

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

郭倩, 徐志

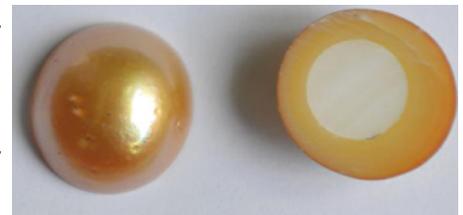
(广东省地质实验测试中心, 广东 广州 510080)

摘要: 金属离子、卟啉和类胡萝卜素是天然金珍珠的主要致色成分, 有机染料是染色金珍珠的致色成分。鉴定天然金珍珠和染色金珍珠的主要手段有常规观察检测、紫外可见吸收光谱法、拉曼光谱法、荧光光谱法等。本文结合天然金珍珠的致色成分和染色金珍珠的染色方法, 对两类金珍珠的鉴定技术作了评述, 认为常规观察检测是十分必要的, 染色珍珠颜色分布不均匀, 在孔眼内或表面破损处可看到染料的沉淀浓集; 紫外可见吸收光谱法是目前较为常用的鉴定方法, 天然金珍珠主要吸收峰位于 350 ~ 360 nm, 而染色金珍珠则出现明显的 410 ~ 450 nm 谱峰; 应用拉曼光谱法鉴定可获得天然金珍珠在 275 cm^{-1} 明显的特征峰, 而染色金珍珠出现强的荧光背景峰; 应用荧光光谱法鉴定金黄色天然珍珠在 376 nm 处光激发时谱峰是以 472 nm 为中心, 而染色珍珠在 372 nm 处受光激发时谱峰位于 436 nm。这些鉴定方法仍然在实验验证阶段, 进一步优化和开发新的测试手段则是今后重要的发展方向。

关键词: 金珍珠; 致色成分; 常规检测; 紫外可见吸收光谱法; 拉曼光谱法; 荧光光谱法

中图分类号: O657.32; O657.37; O657.34

文献标识码: A



染色金珍珠的表面与剖面

金黄色海水珍珠, 属于南洋珠的一种, 产自白唇贝或金唇贝中(大珠母贝), 两种贝的主要产地在澳大利亚北部、印尼群岛、菲律宾、缅甸、日本以及泰国关沙梅和中国三亚。珠母贝按照其内珍珠层颜色可分为金唇贝、银唇贝和黄唇贝等^[1], 而金珍珠仅在金唇贝有较多的产出, 产量稀少, 因此其价格一直居高不下。金珍珠以艳丽的颜色受到大众青睐, 这也使得金珍珠染色和色上加色的现象十分普遍, 金珍珠颜色分析鉴定已经成为一项需要迫切解决的难题。

染色金珍珠初现时, 已有学者在不断地开发鉴定方法。2001年 Elen^[2] 首先提出了天然金珍珠和染色金珍珠的致色因素不同, 并且提出利用紫外可见分光光度计等仪器进行区分, 现在紫外可见分光光度计仍然是鉴定天然金珍珠和染色金珍珠的重要技术手段。随着人们对金珍珠颜色研究的不断深入, 各种先进的实验分析技术相继被应用于这一领域, 本文结合天然金珍珠的致色成分和染色金珍珠的染色方法, 对两类金珍珠的多种鉴定技术进行了

评述, 这些技术包括常规观察检测、紫外可见吸收光谱法、拉曼光谱法、荧光光谱法。

1 天然金珍珠的致色成分

天然金珍珠的颜色, 最早猜测与生长环境的水深有关。20世纪50年代日本学者提出珍珠的体色与微量元素有关。20世纪80年代西方学者认为海水养殖黑珍珠是卟啉体致色, 有机色素来源于珍珠贝的上表皮细胞, 与可溶性有机蛋白相关。我国学者对国内养殖珍珠的研究也得出了类似的结论。

20世纪90年代美国宝石研究院(GIA)报道珍珠的天然色素成分包括: 色素(卟啉、金属卟啉、类叶红素), 金属离子(Mn和Fe的离子), 铁肽配合物, 蛋白质, 糖衍生物, 聚乙炔类有机物等, 这些致色因素大多数为有机物。在已有研究中被讨论最多的致色因素有三种: 金属离子、卟啉和类胡萝卜素。

1.1 金属离子

珍珠含有较多的微量元素, 不同颜色的珍珠其

收稿日期: 2014-04-09; 修回日期: 2015-05-18; 接受日期: 2015-07-03

基金项目: 广东省地质实验测试中心科技发展基金“金黄色珍珠呈色机理及鉴定”

作者简介: 郭倩, 工程师, 研究方向为岩石矿物和宝石鉴定。E-mail: 23565417@qq.com。

微量元素含量有所不同。江琰等^[3]比较了黄、白、黑三种不同颜色的三角帆蚌珍珠元素含量,分析发现珍珠中 Mn、Cu、Zn、Fe、Mg 的含量差异明显,黄色珍珠中 Cu、Zn、Mg 的含量相对丰富。邓燕华等^[4]研究发现,随着颜色加深,Fe、Zn、Cu、Mn 在淡水珍珠中含量均升高,而在漂白过程中 Fe、Mn、Cu 等致色离子大部分随着有机碳一起除去,指出这些金属离子在珍珠颜色中扮演着重要的角色。木士春等^[5]认为马氏珍珠贝所产黄珍珠颜色与 Fe 有关。王惊涛等^[6]利用激光剥蚀电感耦合等离子体质谱技术(LA-ICP-MS)对金色海水珍珠样品的表面及剖面进行了微量元素分析,研究表明 Cu 的含量整体偏高。逯云召^[7]利用 ICP-MS 测试结果表明黄色珍珠层的 Mn 含量高于白色珍珠层。吴敏^[8]通过 X 射线荧光光谱分析,指出我国金黄色海水珍珠的 Cu 含量是白色海水珍珠的两倍之多。针对黄色珍珠,不同学者提出了不同的致色金属离子(见表1),可以确定的是珍珠层中各种金属元素的含量高低与珍珠层颜色有很大相关性,例如黄色珍珠的致色元素倾向于与 Cu、Fe 元素相关。

