

贝壳珍珠层中文石晶体择优取向动态分析

张学骛 吴文健 王建方

(国防科学技术大学航天与材料工程学院, 长沙 410073. E-mail: xazhang@nudt.edu.cn)

摘要 通过扫描电子显微镜(SEM)观察,证实了珍珠层由文石晶体与有机基质交错排列而成,呈现出规整有序的“砖墙”式结构.利用X射线衍射(XRD)和高分辨率透射电子显微镜(HRTEM),对鲍鱼(*Haliotis diversicolor supertexta*)贝壳珍珠层中的文石晶体择优取向进行了基于贝龄的动态分析.发现在幼年贝珍珠层的文石晶体中存在(113)、(002)和(012)三种明显取向,但随着贝壳的生长,(012)和(113)取向逐渐变弱,在成年贝珍珠层中只有(002)取向,即文石晶体的结晶学 c 轴与珍珠层层面垂直,表明贝壳珍珠层在微米/纳米多尺度范围具有高度有序的结构.

关键词 珍珠层 文石晶体 择优取向 动态分析

贝壳珍珠层是大自然的杰作,其构成具有令人惊讶的特殊组装方式和强韧性的最佳配合,在天然生物材料中具有重要的地位^[1].贝壳珍珠层由有机大分子(蛋白质、多糖、脂类等)自组装形成的预组织体为模板,经过分子识别,无机分子在其上面沉积而成^[2].受自然界的启发,如果能够揭示贝壳珍珠层的微结构特征和生物矿化形成机制,则为材料科学设计与制备提供了新思路,尤其为通过有机分子自组装模拟生物矿化过程合成特殊功能的新型材料提供了新的途径^[3].

珍珠层微结构,特别是其中文石晶体的结晶学定向,是使其具有珍珠光泽^[4]及优异力学性能^[5]的重要原因之一.此外,文石晶体在三维空间中取向的完整信息对于研究珍珠层的微结构、构建生物材料的微观模型及仿生设计合成具有重要的意义^[6].多数研究者认为,贝壳珍珠层中的文石板片呈定向层状排列,其结晶学 c 轴与珍珠层层面垂直^[6~8].然而,目前有关贝壳珍珠层的报道大多是基于成年贝类进行的相关研究.我们认为对贝壳珍珠层中文石晶体择优取向的研究,不但要分析成年贝壳,也应该研究幼年贝壳.为此,本文通过动态分析不同生长时期的鲍鱼贝壳珍珠层中文石晶体的择优取向,以期获得更多有关珍珠层中文石晶体取向的信息.

选取采集于我国南部海域的鲍鱼(*Haliotis diversicolor supertexta*)为研究对象,贝龄为几个月到 2~3 年不等.新鲜样品在剥去软体后用蒸馏水冲洗,清洁贝壳表面,风干备用.用切割机将清洁后的样品切割

成 2 cm × 2 cm 小块,位置为壳顶端平坦处,将此样品进行珍珠层文石晶体的固体分析.粉末样品采用机械的方法去掉贝壳的角质层和棱柱层,余下部分(珍珠层)利用超声清洗、蒸馏水洗涤、风干并研磨成粉末.

贝壳一般具有三层结构,外层是表壳层,比较粗糙,主要由硬化蛋白质组成;中层为棱柱层,由(001)定向的柱状方解石组成;内层有光泽的部分(图 1(a))为珍珠层,由文石板片组成.图 1(b)和(c)是成年贝珍珠层截面和平面的扫描电子显微镜(SEM)照片.从图中可以看出,珍珠层的文石晶体呈多边形,交叉叠层,堆砌成非常整齐有序的结构,片层之间为有机基质,这种独特的结构侧面与砖墙形貌极为相似,表明有机模板的主控方向是沿珍珠层层面的法线方向,与已有的文献报道结果吻合^[8].文石板片是构成珍珠层的基本结构单元,多为五边形和六边形,也有菱形浑圆形和不规则多边形等多种形态,其宽度为 2~5 μm ,厚度约为 0.3 μm .文石板片的横向生长使邻近晶体相互连接形成微层,微层间以厚约几十纳米左右的有机基质连接构成珍珠层.

