

# 珍珠粉和贝壳粉的鉴别研究

李月, 李晶\*

滇西应用技术大学珠宝学院, 云南 腾冲

收稿日期: 2025年6月18日; 录用日期: 2025年7月28日; 发布日期: 2025年8月11日

## 摘要

本研究以珍珠粉与贝壳粉为研究对象, 采用现代测试仪器分析其结构和成分特征差异, 从微观层面探讨二者的鉴别方法。结果显示, 珍珠粉的傅里叶变换红外光谱在约 $2500\text{ cm}^{-1}$ 处呈现3个吸收峰, 而贝壳粉仅呈现2个; 二者在扫描电子显微镜下的形貌特征差异体现为柱状结构与不规则结构的分布密度及堆积形态不同; 贝壳粉的激光拉曼光谱在约 $285\text{ cm}^{-1}$ 处显示特征峰, 可作为区别于珍珠粉的依据; X射线衍射测试显示, 贝壳粉的方解石相 $2\theta$ 值在约 $23.2^\circ$ 、 $29.6^\circ$ 、 $39.6^\circ$ 、 $43.2^\circ$ 、 $47.7^\circ$ 等位置的典型强衍射峰具有鉴定意义; X射线荧光光谱测试结果表明, 珍珠粉的微量元素含量高于贝壳粉。

## 关键词

淡水珍珠粉, 马氏贝壳粉, 鉴别

# Research on Identification of Pearl Powder and Shell Powder

Yue Li, Jing Li\*

School of Jewelry, West Yunnan University of Applied Sciences, Tengchong Yunnan

Received: Jun. 18<sup>th</sup>, 2025; accepted: Jul. 28<sup>th</sup>, 2025; published: Aug. 11<sup>th</sup>, 2025

## Abstract

This study focuses on pearl powder and shell powder as research subjects, employing modern analytical instruments to investigate the differences in their structural and compositional characteristics, thereby exploring identification methods at the microscopic level. The results indicate that: The Fourier transform infrared (FTIR) spectrum of pearl powder exhibits three absorption peaks at approximately  $2500\text{ cm}^{-1}$ , whereas shell powder exhibits only two. The morphological differences observed under scanning electron microscopy (SEM) are primarily manifested in the distribution

\*通讯作者。

density and stacking patterns of columnar structures versus flaky irregular structures. The laser Raman spectrum of shell powder displays a characteristic peak at approximately  $285\text{ cm}^{-1}$ , which serves as a basis for distinguishing it from pearl powder. X-ray diffraction (XRD) analysis reveals that the calcite phase in shell powder exhibits characteristic strong diffraction peaks at  $2\theta$  values of approximately  $23.2^\circ$ ,  $29.6^\circ$ ,  $39.6^\circ$ ,  $43.2^\circ$ , and  $47.7^\circ$ , which can be used for identification. X-ray fluorescence (XRF) spectroscopy results demonstrate that the trace element content in pearl powder is generally higher than that in shell powder.

## Keywords

Freshwater Pearl Powder, Pinctada Martensii Shell Powder, Identification

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

### 1.1. 研究背景

珍珠和贝壳在成分上有相似性, 主要都含有碳酸钙等物质, 然而根据国家药品监督管理局在 2010 年发布的文件中指出, 市场上存在少数企业使用贝壳粉假冒珍珠粉的现象[1]。故从微观角度深入研究珍珠粉和贝壳粉, 通过精准鉴别其结构方面和成分方面的差异, 建立基于物理化学原理的鉴定标准与方法。本次研究将对浙江诸暨淡水珍珠的结构及其粉末的成分和海水的马氏贝壳的结构及其粉末的成分进行系统鉴别分析, 其中马氏贝壳的学名为马氏珠母贝, 为方便描述本文接下来将使用马氏贝壳来进行描述。

### 1.2. 研究现状

严俊等人发现沿珍珠的半径方向, 离珍珠核心距离越远, 珍珠层文石板片的厚度逐渐变薄, 且直径相同颜色不同的养殖珍珠中文石的结构和珍珠层的厚度有明显差异[2]。付芬等人发现不同颜色的淡水珍珠, 其文石板片的排列方式和紧密程度有所不同。如紫罗兰色的珍珠的杂乱无章, 而白色和黄色珍珠表面则展现出较为整齐的生长台阶, 这两者的文石板片层厚度约为  $200\sim 400\text{ nm}$ , 而紫色珍珠的文石板片层厚度较薄, 仅为  $100\sim 300\text{ nm}$ , 且紫色珍珠表现出更强的结构致密性和光学性能, 显示出更强的耐腐蚀能[3]。王子轩等人发现养殖的珍珠的形状与珠核息息相关, 一般为近圆形。珍珠的尺寸则取决于珠核大小与养殖年份[4]。徐雯星等人发现诸暨无核珍珠由同心环状的珍珠层构成, 其中心含有有机质和球文石[5]。李雪英等人发现珍珠中还含有多种的微量金属离子, 如锌、镁和铜等[6]。蒲月华等人发现珍珠粉主要成分为碳酸钙(文石)富含锰、铁、等多种微量元素[7]。徐嘉欣和 Loh X J 等人提到珍珠粉具有抗炎、抗衰老、伤口愈合、重金属解毒、美白等效果[8]-[11]。高若何等人贝壳一般分为三层。外层是由硬化蛋白质组成的表壳层, 比较粗糙; 中层为棱柱层, 由定向的柱状方解石组成; 内具有光泽的部分为珍珠层, 由文石板片组成。马氏珍珠贝壳珍珠层小板片的形状最为规则, 呈规则六边形, 且粒径非常均匀一致[12]。珍珠层与棱柱层存在过渡带, 它的位置是靠近腹侧的棱柱层与珍珠层之间宽约  $30\text{ }\mu\text{m}$  且光滑, 上面没有珍珠层板片生长。过渡区的板片为文石单晶, 其晶体取向与相邻的珍珠层板片一致。它们的形状是不规则的, 厚度为珍珠层板片平均厚度的  $2\sim 3$  倍[13]。目前针对海水马氏贝壳粉末的成分专门研究仅查询到 Jingying 等人研究的珍珠粉的有机质和蛋白质的含量都比贝壳粉高[14], 但鉴于其结构与淡水珍珠贝壳有

相似性, 在成分上应也以碳酸钙为主, 含有少量有机质等。其粉末在微观结构和成分等方面可能与淡水珍珠贝壳粉末存在一定差异。推测在扫描电子显微镜下其粉末可能呈现出与淡水珍珠贝壳粉末不同的微观形貌特征, 在成分上可能因生长环境不同导致元素含量等方面有所区别, 但还需要更多研究来证实。