表1 黄色珍珠的致色金属离子

Table 1 The metal ions caused color in yellow pearl

珍珠类型	致色金属离子	参考文献
三角帆蚌珍珠	Cu、Zn、Mg	江琰等 ^[3]
淡水珍珠	Fe、Zn、Cu、Mn	邓燕华等 ^[4]
马氏珍珠贝所产黄珍珠	Fe	木士春等 ^[5]
金色海水珍珠	Cu	王惊涛等 ^[6]
黄色珍珠	Mn	逯云召 ^[7]
金黄色海水珍珠	Cu	吴敏 ^[8]

1.2 卟啉

卟啉是一类具有大环共轭结构的有机化合物,卟啉体系最显著的化学特性是易与金属离子生成 1:1 配合物,又称为金属卟啉,金属卟啉中不同金属离子会引起不同程度光谱吸收带的红移和紫移,从而引起各种颜色。Iwahashi 等^[9]通过光谱分析在黑唇贝珍珠中发现了卟啉,认为珍珠的颜色是由卟啉引起的。王惊涛^[10]首次应用化学方法从珍珠中提取到固态有色物质,并且通过紫外可见吸收光谱、荧光光谱、电感耦合等离子体发射光谱分析证明了珍珠中的主要致色物质是金属卟啉。珍珠中的金属卟啉主要有铜卟啉、铁卟啉、镁卟啉、锌卟啉、锰卟啉等,黄色系列珍珠的颜色主要是由铜卟啉和锌卟啉引起的。

张蕴韬^[11]认为,金属卟啉中心金属离子大小不同,引起卟啉环结构平面扭曲,从而引起珍珠的各种颜色,并提出 Cu、Fe、Mg、Mn 为常见有颜色的金属卟啉化合物络合金属种类,铜卟啉为黄色,铁卟啉(血红素)为红色,镁卟啉(叶绿素)为绿色,锰卟啉为绿色,而黄色珍珠与铜卟啉、锌卟啉有关。关于不同金属卟啉和具体颜色之间的关联,不同研究者的结论基本接近。

理论上,利用卟啉两性的化学性质,在适当的温度和溶液条件下,通过化学反应置换卟啉中的金属元素,即可引起生色团的改变,最终改变珍珠的颜色,但是在珍珠改色上的应用还未见报道。

1.3 类胡萝卜素

类胡萝卜素是一种共轭聚乙炔酯^[12],广泛存在于动物、植物和微生物界,其结构中存在共轭的双烯键链,因而可以选择性吸收部分可见光,产生各种颜色,如胡萝卜的红色、玉米的黄色等。类胡萝卜素是典型的非环形的共轭多烯着色剂,它包括 β -胡萝卜素,是胡萝卜及其他植物产生橙色、黄色的主要原因。已有研究表明贝类(包括双壳类、腹足类、多板类及头足类)体内含有丰富的类胡萝卜素。Urmos 等^[13]采用共振拉曼光谱在一颗天然珍珠中发现了较弱的类胡萝卜素的拉曼峰,推测类胡萝卜素可能使珍珠致色。杨明月等^[14]认为淡水养殖珍珠呈色成分为类胡萝卜素。Zheng 等^[15]研究发现类胡萝卜素的含量与壳色有关,橘黄壳色的扇贝中类胡萝卜素含量均显著高于棕色壳色的个体。闻海波等^[16]认为外套膜边缘膜中类胡萝卜素含量的差异可能是引起珍珠层颜色差异的原因之一。张刚生^[17]利用激光拉曼光谱法检测出珍珠层中类胡萝卜素的相对浓度,珍珠颜色越深其相对浓度越大;而同一研究团队的郝玉兰等^[18]通过原位拉曼光谱研究认为三角帆蚌珍珠中所测得的有机物为聚乙炔类物质,非类胡萝卜素,可见同一团队所得的研究成果也不是完全统一的,无法得出最后结论。

2 染色金珍珠的染料成分

珍珠的染色技术研究比较晚,以日本、中国及东南亚诸国研究较多,日本的染色技术最为先进^[19]。但由于涉及经济利益问题,日本的染色工艺一直是高度保密的。

染料种类选择多种多样,活性染料、直接染料、甲基类染料等都可以对珍珠染色。目前我国金珍珠染色所用染料,可见报道的有中性染料——中性艳

S-5GL,或是活性染料——活性黄 ST-4RFN^[20], 还有利用有机染料——ST-4RFN 直接冻黄(化学式 $C_{28}H_{24}O_8N_4S_2$) 对淡水珍珠进行染金黄色的试验^[21]。也可采用碱性棕 G 将珍珠染成不同程度的褐黄色调^[22]。张艳苹^[23]利用双活性基类活性染料——活性金黄 BS-RNL 150%,通过红外光谱、激光拉曼光谱分析提出染料之所以附着在珍珠上,是因为珍珠的有机质成分与染料发生了吸附结合。

