

doi: 10.3969/j.issn.2095-0780.2013.01.008

## 淡水养殖珍珠棱柱层的微结构形貌特征

严俊<sup>1</sup>, 邓小琼<sup>1</sup>, 胡丹静<sup>1</sup>, 方诗彬<sup>1</sup>, 刘培钧<sup>1</sup>, 方飏<sup>1</sup>, 胡仙超<sup>2</sup>

(1. 浙江省质量检测科学研究院黄金珠宝检测中心, 浙江 杭州 310013;

2. 浙江工业大学分析测试中心, 浙江 杭州 310014)

**摘要:** 通过 X 射线粉晶衍射 (XRD)、场发射扫描电镜 (FE-SEM) 对不同颜色的淡水养殖珍珠的微结构进行较系统研究。结果表明, 质优的珍珠其矿物相为文石, 未见有方解石或球文石相, 不同颜色的珍珠质层文石板片的厚度存在较大差异。质量较好的珍珠中接近珍珠核心区域存在棱柱层, 该棱柱层由众多的纤维或条带状文石晶体聚集而成, 其中文石纤维或条带的定向近平行于珍珠层文石板片。此外, 首次发现在淡水养殖珍珠的棱柱层中文石纤维与板片晶体交替出现, 同时初步建立了一种新的淡水养殖珍珠的内部结构模型。

**关键词:** 淡水养殖珍珠; 微结构; 棱柱层; 文石纤维

中图分类号: P 619.28

文献标志码: A

文章编号: 2095-0780-(2013)01-0048-05

## Microscopic morphology of prismatic layers of freshwater cultured pearl

YAN Jun<sup>1</sup>, DENG Xiaoqiong<sup>1</sup>, HU Danjing<sup>1</sup>, FANG Shibin<sup>1</sup>,  
LIU Peijun<sup>1</sup>, FANG Biao<sup>1</sup>, HU Xianchao<sup>2</sup>

(1. Zhejiang Gold & Gem Quality Test Center, Zhejiang Test Academy of Quality, Hangzhou 310013, China;

2. Research Center of Analysis and Measurement, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

**Abstract:** The microscopic morphology of the internal structure of freshwater cultured pearl with different colors were investigated by X-ray diffraction (XRD) and field emission-scanning electronic microscope (FE-SEM). Results clearly reveal that aragonite is found in high quality freshwater cultured pearls, but calcite and vaterite are not found, and the thickness of aragonite sheet in nacreous layer is not the same to pearls with different colors. The prismatic layer is near to the nucleus of the high quality pearls, which is made of a number of cylindrical or banded aragonite fibers. The fibers are oriented nearly parallel to the aragonite sheet. In addition, it is firstly observed that the aragonite fiber and sheet appear alternately in prismatic layer. Meanwhile, a modified model of the internal structure of freshwater cultured pearls is firstly established.

**Key words:** freshwater cultured pearl; microstructure; prismatic layer; aragonite fiber

众所周知, 珍珠为一类天然的有机宝石材料, 由约 95% 的天然生物成因矿物碳酸钙及 5% 的蛋白质与多糖类有机高分子物质组成, 其中珍珠中碳酸钙的物相因珍珠的质地、生长环境的不同而表现为文石、方解石、球文石或两种混合物相<sup>[1-8]</sup>。在珍

珠中, 珍珠层因其具有优异的物理力学性能(如断裂伸长率、断裂韧性等)、光鲜与多彩的颜色及其药用价值, 长期以来倍受材料工作者的关注<sup>[9-11]</sup>。因珍珠的上述物化性质与其微观结构密切相关, 因此, 相关珍珠的微结构特征研究就成为关注的热点

收稿日期: 2012-08-16; 修回日期: 2012-09-17

资助项目: 浙江省质监局系统重大研究专项(20110103); 浙江省教育厅项目(Y201225711)