### 1.3. 研究目的与内容

本文以粉末状态的珍珠和贝壳为研究对象, 通过傅里叶变换型红外光谱仪、激光拉曼光谱仪、X 射线衍射仪、等研究性仪器设备分析这两种有机粉末材料的成分和结构特征, 基于物理化学原理, 找到它们的微观差异, 从而为两者的鉴别和性质研究提供一种新的研究思路和方法。本课题的研究方法和相关结论也可作为市场上的珍珠粉医学药用方面的研究参考。在结构探究方面, 充分运用先进的显微镜技术, 涵盖扫描电子显微镜等, 对淡水珍珠粉和马氏贝壳粉展开微观层面的细致观察。详细记录二者在晶体结构以及形貌方面所呈现出的特征。在成分探究方面借助大型测试仪器, 精准确定淡水养殖珍珠和海水贝壳粉末中的主要化学成分。全力寻找能够区分二者的特征性成分差异。同时深入研究粉末的组成和晶体结构差异, 并将其作为重要的鉴别依据。

## 2. 实验样品与粉末制备

此次研究的样品是从浙江诸暨购买的淡水珍珠和海水的马氏贝壳, 然后把淡水珍珠和马氏贝壳进行清洗和晒干处理, 其中清洗环节对于后续加工的质量与效率至关重要, 所以清洗过程需细致入微。用纯净水浸泡 2 小时后使用软毛刷轻轻刷洗, 达到去除污渍的目的, 又能同时避免划伤表面。清洗完毕后, 再用流动的水彻底冲洗干净。接下来把珍珠与贝壳置于通风良好的环境中自然晾干, 晾晒 10 小时后, 把晒干的珍珠和贝壳分别放进干净的盒子里保管好。晒干的部分样品如图 1, 珍珠为褐黄色, 从左到右圆度降低, 收缩纹变明显; 贝壳一面呈现褐黄色且表面粗糙, 另一面贝壳为黑色、褐黄色和白色相间且表面光滑。淡水珍珠样品选用的是无核的珍珠, 因为无核珍珠磨成的粉末的成分纯净度高, 而有核珍珠还要过去去除珍珠核的过程且由有核珍珠磨成的粉末的成分纯净度高比无核珍珠磨成的粉末要低。



Figure 1. Sample diagrams: (a) Pearl; (b) Shell  
图 1. 样品图: (a) 珍珠; (b) 贝壳

把上述淡水珍珠和马氏贝壳分别进行研磨, 制备成 300 目(粒径约为  $50\ \mu\text{m}$ )的粉末。本次实验并没有把珍珠和贝壳的颜色进行分类后磨成不同的粉, 而是参照了目前市场上的对珍珠和贝壳分别进行混合研磨制备粉末的通用做法。且市场上的珍珠粉大多数也是采用无核的珍珠磨成的, 而马氏贝壳粉的成本低, 它成分和珍珠粉相似, 市场需求珍珠粉的量较大, 区分两者难度较大, 所以使用马氏贝壳粉冒充淡水珍珠粉。研磨成粉末状的浙江诸暨淡水珍珠和海水马氏贝壳如图 2 所示, 可以珍珠粉末的白度比贝壳粉要

高一些。



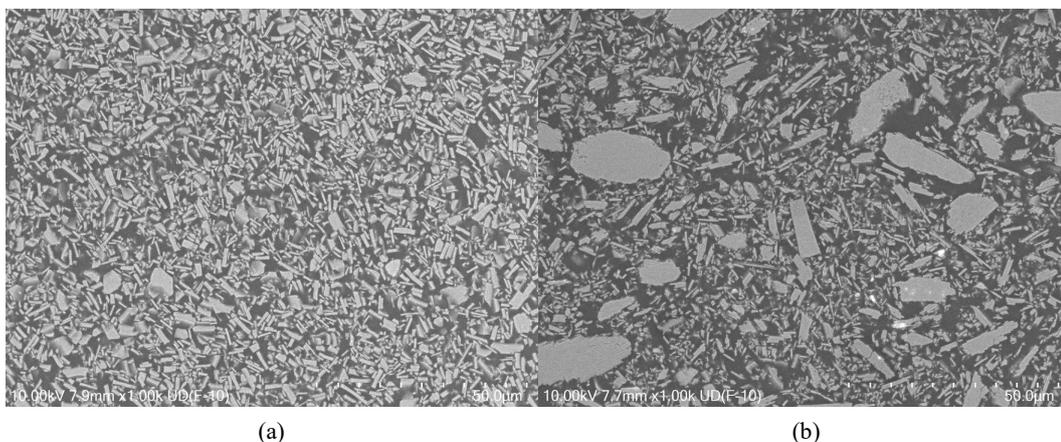
**Figure 2.** Powder diagrams: (a) Pearl powder; (b) Shell powder  
**图 2.** 粉末图: (a) 珍珠粉; (b) 贝壳粉

### 3. 珍珠粉和贝壳粉的特征差异

把购买好的珍珠和贝壳进行预处理, 包括清洗和晾干等, 之后送去加工厂使用磨粉机把预处理好的珍珠和贝壳磨成 300 目的粉末, 接下来使用文献研究法、实验法和数据分析法, 从结构和成分上研究淡水珍珠和马氏贝壳的粉末, 本次研究所涉及的实验仪器有: 玛瑙研钵、粉末压片机、扫描电子显微镜、傅里叶变换型红外光谱仪、激光拉曼光谱仪、X 射线荧光能谱仪、X 射线衍射仪。关于珍珠和贝壳的结构在引言中的研究现状已经有很多理论, 具体情况请回到本次研究的绪论中查看相关内容。

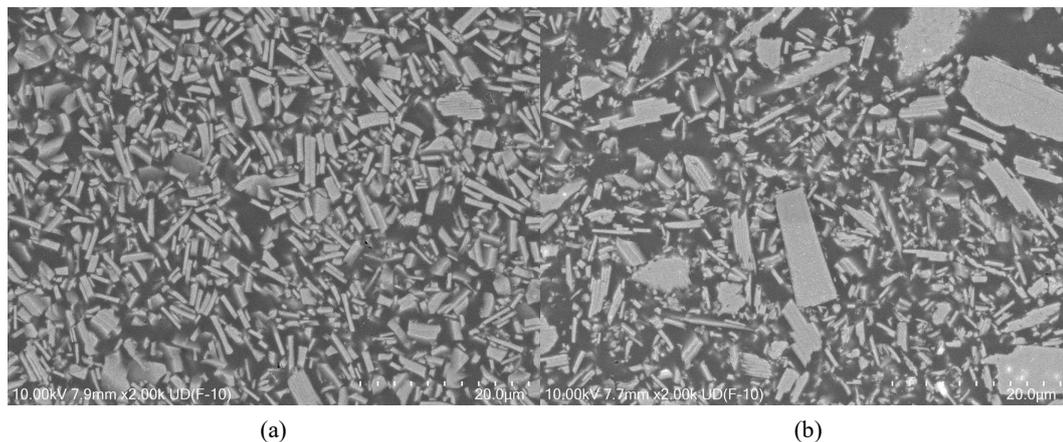
#### 3.1. 扫描电子显微镜下的微观形貌特征分析

本次实验的目的是放大观察粉末颗粒的形状, 如断口、大小等, 运用了微观形貌特征分析[15]。本次研究使用的扫描电子显微镜是日立品牌型号为 SU8600 的, 条件是样品台的倾斜角约为  $7.8^\circ$ , 放大倍数为  $10^3 \sim 20 \times 10^3$ , 电压为 10 kV。本次研究重复了至少 20 次。