对于染料附着显色的原理,张艳苹^[23]提出,染料由珍珠结构疏松部位渗透进入珍珠层内,染料分子与珍珠层内的有机物上的特定基团(—NH、—OH等)通过物理和化学作用结合并吸附,使珍珠染上颜色,珍珠的碳酸钙分子和有机物分子都与染料分子结合。元利剑等^[24]在研究塔希提黑珍珠漂白为巧克力色珍珠时,认为是由于塔希提黑珍珠先后浸入 H_2O_2 漂白液和添加 Cu 和 Pb 络合物的溶液中,在低温加热条件下, H^+ 首先进入钾卟啉中,并置换卟啉中的 K^+ 形成去钾色素蛋白复合物,这种去钾色素蛋白复合物易与 Cu 与 Pb 再次络合,形成金属

色素蛋白复合物^[25],并使珍珠的外观颜色发生改变。吴广州^[26]认为染料进入珍珠内部主要通过珍珠微层间的间隙进行扩散、吸附以及从珠孔沿同心珍珠层的间隙扩散,通过半透明的珠层而显色。

3 金珍珠颜色的检测技术

3.1 常规观察检测

在显微镜下,染色金珍珠和天然金珍珠的表面特征可有所区别。染色珍珠整体颜色分布不均匀,在孔眼内或表面破损处(如裂隙、瑕疵等)可看到染料的沉淀浓集、渗透,沿孔眼延伸方向珍珠层间的颜色存在差异^[26],如图 1a 所示。将染色珍珠沿剖面切开可见颜色多集中在外珍珠层表面上,而天然珍珠的颜色呈环带状,从里向外颜色变浅,如图 1b、c 所示。将珍珠置于透射光下,染色珠可观察到瑕疵斑块,如图 1d 所示^[27]。需借助 10 倍放大镜或宝石学显微镜观察。该现象认为是金珍珠处理过程中染料富集或溶剂残余所造成的^[28]。部分有机染料溶于水 and 酒精,微溶于丙酮,如直接冻黄有机染料如果