作者简介: 严俊(1981-), 男, 博士, 工程师, 从事矿物功能材料研究。E-mail: yanj\_zjut@163.com

话题。

鉴于原子力显微镜 (AFM)、场发射扫描电镜 (FE-SEM) 及其高分辨透射电镜 (HR-TEM) 在材料结构研究领域中的应用, 人们对珍珠微观结构的认识已达到较高的认识程度<sup>[11-20]</sup>。但是以往的研究较多侧重于珍珠外表面及其近珍珠表面区域珍珠层板片结构的观察, 而珍珠中棱柱层因其厚度较薄或在某些珍珠中存在的区域并不明显, 因此其微观结构常被忽略或遗漏。截至目前, 有关珍珠中棱柱层的物相、晶体形貌等特征的文献报道较多见 MA 等<sup>[2-4]</sup>的文献报道, 但是文献中相关珍珠中棱柱层的形貌多是基于景深较差、放大倍率不高的光学显微镜的观察, 因此更为直观、清楚的棱柱层形貌特征及其与外层的珍珠层(或被称为平行层)之间的连接方式有待进一步了解。

笔者以不同颜色的淡水养殖珍珠为研究对象, 通过场发射扫描电镜就珍珠中棱柱层的形貌特征进行观察, 并对珍珠的光泽与其棱柱层的空间位置、晶型进行了初步探讨。该研究丰富了人们对生物矿化材料珍珠微结构的认识, 特别是对珍珠中有关棱柱层形貌特征有了更为深刻的了解, 同时为类珍珠质材料的人工仿生合成提供了理论模板, 并为珍珠形成机制理论的进一步完善及珍珠具有优异光泽的影响因素提供参考依据。

## 1 材料与方 法

试验用白、紫、粉色珍珠均采自浙江诸暨山下湖镇淡水育珠蚌三角帆蚌 (*Hyriopsis cumingii*) 体内, 珍珠直径约 7 mm, 且珍珠光泽较佳。珍珠粉体采用电磁式制样粉碎机(杭州中拓仪器有限公司

出品)粉碎时间 1 min。珍珠内截面采用电磁式制样粉碎机获得。

经电磁制样机粉碎后的珍珠粗粉在玛瑙研钵中进一步研细后, 采用 X 射线衍射仪进行 XRD 物相鉴定(X'Pert Pro, 荷兰 PANalytic 公司),  $2\theta = 5 \sim 80^\circ$ , Cu K $\alpha$  射线, 衍射速度  $5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。工作电压 40 kV, 电流 40 mA, 接收狭缝间距 0.3 mm。

珍珠内截面的微结构形貌采用 Hitachi FE-SEM S-4700 场发射扫描电镜观察, 为避免 SEM 测试中样品表面污物的干扰, 试样经超声清洗 30 min 后再经 120  $^\circ\text{C}$  干燥 2 h, 待测。为对比同一大小珍珠中珍珠层文石板片厚度的差异, 此工作中 SEM 测试的样品均选用直径基本一致的珍珠。

## 2 结果与讨论

3 种颜色的淡水养殖珍珠的光学照片见图 1。3 种颜色的珍珠具有较好的光泽, 近圆形, 属质量较好的珍珠。笔者在实地采样过程中特别注意到, 同一个三角帆蚌体内并非只有一种颜色的珍珠产出, 而是伴生有其他颜色的珍珠, 如白色与粉色珍珠伴生等。

白色与粉色珍珠研磨粉体的 XRD 谱图见图 2。与标准文石 (Aragonite, JCPDF-50453) 相比较, 两者样品粉体的衍射特征峰位与标准文石吻合, 但是衍射峰的相对强度存在明显的变化。对于生物矿化材料珍珠而言, 最强峰表现为 (012) 面网, 而标准文石的衍射最强峰为 (111) 面网。就白色珍珠与粉色珍珠相比而言, 两者粉体的衍射特征几乎一致。此外, 在质量较好的白色与粉色珍珠研磨粉体的 XRD 谱图中, 笔者不能清晰地找到方解石或者球



