



# 金珍珠中 $\text{CaCO}_3$ 物相分析

徐志 郭倩 李锐

(广东省珠宝玉石及贵金属检测中心, 广东 广州 510080; 广东省地质实验测试中心, 广东 广州 510080)

**摘要:** 金珍珠是南洋珍珠中的珍品, 是一种天然有机宝石。采用红外光谱仪、拉曼光谱仪对购自市场的金珍珠进行了无损测试, 并采用红外光谱粉末 KBr 压片、X 射线粉晶衍射破坏性方法, 与文石、方解石、文石和方解石粉末按不同配比的混合物进行比对测试。结果显示, 金珍珠中的  $\text{CaCO}_3$  是以文石相存在的, 不含方解石。但是, 可能因其有机成因或因有机物的影响, 红外光谱、拉曼光谱与文石相比, 具有一定的差异。

**关键词:** 金珍珠; 物相; 文石; 方解石

中图分类号: P578.6<sup>+1</sup>

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2014)S0-0157-05

## Phase analysis of $\text{CaCO}_3$ in gold pearl

XU Zhi, GUO Qian and LI Rui

(Guangdong Gem & Precious Metal Testing Center, Guangzhou 510080, China; Guangdong Research Center for Geoanalysis, Guangzhou 510080, China)

**Abstract:** Gold pearl is a kind of organic gemstone and also a treasure in Nanyang pearl. In order to make a comparison between aragonite and calcite and an analysis of the mixtures of different proportions, the authors tested the pearl brought from the market by using infrared spectrometer and Raman spectrometer nondestructively and also employing the destructive method of KBr pellet of infrared spectrometer and X-ray powder diffraction. The results show that  $\text{CaCO}_3$  in gold pearl is aragonite rather than calcite. However, the IR spectrum and Raman spectrum of gold pearl studied in this paper are somewhat different from those of aragonite, which might be caused by the organic matter in the pearl.

**Key words:** gold pearl; phase; aragonite; calcite

珍珠是一种珍贵的天然有机宝石, 被誉为宝石皇后。其中, 金珍珠是颜色呈金黄色的一种海水珍珠, 因主要产于南洋(南中国海), 故也称为南洋珠。金珍珠主要的产地有澳大利亚北部、印尼群岛、菲律宾、缅甸以及泰国。绝大多数金珍珠是由大珠母贝(又称白蝶贝)中的白唇贝和金唇贝经人工培育而出的。大珠母贝也是培育白色海水珍珠的主要贝种, 所以金珍珠往往与白珍珠共生。但金珍珠的产量仅占白色南洋珍珠总量的 4%~8%, 产量非常少, 加上独特迷人的色彩, 市场需求不断升温, 致使高品质的金珍珠价格非常昂贵。

据前人研究资料, 组成珍珠的物质中碳酸钙约占 91%~96%, 有少量碳酸镁(镁以类质同像的形式替代钙), 有机质占 2.5%~7.0%, 水占 0.25%~2%, 还含有 10 多种微量元素 Na、K、Mg、Mn、Sr、Cu、Pb、Fe 等。碳酸钙主要以文石的形式存在(质量分数在 85% 以上), 少量以方解石和球文石的形式存在(张蓓莉, 2006)。方解石和球文石的存在和含量对珍珠的品质(光泽)产生直接影响。本文采用红外光谱仪、激光拉曼光谱仪和 X 射线粉晶衍射仪对金珍珠中碳酸钙的物相进行了测试, 并与方解石、文石矿物进行对比研究。

## 1 样品与测试

金珍珠 8 件, 购自珠宝市场, 粒径 9~13 mm 之间, 颜色呈金黄色, 分布均匀, 表面光洁度好, 偶见小的丘疹、凹坑等瑕疵。虽然价格高昂, 但因研究的需要, 部分样品被切开, 并取切块研磨制成了粉末。用于对比的方解石呈白色, 透明, 钟乳状, 晶体粗大; 文石呈浅黄色, 透明, 柱状晶形, 晶体粗大。方解石和文石经 XRD 验证。测试均由本单位完成, 使用仪器及型号为 Bruker Tensor 27 型红外光谱仪、Thermo Smart DXR 型激光拉曼光谱仪、Rigaku D/Max III 型 X 射线粉晶衍射仪。

