

·宝玉石矿物学·

日本马氏贝珍珠化学组成的同步辐射 X 射线荧光光谱分析

张晋丽¹, 黄圣轩¹, 唐 宾^{1,2}, 董俊才³, 陈栋梁³, 巫 翔¹

(1. 北京大学 地球与空间科学学院, 北京 100871; 2. 北大宝石鉴定中心, 北京 100871; 3. 中国科学院 高能物理研究所, 北京 100049)

摘要: 采用同步辐射微区 X 射线荧光光谱技术, 探测古铜色日本马氏贝珍珠剖面(珠核与珍珠层)的元素分布。测试结果表明, 样品中主要含有 Ca、Sr、Ba 等 3 种碱土金属元素, Mn、Fe、Cu、Zn 等 4 种 3d 过渡金属元素以及稀土元素, 各元素在珍珠中表现出一定的空间分布规律: 珠核表面稀土元素浓度最高, 珍珠层和珠核的稀土元素浓度大致相当; Mn 和 Fe 元素浓度自珠核浅表层向珠核表面有降低趋势; 珍珠层内 Mn 和 Fe 元素浓度都出现大幅降低现象, 且是在相同的圈层降低, 显示其具有一定正相关性, 推测二者大幅降低的圈层是平行层和棱柱层的分界, 且 Mn 元素主要赋存于棱柱层; Ca 与 Sr、Ba 元素的分布具有负相关性。

关键词: 日本马氏贝珍珠; 微量元素; 稀土元素; X 射线荧光光谱

中图分类号: P578.6

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2016)04-0729-06

Chemical composition analysis of *Pinctada martensii* pearls from Japan by synchrotron radiation micro X-ray fluorescence

ZHANG Jin-li¹, HUANG Sheng-xuan¹, TANG Bin^{1,2}, DONG Jun-cai³, CHEN Dong-liang³ and WU Xiang¹

(1. School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China; 2. Gem Appraisal Center of Peking University, Beijing 100871, China; 3. Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The chemical compositions and component distributions of *Pinctada martensii* pearls from Japan were investigated by synchrotron X-ray fluorescence spectrum. The results clearly show that these pearls contain Ca, Sr, Ba alkaline-earth metal elements, Mn, Fe, Cu, and Zn 3d transition metal elements and rare earth elements. In pearls, these elements present some distributions in space: the nucleus surface has the highest concentrations of rare earth elements and the concentrations of rare earth elements in the nacre and nucleus are roughly equal; in the nucleus there exists decreasing tendency of elements Mn and Fe from the superficial part to the surface; both Mn and Fe exhibit sharp fall in the same circle of the nacre, showing a certain correlation, and the place of sharp fall seems to be the dividing line of nacreous layer and prismatic layer; element Mn mainly exists in prismatic layer; the distributions of elements Sr and Ba show negative relationship with element Ca.

Key words: *Pinctada martensii* pearl; trace elements; rare earth elements; SR- μ XRF

收稿日期: 2015-12-26; 接受日期: 2016-03-11

作者简介: 张晋丽(1973-), 女, 岩石学、矿物学、矿床学专业珠宝学方向硕士研究生, E-mail: 632326356@qq.com。

网络优先出版时间: 2016-05-16; 网络优先出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.1966.P.20160516.1019.002.html>

马氏贝珍珠是海水养殖的有核珍珠,颜色有粉、银白、奶白和黄色,近来发现日本马氏贝珍珠还有古铜色、黑色、金绿色、紫色等颜色。马氏贝珍珠的人工培育需要 3 种贝:一是育珠贝(用来植入珠核和外套膜细胞小片),二是提供珠核的贝,三是小片贝(提供外套膜细胞小片),插入育珠贝的细胞小片围绕珠核增殖再生形成珍珠囊,珍珠囊分泌形成珍珠质(小林新二郎等,1966)。