图 1 不同颜色淡水珍珠的光学照片

Fig. 1 Optic photos of freshwater cultured pearls with different colors

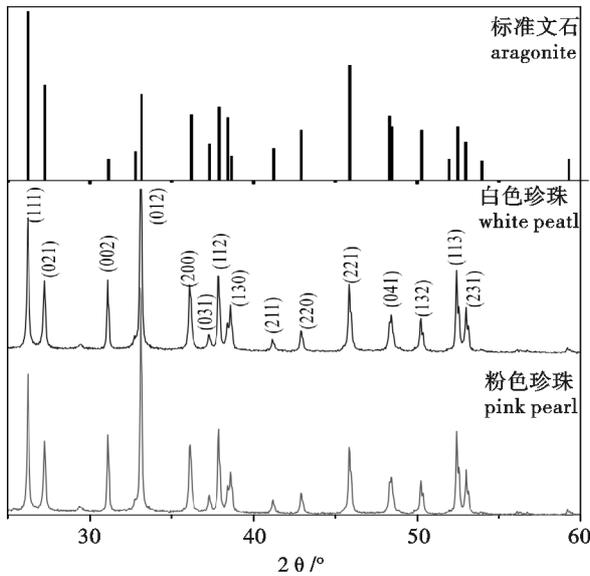


图2 不同颜色淡水珍珠粉体的 XRD 谱图  
Fig. 2 Powder XRD pattern of freshwater cultured pearls with different colors

文石的衍射峰，上述结论与前人有关优质珍珠中碳酸钙的物相为文石的结论一致<sup>[3]</sup>，即优质淡水养殖珍珠中无方解石或者球文石相。

白色淡水珍珠内部的自然断面形貌见图3。在

珍珠横截面的外侧至中心的方向上，可以发现结构形貌迥异的2个不同区域，分别为珍珠径向接近珍珠表面区域虚线框A中的珍珠层板片结构与虚线框B中的棱柱层柱状纤维结构，板片结构见图3-a中A区域的放大图，其中文石板片的厚度约为686.95 nm。同时，笔者观察发现上述棱柱结构处于近珍珠的核心区域，在珍珠的近表面区域未发现有类似的棱柱结构，该发现与前人有关海水珍珠结构中存在棱柱层的结构特征较为一致<sup>[4]</sup>，且对于光泽较好的珍珠而言，棱柱层都处于近珍珠的核心区域。

图3-a中B区域的放大图片见图3-b。可见珍珠层板片与棱柱层纤维交接，且从图片中可以明晰地看出，纤维定向与板片近于平行，而并非如前人所述的垂直交接于珍珠的核心或者珍珠层文石板片<sup>[4]</sup>。鉴于上文中珍珠粉体的XRD结论，珍珠层板片与棱柱层纤维的矿物相应该均为文石，此工作中的结论与传统的有关珍珠中棱柱层的碳酸钙晶型为方解石<sup>[14]</sup>存在明显不一致，而与MA等<sup>[2-4]</sup>有关淡水珍珠中棱柱层的物相为文石的论述一致。此外，从图3-b中的虚线框C区域的放大图片图3-c中可以看出，棱柱层呈现出条带状分布结构特