## 2 无损测试

### 2.1 红外光谱测试

红外光谱分析法因其快速、无损等优点, 被广泛

应用于珠宝玉石检测。常用的测试方法有原物镜反射法和粉末 KBr 压片法, 两种方法相比, 各有优缺点: 宝玉石矿物的红外镜面反射法无需制样, 方便快捷, 但其谱峰宽化, 易发生位移, 受样品表面及结晶方向影响明显, 不易获得弱的谱带。而粉末压片法得到的峰位更准确, 能够获得更多的弱信号。首先使用了原物镜反射法对样品进行测试, 分辨率  $8\text{ cm}^{-1}$ 。在同样的测试条件下与方解石和文石进行了对比, 结果见图 1。

据图 1, 三者反射峰均较简单,  $1500\text{ cm}^{-1}$  (碳酸根的  $V_3$  振动) 为中心的反射峰很宽, 峰形变异明显, 可能与样品表面状态有关, 金珍珠中碳酸根  $V_2$  振动  $877\text{ cm}^{-1}$  反射峰介于方解石  $882\text{ cm}^{-1}$  和文石  $863\text{ cm}^{-1}$  之间(彭文世等, 1983), 且强度降低。经反复测试验证, 三者重复性均很好, 因此, 根据原物镜反射法, 不易判断金珍珠中碳酸钙的物相, 接近于文石或文石和方解石的混合相。

### 2.2 激光拉曼光谱测试

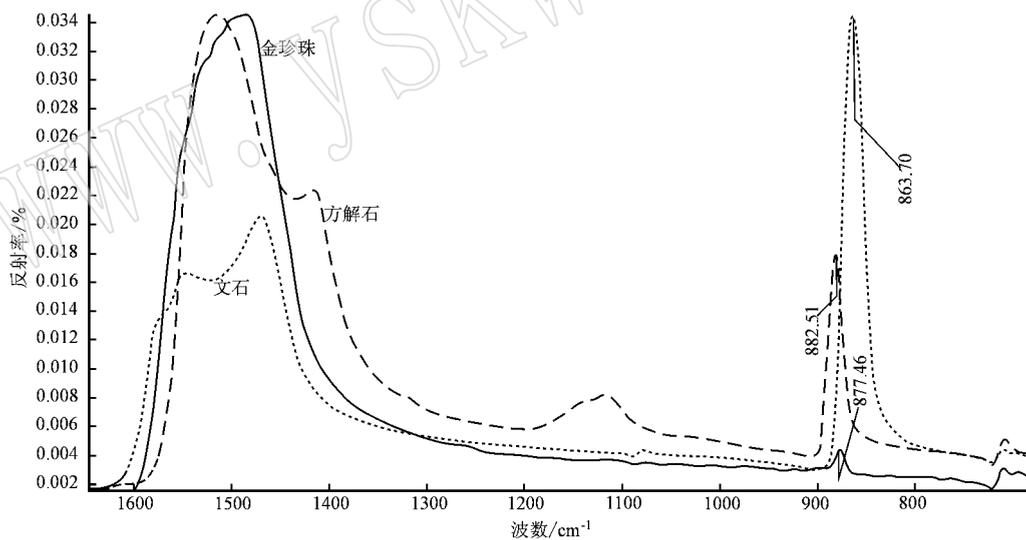


图 1 金珍珠、方解石、文石原物镜反射红外光谱图

Fig. 1 Infection infrared spectrum of gold pearl, calcite and aragonite

激光拉曼光谱法同样具有无损、快速等优点, 可作为红外光谱法有效的补充。测试条件: 激光波长 780 nm, 激光能量 100 mW。测试图谱见图 2。

从图 2 中可以看到, 方解石的拉曼谱相对简单, 谱线光滑; 文石相对复杂一些; 金珍珠复杂得多, 而

且从金珍珠表面和切开后的剖面测得的图谱具有明显的差异。三者的激光拉曼峰位见表 1。从激光拉曼谱图分析, 金珍珠的图谱可能受其结构、晶体排列方向和其中有机质的影响(李茂材等, 2000), 亦不能准确判断  $\text{CaCO}_3$  的相态。

