第6卷 第4期 辐射研究与辐射工艺学报 Vol. 6, No. 4
1988年8月 JOURNAL OF RADIATION RESEARCH AND RADIATION PROCESSING November 1988

珍珠的辐照着色研究

沙仁礼 杜安道 董连方 孙秀峰 侯淑凤 高月英
(中国原子能科学研究院，北京)

摘要 本文介绍了珍珠着色的方法。试验研究了剂量、温度和珍珠中杂质含量对辐照着色的影响。
关键词 珍珠；辐照着色；中子活化分析。

前 言

一般河蚌和海蚌所产珍珠大多为白色、淡粉色和淡黄色。彩色珍珠的获得有三种方法。第一是人工培育。江苏省苏州水产研究所和吴县水产科学研究所均培育出了粉红色、紫色、金黄色等淡颜色的彩色珠[1]。第二，国外用染色法。先将珍珠漂白，然后再染成各种颜色，一般只能染成淡色。其色泽可稳定3～5年。第三者是辐照着色方法。日本采用^{60}Co γ射线辐照白色珍珠，生产出了黑色珍珠[2]。黑色彩珠原为黑蝶贝所产稀有的珍珠，价格昂贵。辐照得到的黑色珍珠和天然黑色珍珠十分相似。珍珠辐照着色工艺已得到推广。国内一些单位也正在开展这方面的研究工作。近几年来我们用^{60}Coγ射线和反应堆开展了珍珠的辐照着色试验研究工作。研究了剂量、温度以及杂质含量对辐照着色效果的影响。珍珠中的杂质含量用中子活化分析方法测得。结果表明，珍珠中的杂质锰含量对珍珠的辐照着色效果产生较大的影响。我们选取一定锰含量的珍珠，在一定条件下辐照，制得了灰黑色的珍珠，其色泽与日本辐照着黑色珍珠相似。

实 验 部 分

1. 仪器、设备和试剂

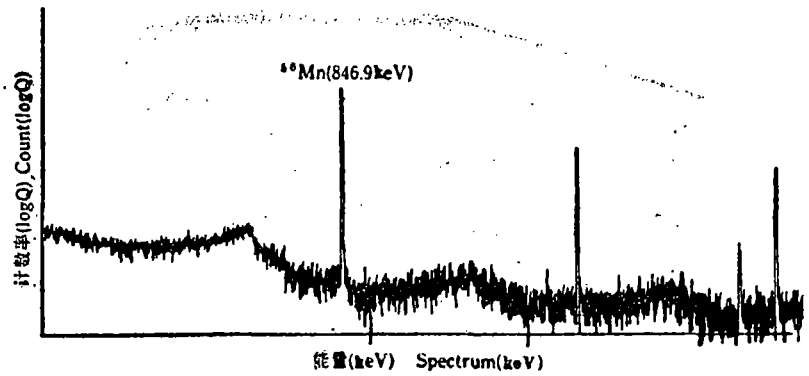
(1) ^{60}Coγ辐射源，强度为68 TBq。(2) 石墨慢化、重水冷却试验堆辐照孔道。(3) 温度控制器及试验装置。测温用ECT-100型测温比率计。(4) 气动快速传送中子活化分析装置，即跑兔装置。(5) SCORPIO-3000Ge(Li)多道γ谱仪。(6) 标准溶液的配制：称取一定量光谱纯MnO_2，溶于HCl中配制成5 mg/ml的溶液，取29.7 μl滴于滤纸片上，烘干，包在电泳纸内待用。