图 2 给出了不同贝龄的贝壳珍珠层固体及粉末样品的 XRD 谱图.图 2(a)为珍珠层粉末样品的 XRD 分析结果,由于幼年贝和成年贝的谱图没有大的区别,图中只给出成年贝珍珠层的粉末衍射结果.粉末 XRD 分析表明,该鲍鱼珍珠层的矿物组成为正交晶系的文石晶体,空间群为 $Pmcn$,未发现其他矿物相,与碳酸钙文石晶体标准谱图(JCPDS: 41-1475)非常吻

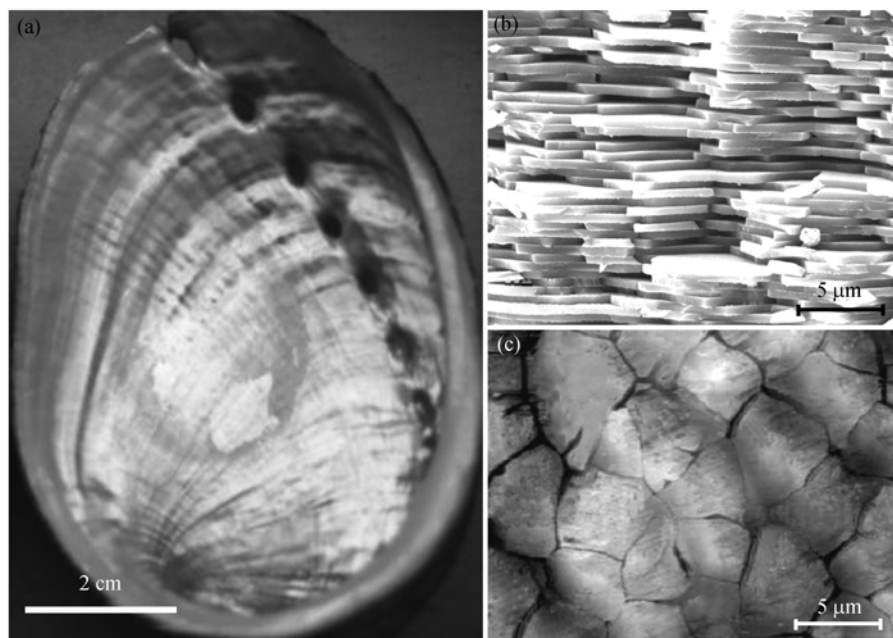


图1 成年贝珍珠层表面形貌(a)及其截面(b)和平面(c)的 SEM 照片

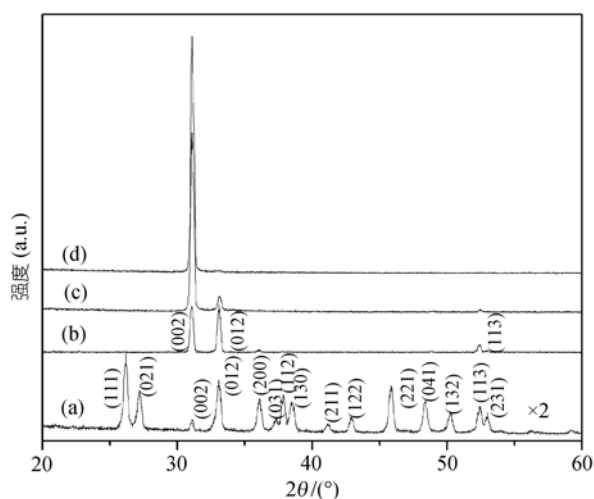


图2 贝壳珍珠层粉末及固体样品的 XRD 谱图

(a) 粉末样品; (b) 幼年贝; (c) 1 年贝龄; (d) 2 年以上贝龄

合。贝壳珍珠层固体样品的XRD测试位置皆为珍珠层内表面,即靠近鲍鱼外套膜的自然光泽面。从图中可以看出,不同生长时期的贝壳珍珠层文石晶体都表现出很强的择优取向,但取向的方向性及取向程度有所不同。在幼年贝(贝龄 2~3 个月)中,除了常见文献报道的(002)和(012)取向以外,还存在(113)取向,只是后者相对于前两种衍射强度较弱。这表明,在幼年贝珍珠层中文石晶体相对于珍珠层内表面有三种明显的取向。一种取向是(002)面网平行层面,即 c 轴