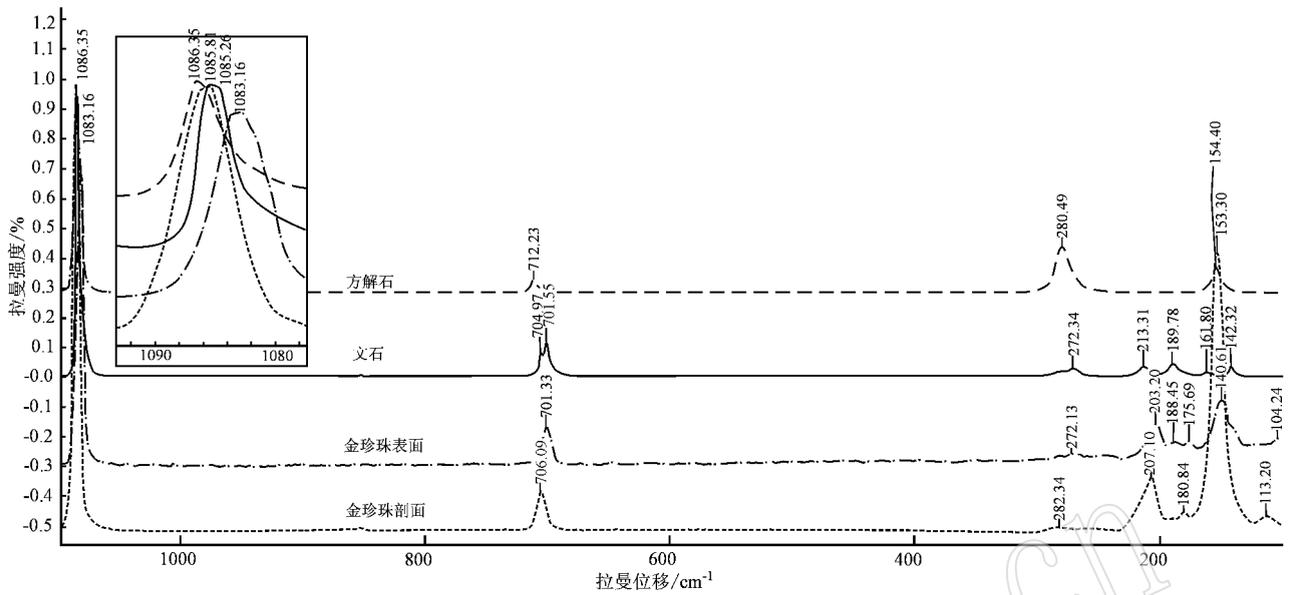


图 2 金珍珠、方解石、文石拉曼光谱图

Fig. 2 Raman spectrum of gold pearl, calcite and aragonite

表 1 方解石、文石、金珍珠拉曼峰位对照表

Table 1 Comparison of gold pearl, calcite and aragonite's Raman spectrum peak

序号	方解石	文石	金珍珠表面	金珍珠剖面	备注
1	1086.35	1085.26	1083.16	1085.81	
2	712.23	704.97 701.55	701.33	706.09	文石具双峰
3	280.49	272.34	272.13	282.34	
4	—	213.31	203.20	207.10	
5	—	189.78	188.45	—	
6	—	—	175.69	180.84	
7	—	161.80	—	—	
8	154.40	142.32	149.61	153.30	金珍珠因不同方向该峰强度明显不同
9	—	—	104.24	113.20	

吸收为  $862\text{ cm}^{-1}$  ,同样介于方解石  $875\text{ cm}^{-1}$  和文石  $858\text{ cm}^{-1}$  之间(图 3)。因此,是否可以推测金珍珠中同时存在文石和方解石,  $V_3$ 、 $V_2$  吸收峰偏移正好是两者峰位的重叠所致?