人工养殖的马氏贝珍珠具有良好的圈层结构,从内到外依次是珠核、不定型基质、棱柱层(方解石层)、平行层(文石层)。杜晓东等(1991)通过扫描电镜观察到,在马氏贝珍珠的一些区域,方解石晶层与文石晶层交替出现;马红艳(2003)通过 XRD 研究发现,马氏贝珍珠的结晶层粉末含有文石和方解石两种矿物相,显微镜下也可以区分出,用红外显微镜、偏光显微镜进一步观察发现,优质珍珠棱柱层薄,劣质珍珠棱柱层厚,棱柱层越多越厚,越靠近珍珠表面分布,珍珠质量越差,表现为光泽减弱。上述光学仪器可以根据碳酸钙的形态对马氏贝珍珠结晶层中的平行层与棱柱层进行区分,但是限于实验方法,无法对珍珠圈层的化学成分及其空间分布进行深入分析。前人对马氏贝珍珠的化学组成也进行过探索研究,李雪英等(2007)利用傅里叶变化红外光谱技术研究珍珠样品粉末,测试结果显示,海水珍珠和淡水珍珠含有相同的化学基团,其成分大部分为无机相的碳酸钙,另外含有少量的水和有机质;珍珠中还含有 Cu、Fe、Mn、Zn、稀土元素(REE)等 10 多种微量元素,胡洋等(2014)采用可见光谱和拉曼光谱测试,发现彩色珍珠的致色物质为多烯类化合物;何雪梅等(2007)利用分子荧光光谱对有机提取物进行了 ICP-AES 金属检测,发现不同颜色珍珠中含有对应的金属卟啉;张恩等(2014)在对海水和淡水珍珠进行 ICP-MS 测试后,发现海水珍珠的微量元素总量高于淡水珍珠,淡水珍珠的各微量元素含量有一个相对固定的顺序,而海水养殖珍珠微量元素含量差异较大,没有一个稳定的高低顺序;葛耀(2013)通过养殖试验研究发现一定浓度稀土元素离子可以提高河蚌机体免疫力;Wada(1996)发现小片贝的贝壳色泽对珍珠颜色有重要影响。这些关于珍珠化学组成的研究,大都是用粉末、提取物等进行的,虽然测到了珍珠的化学组成,却无法得到化学组成在珍珠中的空间分布信息。

海水环境亦影响珍珠颜色和光泽,如广西北海、

广西防城和海南黎安地区养殖的马氏贝贝壳珍珠质颜色均为明度高的偏黄绿色,而广东流沙的则明度低、黄绿杂色浅、偏白色(顾志峰等,2012)。马氏贝属于双壳纲软体动物,双壳纲软体动物的贝壳主要对内脏起支撑和保护作用,某种意义上,植入马氏珠母贝体内的珠核属于异物,珍珠就是“球形的贝壳”(小林新二郎等,1966),其结晶层是马氏珠母贝为保护其内脏而构造的体内贝壳。那么,珠核对结晶层有何影响?前人并没有进行深入研究。

马氏贝珍珠养殖的过程中,插入的细胞小片围绕插入的珠核形成珍珠囊后分泌形成棱柱层、平行层,再到珍珠采摘,需要几个月到两三年的周期,马氏贝珍珠良好的圈层结构不仅仅具有空间性,而且也显示着时间的流转,分析珍珠剖面圈层结构的物质组成及其分布规律可以揭示和反演珍珠的生长过程及生态环境,深具意义。

X 射线荧光谱是一种分离的不连续谱,对元素具有指纹效应。当高能光子束照射物质时,如内层电子被激发逐出,在轨道上形成空穴,原子则处于亚稳定状态,此时外层高能级的电子自发向内层跃迁填补该空穴,使原子恢复到稳定态,同时辐射出荧光 X 射线。荧光 X 射线的强度一般与元素的含量成比例关系,因此,通过测量荧光 X 射线的能量,可以获得样品中元素的含量信息,它是一种快速、非破坏式的用于确定材料元素组成的测量方法。同步辐射微区 X 射线荧光光谱技术(SR- μ XRF)于 1947 年在美国初次应用,我国北京同步辐射装置于 1991 年投入使用,经过几十年发展,已在环境、考古、文物鉴定等方面有了广泛而深入的应用。相对于普通 X 射线荧光光谱技术,SR- μ XRF 技术又有其优势:同步辐射光谱连续且范围宽,具有较高的辐射强度和光通量,高度稳定、高度偏振,光束面积小,具有脉冲时间结构,更适合做表面科学研究,且对于“变化过程”的研究非常有用。本文用这项技术进行珍珠研究,在我国属于首次。