垂直珍珠层面;第二种取向是(012)面网平行层面,即 c 轴与珍珠层层面斜交;还有一种取向是(113)面网平行层面。令人奇怪的是,随着贝壳进一步生长,(012)和(113)取向逐渐变弱,在成熟的贝壳珍珠层文石晶体中,(002)取向成为唯一的择优取向,这与大多文献采用成年贝所得到的结果一致。Fritz等人^[9]为了研究红鲍(*Haliotis rufescens*)贝壳珍珠层的形成过程,将玻片插入鲍鱼的外套膜内,一段时间后在玻片上沉积了一层与贝壳珍珠层结构类似的物质,称之为“平珠”。通过对沉积在玻片上的物质进行XRD分析发现,玻片插入 7 d后,形成的文石呈无定向状态;10 d后,文石呈两种取向,即(002)和(012)面网平行珍珠层面;14 d后仅有一种取向,即(002)平行层面。这种变化类似于我们的发现,即贝壳珍珠层在生长过程中文石晶体从多取向逐渐变为单一取向。

Feng等人^[10]曾采用透射电子显微镜和相应的选区电子衍射斑对贝壳珍珠层中文石晶体方向进行了研究,发现相邻的文石板片的晶体方向一致。为了进一步直观地了解不同生长时期贝壳珍珠层中文石晶体的择优取向,我们采用高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)对贝壳珍珠层进行了表征。图3和4是不同生长期贝壳珍珠层的HRTEM照片,根据快速傅里叶变换(FFT)谱图可以计算出电子束入射的方向为 $[012]$ ^[11]。

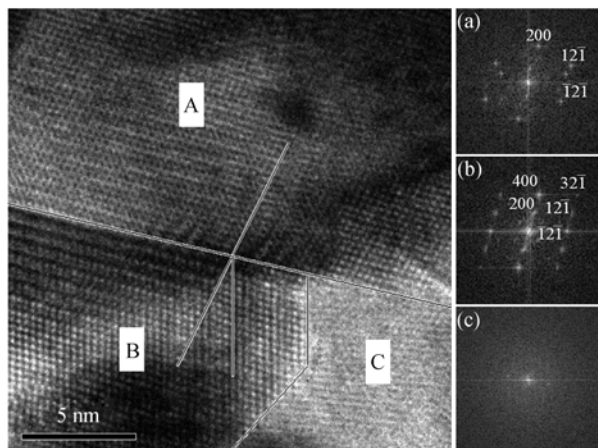


图 3 幼年贝珍珠层的 HRTEM 照片([012]方向)
(a), (b)和(c)为对应 A, B 和 C 区域的傅里叶变换谱图

从幼年贝的 HRTEM 照片(图 3)及其对应的 FFT 谱图中可以看出, A 区和 B 区是晶态, 而 C 区则存在大量非晶态物质。C 区的 FFT 谱图中间有一个亮点, 没有长程有序的周期性斑点出现, 只能发现非常弱的对称斑点, 所以在大量非晶态物质中, 仅存在很少量的晶体物质; A 区和 B 区的晶态物质具有周期性结构, 其 FFT 谱图有明显的周期性亮点, 但在这些周期性亮点之间也夹杂着一些其他的衍射斑点, 表明其中还存在其他取向的晶体。晶态物质是文石型碳酸钙晶体, 非晶态物质应该是无定型碳酸钙和有机基质, 夹在文石晶体之间。A 区和 B 区虽然都是晶态, 但两者的生长方向明显不同, 这是文石晶体的孪生现象, 其他种类的贝壳珍珠层中也有类似发现^[12], 通过计算得到孪晶夹角为 27° 。在其他的区域也发现孪晶, 说明在幼年贝文石晶体中孪生是一个较为普遍的现象, 而在成年贝中孪晶出现的机率则小很多。大量孪晶的存在使得幼年贝中文石晶体存在多种取向,