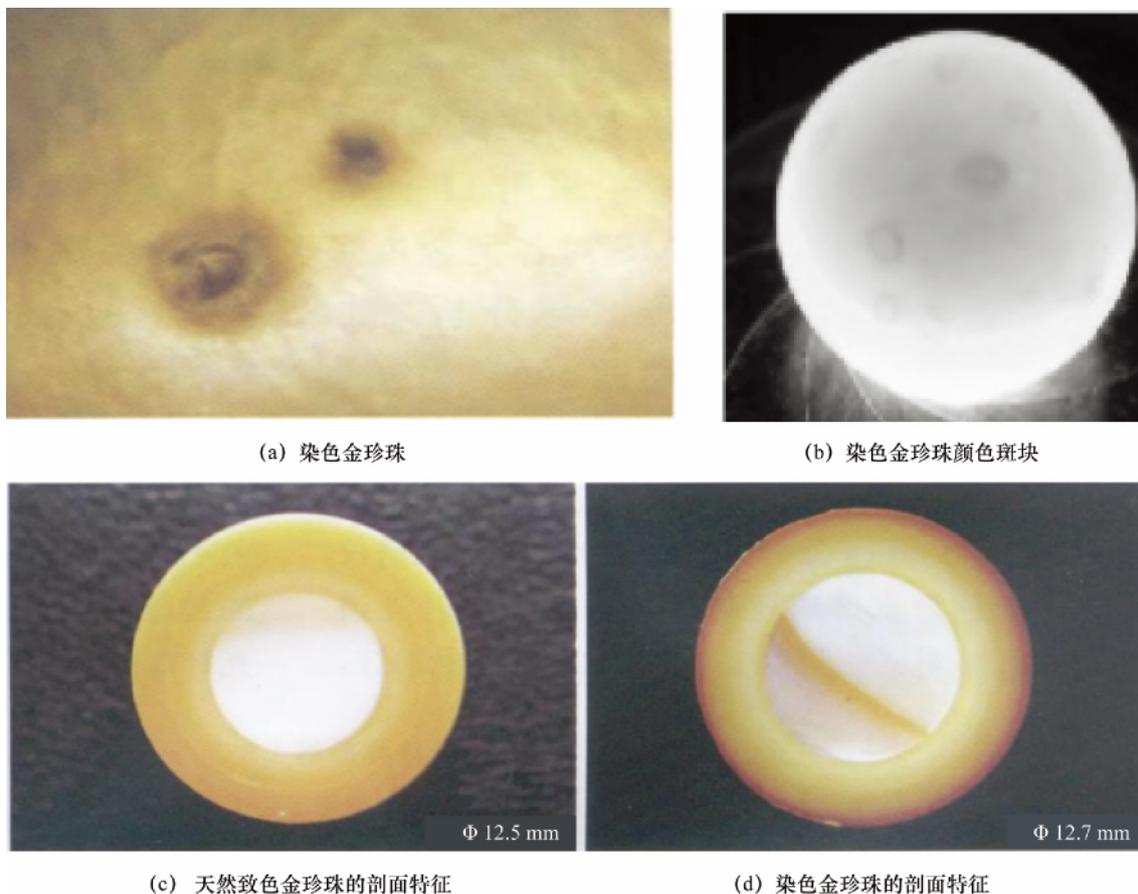


图 1 染色金珍珠与天然致色金珍珠剖面图

Fig. 1 Sectional views of dyed and natural gold pearls

用溶剂擦拭可见掉色现象。

3.2 紫外可见吸收光谱法

颜色是对可见光中某些特定波长的光线选择性吸收的结果,这种特定吸收由物质的内部结构和成分决定,因而紫外可见光吸收光谱可得出样品所致的特征吸收。Elen^[29-30]通过紫外可见光吸收测试大珠母贝和珠母贝中黄色内珍珠层,得出珠母贝黄色珍珠与大珠母贝黄色珍珠具有相同的黄色致色因子,并认为天然致色的金珍珠普遍可见 355 ~ 356 nm 的吸收线;而染色处理珍珠通常会在蓝紫区 405 nm 处产生强吸收,并伴随棕橙色、带橙色调的黄绿色荧光,这些颜色特征可作为鉴别金珍珠是否为天然产品的证据。

我国一些珠宝研究人员利用紫外可见吸收光谱鉴别天然金珍珠与染色金珍珠。亓利剑等^[28]用紫外可见吸收光谱法测得金珍珠的光谱整体表现为以 356 ± 2 nm 为中心的吸收宽谱带,为自身致色因子所致,而改色金珍珠在蓝紫区 427 ± 2 nm 处有吸收峰,为人工染剂所致。陈育等^[31]和韩孝朕等^[27]利用紫外可见吸收光谱法测试也获得相似的结果。兰延等^[32]指出染色金珍珠会缺失 360 nm 为中心吸收谱带或相对于金色海水珍珠的特征谱带发生左移或者右移,使谱型发生变化。张向军等^[33]指出染色珍珠的染色剂渗入样品,由于厚薄不一,在不同部位检测时峰位的强度会发生变化,如图 2 所示。大部分学者认为 350 ~ 360 nm 吸收峰为天然致色因子所致,而 410 ~ 450 nm 吸收峰为有机染料所致。

但除了有机染料,天然的金珍珠致色因子也有可能产生 420 nm 左右的吸收峰。首先,过渡金属卟啉在 420 nm 附近也可产生吸收。金属卟啉的电子光谱图一般显示 π - π* 跃迁光谱和荷移光谱。从长波到

短波方向有三条谱带,即 α、β 和 γ 谱带,如图 3 所示为卟啉的标准紫外可见光谱谱图^[11]。α 和 β 谱带的最大吸收峰在 500 ~ 600 nm 之间,是两个弱的吸收带,统称为 Q 吸收带,而 γ 谱带的最大吸收峰在 420 nm 附近,称为 Soret 谱带,它是卟啉和金属卟啉配合物中最具有特征和吸收最强的谱带^[34-36]。

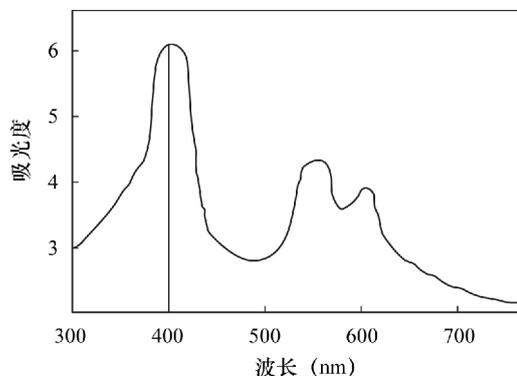


图 3 卟啉的标准紫外可见光谱谱图

Fig. 3 Standard UV-vis spectrum of porphyrin

其次,绝大部分类胡萝卜素的可见吸收光谱有三个最大峰,三个峰位列于表 2^[37]。不同类胡萝卜素的紫外可见吸收光谱特征还取决于其分子环境,最大峰位可能蓝移或红移。绝大多数的类胡萝卜素呈绚丽的黄色、橙色或红色。

表 2 胡萝卜素在可见光区的吸收峰

Table 2 Absorption peaks of renieratene in the visible region

胡萝卜素种类	最大峰位 λ _{max} (nm)		
α - 胡萝卜素	422	444	473
β - 胡萝卜素	425	449	476
ε - 胡萝卜素	416	440	470

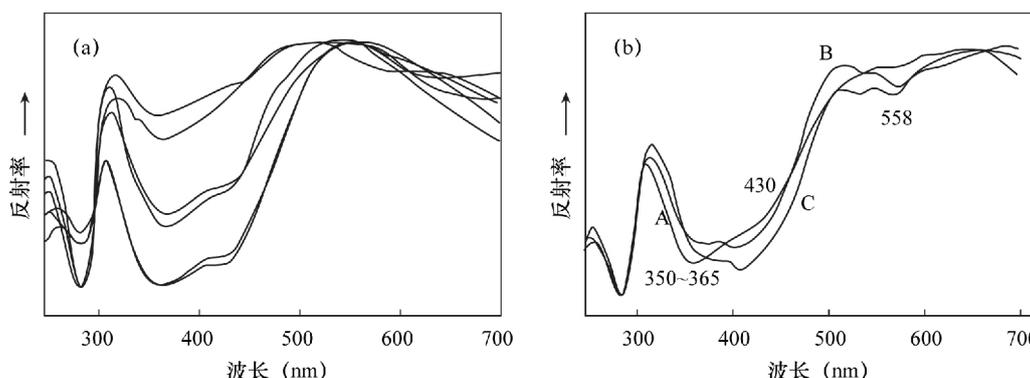


图 2 (a) 天然致色金珍珠的紫外可见反射光谱; (b) 天然致色金珍珠 A 和染色处理金珍珠 B、C 的紫外可见反射光谱^[33]