本文选用一颗古铜色日本马氏贝珍珠作为研究对象,采用 SR- μ XRF 技术,获得了该技术最低检测限浓度以上、原子序数大于等于 16(硫)的全元素谱图,探索了这些元素在珍珠圈层中的空间分布特征,揭示其动态变化、迁移过程,进一步分析其化学形态,反演珍珠生长过程中的外环境特征、珠核植入之前预处理情况等,揭示出古铜色珍珠颜色的呈色元素,这对我国珍珠马氏贝珍珠养殖有一定参考意义。

1 研究样品与测试

研究样品为一颗古铜色日本马氏贝珍珠(图1a), 直径 7.57 mm, 珍珠层厚度平均 0.62 mm, 密度 2.72 g/cm^3 , 折射率 1.54。显微镜下观察可见珍珠表面小型文石板片状结晶, 文石小片边缘干净, 珍珠层内部有色斑。把样品从正中切开为两个半球, 剖面显示珠核是贝壳磨成的圆珠, 珠孔处未见染料富集, 珠核直径为 6.33 mm, 可见层状结构和颜色条带(图1b)。从放大的剖面照片可以看到, 珍珠层不是均一古铜色, 外圈比内圈颜色深。

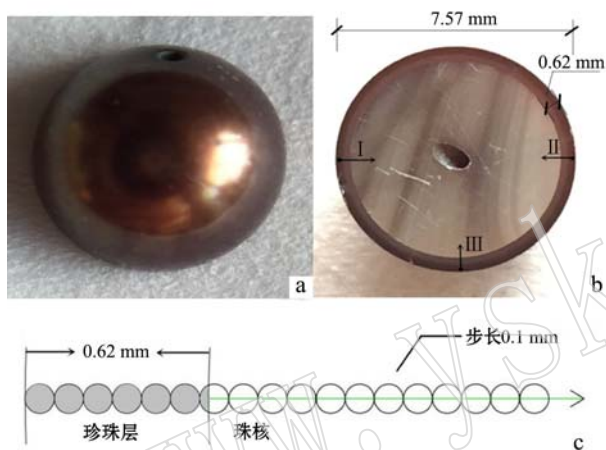


图1 古铜色日本马氏贝珍珠样品(a)、剖面(b)及3个方向的线扫描示意图(c)

Fig. 1 The sample of *Pinctada martensii* bronze pearl from Japan (a), its profile (b) and the sketch of three directions of line scanning (c)

SR- μ XRF 实验是在中国科学院高能物理研究所北京同步辐射装置(BSRF)4W1B 光束线站完成的。储存环电子束运行能量为 2.5 GeV, 流强为 150~250 mA。采用 W/B4C 多层膜单色器对入射光进行单色化, 能量固定在 15.6 keV, 步长 $100 \mu\text{m}$, 线扫描, 入射准单色光经毛细管透镜聚焦后在样品切面处大小约为 $70 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ 。样品处的光通量为 3×10^{11} 光子/s, 最小检测限为亚 $\mu\text{g/g}$ 量级。被激发元素的特征荧光信号采用 Si(Li) 固体探测器探测, 探测器能量分辨率为 133 eV (5.9 keV 处), 可以测量 Na~U 的各种元素。被剖开的珍珠平面用 X 射线荧光专用胶带固定在数据采集系统的样品架上, 样品切面与入射 X 射线和探测器探头均呈 45° ; 探测器工作距离经优化后, 采谱死时间为 25%, 活时间为

30 s。本次实验对珍珠样品剖面的 3 个位置进行线扫描, 如图 1b 所示位置 I、II、III。每个位置扫描 18 个点, 扫描前进方向都是从珍珠层的表面开始, 沿直径向珠核进行, 第 1~6 点在珍珠层内, 第 7 个点大约 20% 在珍珠层内, 80% 在珠核内, 第 8~18 点在珠核内, 如图 1c 示意。实验数据采用 PyMca 软件 5.1.0 版本处理。一个点的数据可以简单理解为这个步长范围内元素含量的平均值。为方便比较, 拟合得到各元素特征荧光线的峰面积均采用 A_r 峰面积进行归一化。同时为了保证分析结果满足统计规律, 把同一圈层上的 3 个位置所探测到的每种元素的峰面积求算术平均后得到最终含量。