2. 珍珠中锰含量的测定

采用中子活化分析技术测定珍珠中Mn的含量有三大优点：简单、快速和不破坏样品。

将珍珠样品和滴在滤纸片上的Mn标准一起用快速气动传送装置打入反应堆水平孔道。在堆内辐照2 s后即被打回。将辐照后的样品直接用Ge(Li)探头多道γ谱仪测量^{56}Mn的846 keV γ峰峰面积。采用比较法可求得珍珠中Mn的含量。其测定精密度小于±5%。探测限为5.3×10^{-6}g/g。辐照后珍珠的γ能谱图示于图1中，经一周冷却后，堆内辐照所产生的放射性核素^{56}Mn和^{24}Na几乎完全衰变掉，具有微量放射性的珍珠就还原成普通的珍珠。其颜色和光泽无任何可见损伤。活化分析中的辐照与冷却条件列于表1，有关核数据列于表2。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net



←图 1　珍珠辐照后 γ 能谱图

Fig. 1 γ-Spectrum of Irradiated pearl

(辐照时间：2 s；冷却时间：2 h，测量时间 200 s，83 年 5 月测量)

Surveying time: (2 s); cooling time: (2 h).

表 1　样品的辐照与冷却条件

Table 1 The Irradiation and cooling condition of samples

元　素 Element	辐照时间 Irradiation time (s)	中子通量(中子/cm²) Neutron flux(n/s.cm²)	冷却时间 (h) Cooling time(h)	测量时间(s) surveying time (s)
Mn	2	10^{12}	2	200

表 2　Mn 核素的核数据

Table 2 Data of the nucleus ^{55}Mn

靶同位数 Target isotope	丰度(%) Abundance (%)	热中子反应截面(靶) Therm neutron absorption cross section (Barn)	生成同位素 Produced isotope	半衰期(h) Half-life(h)	γ 能量(keV) γ-spectrum(meV)
^{55}Mn	100	13.3±0.2	^{56}Mn	2.58	846.9

3. ^{60}Coγ 辐照

将准备好的珍珠样品包在铝箔中放入聚乙烯管内进行辐照，辐照一定时间后取出，需加热辐照和特定条件下辐照，则配恒温装置等必要条件。

结 果 与 讨 论

我们选用的试验珍珠为江苏省某地所产(人工养殖)的淡水珍珠，大多为白色、淡粉色和淡黄色。经多钟分析方法鉴定，珍珠与贝壳基本组成一致。故采用贝壳代替珍珠作了一系列条件试验。

1. γ 辐照对珍珠、贝壳着色的影响

一些白色珍珠和贝壳经 γ 射线辐照后会变黑。其变黑程度和剂量有关。我们选取了 Mn 含量相近的三角帆蚌贝壳样品经受不同剂量的辐照，其结果列于表 3 之中。

由表 3 可为看出。随着剂量的增加。黑色逐渐加深。当剂量达到 1×10^6 Gy 以上时变黑程度加深不明显。

十多次重复试验表明，珍珠样品随着 γ 辐照剂量的增大，色泽明显加深，剂量大于 1×10^6 Gy 之后，色泽不再明显加深，这和贝壳的实验结果是一致的。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表 3 累积剂量对贝壳变黑程度的影响

Table 3 Effects of cumulative dose on degree of darkening of shell

编号 Number	Mn含量(g/g) Content of Mn(g/g)	(Gy)剂量 Dose(Gy)	实物变黑程度 Degree of darkening
1	1.10×10^{-3}	1×10^{3}	变黑程度加深 ↓
2	1.02×10^{-3}	1×10^{4}	
3	1.12×10^{-3}	5×10^{4}	
4	1.27×10^{-3}	1×10^{5}	
5	1.16×10^{-3}	5×10^{5}	
6	1.24×10^{-3}	1×10^{6}	
7	1.04×10^{-3}	8×10^{6}	

2. Mn 含量对珍珠辐照变黑程度的影响

各钟珍珠中 Mn 含量很不相同。同一产地色泽相近的珍珠，Mn 含量也有不同。一般说来，淡水珍珠 Mn 含量高，约为 $10^{-4}\sim10^{-3}$g/g，而海水珍珠含 Mn 量低，只有 $10^{-6}\sim10^{-5}$g/g 左右。同样河蚌贝壳中的 Mn 含量大于海蚌贝壳。不同 Mn 含量的贝壳经 1×10^{6} Gy 辐照后的结果列于表 4。