从而导致 XRD 谱图上表现出文石晶体择优取向的差异。

图 4 为成年贝珍珠层的 HRTEM 照片。对比图 4(a)和(b)两张照片, 文石晶体排列规整, 具有高度有序性, 很难看出两者有什么区别。但通过 FFT 我们还是发现两者的差异, 2 年以上贝龄的样品表现出非常清晰的亮点(图 4(b)), 在 1 年贝龄的样品中, 其 FFT 谱图中主体亮点旁边还出现其他的衍射斑点(图 4(a)的小方框已经标出), 这说明在貌似高度取向的文石晶体中还可能存在其他方向生长的晶体。不同生长阶段的贝壳珍珠层的 HRTEM 照片所表现出的晶体取向差异, 进一步证实了珍珠层固体样品的 XRD 结果: 在珍珠层中, 其文石碳酸钙晶体随着贝壳的生长, 晶体取向逐渐单一。其他入射方向([023])的 HRTEM 照片(图 5)也证实了这个结果。在幼年贝珍珠层的 HRTEM 图中, 文石晶体宏观上具有一种晶体方向, 但还存在其他生长方向的晶体, 并且夹杂着孪晶和非晶区(图中方框标定区域)。成年贝的文石晶体则在纳米尺度范围具有高度有序的结构(图 4(c)和图 5(b)), 与前面的 SEM 照片(微米尺度范围)结合起来, 直观地说明了贝壳珍珠层是一种多尺度有序生物材料。有关贝壳珍珠层生物矿化的主要理论模式^[13-15]皆是以文石晶体的 c 轴垂直于珍珠层层面为前提条件建立的, 认为有机质通过分子识别诱导文石沿(001)晶面取向附生。现有的珍珠层文石晶体形成理论难以解释其他择优取向的原因, 因此关于文石晶体结晶定向的理论机制需要进一步的研究。