2 结果与讨论

图 2 为拟合后的代表性谱图。从图 2 可以看到, 样品中除了含有主要元素 Ca, 还含有 Sr、S、Mn、Fe、Cu、Zn 和稀土元素(REE), Ba 的荧光峰在横坐标 5~6 keV 之间, 与稀土元素特征谱峰出现部分重叠, 图上未标注。另外, 可以看到该样品含稀土元素多, 各稀土元素特征谱线之间能量差别很小, 谱峰重叠。下文分别就样品中检测到的过渡金属、碱土金属、稀土元素、S 元素的空间分布进行分析与讨论。

2.1 Mn、Fe、Cu、Zn 等 3d 过渡金属元素

如图 3 所示, 珠核从里到外 Mn 元素浓度呈明显降低趋势, 推测珠核为珍珠层 Mn 元素的部分营养源; 珍珠层内, 随着珍珠质的生长, Mn 元素浓度大幅降低 94%, 降低后平均浓度只为珠核表面浓度的 6%。珠核表层范围内(横坐标 $600 \sim 900 \mu\text{m}$) Fe 元素的平均浓度较次表层范围内($900 \sim 1800 \mu\text{m}$)降低

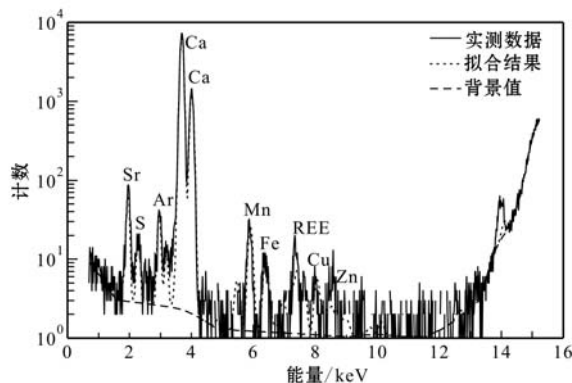


图2 古铜色日本马氏贝珍珠微区同步辐射 X 射线荧光图谱

Fig. 2 The SR- μ XRF spectrum of *Pinctada martensii* bronze pearl from Japan

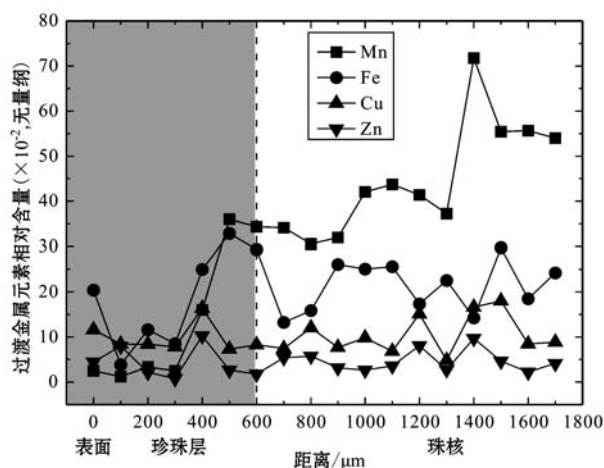


图3 古铜色日本马氏贝珍珠中 Mn、Fe、Cu、Zn 等 3d 过渡金属元素空间分布图

Fig. 3 The distribution of 3d transition elements Mn, Fe, Cu, Zn in the *Pinctada martensii* bronze pearl from Japan

了 33%, 推测可能在珍珠质形成早期, 珠核为珍珠层 Fe 元素的部分营养源。在珍珠层内, Mn 元素的浓度与 Fe 元素浓度呈现正相关, 在 Mn 元素大幅降低的圈层上, Fe 元素浓度大幅降低 62%, 降低后的平均浓度为珠核表面浓度的 38% 左右, 在珍珠层表面 Fe 元素浓度增加明显, 这说明马氏贝除了从珠核摄取, 还从海水及浮游生物等食物中吸收了 Fe 元素, 且 Fe 元素参与到了珍珠质的形成。根据 Wada 等(1996)的报道, 使用壳色为白色的珍珠贝作为供片贝比壳色为棕色的珍珠贝作为供片贝, 培育出来的不带黄色色素的珍珠比例高; 蒙钊美等(1996)认为提供外套膜细胞小片的珍珠贝壳珍珠层的颜色可以影响到珍珠的颜色, 所以笔者推测, 要生产古铜色珍珠, 植入的小片应挑选黄色、褐色等深色系的供片贝的小片, 虽然珠核为固体, 但小片分化形成的珍珠囊初期为酸性(小林新二郎等, 1966), 可以从珠核摄取 Mn 和 Fe 元素形成古铜色的珍珠层。马红艳(2003)显微镜下观察马氏贝珍珠的珍珠层, 明显看到平行层和棱柱层, 平行层内的文石微晶生物矿物特征基本一致, 各种珍珠的棱柱层结构和分布不同; 锰和铁的碳酸盐矿物属方解石型结构(秦善等, 2006)。本次实验观测到, 在珍珠层生长过程中 Mn 和 Fe 元素都有大幅度降低的现象, 如果这两个元素以碳酸盐的形式存在于珍珠层, 则其必定是方解石型结构, 且主要赋存于棱柱层中, 据此推测二元素大幅降低的圈层正是平行层和棱柱层交界处, 加之珍珠剖面照片也显示珍珠层有颜色深浅不同, 笔者推测本实验样品珍