表 4 Mn 含量对贝壳辐照变黑程度的影响

Table 4 Effect of Mn content on degree of darkening of shell

编号 Number	样品 Sample	Mn 含量 (g/g) Mn content (g/g)	变黑程度 Degree of darkening
1	海水珍珠 Seawater pearl	8.82×10^{-6}	基本不变色
2	圆背无齿蚌 Round back mussel without tooth	3.75×10^{-4}	变黑程度加深 ↓
3	圆背无齿蚌 Round back mussel without tooth	6.93×10^{-4}	
4	三角帆蚌 Triangular mussel	1.02×10^{-3}	
5	三角帆蚌 Triangular mussel	1.32×10^{-3}	

由表 4 可见，当珍珠中 Mn 含量为 8.82×10^{-6} g/g 时，辐照后基本不变色。然而，随着 Mn 含量的增加，变黑程度加深。因此，该条件下的辐照着黑色以淡水珍珠比较适宜。

3. 温度对于珍珠辐照着黑色效果的影响

在 40～95℃不同温度条件下，经 1×10^{6}Gy 辐照后三角帆蚌贝壳的外观变化列于表 5。

由表 5 可以看出，在该温度范围内，温度变化对贝壳辐照着黑色程度无明显影响。

4. 选择珍珠辐照着黑色

我们通过非破坏性的中子活化分析方法选择了一批 Mn 含量为～1×10^{-3}(g/g) 优质珍珠在室温和 60℃条件下经受 1×10^{6}Gy 的 γ 辐照。少数试样经低通量中子辐照(反应堆停堆、低功率运

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表 5　温度对贝壳辐照变黑的影响

Table 5 Effect of temperature on irradiation darkening of shell

编号 Number	样品 Sample	Mn 含量(g/g) Mn content (g/g)	温度(℃) Temperature (℃)	变黑程度 Degree of darkening
1	三角帆蚌 Triangular mussel	1.29×10^{-3}	40	变化不明显 The change isn't obvious
2	三角帆蚌 Triangular mussel	1.29×10^{-3}	50	
3	三角帆蚌 Triangular mussel	1.29×10^{-3}	60	
4	三角帆蚌 Triangular mussel	1.29×10^{-3}	95	

行时辐照相近的剂量)制得了较黑的珍珠。反应堆内辐照的样品色泽更好一些。

5. 辐照着色珍珠的色泽稳定性

对辐照着黑色珍珠进行了色泽稳定性试验。试验分室内放置和加热两种方式。对外观进行观察对比。选择 Mn 含量高，着色深的珍珠 12 颗放在玻璃培养皿内，存放时间已有 3 年半，外观色泽深。无明显褪色现象。另外 6 颗用 3 颗作加热试验。加热后的外观和余下的 3 颗进行对比。加热试验在烘箱中进行，其外观变化如表 6 所示。

试验结果表明。室内放置，辐照着黑色珍珠色泽稳定性良好。在 100℃以下温度加热短时间对辐照着黑色珍珠的色泽无明显影响。这和前述的 40～95℃温度范围内温度变化对贝壳辐照着黑色无明显影响的试验结果是一致的。经 200℃加热 40 min 以后，色泽明显变浅，成土色，光泽显著降低。经 280℃加热 40 min 以后变化灰黑色和起始颜色相当，但光泽显著降低。

表 6　加热对辐照的珍珠颜色的影响

Table 6 Effect of heating on the colour of the irradiated pearls

温度(℃) Temperature (℃) / 加热时间 (min) Heat time (min) / 样品 Sample	50	100	150	200	280
	40	40	40	40*	40**
辐照过的珍珠 Irradiated pearls	变化不明显 The change isn't obvious	变化不明显 The change isn't obvious	稍微变浅 shallow slightly	明显变浅 shallow obviously	颜色变成灰暗色 The colour has changed into murky grey