综上所述, 我们知道贝壳珍珠层是由文石型碳酸钙晶体组成的一种多尺度有序结构的生物材料, 其微结构会随着贝壳的生长有所变化, 应该是在其

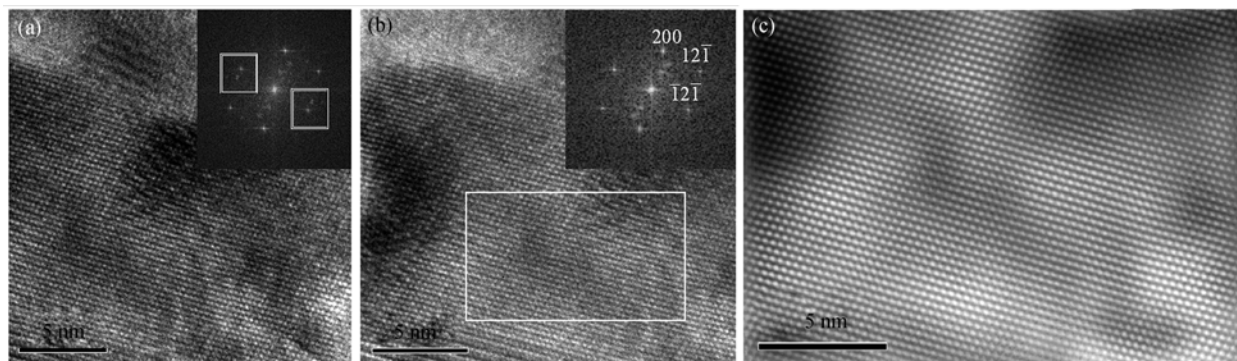


图 4 不同生长期贝珍珠层的 HRTEM 照片([012]方向)
(a) 1 年贝龄; (b) 2 年以上贝龄; (c) 图(b)选定区域的重构图

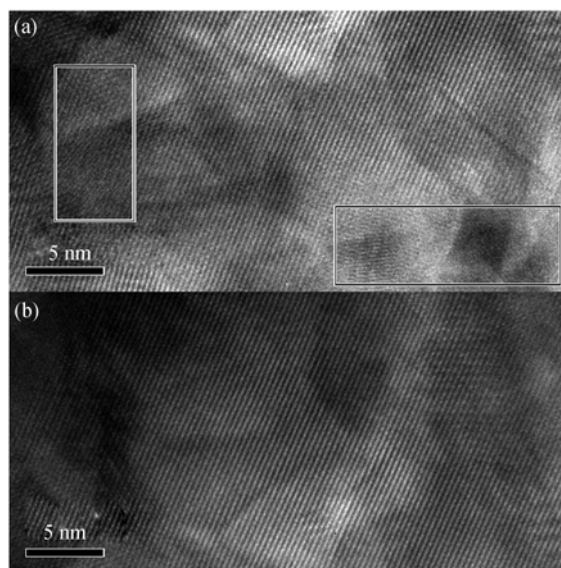


图5 幼年贝(a)和成年贝(b)珍珠层的 HRTEM 照片
([023]方向)

细胞控制下向符合结构和力学性能最佳的方向发展,也就是文石晶体结晶方向趋向于单一。如果能够从细胞生物学的角度,结合蛋白质分析和基因控制信息技术,对贝壳珍珠层的微结构进行基于贝龄的动态分析,则能够获得更多的有用信息,可以更深入地认识和了解贝壳珍珠层的生物矿化过程。

参 考 文 献

- 1 Kamat S, Su X, Ballarini R, et al. Structural basis for the fracture toughness of the shell of the conch *Strombus gigas*. *Nature*, 2000, 405: 1036—1040[DOI]
- 2 Mann S. Molecular tectonics in biomineralization and biomimetic materials chemistry. *Nature*, 1993, 365: 499—505[DOI]
- 3 张学鹭, 王建方, 吴文健, 等. 贝壳珍珠层生物矿化及其对仿生材料的启示. *无机材料学报*, 2006, 21(2): 257—266
- 4 张刚生. 大珠母贝韧带中的光子晶体型结构. *科学通报*, 2007, 52(2): 240—242
- 5 李恒德, 冯庆玲, 崔福斋, 等. 贝壳珍珠层及仿生制备研究. *清华大学学报(自然科学版)*, 2001, 41(4/5): 41—47
- 6 Hou W T, Feng Q L. Crystal orientation preference and formation mechanism of nacreous layer in mussel. *J Cryst Growth*, 2003, 258: 403—408
- 7 Li X, Chang W, Chao Y J, et al. Nanoscale structural and mechanical characterization of a natural nanocomposite material: The shell of red abalone. *Nano Lett*, 2005, 4: 613—617[DOI]
- 8 Rousseau M, Lopez E, Stempfle P. Multiscale structure of sheet nacre. *Biomaterials*, 2005, 26: 6254—6262[DOI]
- 9 Fritz M, Belcher A M, Radmacher M, et al. Flat pearls from bio-fabrication of organized composites on inorganic substrates. *Nature*, 1994, 371: 49—51[DOI]
- 10 Feng Q L, Cui F Z, Pu G, et al. Crystal orientation, toughening mechanisms and a mimic of nacre. *Mater Sci Eng C*, 2000, 11: 19—25[DOI]
- 11 Nassif N, Pinna N, Gehrke N, et al. Amorphous layer around aragonite platelets in nacre. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2005, 105: 12653—12655[DOI]
- 12 Marsh M E, Sass R L. Aragonite twinning in the molluscan bivalve hinge ligament. *Science*, 1980, 208: 1262—1263[DOI]
- 13 Mann S. Molecular recognition in biomineralization. *Nature*, 1988, 332: 119—124[DOI]
- 14 Weiner S, Traub W. Macromolecules in mollusc shell and their function in biomineralization. *Phil Trans Roy Soc Lond Ser B*, 1984, 304: 425—434[DOI]
- 15 Schäffer T E, Zanetti C I, Proksch R, et al. Does abalone nacre form by heteroepitaxial nucleation or by growth through mineral bridge. *Chem Mater*, 1997, 9: 1731—1740[DOI]