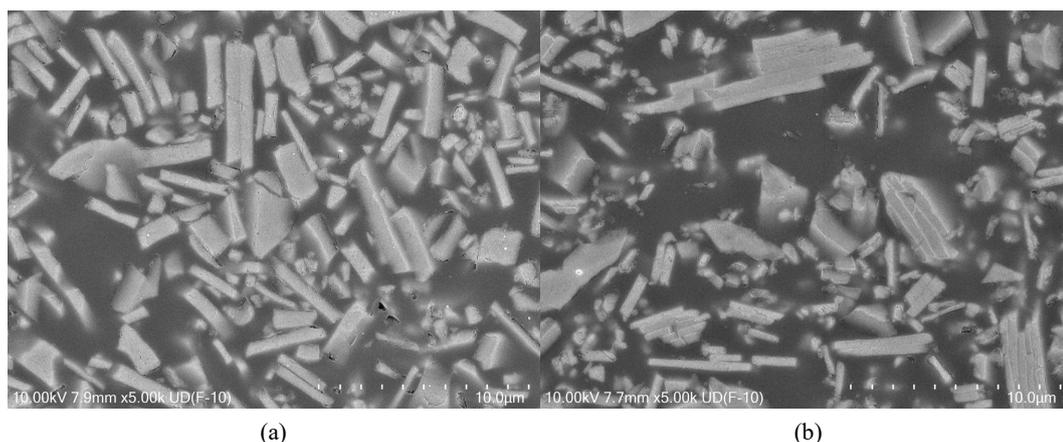


**Figure 3.** Morphology characteristic diagrams at  $10^3$  magnification: (a) Pearl powder; (b) Shell powder  
**图 3.** 放大  $10^3$  倍下的形貌特征图: (a) 珍珠粉; (b) 贝壳粉

如图 3 在放大条件为  $10^3$  倍的条件下, 浙江诸暨的淡水珍珠粉和马氏贝壳粉的形状都含有柱状结构和几何不规则结构, 其中珍珠粉的柱状结构长为  $20\ \mu\text{m}$  到  $70\ \mu\text{m}$ , 贝壳粉的柱状结构长为  $20\ \mu\text{m}$  到  $200\ \mu\text{m}$ ; 珍珠粉的几何不规则结构为长  $20\ \mu\text{m}$  到  $100\ \mu\text{m}$ , 贝壳粉的几何不规则结构长为  $20\ \mu\text{m}$  到  $100\ \mu\text{m}$ 。



**Figure 4.** Morphology characteristic diagrams at  $2 \times 10^3$  magnification: (a) Pearl powder; (b) Shell powder  
**图 4.** 放大  $2 \times 10^3$  倍下的形貌特征图: (a) 珍珠粉; (b) 贝壳粉



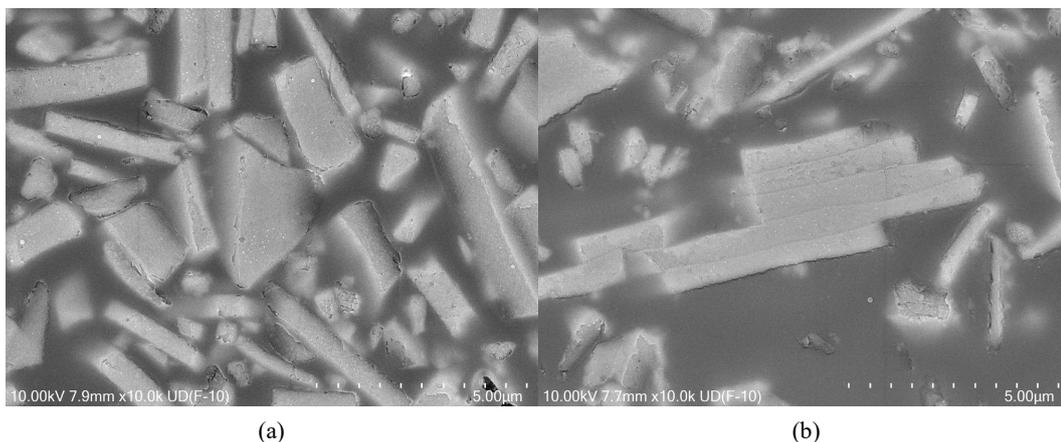
**Figure 5.** Morphology characteristic diagrams at  $5 \times 10^3$  magnification: (a) Pearl powder; (b) Shell powder  
**图 5.** 放大  $5 \times 10^3$  倍下的形貌特征图: (a) 珍珠粉; (b) 贝壳粉

如图 4 和图 5 在放大条件为  $2 \times 10^3$  倍和  $5 \times 10^3$  倍的条件珍珠粉的几何不规则结构的面积虽然占整个图面积不多, 但其面积比柱状结构的面积大。马氏贝壳粉柱状结构的面积明显大于马氏贝壳粉几何不规则结构的面积, 其中在放大  $2 \times 10^3$  倍的图中柱状结构的面积占整个图面积的  $3/5$  左右, 几何不规则结构的面积占整个图面积的  $1/5$  左右; 而在放大条件为  $5 \times 10^3$  倍的图中柱状结构的面积占整个图面积的  $3/7$  左右, 几何不规则结构的面积占图整个图面积的  $2/7$  左右。

如图 6 在放大条件为  $10 \times 10^3$  倍的条件珍珠粉的柱状结构面积明显小于贝壳粉柱状结构的面积, 其中在放大  $10 \times 10^3$  倍的图中珍珠粉柱状结构的尺寸约  $60\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ , 而贝壳粉为柱状结构尺寸约为  $100\ \mu\text{m} \times 25\ \mu\text{m}$ 。同时本图也展示了珍珠粉的柱状结构呈现为单条而贝壳粉多呈现为堆积在一起。

综上所述, 通过不同倍数的扫描电子显微镜观察, 珍珠粉和贝壳粉的微观形貌呈现如下特征: 珍珠粉和贝壳粉都含有柱状结构和不规则结构, 而它们的区别在于珍珠粉柱状结构的面积小于贝壳粉柱状结构的面积, 但珍珠粉不规则几何结构的面积大于其本身柱状结构的面积, 贝壳粉柱状结构的面积大于其