Fig. 2 (a) UV-vis reflective spectra of natural gold pearl; (b) UV-vis reflective spectra of natural gold pearl A and dyed gold pearl B, C^[33]

还有珍珠是由一层厚约 0.3~0.4 μm 的碳酸钙珍珠层组成的同心圆结构^[7],这些珍珠层是由文石板片形成的多层薄膜,有多极反射。这些文石板片厚度导致其三级布拉格反射峰也刚好位于 400 nm 左右的位置。它们都会导致天然金珍珠中可见 420 nm 左右的吸收峰,由此与前人研究认为的 420 nm 附近的峰是由有机染料所引起的结论有出入。郭倩等^[38]认为 400 nm 左右的峰并不一定是由外来染料所引起的吸收峰,有可能是本身物质成分或结构引起的,所以出现 420 nm 左右的吸收峰并不能完全作为判断金珍珠是否经过染色处理的依据。

3.3 拉曼光谱法

拉曼光谱法是对入射光频率不同的散射光谱进行分析以得到分子振动、转动的信息,多应用于分子结构研究。天然致色的金珍珠拉曼谱线稳定,杂峰少,在 1200~1700 cm^{-1} 范围内可出现特征拉曼谱峰。Urmos 等^[13]首次在天然珍珠中探测到由类胡萝卜素引起的拉曼峰,并推测类胡萝卜素是珍珠成色的主要原因;黄艺兰^[39]提出其中非文石矿物所致拉曼谱峰 1132 cm^{-1} ,与聚乙炔类有机物的伸缩振动有关;由 C=C 双键的伸缩振动(ν_1)所致拉曼峰 1527 cm^{-1} ;由类胡萝卜素分子中的侧向甲基的面内摆动(ν_3)引起的拉曼峰 1020 cm^{-1} 。张刚生等^[40]对马氏珍珠贝养殖珍珠进行了拉曼光谱测试,其中 1132 cm^{-1} 和 1527 cm^{-1} 处强拉曼峰的强度与珍珠颜色密切相关,认为珍珠的颜色与全反式结构的类胡萝卜素有关;李耿等^[41]认为这些有机色素以及壳角蛋白所致拉曼峰处于 1100~1180 cm^{-1} 。胡洋等^[42]对多种彩色珍珠样品进行拉曼光谱测试,发现在 1506~1524 cm^{-1} 和 1121~1132 cm^{-1} 范围内出现强特征拉曼峰,这些拉曼峰的相对强度随着珍珠颜色浓度的增加而逐渐增强。

而染色珍珠由于珍珠表层含有染色剂等外来化学物质,所以染色谱线不稳定,杂峰毛刺多。杂峰和毛刺是杂质发射的荧光谱线,是由于杂质分子 2 个低电子态的不同振动和转动能级间的跃迁而产生的,由于能级密集,所以分光仪器通常不能辨认^[43],整个拉曼谱会显示强的荧光峰背景。大多天然致色的金珍珠在 0~1000 cm^{-1} 波段的拉曼天然光谱基线强度在 1000 以下,改色珍珠在 2000 以上。天然金色珍珠在 275 cm^{-1} 处有明显的特征峰,而改色珍珠被荧光峰覆盖而变弱或者消失可认为是染色的重要佐证。但周丹等^[44]发现在浅表层染色的金珍珠没有产生强的荧光背景,表明该证据的不确定性。改色的珍珠大多会经过漂洗,把原来存在于珍珠中

的类胡萝卜素清洗掉,其激光拉曼光谱中的类胡萝卜素所致拉曼峰会消失。

3.4 荧光光谱法

通常发光中心容易受到外界配位场的影响而导致发射波长的改变,根据发射光谱的不同,以得出发光中心所处的配位场环境不同。天然金珍珠和染色金珍珠在激发波长中导致荧光光谱是不同的,其中金黄色天然珍珠在 376 nm 波长处受光激发时荧光光谱峰以 472 nm 为中心,金黄色染色珍珠受 372 nm 和 450 nm 波长光激发时,荧光光谱峰分别位于 436 nm 和 493 nm 处^[27],由此可根据发射的荧光光谱峰的位置判断金珍珠是天然的还是染色的。

4 存在问题与研究方向

国内外通过常规观察检测、拉曼光谱、紫外可见分光光度计以及荧光光谱等非破坏性的分析手段鉴定金珍珠颜色已获得了一些成果,但也发现有待于解决的问题。

常规的放大观察鉴定方法是十分必要的。它最直观地反映出金珍珠的外观形态特征,虽然染色金珍珠的特征并不在每个染色金珍珠上显示出来,但如能观察到此类特征就应该合理怀疑珍珠颜色的天然性。

紫外可见吸收光谱法常作为区分天然金珍珠和染色金珍珠的鉴定手段,但除了染料之外其他因素也能引起 420 nm 附近的吸收,这些吸收的强度是与染料的吸收强度有差异的,染料的吸收强度比其他因素如微量的天然致色有机物或者珍珠本身的结构要强得多。所以本文认为紫外可见吸收光谱法的测试结果仍然有很大的鉴定意义,但是,对谱图进行判断时应该对其他因素加以考虑,未来可将天然珍珠以及染色珍珠在 420 nm 附近的强度或者相对强度做一个量化比对,以获得更准确的判断。

