与宝石学, 2008, 10(4): 1-8.
Qi L J, Huang Y L, Zeng C G. Colouration attributes and UV-Vis reflection spectra of various golden seawater cultured pearls[J]. Journal of Gems and Gemmology, 2008, 10(4): 1-8.
- [25] 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(5): 512-519.
Guo Q, Xu Z. Coloring factors of natural and dyed golden pearls and research progress on their identification methods[J]. Rock and Mineral Analysis, 2015, 34(5): 512-519.
- [26] 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.
- [27] Wang W Y, Scarratt K, Hyatt A, et al. Identification of “Chocolate Pearls” treated by ballerina pearl Co[J]. Gems & Gemology, 2006, 42(4): 222-235.
- [28] 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.
- [29] Agatonovic K S, Morton D W. The use of UV-visible reflectance spectroscopy as an objective tool to evaluate pearl quality[J]. Marine Drugs, 2012, 10(7): 1459-1475.
- [30] 严雪俊, 严俊, 方飏, 等. 钻石的紫外-可见-近红外光谱与光致发光光谱温敏特征及其鉴定指示意义[J]. 光学学报, 2019, 39(9): 0930005-1-0930005-8.
Yan X J, Yan J, Fang B, et al. Temperature sensitivity of UV-visible-near infrared and photoluminescence spectra of diamond and its significance for identification[J]. Acta Optica Sinica, 2019, 39(9): 0930005-1-0930005-8.
- [31] Wang W Y, Ulrika F S, Johansson D H, et al. CVD synthetic diamonds from gemesis corp[J]. Gems & Gemology, 2012, 48(2): 80-97.
- [32] Shigley J E, Breeding C M. Optical defects in diamond: A quick reference chart[J]. Gems & Gemology, 2013, 49(2): 107-111.

Study on the Unique Mineral Microstructure of Seawater Cultured Gray Akoya Pearl by SEM, FTIR and Reflection Spectroscopy

FANG Biao¹, YAN Xue-jun¹, SUN Qing^{2,3}, WU Jing-yi¹, LI Shu-hua¹, YAN Jun^{1,3*}

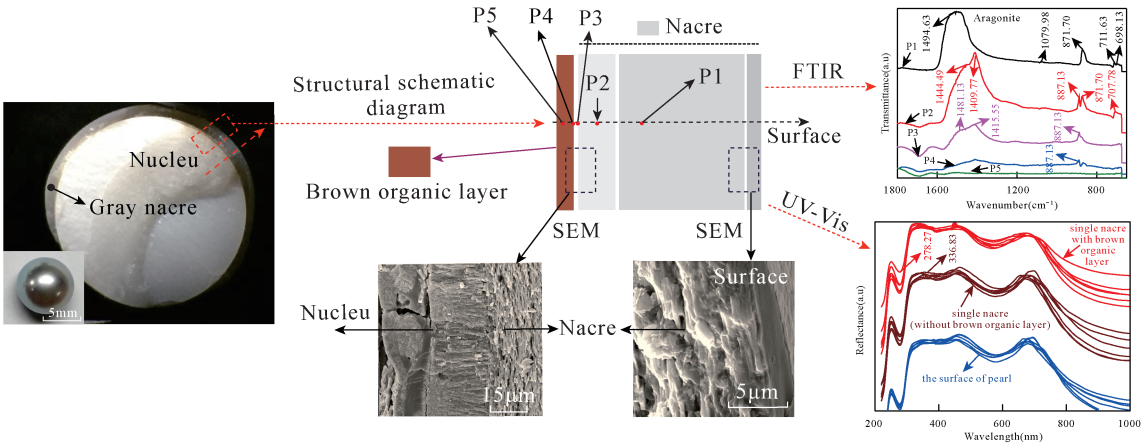
(1. Zhejiang Fangyuan Testing Group Co., LTD, Hangzhou 310013, China;

2. College of Materials Science and Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China;

3. Wenzhou Institute of Science and Technology, Zhejiang University of Technology, Wenzhou 325024, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The discovery of a brown organic transition layer between the nacre and the nucleus.
- (2) Amorphous structural morphology composed of aragonite and calcite were found in nacre near the nucleus.
- (3) The reflection spectra of the inner concave surface of nacre with or without a brown interlayer are almost the same, which is consistent with the reflection spectrum of the whole pearl.



ABSTRACT

BACKGROUND: Seawater cultured gray Akoya pearls have become popular as jewelry in the recent years. In the early stage, some research focused mainly on investigating the cultured environment of seawater or freshwater pearls, element occurrence characteristics of each structural unit, irradiation treatment and the identification method of irradiated pearls.

OBJECTIVES: To further study the gemological characteristics and fine microstructure of a type of gray pearl with a white nucleus.

METHODS: Ultraviolet – visible reflection spectrum , micro – infrared spectrum and scanning electron microscope methods were used.

RESULTS: A brown transition layer of organic matter between the nacre and nucleus was discovered, which measures several microns in thickness. A layer with no fixed morphology composed of calcite and vaterite in the nacre near the brown transition layer was also discovered. Quasi plates of aragonite exist in the nacre near the surface of the pearl. The morphology of these aragonite tablets in the middle area of the nacre was more regular, the thickness of individual aragonite plate gradually decreased in the direction from the nucleus to the surface of the pearls. The reflectance spectrum of the entire pearl surface was consistent with the spectral characteristics of the outer single nacre. The brown transition layer had no direct effect on the UV – Vis reflectance spectrum of the entire pearl. Therefore, whether or not the brown transition layer affected the gray appearance of the pearl needs further discussion.

CONCLUSIONS: The research work has important guiding significance for the coloring mechanism of gray Akoya pearls and the identification of the formation attributes. It can also aid in the recognition of the fine structure and mineralization characteristics of pearls with a thin layer of nacre of 0.3mm to 0.6mm.

KEY WORDS: gray pearl; microstructure; transition layer; nacre; UV – Vis reflectance spectroscopy; scanning electron microscope