为了验证这种推测,笔者将文石和方解石两种粉末按 3 种不同比例均匀混合进行了压片对比测试。文石的质量分数分别为 89%(配样 I)、49%(配样 II)和 67%(配样 III),对应的测试结果见图 4。测试条件中分辨率设为  $4\text{ cm}^{-1}$ 。对比 3 种混合物的红外图谱发现:①  $1790\text{ cm}^{-1}$  左右的峰随方解石含量的增加而蓝移;②  $V_3$  为宽吸收带,同样随方解石含量的增加,峰位有规律地偏移;③ 文石的  $V_2$  振动  $858\text{ cm}^{-1}$  仍保持不变,并没有和方解石的  $V_2$   $875\text{ cm}^{-1}$  合并成一个峰,并且  $875\text{ cm}^{-1}$  随方解石含量的增加而加强。④  $712\text{ cm}^{-1}$  相对于  $699\text{ cm}^{-1}$  的强度也随方解石含量的增加而加强。但值得注意的是,当红外光谱仪的分辨率设置为  $8\text{ cm}^{-1}$  时,得到的图谱基本没变化;当分辨率设为  $12\text{ cm}^{-1}$  时两者的  $V_2$  发生合并,得到与金珍珠非常相似的峰位。尽管如此,其峰形宽化明显,相比较金珍珠的  $862\text{ cm}^{-1}$  峰形整体相对窄而尖锐。

根据上述实验,认为金珍珠中  $\text{CaCO}_3$  物相与文石更为接近,可能是因其为有机成因(张刚生, 2006),或受其中有机成分以及结晶度的影响红外光谱图发生偏移。

### 3 破坏测试

#### 3.1 红外光谱 KBr 粉末压片测试

采用粉末压片法,在不同的金珍珠不同珍珠层层位上取样与 KBr 以 1:200~1:150 混合均匀后,压片进行测试对比。测试结果显示,多个样品相似性非常好,谱图光滑,峰位尖锐而稳定。与方解石和文石谱图相比,金珍珠更接近于文石的谱图,但金珍珠  $1462\text{ cm}^{-1}$  处的吸收宽化,在方解石的  $1423\text{ cm}^{-1}$  和文石的  $1475\text{ cm}^{-1}$  之间(碳酸根的  $V_3$  振动),  $V_2$  振动