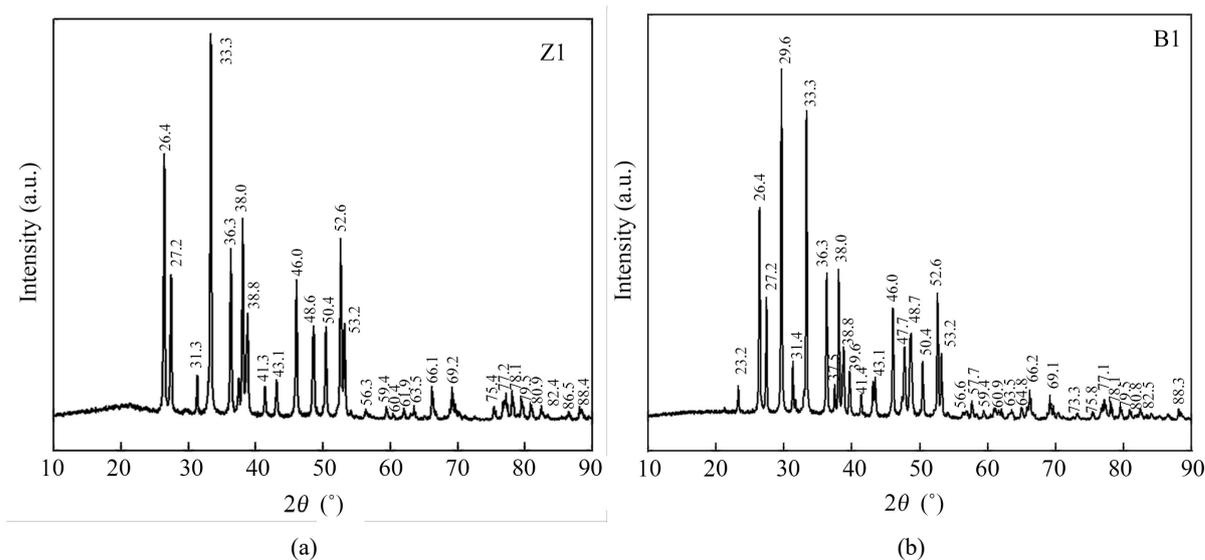
本身不规则几何图形的面积；同时珍珠粉的柱状结构呈现为单条，而贝壳粉柱状结构多呈现为堆积状态。这些特征可能和珍珠层的同心环状结构与贝壳的层状结构有关。



**Figure 6.** Morphology characteristic diagrams at  $10 \times 10^3$  magnification: (a) Pearl powder; (b) Shell powder  
**图 6.** 放大  $10 \times 10^3$  倍下的形貌特征图: (a) 珍珠粉; (b) 贝壳粉

### 3.2. X 射线衍射特征

本次研究主要运用了晶体结构的分析方法[16]，来分析不同类型的  $\text{CaCO}_3$  对应的不同的角度值。经过至少 20 次测试后绘图得到如图 7。本次使用的 X 射线衍射仪是 BrukerD8 型号，采用  $\text{CuK}\alpha$  辐射( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ )，工作电压和电流分别为 40 kV 和 40 mA。



**Figure 7.** The X-ray diffraction patterns: (a) Pearl powder; (b) Shell powder  
**图 7.** X 射线衍射图: (a) 珍珠粉; (b) 贝壳粉

图 7(a)珍珠粉查阅文献得到文石相碳酸钙常见  $2\theta$  角度值: 约  $26.4^\circ$ 、 $27.2^\circ$ 、 $31.3^\circ$ 、 $33.3^\circ$ 等[17]这些角度处通常会 出现较强的衍射峰, 是文石相碳酸钙在 X 射线衍射图谱中的典型特征。对应的矿物为文石是碳酸钙的一种晶型, 属于斜方晶系。在珍珠形成过程中, 特定的生物矿化条件促使部分碳酸钙以文石的晶体结构析出, 从而在珍珠粉的 X 射线衍射分析中表现出相应的特征峰。方解石相碳酸钙常见  $2\theta$  角度

值: 大致在  $43.1^\circ$  等位置出现较为突出的衍射峰[18] [19]。对应的矿物是方解石的晶型, 为三方晶系。尽管珍珠粉中文石相占比较大, 但在一些情况下, 也会存在一定量的方解石相, 这可能与珍珠生长环境的局部变化或后期处理过程有关。

图 7(b)贝壳粉查阅资料得到文石  $2\theta$  角度值: 常见于  $26.4^\circ$ 、 $27.2^\circ$ 、 $31.4^\circ$ 、 $33.3^\circ$  等位置出现较强衍射峰[17]。对应的矿物为文石相碳酸钙。文石是碳酸钙的一种同质多象变体, 属于斜方晶系, 晶体结构中  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  排列方式决定其 X 射线衍射特征峰位置。方解石  $2\theta$  角度值: 典型强衍射峰在  $2\theta$  约  $23.2^\circ$ 、 $29.6^\circ$ 、 $39.6^\circ$ 、 $43.2^\circ$ 、 $47.7^\circ$  等位置[18] [19]。对应的矿物为方解石相碳酸钙。方解石属三方晶系, 其特殊晶体结构使其具有独特的 X 射线衍射峰特征。

对比淡水珍珠粉和马氏贝壳粉的 X 射线衍射图的图谱, 现在以下几条不同。

(1) 物相相对含量差异导致的峰强度区别。文石相: 两者主要成分都是碳酸钙, 且都以文石相为主。但一般淡水珍珠中文石相的含量相对更高且结晶度更好。在 X 射线衍射图谱上, 淡水珍珠粉文石相特征峰  $2\theta$  约为  $26.4^\circ$ 、 $27.2^\circ$ 、 $31.3^\circ$ 、 $33.3^\circ$  等位置, 它的强度相对马氏贝壳粉会更高、更尖锐。这是因为在珍珠形成过程中, 生物体内相对稳定且特殊的微环境更有利于文石相碳酸钙高度有序的结晶生长。而马氏贝壳形成环境相对复杂多变, 文石相结晶的规整度稍逊一筹。方解石相: 马氏贝壳粉中方解石相含量可能相对淡水珍珠粉略高。方解石特征峰  $2\theta$  约  $23.2^\circ$ 、 $29.6^\circ$ 、 $39.6^\circ$ 、 $43.2^\circ$ 、 $47.7^\circ$  等位置, 在马氏贝壳粉的 X 射线衍射图谱中相对强度会比在淡水珍珠粉图谱中稍高。贝壳生长过程中, 外界环境因素如水流、矿物质浓度变化等, 可能会促使更多方解石相碳酸钙形成。

(2) 杂质相引起的峰的差异。淡水珍珠粉: 杂质含量相对较少。可能存在的杂质主要与珍珠生长过程中吸收的微量金属离子及其化合物有关, 比如一些含铁、锰等元素的矿物相。这些杂质在 X 射线衍射图谱上表现为一些微弱且不常见的小峰, 峰位置取决于杂质的晶体结构。但总体而言, 杂质峰对图谱主要特征影响较小。马氏贝壳粉: 由于贝壳生活环境直接与外界水体接触, 会吸附、沉淀更多杂质。除了微量金属离子相关杂质, 还可能包含一些硅质矿物、黏土矿物等。在 X 射线衍射图谱上, 会出现更多相对复杂的杂质峰, 这些峰的强度和位置因具体杂质种类而异。