拉曼光谱法主要是通过颜色的致色峰是否存在以及荧光背景峰强度去判断珍珠的天然性,但是加工过程所产生的化学物残留会对测试结果产生影响,这些化学物残留也会产生强的荧光背景峰,则很容易掩盖真实珍珠中的微量有机物所产生的谱峰,会对鉴定结果产生错误的判断。

荧光光谱法需要比较高的实验配置,不适合常规的鉴定机构,但是从该方法所激发的另一个切入点,即由于受到外界配位场的激发,不同物质会产生不同的光线吸收反射,天然珍珠与染料是不是会产生不一样吸收,而产生两种不同的荧光颜色?刘雯雯等^[22]也曾提出紫外荧光染金黄色淡水珍珠在紫

外灯下通常发出强的黄绿色荧光,而金黄色海水珍珠大都发出天蓝色荧光或呈惰性,这个现象是否具有普遍性,也可以作为另外一个重要的研究方向。

对金珍珠颜色进行鉴定时,常规的放大观察是不可缺少的环节,必须仔细地观察金珍珠的表面细节特征。紫外可见吸收光谱法作为鉴定珍珠颜色不可或缺的手段,分析时必须对谱峰进行综合性的判断。拉曼光谱法与荧光光谱法可作为辅助性鉴定依据,在有条件的情况下进行辅助性判断,以强化鉴定结果的准确性。

5 参考文献

- [1] 郭守国,史凌云,王以群. 养殖珍珠的改善工艺[J]. 中国黄金珠宝 2002(1): 84-85.
Guo S G, Shi L Y, Wang Y Q. The Craft Improvement of Cultured Pearls[J]. China Gold Jewelry 2002(1): 84-85.
- [2] Elen S. Spectral Reflectance and Fluorescence Characteristics of Natural-color and Heat-treated 'Golden' South Sea Cultured Pearl[J]. Gem & Gemology, 2001, 37(2): 114-123.
- [3] 江琰,刘克武,李静,等. 三角帆蚌黄白黑珍珠元素分析及药用价值评价[J]. 化学研究与应用, 2003, 15(3): 433-434.
Jiang Y, Liu K W, Li J, et al. Elemental Analysis and Pharmaceutical Evaluation for Yellow White and Black Pearls of *Hytiopsis Cumingii* (Lea) [J]. Chemical Research and Application 2003, 15(3): 433-434.
- [4] 邓燕华,袁奎荣. 控制我国珍珠质量的因素[J]. 桂林工学院院报 2001 21(1): 6-12.
Deng Y H, Yuan K R. The Factors for Restricting Quality of Chinese Pearl [J]. Journal of Guilin Institute of Technology 2001 21(1): 6-12.
- [5] 木士春,马红艳. 养殖珍珠微量元素特征及其对珍珠生长环境的指示意义[J]. 矿物学报 2001 21(3): 551-553.
Mu S C, Ma H Y. Trace Element Characteristics of Cultured Pearls and Their Indicating Meaning for Growth Environment of Pearls [J]. Acta Mineralogica Sinica, 2001 21(3): 551-553.
- [6] 王惊涛,梁金龙,彭明生. 珍珠颜色的优化处理[J]. 矿物岩石地球化学通报, 1999, 18(4): 407-409.
Wang J T, Liang J L, Peng M S. The Enhancement and Treatment of Pearl's Color [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 1999, 18(4): 407-409.
- [7] 逯云召. 金属离子对马氏珠母贝珍珠层颜色和金属硫蛋白表达的影响[D]. 湛江: 广东海洋大学 2012.
Lu Y Z. Effect of Metal Ions on the Nacre Color and Metallothionein Expression in *Pinctada Martensii* [D]. Zhanjiang: Guangdong Ocean University 2012.
- [8] 吴敏. 国内金黄色海水珍珠的宝石学特征及其开发利用的探讨[D]. 南宁: 广西大学 2011.
Wu M. The Gemological Characteristic and Discussion of the Golden Sea Water Pearl's Exploitation from China [D]. Nanning: Guangxi University 2011.
- [9] Iwahashi Y, Akamatsu S. Porphyrin Pigment in Black-lipand Its Application to Pearl Identification [J]. Fisheries Science, 1994, 60(1): 69-71.
- [10] 王惊涛. 珍珠的致色机理研究[D]. 广州: 中山大学, 2011.
Wang J T. The Mechanism Research of Pearl's Color [D]. Guangzhou: Sun Yat-Sen University 2011.
- [11] 张蕴韬. 卟啉及金属卟啉对珍珠颜色的贡献及致色机理研究[D]. 北京: 中国地质大学 2006.
Zhang Y T. Influence on Pearl Color of Porphyrin and Carotene and the Coloring Mechanism of Pearls [D]. Beijing: China University of Geosciences 2006.
- [12] 李福枝,刘飞,曾晓希,等. 天然类胡萝卜素的进展[J]. 食品工业科技 2007 28(9): 227-231.
Li F Z, Liu F, Zeng X X, et al. Research Progress of Natural Carotenoids [J]. Science and Technology of Food Industry 2007 28(9): 227-231.
- [13] Urmos J, Sharma S K, Mackenzie F T. Characterization of Some Biogenic Carbonates with Raman Spectroscopy [J]. American Mineralogist, 1991, 76(3): 641-646.
- [14] 杨明月,郭守国,史凌云,等. 淡水养殖珍珠的化学成分与呈色机理研究[J]. 宝石和宝石学杂志, 2004, 6(2): 10-13.
Yang M Y, Guo S G, Shi L Y, et al. Study on Compositions and Coloring Mechanism of Freshwater Cultured Pearls [J]. Journal of Gems and Gemmology, 2004 6(2): 10-13.
- [15] Zheng H P, Liu H L, Zhang T, et al. Total Carotenoid Differences in Scallop Tissues of *Chlamys nobilis* (Bivalve: Pectinidae) with Regard to Gender and Shell Color [J]. Food Chemistry, 2011, 122: 1164-1167.
- [16] 闻海波,聂志娟,曹哲明,等. 不同颜色珍珠层的三角帆蚌组织中类胡萝卜素含量的分析[J]. 大连海洋大学学报 2012 27(3): 265-271.
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): 265-271.
- [17] 张刚生. 珍珠层的微结构及其中类胡萝卜素的原位研究[D]. 广州: 中国科学院广州地球化学研究所 2000.
Zhang G S. In situ Study of Carotenoids in Nacre and Its Micro Structure Characteristics [D]. Guangzhou: Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences 2000.
- [18] 郝玉兰,张刚生. 淡水养殖珍珠中有机物的激光共振