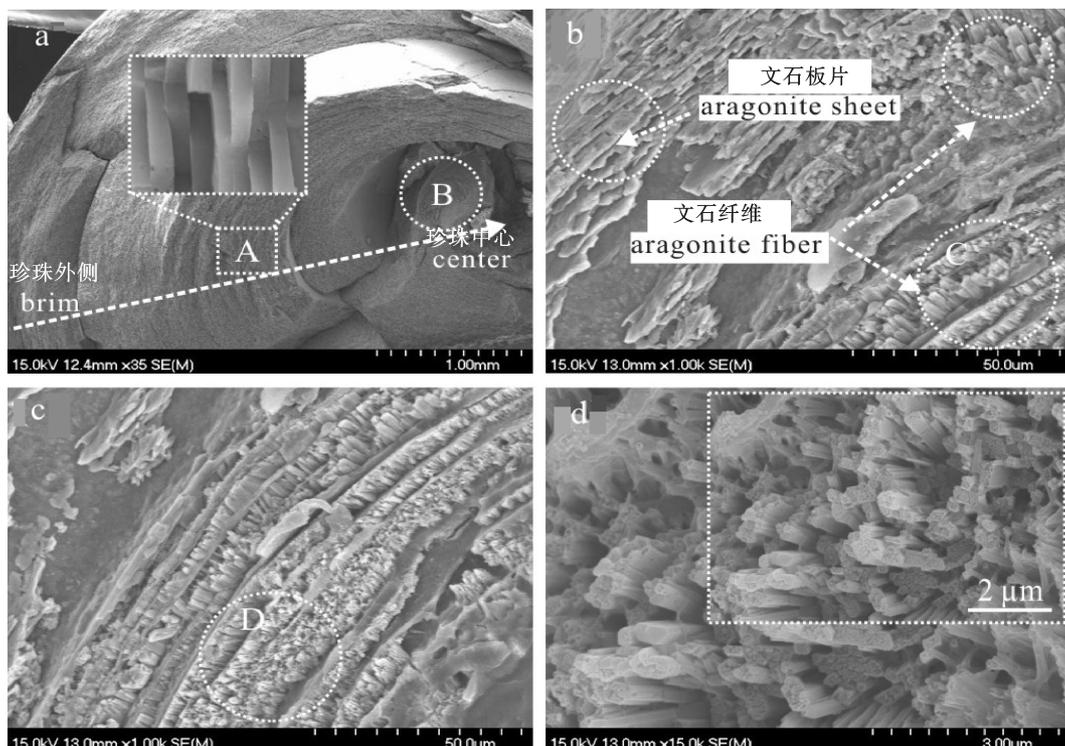


图3 白色淡水珍珠内部自然断面电镜照片

Fig. 3 SEM images of the natural cross sections of white freshwater cultured pearl

征, 两相邻的棱柱聚集带之间存在文石相, 该现象同样出现在马氏贝珍珠中(方解石与文石结晶交替出现)<sup>[14]</sup>。与此同时, 白色珍珠中棱柱层由众多的圆柱形文石纤维构成, 纤维之间存在有机质(图 3-d)。经测定, 上述单个圆柱状文石纤维的直径约为 $(66 \pm 10)$  nm。

与此同时, 在与白色珍珠同一观察角度下, 即近似过珍珠核心的横截面上, 笔者进一步对粉色珍珠进行 SEM 观察, 结果也同样发现珍珠断面中出现 2 种形貌截然不同的 2 个区域, 分别见图 4-a 中白色虚线框与虚线圈。在接近珍珠外表面的虚线框中, 出现珍珠层文石板片(图中的放大图), 且板片的厚度约为 253.33 nm, 可见与白色珍珠中文石板片的厚度相比, 两者存在极为明显的差异。鉴于笔者对贝壳珍珠层及韧带的结构呈色机理研究<sup>[21-22]</sup>, 初步推测珍珠呈色的差异与珍珠层文石板片的厚度应具有极为密切的联系。图 4-a 虚线圈中区域棱柱层与白色珍珠中棱柱层都同样出现在接近珍珠的核心区域。A 区域经进一步的放大观察(图 4-b 及右上角插图), 在同一放大倍数条件下白色与粉色珍珠中棱柱层微观形貌分别见图 3-d 与图 4-b 右上角的插图, 粉色珍珠中棱柱形貌并非为白色珍珠中圆柱纤维结构, 而是表现为长条板状聚集结构特征(图 4-b 右上角插图中的虚线圈)。此外, 与白色珍珠中的棱柱层类似, 粉色珍珠中棱柱层亦是呈现出条带状分布特征。

综上所述, 结合此研究中对各色珍珠中棱柱层微结构的 SEM 观察与前人对珍珠中各文石结晶层的描述, 笔者提出了一新的珍珠结构模型。图 5 为过珍珠核心(中心)的横截面结构示意图, 图右上角即是珍珠的核心区域(nucleus), 由内心分别向

外层(即珍珠表面)分别为棱柱层(prismatic layer)与珍珠层(nacreous layer)。在棱柱层中柱状或条板状棱柱聚集组成珍珠的棱柱层, 且单个柱状或条状棱柱的定向近似平行于珍珠层中的文石板片。棱柱聚集体呈现条带状结构分布特征, 条带间存在文石板片, 并且文石板片与带状的棱柱聚集体表现出周期性排列。在珍珠的外层区域即珍珠层中, 其结构特征为一典型的“砖墙”结构<sup>[4]</sup>, 珍珠层文石板片由蛋白质粘结。上述珍珠的新的结构模型有别于前人有关珍珠微结构描述的焦点问题在于: 1) 珍珠中棱柱层的亚微结构与珍珠层的定向(棱柱纤维或长条板状晶体近乎平行于珍珠层); 2) 棱柱层的亚微结构形貌特征(棱柱层与珍珠层交替出现, 即棱柱层出现条带状分布特征)。