珠层由平行层和棱柱层组成。

笔者计算了 Cu 元素相对浓度平均值(AVG)和均方差(σ), $AVG_{\text{珍珠层}}$ 为 0.099, $AVG_{\text{珠核}}$ 为 0.102; $\sigma_{\text{珍珠层}}$ 为 0.001 0, $\sigma_{\text{珠核}}$ 为 0.001 3, 说明从珠核到珍珠层 Cu 元素基本均匀分布, 波动很小。童晓滨等(2007)的研究结果表明, 淡水珍珠及海水养殖珍珠中微量元素铜的含量相差不大, 不同种类的珍珠对铜的利用受环境波动的影响不大。本次实验测试表明同一颗珍珠中的铜元素基本均匀分布, 说明在形成珍珠的生命过程中, 马氏贝对 Cu 的富集和利用机制稳定, 受环境变化的影响不大。Zn 元素分布规律与 Cu 元素分布规律相近。

常见的过渡金属离子因 d-d 跃迁产生对可见光吸收会引起宝石颜色(罗红宇等, 2004), 这在珍珠颜色里属于伴色; 黄色珍珠的颜色与 Cu 和 Zn 有关, 黑色珍珠的颜色与 Mn 和 Fe 有关(何雪梅等, 2007), 这在珍珠颜色里属于体色。因为本实验测到该样品中含有的过渡金属离子主要为 Mn、Fe、Cu、Zn 等, 所以笔者推测这 4 种过渡金属离子以有机物和无机物的形式存在而全部或部分参与引起了样品的体色和伴色。珍珠属于有机宝石, 颜色成因复杂, 该样品中测出稀土离子丰富, 不能排除稀土离子也参与了珍珠颜色和光泽的形成。

2.2 Ca、Sr、Ba 等碱土金属元素

在样品的珍珠层里, 文石层的 Ca 元素相对浓度平均值为 156, 文石层与方解石层分界处(横坐标 300 μm) Ca 元素相对浓度为 149, 珍珠层内侧(横坐标 500~600 μm) Ca 元素平均相对浓度相对也较低; 第 7 个点的 80% 左右打在珠核里, 所以计算棱柱层 Ca 元素相对浓度分两种情况, 如果不把第 7 个点的 Ca 元素数据纳入进棱柱层, 计算得出棱柱层的 Ca 元素相对浓度平均值为 149.84, 平行层比棱柱层的 Ca 元素含量高 4.11%; 如果把第 7 个点的 Ca 元素数据纳入进棱柱层, 棱柱层的 Ca 元素相对浓度平均值为 152.35, 平行层比棱柱层的 Ca 元素含量高 2.40%。在不把第 7 个点计入棱柱层的情况下, 平行层比棱柱层的 Sr 元素相对含量低 37.37%, 平行层比棱柱层的 Ba 元素相对含量低 10.83%。再对比图 4 和图 5 发现, Ca 元素浓度相对较高的圈层中 Sr 元素和 Ba 元素浓度相对较低, 表现出一定的负相关性。珍珠生长的各个时期 Sr/Ca 值是不同的, 图 5 中的 Sr/Ca 值线只作参考, 不具体分析。

