

翡翠贻贝珍珠层的 XRD 和 FTIR 光谱特征

贾太轩^{1,2}, 刘自力^{1,2*}, 张刚生¹

1. 广西大学化学化工学院, 广西南宁 530004

2. 广州大学化学化工学院, 广东广州 510006

摘要 对翡翠贻贝壳的珍珠层、棱柱层进行了 XRD 和 FTIR 光谱检测, 对文石的 ν_1 , ν_2 及 ν_4 三个内振动模式的频率进行了分析。文石的 ν_1 和 ν_4 带在所有的样品中不存在频率位移现象, 与洞穴文石的相关谱带的频率一致; ν_2 带频率却存在较大差异, 珍珠层、棱柱层的 ν_2 带存在频率位移, 初步推测生物合成文石与热效应有关, 内部储存有过剩的能量, 可作为研究生物矿化机理的实验依据。

关键词 翡翠贻贝; 珍珠层; 文石; 红外光谱; 频率位移

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)01-0131-03

引言

碳酸钙有三种无水晶型, 即, 方解石、文石、六方碳酸钙。方解石常温常压下最稳定, 不易发生相变; 文石属亚稳定相; 六方碳酸钙在受热甚至在研磨过程中造成的晶格畸变都有可能转变成方解石, 因此六方碳酸钙在自然环境中极不稳定, 只有在北极和南极等特殊地理环境地区才能存在。文石是碳酸钙的一种重要晶型, 包括无机成因、有机成因文石。自然界中无机矿化的文石, 如洞穴文石; 有机成因文石广泛存在于珍珠和贝壳珍珠层中, 长期稳定存在, 从热力学上考虑, 它处于亚稳态, 具有相对较强的活性^[1]。由生物组织合成的生物矿化材料, 从宏观到微观都是高度有序, 进而形成了优异的有机-无机纳米复合材料^[2-4]。研究该材料的形成机理, 建立一个模拟体系, 可以为合成特殊结构和功能的新材料提供新的思维方法。

近年来, 生物组织中的碳酸钙具有多种晶型和复杂形貌引起了化学、生物及材料科学工作者的广泛关注。翡翠贻贝 (*perna viridis*, PV) 珍珠层是一种天然的纳米级无机-有机层状生物复合材料, 结构单元由脆性的无机相文石, 呈板片状, 粒径 5~40 nm, 厚 0.3~0.8 nm, 和少量有机质(一般小于 5%wt)组成。板片状文石呈定向排列, 其结晶学 C 轴皆垂直珍珠层面。贝壳珍珠层作为一种绝佳的复合材料, 与天然碳酸钙矿物相比, 力学性质差异很大, 其抗破裂韧度比无机成因的文石大 3 000 倍以上, 化学成分差异在于前者比后者多了少量蛋白质、多糖等有机高分子^[5]。珍珠层中的有机基

质主要为蛋白质, 分为水可溶蛋白质(SM)和水不可溶蛋白质(IM)。有机基质的成分和功能是受基因控制的, 自然界生物通过自身分泌的有机质, 利用无机钙离子和自身呼吸的二氧化碳, 最终形成了具有优异的力学性能、多层次微观结构的规律排列的生物矿化材料。有机基质对碳酸钙晶体的形成有调控和模版作用, 直接控制晶体的成核、生长、聚集和晶型。通过 FTIR 等手段, 深入细致研究贝壳珍珠层微观结构的形成机理, 对复合材料仿生^[6,7]、骨移植^[8]、骨修复替代材料^[9]、生物矿化理论^[10]、无机纳米材料合成、晶体工程学、有机物和纳米陶瓷材料等研究, 都具有重要意义和潜在的应用前景。

1 实验部分

1.1 实验样品

翡翠贻贝样品购自南宁海鲜批发市场, 它们来自北海市沿海海域。洞穴文石采自广西桂林石灰岩溶洞, 三角帆蚌采自浙江诸暨淡水养殖厂, 其他参比样品猫眼蝶螺、大马蹄螺、节蝶螺、鹦鹉螺等均为海水产品。