### 3 结论

1) 大小相同的不同颜色的淡水养殖珍珠中珍珠层文石板片的厚度存在明显差异, 笔者进一步推测珍珠的呈色与文石板片的厚度存在一定的联系。

2) 淡水养殖珍珠内部接近珠核的区域存在棱柱层结构。对于有较好光泽的珍珠而言, 其棱柱层与珍珠层的物相都为文石相, 并非为前人文献所述的方解石相, 且棱柱层的位置多处于近珍珠的核心区域。

3) 珍珠中棱柱层的结构形貌并非单一, 且棱柱层呈现出条带状分布特征, 两棱柱层之间存在珍珠层。该研究中白色珍珠的棱柱层形貌呈现为圆柱状纤维的聚集形态, 且聚集体中的单个文石纤维的直径约为 $(66 \pm 5)$  nm。而对于粉色珍珠而言, 其中的棱柱层呈条板状聚集。

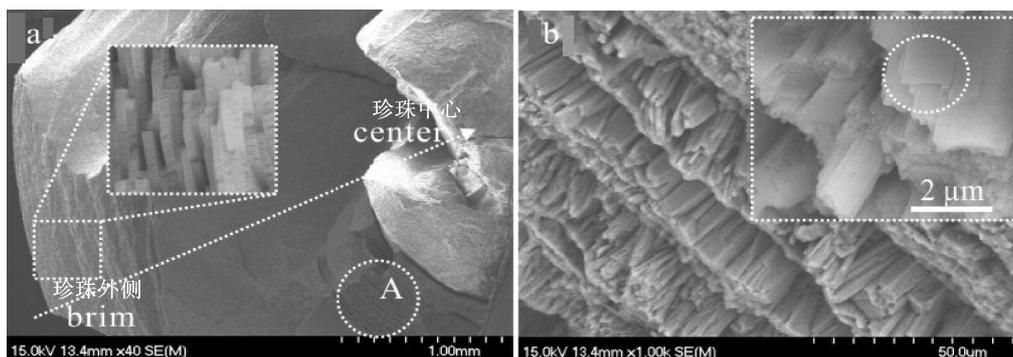


图 4 粉色淡水珍珠内部自然断面电镜照片

Fig. 4 SEM images of the natural cross section of pink freshwater cultured pearl

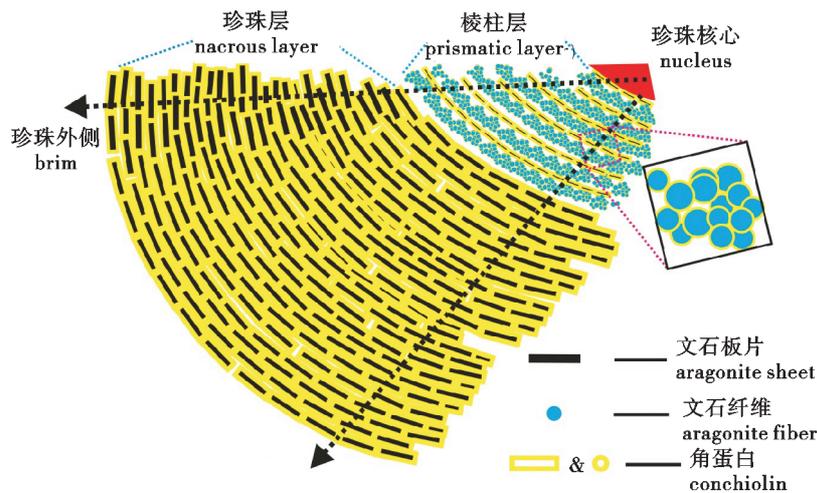


图5 淡水养殖珍珠新的内部截面结构模型

Fig. 5 The modified model in the cross section of the internal structure of freshwater cultured pearls