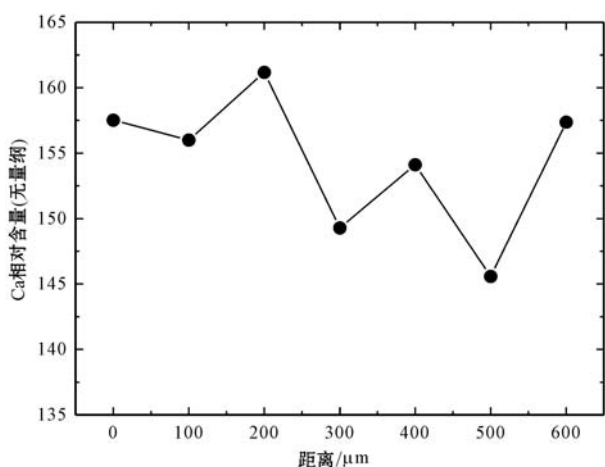


图4 古铜色日本马氏贝珍珠珍珠层中Ca元素空间分布图
Fig. 4 The distribution of alkaline-earth metal element Ca in the nacre of *Pinctada martensii* bronze pearl from Japan

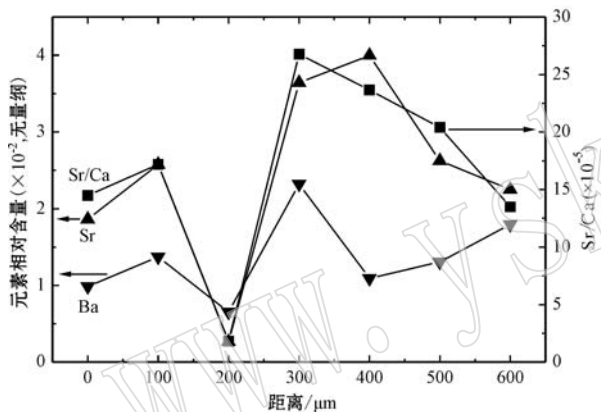


图5 古铜色日本马氏贝珍珠珍珠层中Sr、Ba等碱土金属元素空间分布图

Fig. 5 The distribution of alkaline-earth metal elements Sr, Ba in the nacre of *Pinctada martensii* bronze pearl from Japan

2.3 稀土元素

BSRF 的 4W1B 光束线站 SR- μ XRF 实验可测得的荧光能量在 2~15 keV 之间, Pr、Pm、Sm、Eu、Tb、Dy、Tm、Yb、Lu 等 9 种稀土元素的 L 系谱线可以测得, 其谱峰重叠(图 2), 本文对稀土元素处理方法是把每一个点的 9 种稀土元素求和得出该点 Σ REE, 再分析其空间分布规律。样品珍珠珠核表面 Σ REE 相对浓度最高, 为珍珠层中 Σ REE 相对浓度平均值的 1.65 倍, 珠核内的 Σ REE 相对浓度平均值与珍珠层中的相对浓度平均值大致相当。稀土离子可以提高河蚌机体免疫力(葛耀, 2013)。全球水圈中稀土元素的含量很低, 天然海水中稀土元素属超痕量水平, 仅为 0.01 pg/L(Elderfield, 1982)。珠核植入手术后

马氏贝自身身体机能恢复期中无法正常从海洋环境中富集和利用包括稀土元素在内的各种营养元素, 故笔者推测样品珍珠的珠核在植入马氏贝前经过了稀土元素溶液浸泡, 以期达到作为马氏贝生长珍珠所需稀土元素的营养供应源。

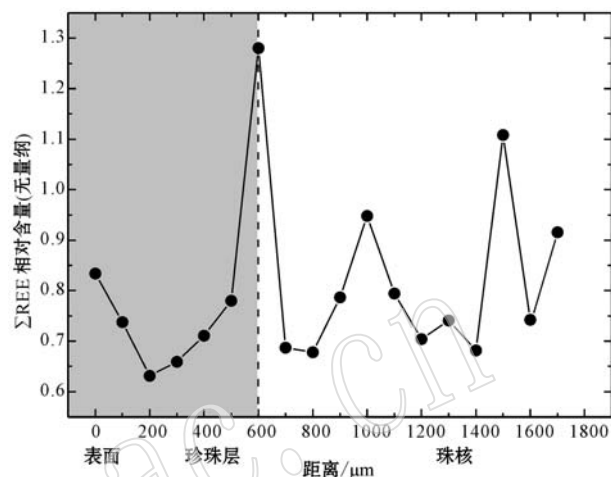


图6 古铜色日本马氏贝珍珠中 Σ REE空间分布图
Fig. 6 The distribution of Σ REE in the *Pinctada martensii* bronze pearl from Japan