### 3.3. 傅里叶变换型红外光谱特征

#### 3.3.1. 粉末压片制备

淡水珍珠粉和马氏贝壳粉的主要成分均为碳酸钙( $\text{CaCO}_3$ ), 其微观结构和有机成分存在差异, 在测试红外光谱过程中可能因颗粒分布不均导致检测信号波动。对这两种材料进行压片制备后具有一定的形态和稳定性, 均匀性。本次实验用到玛瑙研钵、粉末压片机、傅里叶变换型红外光谱仪、溴化钾粉末。珍珠粉末和贝壳粉末与溴化钾粉末的比例 1:100, 压力值为 18 MPa, 制备的粉末压片直径为 1 cm。本次研究珍珠粉和贝壳粉分别制备了 12 个样品。

#### 3.3.2. 光谱分析

把粉末压片放在傅里叶变换型红外仪器进行测试, 本次实验至少做了 20 次测试后使用绘图软件画图得到如下图 8。傅里叶变换型红外光谱仪型号为 Nicoletis5。傅里叶变换型红外光谱的背景扫描次数 16 次, 样品扫描次数 32 次, 分辨率为  $4\text{ cm}^{-1}$ , 测定波数范围限制为  $400\text{ cm}^{-1}\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 。

图 8(a)珍珠粉分析这几个峰得到以下几条结论。

(1)  $3415\text{ cm}^{-1}$  峰: 与贝壳粉类似, 此峰通常是羟基( $-\text{OH}$ )伸缩振动所致[20], 珍珠粉可能吸附了水分, 或存在含羟基的物质如蛋白质、多糖等生物分子。

(2)  $2984\text{ cm}^{-1}$ 、 $2918\text{ cm}^{-1}$ 、 $2851\text{ cm}^{-1}$  这几峰个对应饱和烃类例如: 甲基( $-\text{CH}_3$ )亚甲基( $-\text{CH}_2-$ )的 C-H 伸缩振动[21], 说明珍珠粉中存在有机杂质成分, 比如残留了生物分子片段。

(3)  $2624\text{ cm}^{-1}$ 、 $2546\text{ cm}^{-1}$ 、 $2522\text{ cm}^{-1}$ 、 $2499\text{ cm}^{-1}$  峰: 这些峰较为复杂, 可能与珍珠粉中一些含氢基团振动有关[20], 或与微量有机成分相关。

(4)  $2324\text{ cm}^{-1}$  峰可能与二氧化碳( $\text{CO}_2$ )有关[20], 可能是吸附环境二氧化碳, 或珍珠粉中碳酸盐成分导致的吸收峰。

(5)  $1787\text{ cm}^{-1}$  峰: 可能是羰基( $\text{C}=\text{O}$ )伸缩振动[21], 或许来自珍珠粉中少量有机酯类或含羰基化合物。

(6)  $1458\text{ cm}^{-1}$ 、 $1082\text{ cm}^{-1}$  这两个峰和珍珠粉中碳酸钙等矿物质成分振动模式相关, 其中为文石型的  $1082\text{ cm}^{-1}$  附近的峰与碳酸根离子的反对称伸缩振动相关[21]。

(7)  $907\text{ cm}^{-1}$ 、 $863\text{ cm}^{-1}$ 、 $712\text{ cm}^{-1}$ 、 $699\text{ cm}^{-1}$  这几个峰与碳酸钙结构振动密切相关, 可辅助判断其晶型结构及特征, 其中  $712\text{ cm}^{-1}$  附近峰对应方解石结构中碳酸根离子的面外弯曲振动[20]。

从以上分析得出, 珍珠粉主要成分是碳酸钙, 同时光谱显示存在有机杂质, 以及吸附的水分、二氧化碳等物质。与贝壳粉光谱对比, 二者主要成分峰相似, 但在一些有机杂质峰及强度等细节上有差异, 反映出珍珠粉和贝壳粉在物质组成的细微不同。分析得到, 淡水珍珠粉在  $2500\text{ cm}^{-1}$  左右处存在 3 组吸收峰而马氏贝壳粉只有 2 组吸收峰, 可以以此来作为鉴别这两者的依据。

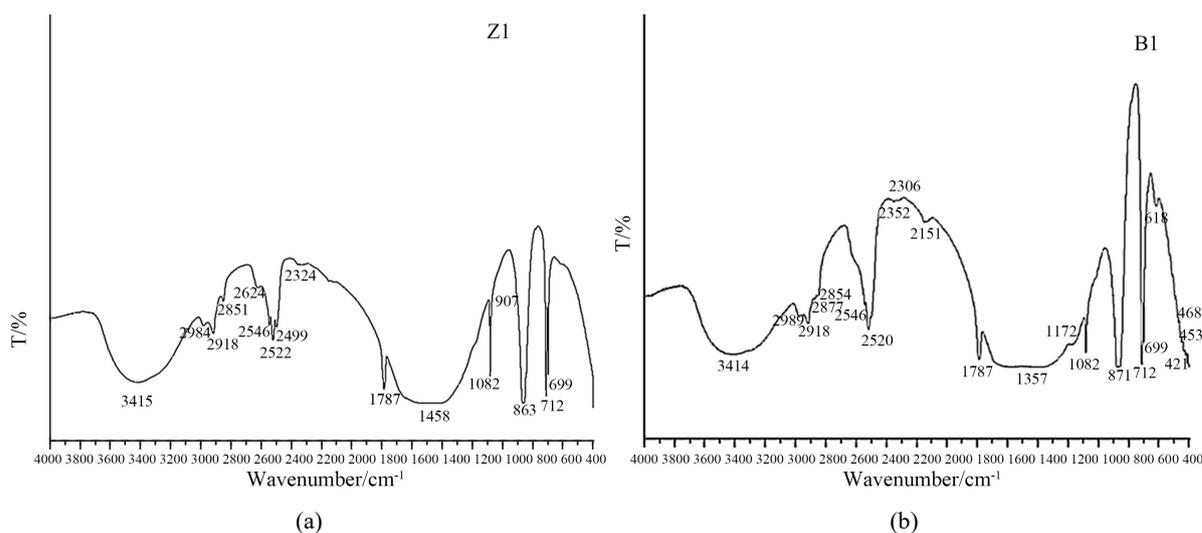


Figure 8. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) images: (a) Pearl powder; (b) Shell powder

图 8. 傅里叶变换型红外光谱图: (a) 珍珠粉; (b) 贝壳粉

图 8(b) 贝壳粉分析这几组吸收特征峰得到以下几个结论。

(1)  $3414\text{ cm}^{-1}$  附近的峰, 和羟基( $-\text{OH}$ )的伸缩振动有关。贝壳粉中可能存在一些吸附的水分, 或者存在含羟基的矿物或有机成分会产生这样的吸收峰[20]。