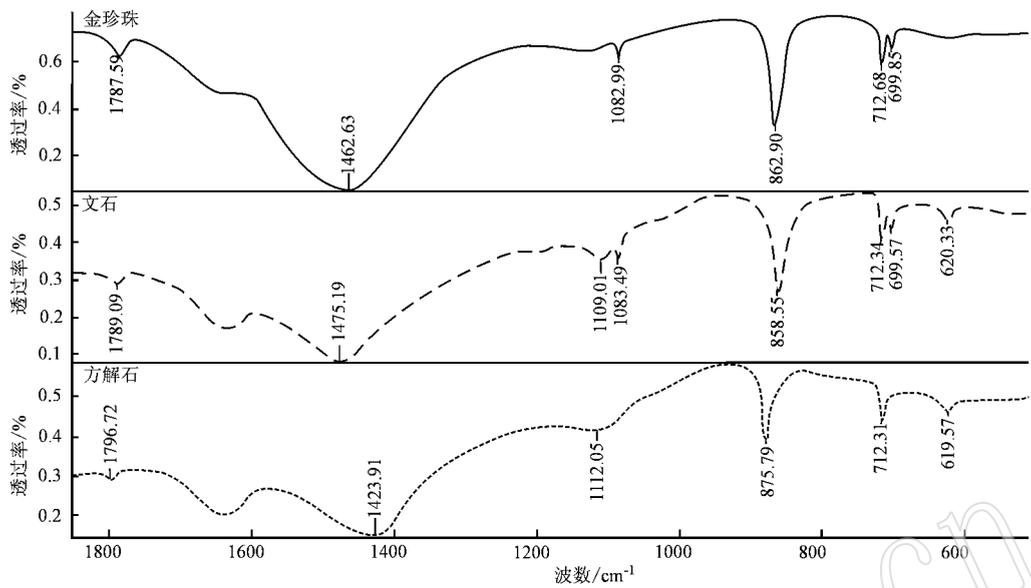


图 3 金珍珠、文石、方解石粉末 KBr 压片红外光谱图

Fig. 3 Infrared spectrum of gold pearl, calcite and aragonite's KBr pellet

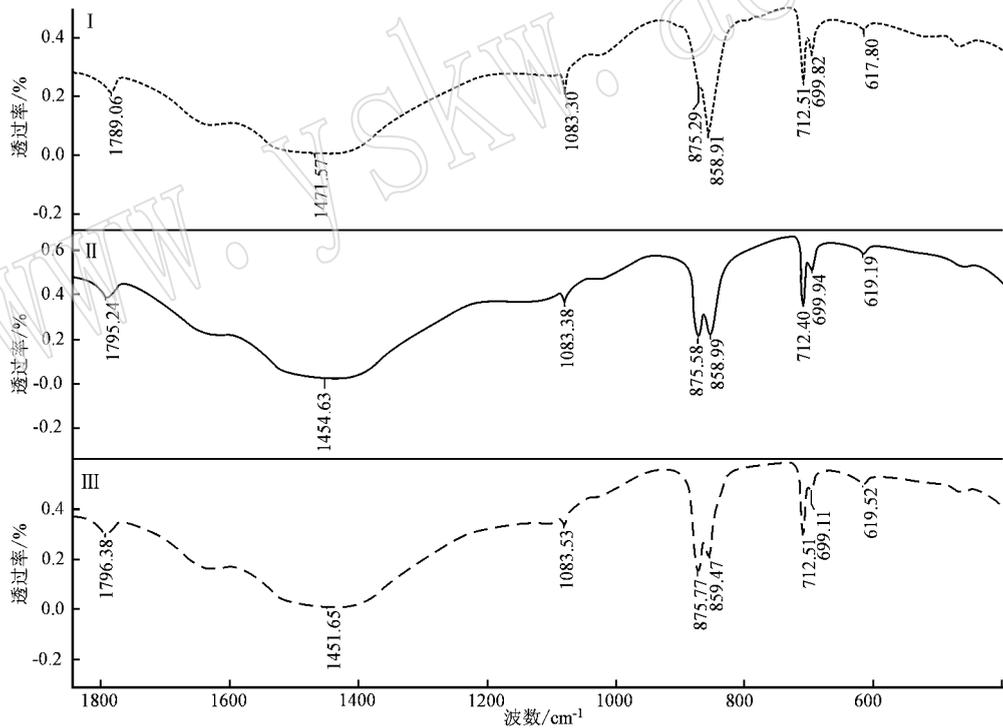


图 4 文石、方解石混合粉末 KBr 压片红外光谱图

Fig. 4 Infrared spectrum of mixture of calcite and aragonite's KBr pellet

### 3.2 X 射线粉晶衍射测试

为了更准确鉴定金珍珠中  $\text{CaCO}_3$  的物相,笔者进行了金珍珠珠层的粉末 X 射线衍射分析,并与文石、方解石混合物进行对比。测试条件:起始角  $4^\circ$ ,终止角  $50^\circ$ ,步宽  $0.02^\circ$ ,Cu 靶,Ni 滤光片,电压 30 kV,电流 40 mA。衍射图谱见图 5(因  $24^\circ$  之前没有

得到特征衍射峰,所以截取了  $24^\circ \sim 50^\circ$  的部分)。I 为 89% 的文石与 11% 的方解石混合物。显然,金珍珠的衍射峰强度普遍弱于文石(原因可能是结晶度差),衍射峰位相似性非常好,基本上没有出现多余的峰位。根据混合物 I 的衍射峰, $d = 3.03$  的为方解石的第一强峰,方解石含量为 11% 就能得到绝对