2.4 S 元素

S 元素遍布珍珠层, 暗示着蛋白质的存在(王爱民等, 2003), 由图 7 可以看出, 棱柱层最内侧圈层(横坐标 500~600 μ m) S 元素浓度相对偏高, 上文分析已知这个圈层的 Ca 元素浓度相对偏低。杜晓东等(1991)在扫描电镜下观察到的珍珠层的最内侧为不同厚度的无定形基质, 又知外套膜小片的内侧上皮细胞不参与珍珠囊的形成, 逐渐被吸收(王爱民等,

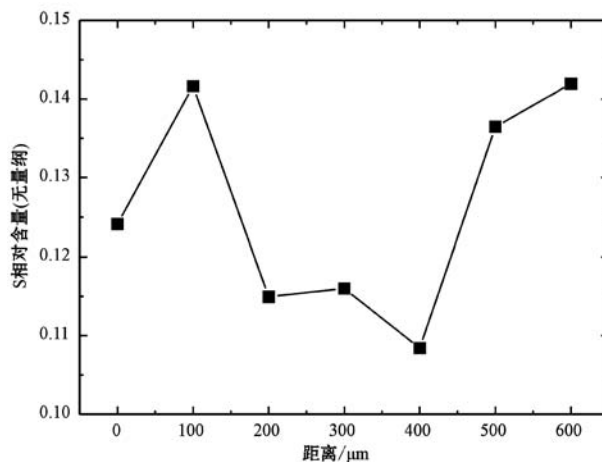


图7 古铜色日本马氏贝珍珠珍珠层S元素空间分布图
Fig. 7 The distribution of S in the nacre of *Pinctada martensii* bronze pearl from Japan

2010),可推知样品棱柱层的内侧圈层(横坐标 500~600 μm)比外侧圈层(横坐标 300~500 μm)多有机物,少方解石。

3 结论

古铜色日本马氏贝珍珠样品中主要含有 Ca、Sr、Ba 等 3 种碱土金属元素, Mn、Fe、Cu、Zn 等 4 种 3d 过渡金属元素以及稀土元素,各元素在珍珠中呈现了一定的空间分布规律:珠核表面稀土元素浓度最高,珍珠层和珠核的稀土元素浓度大致相当,推测珠核在植入马氏贝前经过了稀土元素营养溶液浸泡; Mn 和 Fe 元素的分布呈现出自珠核浅表层向珠核表面的降低趋势,推测珠核是珍珠层中 Mn 和 Fe 元素的部分供应源;珍珠层内 Mn 和 Fe 元素都出现大幅降低现象,且是在相同的圈层降低,显示出一定相关性,推测二者大幅降低的圈层是平行层和棱柱层的分界,珍珠层内的 Mn 元素主要赋存于棱柱层;珍珠内珠核和珍珠层 Cu 和 Zn 元素浓度均匀分布,说明马氏贝对 Cu 和 Zn 的富集和利用机制稳定,受环境变化的影响不大;Ca 元素相对浓度平均值,平行层高于棱柱层, Sr 与 Ba 元素的相对浓度平均值都是棱柱层相对高于平行层, Ca 元素浓度与 Sr、Ba 元素浓度呈现出负相关,珍珠层最内侧圈层 S 元素浓度相对较高,而 Ca 元素浓度相对较低。

SR- μ XRF 实验的扫描分线扫描(lining)和面扫描(mapping),面扫描得到的信息更全,但机时有限,本文只选取了一个标本的 3 个位置进行了线扫描,数据为统计平均,测试数据有一定的局限性,结论还有待于以后更多的实验结果来验证。

References

Du Xiaodong and Deng Chenmao. 1991. Scanning electron microscopic observations on pearls[J]. Journal of Zhanjiang Fishers College, 11 (1): 10~15(in Chinese).

Elderfield H and Greaves M J. 1982. The rare earth elements in seawater[J]. Nature, 296: 214~219.

Ge Yao. 2013. Laboratory Investigation on the Quality Improvement of Freshwater Pearl and Mussels' Resistance Impacted by Rare Earth Element[D]. Suzhou: School of Environmental Science and Engineering, University of Science and Technology(in Chinese).