- 拉曼光谱分析[J]. 光谱学与光谱分析 2006 26(1): 78-80.
- 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.
- [19] 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.
- Li L P, Chen Z H. Irradiation Treatment of Cultured Pearls [J]. Journal of Gems and Gemmology, 2002, 4(3): 16-21.
- [20] 李耿. 浙江诸暨淡水养殖珍珠的宝石学和优化处理研究[D]. 北京: 中国地质大学 2007.
- Li G. The Study on the Gemological Characteristic and Treatment of Freshwater Cultured Pearls from Zhuji, Zhejiang [D]. Beijing: China University of Geosciences, 2007.
- [21] 李雪英, 王海增, 徐华伟, 等. 海水养殖珍珠的染料染色研究[J]. 广东海洋大学学报 2007 27(3): 86-89.
- Li X Y, Wang H Z, Xu H W, et al. Study on Dyeing Technology with Dyes of Seawater Cultivated Pearls [J]. Journal of Guangdong Ocean University 2007 27(3): 86-89.
- [22] 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]. 宝石与宝石学杂志 2007 9(4): 33-38.
- Liu W W, Li L P. Technology and Identification of Golden Dyed Pearls [J]. Journal of Gems and Gemmology 2007 9(4): 33-38.
- [23] 张艳苹. 海水珍珠染色机理及染色工艺优化研究[D]. 湛江: 广东海洋大学 2011.
- Zhang Y P. Study on Mechanism of Seawater Pearl Dyeing and Optimization of Dyeing Technology [D]. Zhanjiang: Guangdong Ocean University 2011.
- [24] 亓利剑, 黄芝兰, 曾春光. 巧克力珍珠的呈色与成因属性[J]. 宝石和宝石学杂志 2008 10(1): 20-24.
- Qi L J, Huang Y L, Zeng C G. Coloration and Genetic Attribute of Chocolate Pearl [J]. Journal of Gems and Gemmology 2008 10(1): 20-24.
- [25] 柳巍. 过渡金属和镧系金属卟啉配合物的合成与表征[J]. 山东大学学报(理学版) 2007 42(3): 60-63.
- Liu W. Synthesis and Characterization of Transition Metal Complexes and Lanthanide Porphyrin Complexes [J]. Journal of Shandong University (Natural Science), 2007 42(3): 60-63.
- [26] 吴广州. 高性能化学染色珍珠的制备以及纳米改性研究[D]. 杭州: 浙江大学 2006.
- Wu G Z. Coloration of Freshwater Cultured Pearls and Its Nano-modification [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2006.
- [27] 韩孝朕, 郭守国. 金黄色珍珠的光谱学特征[J]. 华东理工大学学报(自然科学版) 2011 37(1): 60-65.
- Han X Z, Guo S G. Spectral Characteristics of Golden Pearls [J]. Journal of East China University of Science and Technology (Natural Science) 2011 37(1): 60-65.
- [28] 亓利剑, 黄芝兰, 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 and Gemmology, 2008 10(4): 1-8.
- [29] Elen S. Update on the Identification of Treated 'Golden' South Sea Cultured Pearls [J]. Gems & Gemmology, 2002 38(2): 156-159.
- [30] Elen S. 产自黑唇珠母贝的黄色养殖珍珠的鉴定[J]. 宝石和宝石学杂志 2003 5(1): 28-29.
- Elen S. Identification of Producing Yellow Cultured Pearls from the Black Lip [J]. Journal of Gems and Gemmology 2003 5(1): 28-29.
- [31] 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): 1707-1711.
- Chen Y, Guo S G, Shi L Y. Application of Spectroscopy in Identification of Golden Saltwater Pearl [J]. Acta Optica Sinica 2009 29(6): 1707-1711.
- [32] 兰延, 王薇薇, 谢俊, 等. 金色海水珍珠和染色金色海水珍珠的鉴别[J]. 中国宝石 2010(1): 98-105.
- Lan Y, Wang W W, Xie J, et al. Identification of Golden Saltwater Pearl and Dyed Golden Pearls [J]. China Gem 2010(1): 98-105.
- [33] 张向军, 陈珊, 杨燕. 光纤光谱仪区分天然金色珍珠和染色处理金色珍珠[J]. 中国宝石 2010(2): 166-170.
- Zhang X J, Chen S, Yang Y. Fiber Optic Spectrometer to Distinguish Natural Golden Pearls and Dyed Golden Pearls [J]. China Gem 2010(2): 166-170.
- [34] 何雪梅, 吕林素, 张蕴韬. 珍珠中的金属卟啉及其致色机理探讨[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2007 26(增刊): 96-98.
- He X M, Liu L S, Zhang Y T. Porphyrin and the Study of Coloring Mechanism in Pearls [J]. Bulletin of Mineralogy Petrology and Geochemistry 2007 26(Supplement): 96-98.
- [35] 宋中华, 喻学惠, 章西焕. 养殖珍珠质量影响因素分析[J]. 宝石和宝石学杂志 2001 3(1): 18-21.
- Song Z H, Yu X H, Zhang X H. Analysis on Various Factors Influencing the Quality of Cultured Pearl [J]. Journal of Gems and Gemmology 2001 3(1): 18-21.
- [36] 金凤明, 冯学伟, 李桂贞. 珍珠角壳蛋白中氨基酸的高效液相色谱分析[J]. 华东理工大学学报 2001 27(1): 103-105.
- Jin F M, Feng X W, Li G Z. Determination of Amino Acids in Protein of Pearls by Reversed-phase High Performance Liquid Chromatography [J]. Journal of East