(2)  $2989\text{ cm}^{-1}$ 、 $2918\text{ cm}^{-1}$ 、 $2854\text{ cm}^{-1}$  和  $2877\text{ cm}^{-1}$  附近的峰, 这些峰对应着饱和烃类比如: 甲基( $-\text{CH}_3$ )和亚甲基( $-\text{CH}_2-$ )的  $\text{C}-\text{H}$  伸缩振动[21]。贝壳粉中可能含有一些有机杂质, 比如蛋白质、脂肪等分解或残留的部分等, 这些有机杂质里的烃类结构会导致傅里叶变换型红外光谱会产生这些吸收峰。

(3)  $2352\text{ cm}^{-1}$  和  $2306\text{ cm}^{-1}$  附近的峰, 这两个峰可能与二氧化碳( $\text{CO}_2$ )有关[20], 可能是贝壳粉吸附了环境中的二氧化碳, 或者贝壳粉本身的一些碳酸盐成分在这个区域有吸收所以形成了这两个峰。

(4)  $1787\text{ cm}^{-1}$  附近的峰, 对应着羰基( $\text{C}=\text{O}$ )的伸缩振动[21], 可能是贝壳粉中存在的一些少量的有机酯类物质或者其他含羰基的有机化合物。

(5)  $1357\text{ cm}^{-1}$ 、 $1172\text{ cm}^{-1}$ 、 $1082\text{ cm}^{-1}$  附近的峰: 这些峰比较复杂, 可能与贝壳粉中的一些矿物质成

分, 比如碳酸钙( $\text{CaCO}_3$ )的一些振动模式有关[20]。碳酸钙是贝壳粉的主要成分之一, 这些峰可能是碳酸钙特征振动峰, 其中为文石型  $\text{CaCO}_3$  的  $1082\text{ cm}^{-1}$  附近的峰与碳酸根离子的反对称伸缩振动相关[21]。

(6)  $871\text{ cm}^{-1}$ 、 $712\text{ cm}^{-1}$ 、 $699\text{ cm}^{-1}$ 、 $618\text{ cm}^{-1}$  等峰: 这些峰也和碳酸钙的结构振动有密切关系[22]。碳酸钙有不同的晶型, 这些峰可以帮助判断其晶型结构以及一些结构特征, 其中  $712\text{ cm}^{-1}$  附近峰对应方解石结构中碳酸根离子的面外弯曲振动,  $871\text{ cm}^{-1}$  附近峰与碳酸根离子的伸缩振动有关[20]。

从以上分析得出, 贝壳粉主要成分是碳酸钙, 同时光谱中也显示存在一些有机杂质, 比如含烃类结构和可能含羰基的有机化合物等, 还存在吸附的水分以及可能吸附的二氧化碳等。

对比珍珠粉和贝壳粉的傅立叶变换型红外光谱图得到以下几个方面。

#### (1) 特征峰位置差异。

贝壳粉在  $2352\text{ cm}^{-1}$  和  $2306\text{ cm}^{-1}$  处有对应二氧化碳相关的峰, 而珍珠粉在  $2324\text{ cm}^{-1}$  处有相关峰, 位置稍有不同, 说明二者中与二氧化碳相关物质的存在形式或环境可能有细微差异。

贝壳粉在  $2854\text{ cm}^{-1}$ 、 $2877\text{ cm}^{-1}$  等多个位置显示饱和烃类 C-H 伸缩振动峰, 珍珠粉则在  $2984\text{ cm}^{-1}$ 、 $2918\text{ cm}^{-1}$ 、 $2851\text{ cm}^{-1}$  有相关峰, 虽然都指示有机杂质中的烃类结构, 但具体峰的位置分布有别, 可能二者所含有有机杂质的烃类结构不完全相同。

#### (2) 特征峰强度。

仔细观察整体谱图后发现, 一些对应相同基团的峰强度不一样。比如在碳酸钙相关的振动峰(如  $1082\text{ cm}^{-1}$  等附近峰)珍珠吸收强度较高, 二者强度存在差异。这可能反映出珍珠粉和贝壳粉中碳酸钙的含量、晶型状态或者周围的物化化学环境有差异。

#### (3) 峰的数量和组合差异。

贝壳粉光谱图中特征峰相对更丰富一些, 有更多的小峰存在, 如贝壳粉在  $1172\text{ cm}^{-1}$ 、位置有独特的峰, 而珍珠粉光谱图中没有明显的峰, 相反珍珠粉在  $2500\text{ cm}^{-1}$  左右存在 3 组吸收峰, 而贝壳粉为 2 组。这表明贝壳粉和珍珠粉中可能存在一些两者所没有的微量成分, 或者一些成分的振动模式在不同的粉末的中表现得更为复杂。

综上所述, 珍珠粉和贝壳粉的光谱图的差异, 表明了二者主要成分都以碳酸钙为主, 但在有机杂质成分、物质的微观结构以及所含微量成分等方面存在不同。珍珠粉的红外光谱图在  $2500\text{ cm}^{-1}$  左右存在 3 组吸收峰, 而贝壳粉为 2 组且贝壳粉在  $1172\text{ cm}^{-1}$  有小的吸收峰以及在  $480\text{ cm}^{-1}$  之前有几组小的吸收峰。

### 3.4. 激光拉曼光谱特征

使用激光拉曼光谱仪对样品进行照射, 并收集散射光。调整激光波长、功率和测量参数, 以获得清晰、准确的激光拉曼光谱。这期间, 需要根据样品性质对激光波长、功率进行调整, 比如对于对光敏感的样品, 适当降低功率避免损伤; 同时精细调试积分时间、扫描次数等测量参数, 经过多次尝试优化, 从而收集到清晰、准确的激光拉曼光谱。经过至少 20 次测试后得到激光拉曼光谱如图 9。激光拉曼光谱仪的型号为 RTS Ultra, 仪器的参数中心波长为  $560$ , 积分时间为  $0.5$ 。

图 9(a)珍珠粉分析这张珍珠粉激光拉曼光谱图得到。

$156\text{ cm}^{-1}$  等较低波数的峰可能与珍珠粉中矿物成分的晶格振动相关, 在碳酸钙类物质的激光拉曼光谱中, 较低波数的峰常与晶格结构的振动模式有关[22]。 $706\text{ cm}^{-1}$  峰, 该峰与碳酸根离子( $\text{CO}_3^{2-}$ )的振动有关[22], 是碳酸根离子面内弯曲振动的特征峰之一。 $1086\text{ cm}^{-1}$  峰: 这是非常典型的碳酸根离子( $\text{CO}_3^{2-}$ )对称伸缩振动峰[22], 在碳酸钙的激光拉曼光谱中通常是最强峰, 表明珍珠粉中含有大量碳酸钙成分。