Gu Zhifeng, Huang Fengshao, Wang Hai, et al. 2012. Comparison of nacre color of *Pinctada martensii* cultured in different marine areas [J]. Progress in Fishery Sciences, 33(5): 91~94(in Chinese).

Hu Yang, Fan Luwei and Huang Yilan. 2014. Reserach on Raman spectra of organic ingredients on colored pearls[J]. Spectroscopy and

Spectral Analysis, 34(1): 98~102(in Chinese).

Luo Hongyu, Wang Chunsheng and Liao Shangyi. 2004. Theoretical explanation of gem color caused by transitional ions[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 23(2): 177~180(in Chinese with English abstract).

Ma Hongyan. 2003. A new understanding of prism layer in the microstructure of sea-cultured pearl[J]. Acta Mineralogica Sinica, 23 (3): 241~244(in Chinese).

Wada K T. 1996. Color and weight of shells in the selected populations of the Japanese pearl oyster *Pinctada martensii* [J]. Bull. Natl. Res. Inst. Aquacult(Fishery Agency of Japan), 9: 1~6.

Wang Aimin, Yan Bing, Su Qiong, et al. 2003. Analysis of the secreted materials from epithelial cells cultured on mantle of pearl oyster (*Pinctada martensii*) [J]. Journal of Agricultural Biotechnology, 11 (3): 285~290(in Chinese).

Wang Xiuji, Ge Wen, Jin Lanlan, et al. 2005. Determination and distribution characteristic of trace rare earth elements in pearls by ICP-MS[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 24(2): 8~12(in Chinese with English abstract).

Zhang En, Huang Fuquan, Wang Zitong, et al. 2014. Characteristics of trace elements in freshwater and seawater cultured pearls[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 34(9): 2 544~2 547(in Chinese).

附中文参考文献

葛耀. 2013. 稀土元素对淡水珍珠品质影响及河蚌抗逆性研究 [D]. 苏州: 苏州科技学院环境科学与工程学院.

顾志峰, 黄锋绍, 王海, 等. 2012. 不同海区养殖的马氏珠母贝珍珠颜色比较[J]. 渔业科学进展, 33(5): 91~94.

何雪梅, 吕林素, 张蕴韬. 2007. 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, 26(4): 96~98.

胡洋, 范陆薇, 黄艺兰. 2014. 彩色珍珠致色成分的拉曼光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 34(1): 98~102.

罗红宇, 王春生, 廖尚宜. 2004. 宝石中常见过渡金属离子致色的理论解释[J]. 岩石矿物学杂志, 23(2): 177~180.

马红艳. 2003. 海水珍珠微结构棱柱层的新认识[J]. 矿物学报, 23 (3): 241~244.

王爱民, 阎冰, 苏琼, 等. 2003. 培养马氏珠母贝外套膜上皮细胞分泌物的分析[J]. 农业生物技术学报, 11(3): 285~290.

小林新二郎, 渡部哲光. 著. 熊大仁. 译. 1966. 珍珠的研究(初版) [M]. 农业出版社, 6~10.

张恩, 黄福泉, 王梓桐, 等. 2014. 淡水和海水养殖珍珠的微量元素特征[J]. 光谱学与光谱分析, 34(9): 2 544~2 547.

秦善, 王长秋. 2006. 矿物学基础(1)[M]. 北京大学出版社, 159.

童晓滨, 刘流. 2007. 珍珠中微量钙、铜的测定及其方法比较[J]. 天水师范学院学报, 27(2): 44~46.

王爱民, 石耀华, 王嫣, 等. 2010. 马氏珠母贝生物学与养殖新技术[M]. 中国农业科学技术出版社, 88.

杜晓东, 邓陈茂. 1991. 珍珠的扫描电镜观察[J]. 浙江水产学院学报, 11(1): 10~15.

蒙钊美, 李有宁, 邢孔武. 1996. 珍珠养殖理论与技术[M]. 北京: 科学出版社, 251~252.

王秀季, 葛文, 靳兰兰, 等. 2005. 珍珠中痕量稀土元素的 ICP-MS 测定及其分布特性[J]. 分析实验室, 24(2): 8~12.

李雪英, 王海增. 2007. 不同颜色珍珠的傅里叶变换红外光谱和石墨炉原子吸收光谱分析[J]. 宝石和宝石学杂志, (1): 15~16.