* 实际加热时间 60 min，从放进样品(16℃)升到 200℃为 20 min。

** 实际加热时间 80 min，从放进样品(200)升到 280℃为 40 min。

珍珠主要由碳酸钙组成。另外还含有 Na、Sr、Mn 等微量元素和有机物(氨基酸等)。碳酸钙以霰石型结晶存在[3]。打开珍珠的横断面可发现它是一种层状结构，每层厚度 0.3 μm 左右[4]。珍珠所具有的闪烁光泽，正是由于光在这些薄层之间的反射，折射和衍射所造成的。珍珠在 γ 射线辐照后仍然保持闪烁光泽，表明它的基本晶型没有大的变化。通常认为晶体赋色是由于空的晶格

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

位置的存在[5]。由辐射排出的电子陷入阴离子空位，阴性空穴陷入阳离子空位分别形成“F”色心和“V”色心。若色珍珠在200℃40 min处理后显著褪色表明色心稳定性差而回复到原始状态。二价阳离子等杂质存在使色心结构稳定，使陷获色心增多。Mn含量的高低在珍珠辐照变黑色中起主导作用，可能Mn以二价阳离子作为杂质存在起到使色心增多的价用。但珍珠不像某些水晶，辐照珍珠过程中有明显的气体释放，经取样分析(气相色谱法)，气体中CO_2含量占90%以上。虽然碳酸钙经γ辐照不发生辐照分解[6]。但珍珠中含量较多的甘氨酸、丙氨酸辐解都能产生CO_2、还有无色的甲胺和乙胺[7]。珍珠中锰和钙相近，如也以碳酸锰的形式存在，有可能辐解生成灰绿色的MnO。因为碳酸锰不够稳定，在100℃以下就能分解放出CO_2，生成MnO[8]。至于辐照着黑珍珠在280℃40 min处理后又成灰黑色可能由于珍珠中氨基酸的碳元素发生碳化所致，高温下Mn盐的加速分解生成MnO、MnO_2也极有可能。珍珠辐照变黑的原因尚需进一步加以研究。

若能通过改变饲养条件进一步提高珍珠外层Mn的含量，珍珠的辐照着黑色方法将会得到更快的推广。

本项试验研究工作，得到了许维钧高级工程师和罗文宗副研究员的支持与指导，在此表示深切感谢。

参 考 文 献

[1] 浙江省淡水水产研究所资料汇编“淡水珍珠养殖”，p 64～67，1981年。
[2] 中井敏夫，原子力产业新闻，晗和56年9月10日。
[3] 吴县水产局珍珠组„河蚌育珠” p. 6，江苏科学技术出版社，1979。
[4] 小林新二郎等著，熊大仁译，“珍珠的研究”，p. 280～293，农业出版社，1966年
[5] A. J. 斯沃罗，“辐射化学导论”，p. 124～129，原子能出版社，1958
[6] M. H. Гайсинский, “Ядерная химия иеё Приложенця” p. 457 ИЛ. Москва. 1961
[7] AJ 斯华罗“有机化合物辐射化学”，p. 197～199，上海科学技术出版社。
[8] N. V. Sidgwick Oxford, “The Chem Elem and their compounds. Vol Ⅱ, p. 1984, 1950.

(稿件收到日期：1987年1月19日)

STUDIES ON RADIATION-INDUCED COLOURING OF PEARL

Sha Renli Du Andao Dong Lianfang
Sun Xiufeng Hou Shufeng Gao Yueying
(Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275 (53), Beijing)

ABSTRACT The colouring of pearl is described. The effects of dose, temperature and quantity of impurity in pearl on radiation-induced colouring were investigated.

KEY WORDS Pearl; Radiation-induced colouring; Neutron activation analysis.

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net