图 9(b)贝壳粉(右)分析这张贝壳粉激光拉曼光谱图得到。

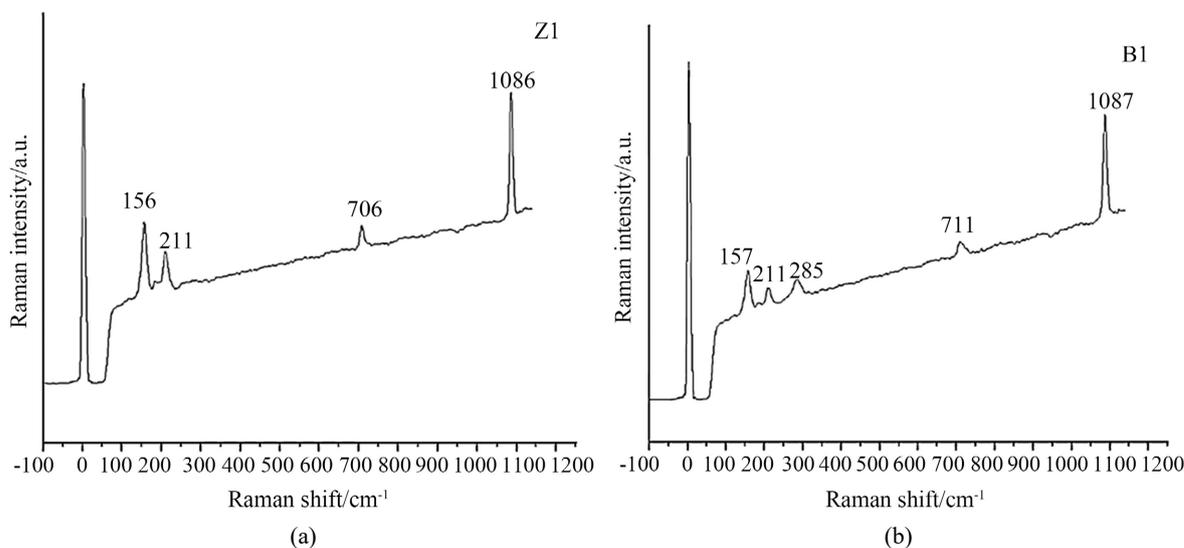
在  $157\text{ cm}^{-1}$ 、 $211\text{ cm}^{-1}$ 、 $285\text{ cm}^{-1}$ 、 $711\text{ cm}^{-1}$  以及  $1087\text{ cm}^{-1}$  处有明显的峰。对于贝壳粉而言, 其主要

成分是碳酸钙(文石或方解石等晶型)。其中  $1087\text{ cm}^{-1}$  附近的强峰一般是碳酸钙中碳酸根离子( $\text{CO}_3^{2-}$ )的对称伸缩振动峰[22]。 $711\text{ cm}^{-1}$  附近的峰也与方解石类型的碳酸根离子的面内弯曲振动相关[23]。 $157\text{ cm}^{-1}$  等较低波数的峰可能与碳酸钙晶格振动等因素有关, 其中  $285\text{ cm}^{-1}$  可能为方解石类型的碳酸钙晶格震动[23]。

对比贝壳粉和珍珠粉的激光拉曼光谱, 区别如下。

(1) 特征峰位置差异。贝壳粉: 特征峰位于  $157\text{ cm}^{-1}$ 、 $211\text{ cm}^{-1}$ 、 $285\text{ cm}^{-1}$ 、 $711\text{ cm}^{-1}$ 、 $1087\text{ cm}^{-1}$ 。珍珠粉: 特征峰位于  $156\text{ cm}^{-1}$ 、 $211\text{ cm}^{-1}$ 、 $706\text{ cm}^{-1}$ 、 $1086\text{ cm}^{-1}$ 。珍珠粉在  $285\text{ cm}^{-1}$  无明显峰, 且  $711\text{ cm}^{-1}$  与  $706\text{ cm}^{-1}$ 、 $1087\text{ cm}^{-1}$  与  $1086\text{ cm}^{-1}$  位置有细微偏移。细微差异可能源于二者碳酸钙晶型(如文石、方解石)及所含杂质种类、含量的不同。

(2) 反映了物质信息差异。贝壳粉: 主要成分碳酸钙, 来源多为贝壳, 可能含少量贝壳结构蛋白及吸附杂质, 这些会在光谱低波数区产生特征峰。珍珠粉: 以碳酸钙为主, 含一定量蛋白质、氨基酸等有机成分。蛋白质中的酰胺基团(如  $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{N}-\text{H}$ 、 $\text{C}-\text{N}$  等)会产生特征激光拉曼峰, 如在  $1650\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$  伸缩振动)、 $1550\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{N}-\text{H}$  弯曲和  $\text{C}-\text{N}$  伸缩)、 $1300\text{ cm}^{-1}$  附近可能出现与蛋白质相关峰, 此次光谱未体现, 不代表不存在, 期望以后增加有几峰的测试。珍珠形成过程使其微量元素等杂质分布可能与贝壳粉不同, 也会在光谱有所体现。



**Figure 9.** Laser Raman spectroscopy diagram: (a) Pearl powder; (b) Shell powder

**图 9.** 激光拉曼光谱图: (a) 珍珠粉; (b) 贝壳粉

### 3.5. X 射线荧光能谱特征

本次研究还额外做了 X 射线荧光能谱, 但是 X 射线荧光能谱有待完善。因为粉末压片的过程中可能会导致压片中的粉末分布不均匀, 且可能和珍珠的颜色有关, 需要多做几个淡水珍珠粉和马氏贝壳粉的粉末压片并且每个粉末压片上需要多测几个点位, 工作量很大, 需要大量的时间、人力、物力和脑力。本次实验只测了一片淡水珍珠粉的粉末压片和一片马氏贝壳粉的粉末压片且每个粉末压片只测量了一个点位。如表 1。

淡水珍珠粉的元素含量:  $\text{CaCO}_3 > \text{CHO} > \text{Sr} > \text{Fe} > \text{Zr}$ , 微量元素加起来为 0.049%。

马氏贝壳粉的元素含量:  $\text{CaCO}_3 > \text{CHO} > \text{Mn} > \text{Fe} > \text{Sr}$ , 其中微量元素加起来为 0.041%。

总结得到淡水珍珠粉的微量元素含量大于贝壳粉的含量且淡水珍珠粉里面有 Zr 而马氏贝壳粉里面没有, 马氏贝壳粉里面有 Mn 而淡水珍珠粉里面没有。

**Table 1.** Component content  
**表 1.** 成分含量

	CaCO <sub>3</sub>	Sr	Mn	Fe	CHO	Zr	KBr
淡水珍珠粉	50.740%	0.030%	0.000%	0.014%	9.000%	0.005%	40.211%
马氏贝壳粉	48.918%	0.008%	0.022%	0.011%	9.000%	0.000%	42.041%