4)棱柱层中的纤维或者长条状文石晶体近平行于外层的珍珠层文石板片,此发现与前人对珍珠中棱柱层的定向存在明显的差异。

#### 参考文献:

- [1] QIAO L, FENG Q L. Study on twin stacking faults in vaterite tablets of freshwater lacklustre pearls[J]. *J Crystal Growth*, 2007, 304(1): 253-256.
- [2] MA H Y, LEE L S. Characterization of vaterite in low quality freshwater-cultured pearls[J]. *Mater Sci & Engin: C*, 2006, 26(1): 721-723.
- [3] 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]. *Prog Nat Sci*, 2009, 19(7): 817-820.
- [4] MA H Y, LI R K, YANG L X, et al. A modified integrated model of the internal structure of Chinese cultured pearls[J]. *J Wuhan Univ Technol-Mater: Sci Ed*, 2011, 26(3): 510-513.
- [5] ZAREMBA C M, BELCHER A M, FRITZ M, et al. Critical transitions in the biofabrication of abalone shells and flat pearls[J]. *Chem Mater*, 1996, 8(3): 679-690.
- [6] WADA N, SUDA S, KANAMURA K, et al. Formation of thin calcium carbonate films with aragonite and vaterite forms coexisting with polyacrylic acids and chitosan membranes[J]. *J Colloid & Interface Sci*, 2004, 279(1): 167-174.
- [7] 张刚生, 李浩璇. 淡水养殖珍珠的矿物组成特征[J]. *岩石矿物学杂志*, 2004, 23(1): 89-93.
- [8] 马红艳, 崔福斋. 淡水珍珠中球文石的 XRD 谱[J]. *矿物学报*, 2003, 23(4): 371-373.
- [9] 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(1): 73-76.
- [10] 李耿, 林瓴, 沙拿利, 等. 淡水养殖珍珠的光泽颜色与有机质的关系初探[J]. *桂林工学院学报*, 2007, 27(4): 569-571.
- [11] MA Y F, GAO Y H, FENG Q L. Characterization of organic matrix extracted from freshwater pearls[J]. *Mater Sci & Engin: C*, 2011, 31(7): 1338-1342.
- [12] 孔蓓, 邹进福, 陈积光, 等. 海水养殖珍珠表层微形貌的结构研究——以广西防城养殖珍珠为例[J]. *矿产与地质*, 2002, 16(6): 341-345.
- [13] 曹莉嘉, 郭守国, 史凌云. 珍珠的光泽与其表面结构的关系研究[J]. *宝石和宝石学杂志*, 2005, 7(3): 23-25.
- [14] 杜晓东, 邓陈茂. 珍珠的扫描电镜观察[J]. *湛江水产学院学报*, 1991, 11(1): 10-15.
- [15] 谢玉坎. 珍珠科学[M]. 北京: 海洋出版社, 1995: 236.
- [16] 张蓓丽. 系统宝石学[M]. 北京: 地质出版社, 1997: 390.
- [17] 张妮, 郭继春, 张学云, 等. 珍珠表面形貌的 AFM 和 SEM 研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 2004, 24(4): 370-374.
- [18] 张妮, 郭继春, 张学云, 等. 淡水珍珠中文石球粒的发现与成珠机制探讨[J]. *矿物学报*, 2005, 25(3): 307-311.
- [19] 张恩, 彭明生, 梁超伦, 等. 珍珠显微结构及纳米矿物的电镜研究[J]. *矿物学报*, 2008, 28(2): 112-116.
- [20] 马红艳, 韦起桂, 木士春, 等. 物理法改色前后优质淡水珍珠的超微结构特征研究[J]. *矿物学报*, 2012, 32(1): 139-145.
- [21] 张伟钢, 严俊, 汪港, 等. 一种天然湿敏性二维可调光子带隙材料及其光学性能研究[J]. *无机材料学报*, 2009, 24(1): 57-60.
- [22] 严俊, 张刚生. 褶皱冠蚌贝壳结构特征及其彩虹色呈色机制[J]. *安庆师范学院学报: 自然版*, 2011, 17(3): 83-85.