强于文石的衍射峰,因此,可以认为条件相同的情况下,方解石的检出限明显低于文石。综上,金珍珠中

的  $\text{CaCO}_3$  为文石相,未检测出方解石。

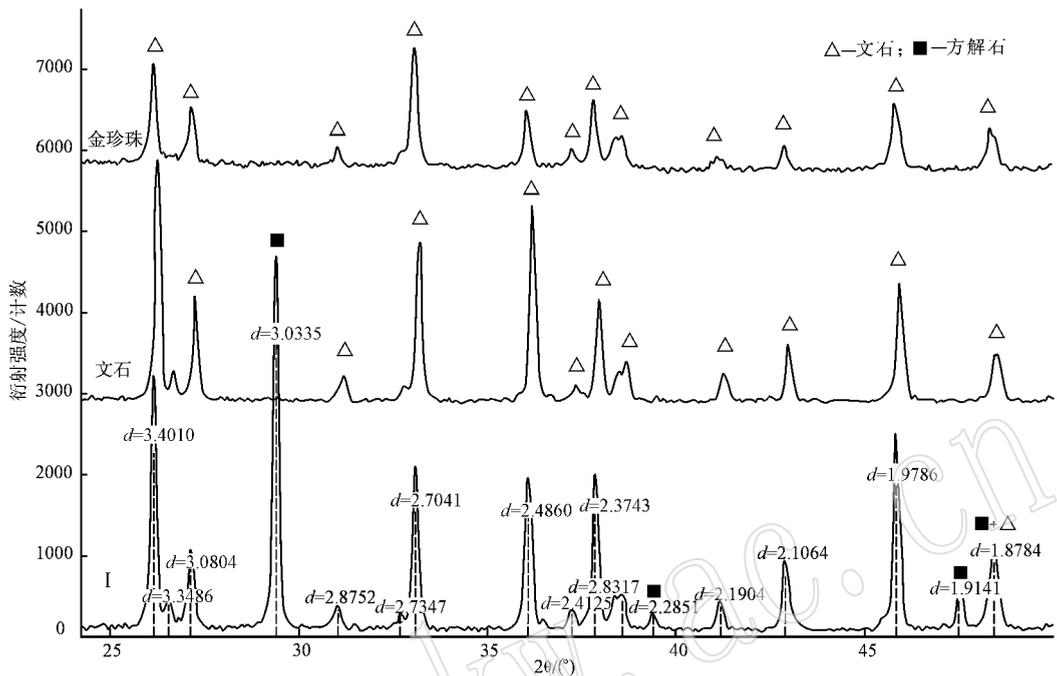


图5 金珍珠、文石和文石方解石混合物 XRD 图

Fig. 5 XRD spectrum of gold pearl, aragonite and mixture of calcite and aragonite

## 4 结论

综上,金珍珠中的  $\text{CaCO}_3$  是以文石相存在的,不含方解石相。其红外光谱和拉曼光谱与文石具有较明显的差异,可能是因其成因或含有机物所致。本文工作表明,各种测试方法对物相的鉴定具有一定的对比意义。红外光谱原物镜反射与粉末压片法属无损或微损方法,用于高价值的珠宝样品具有一定的优势,相比而言,粉末压片法能得到更多微弱的信号,可以消除来源于样品状态方面的影响。XRD 在物相分析中,效果明显好于红外光谱和拉曼光谱,但其属破坏性测试。本文使用文石和方解石按比例混合测试的方法,取得了十分明显的效果。但用于对比研究的文石和方解石属无机成因,而金珍珠中的文石属有机成因,成因不同导致的差异值得进一步研究。

## References

Li Maocai, Zhang Yan, Zhang Pengxiang, et al. 2000. Application of

confocal micro-Raman spectroscopy in the characterization of pearl [J]. Chinese Journal of Light Scattering, 13(3): 161~164 (in Chinese).

Peng Wenshi and Liu Gaokui. 1983. Factor-group analysis of vibration spectra of calcite and aragonite group minerals [J]. Acta Mineralogica Sinica, 3: 169~174 (in Chinese).

Zhang Beili. 2006. Systematic Gemology [M]. Geological Publishing House, 3: 526~529 (in Chinese).

Zhang Gangsheng and Li Haoxuan. 2006. The FTIR spectra difference between biogenic and abiogenic aragonites [J]. Mineral Petrol., 26(1): 1~4 (in Chinese).

## 附中文参考文献

李茂材,张燕,张鹏翔,等. 2000. 显微拉曼光谱在珍珠鉴定中的应用 [J]. 光散射学报, 13(3): 161~164.

彭文世,刘高魁. 1983. 方解石族与文石族矿物振动光谱的因子群分析 [J]. 矿物学报, 3: 169~174.

张蓓莉. 2006. 系统宝石学 [M]. 地质出版社, 526~529.

张刚生,李浩璇. 2006. 生物成因与无机成因文石的 FTIR 光谱区别 [J]. 矿物岩石, 26(1): 1~4.