- China University of Science and Technology, 2001, 27 (1): 103 - 105.
- [37] 王海滨, 类胡萝卜素的紫外可见光谱特性及其应用 [J]. 武汉工业学院学报, 2004, 23(4): 10 - 13.
Wang H B. UV-vis Characteristics of Carotenoids and Its Utilization in Structural Identification [J]. Journal of Wuhan Polytechnic University, 2004, 23(4): 10 - 13.
- [38] 郭倩, 徐志. 紫外可见光谱仪在区分天然颜色和染色金珍珠的局限性 [J]. 宝石和宝石学杂志, 2014, 16(1): 35 - 39.
Guo Q, Xu Z. Limitation on Ultraviolet-visible Spectrometer to Distinguish Golden Pearl and Dyed Golden Pearl [J]. Journal of Gems and Gemmology, 2014, 16(1): 35 - 39.
- [39] 黄芝兰. 塔希提黑珍珠和处理珍珠的可见吸收光谱表征 [J]. 宝石和宝石学杂志, 2006, 8(1): 5 - 8.
Huang Y L. Visible Absorption Spectrum Representation of Tahitian Black Pearls and Treated Pearls [J]. Journal of Gems and Gemmology, 2006, 8(1): 5 - 8.
- [40] 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.
- [41] 李耿, 余晓艳, 蔡克勤. 四种黑色珍珠特征对比 [J]. 桂林工学院报, 2006, 26(2): 184 - 187.
Li G, Yu X Y, Cai K Q. Characteristics of Four Kinds of Black Pearls [J]. Journal of Guilin University of Technology, 2006, 26(2): 184 - 187.
- [42] 胡洋, 范陆薇, 黄芝兰. 彩色珍珠致色成分的拉曼光谱研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2014, 34(1): 98 - 102.
Hu Y, Fan L W, Huang Y L. Research on Raman Spectra of Organic Ingredients on Color Pearls [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2014, 34(1): 98 - 102.
- [43] 秦作路, 马红艳, 木士春, 等. 优质淡水珍珠的体色及其与拉曼光谱的关系 [J]. 矿物学报, 2007, 27(11): 73 - 75.
Qing 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(11): 73 - 75.
- [44] 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 and Gemmology, 2014, 16(2): 71 - 77.

Coloring Factors of Natural and Dyed Golden Pearls and Research Progress on Their Identification Methods

GUO Qian, XU Zhi

(Guangdong Province Geological Experimental Testing Centre, Guangzhou 510080, China)

Abstract: Color-causing components of natural golden pearls are mainly metal ions, porphyrin and carotenoids. Organic dyes are the color-causing components of dyed pearls. Conventional observation, UV-vis Absorption Spectroscopy, Raman Spectroscopy, and Fluorescence Spectroscopy are used to distinguish natural from dyed pearls. The identification methods of the two types of pearls (natural golden and artificially dyed golden) are reviewed and presented in this study. Conventional observation is necessary because the color of dyed pearls is not homogenous and dye can be concentrated in the hole or any damaged surface. UV-vis Absorption Spectroscopy is a commonly used identification method. The main absorption peaks of natural golden pearls lie between 350 nm and 360 nm, whereas those of dyed pearls lie between 410 nm and 450 nm. Raman Spectroscopy has identified that natural golden pearl has a characteristic peak of 275 cm^{-1} , but dyed pearl has a strong fluorescence background peak. Fluorescence Spectroscopy has identified that the natural golden pearl has a central peak of 472 nm as excitation by 376 nm light, whereas the dyed pearl has a central peak of 436 nm as excitation by 372 nm light. Further verification of these identification methods should be undertaken, along with improvements in optimization and the development of new methods.

Key words: golden pearl; coloring components; conventional detection; Ultra-violet Visible Spectroscopy; Raman Spectroscopy; Fluorescence Spectroscopy