#### 4. 结论

本研究选取我国浙江诸暨产淡水珍珠粉及马氏贝壳粉为样品, 通过综合仪器分析揭示其根本差异是马氏贝壳粉中方解石型碳酸钙含量高于淡水珍珠粉, 而淡水珍珠粉中文石型碳酸钙含量显著高于马氏贝壳粉。基于物理和化学原理, 获取到了关键的微观差异, 并且为两者的鉴别和性质研究提供一种新的研究思路和方法。关键微观差异的结论如下。

扫描电子显微镜下珍珠粉中不规则结构面积占比大于柱状结构, 且柱体多呈单条分散状; 贝壳粉则柱状结构面积占优, 且柱体多呈密集堆积状。傅里叶变换型红外光谱珍珠粉在 2500 cm<sup>-1</sup> 左右存在 3 组吸收峰, 而贝壳粉只有 2 组吸收峰且贝壳粉在 1172 cm<sup>-1</sup> 处出现弱吸收峰以及在 480 cm<sup>-1</sup> 之前有几组小的吸收峰。马氏贝壳粉在激光拉曼光谱约为 285 cm<sup>-1</sup> 处的位移可以作为鉴别淡水珍珠粉和马氏贝壳粉的依据。X 射线衍射测试淡水珍珠粉文石相特征峰 2 $\theta$  约为 26.4°、27.2°、31.3°、33.3°等位置, 峰形更尖锐、强度更高。马氏贝壳粉中方解石相含量可能相对淡水珍珠粉略高。方解石 2 $\theta$  角度值约 23.2°、29.6°、39.6°、43.2°、47.7°等位置。淡水珍珠粉方解石相碳酸钙常见 2 $\theta$  角度值: 大致在 43.1°等位置出现较为显著的衍射峰。

#### 致 谢

承蒙中国地质大学(北京)孙克勤教授和导师李晶对本文的指导, 特此表示感谢!

#### 参考文献

- [1] 国家食品药品监督管理局. 关于加强含珍珠粉原料保健食品化妆品及药品监管工作的紧急通知[EB/OL]. <https://www.nmpa.gov.cn/directory/web/nmpa/xxgk/fgwj/gzwj/gzwjzh/20100921165701132.html>, 2010-09-21.
- [2] 严俊, 陶金波, 胡仙超, 等. 淡水养殖珍珠中文石板片厚度的变化及其微结构分析[J]. 功能材料, 2013, 44(8): 1089-1093.
- [3] 付芬, 田亮光, 陶金波, 等. 不同体色淡水养殖珍珠的结构特征研究[J]. 人工晶体学报, 2013, 42(5): 869-874.
- [4] 王子轩. 淡水有核珍珠的谱学特征及致色机理探讨[D]: [硕士学位论文]. 昆明: 昆明理工大学, 2024.
- [5] 徐雯星, Hofmeister, W. 显微激光拉曼成像技术在淡水无核珍珠研究中的应用[J]. 宝石和宝石学杂志, 2009, 11(1): 12-17.
- [6] 李雪英, 王海增, 孙省利, 等. 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, 2007, 9(1): 15-18.
- [7] 蒲月华, 何锦锋, 高振声, 曾明, 廖斌, 童银洪. 珍珠粉与珍珠层粉微量元素的对比研究[J]. 食品研究与开发, 2016, 37(16): 125-128.
- [8] 徐嘉欣, 罗哲, 何安, 等. 南珠贝壳珍珠层源抗氧化肽的制备及对酪氨酸酶的抑制活性[J]. 食品工业科技, 2025, 46(6): 242-251.
- [9] Loh, X.J., Young, D.J., Guo, H., Tang, L., Wu, Y., Zhang, G., et al. (2021) Pearl Powder—An Emerging Material for Biomedical Applications: A Review. *Materials*, 14, Article 2797. <https://doi.org/10.3390/ma14112797>
- [10] Han, S., Huang, D., Lan, T., Wu, Y., Wang, Y., Wei, J., et al. (2021) Therapeutic Effect of Seawater Pearl Powder on UV-Induced Photoaging in Mouse Skin. *Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine*, 2021, 1-11. <https://doi.org/10.1155/2021/9516427>

- 
- [11] Niu, D. (2021) Effect of Ma Yinglong Shexiang Hemorrhoids Cream Combined with Pearl Powder on the Pain and Complications of Severe Pressure Ulcer Patients. *Medicine*, **100**, e26767. <https://doi.org/10.1097/md.00000000000026767>
- [12] 侯祥龙, 雷建银, 李世强, 等. 3D 打印贝壳仿生复合材料的拉伸力学行为[J]. 高压物理学报, 2020, 34(1): 74-80.
- [13] 高若何. 贝壳边缘生物矿物的纳米结构及形貌转变过程[D]: [硕士学位论文]. 南宁: 广西大学, 2020.
- [14] Pei, J.Y., Wang, Y., Zou, X.G., Ruan, H.J., Tang, C.M., Liao, J., *et al.* (2021) Extraction, Purification, Bioactivities and Application of Matrix Proteins from Pearl Powder and Nacre Powder: A Review. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, **9**, Article 649665. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2021.649665>
- [15] 郑鑫, 由吉春, 朱雨田, 等. 扫描电镜技术在高分子表征研究中的应用[J]. 高分子学报, 2024, 53(5): 539-560.
- [16] 黎淼, 姚童, 王玺, 等. X 射线晶体衍射谱仪理论及应用[J]. 光学学报, 2022, 42(11): 114-137.
- [17] 周锷广, 何美凤. 仿生法在镁合金表面制备珍珠质涂层的性能研究[J]. 有色金属材料与工程, 2020, 41(2): 1-8.
- [18] 郑三强, 李兴彬, 罗兴国, 等. 盐硝联产芒硝水不溶物的产生与控制[J]. 无机盐工业, 2022, 54(8): 90-95.
- [19] 邵新航, 李晓丽, 王海军, 等. MICP 固化松散砒砂岩抗水蚀机理研究[J]. 水土保持研究, 2024, 31(6): 261-270.
- [20] 夏静芬, 钱国英, 陈亮, 等. 傅里叶变换红外光谱法对珍珠粉和贝壳粉的研究[J]. 光谱实验室, 2010, 27(2): 524-528.
- [21] 陶靖, 张佩华, 许忠英. 珍珠和贝壳珍珠层的傅里叶变换红外光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 1998(3): 307-310.
- [22] 侯雪. 海洋贝壳的精细结构及其力学性能研究[D]: [博士学位论文]. 海口: 海南大学, 2020.
- [23] 唐紫玲, 梁美娜, 唐宏杰, 等. 螺壳生物基纳米碳酸钙的制备及其形貌研究[J/OL]. 无机盐工业, 2025: 1-13. <https://link.cnki.net/doi/10.19964/j.issn.1006-4990.2024-0659>, 2025-04-01.