1.2 样品处理

鲜活翡翠贻贝除去软组织后, 贝壳用自来水冲洗干净, 然后用 5% 的次氯酸钠溶液浸泡 5~10 min, 再用蒸馏水洗涤后自然风干。用机械方法去除表层、棱柱层, 最后得到有彩虹色珍珠光泽的半透明珍珠层, 在玛瑙研钵中研磨至粒度大约 200 目。用不锈钢手术刀刮去翡翠贻贝表层, 再刮取棱柱层, 在玛瑙研钵中研磨至粒度大约 200 目。

收稿日期: 2007-09-06, 修订日期: 2007-12-16

基金项目: 国家自然科学基金课题项目(20776031)和广西大学重点科技项目(2004ZD01)资助

作者简介: 贾太轩, 1967 年生, 广西大学化学化工学院在读博士研究生 * 通讯联系人 e-mail: gzdxzl@163.com

1.3 实验仪器

分析仪器为美国 Nicolet Nexus 470 FTIR 分光光度计, 扫描范围 $400\sim 2\,000\text{ cm}^{-1}$, 扫描次数 32, 分辨率 $\pm 4\text{ cm}^{-1}$, 红外谱图采用仪器附带的 O mnic 5. 2a 软件进行分析处理。

结构测试采用日 Rigaku D/Max-2500V 型 XRD 仪, $\text{CuK}\alpha$ 射线, $\lambda=0.154\,05\text{ nm}$, Ni 片滤波, 扫描范围 $2\theta=20^\circ\sim 60^\circ$, 扫描速度为 $1^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ 。衍射方式采用 $\theta-2\theta$ 偶合连续扫描模式。

2 结果与讨论

图 1 显示, 翡翠贻贝珍珠层、棱柱层、合成文石的 XRD 谱图具有基本类似的特征吸收峰, 也存在细微差别, 这可能与生物成因和有机质有关。翡翠贻贝珍珠层中文石晶体存在 (002) 和 (012) 两种晶面的择优取向; 翡翠贻贝棱柱层、合成文石显示出基本上类似的结果, 它们都受 (111) 晶面控制。珍珠层、棱柱层有 (002) 晶面的衍射峰; 标准合成文石却非常不明显。可以认为翡翠贻贝棱柱层、珍珠层都是文石; 棱柱层和标准合成文石较为相似。

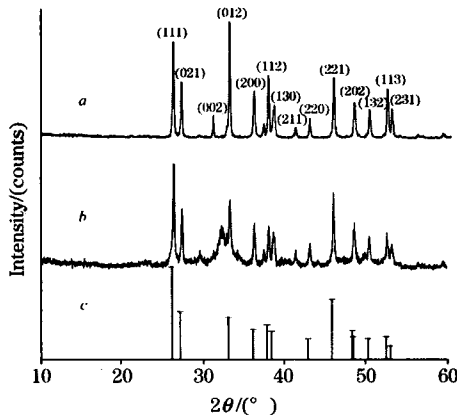


Fig. 1 XRD patterns of aragonite

a: PV nacre; b: PV prismatic moonstone; c: Synthesis aragonite

文石空间群为 Pmcn , 据群论分析, 未畸变的 CO_3^{2-} 基团有 4 个内振动模式, 即两个非简并模式 (ν_1, ν_2) 和两个二重简并模式 (ν_3, ν_4)。文石晶体中 CO_3^{2-} 基团由于畸变而使其对称性降低, 两个二重简并模式发生分裂, 因此, 文石晶体中的 CO_3^{2-} 基团共有 6 个内振动模式, 都为红外活性。

通过图 2 红外光谱检测发现, 翡翠贻贝珍珠层粉体、以及其在设定温度 380°C 加热 3 h 的红外光谱谱图几乎完全一样, 含有 864.49 和 699.85 cm^{-1} 文石的代表性吸收带峰, 没有发现方解石的在此处的特征吸收带峰; 翡翠贻贝珍珠层粉末在设定温度 380°C 分别加热 6 和 10 h 的红外光谱图均含有 864.40 和 699.85 cm^{-1} 文石的代表性吸收带峰, 带峰面积和高度逐渐递减; 同时发现了方解石的 876.43 cm^{-1} 代表性吸收带峰, 带面积和高度逐渐递增。文石、方解石所共同具有的特征吸收带都存在, 如 712.87 和 $1\,083.21\text{ cm}^{-1}$ 等。伴随加热时间的增加和方解石量的增多, ν_4 由 $1\,471.19\sim 1\,455.89\text{ cm}^{-1}$, 这与物性的变化有关。翡翠贻贝珍珠层的

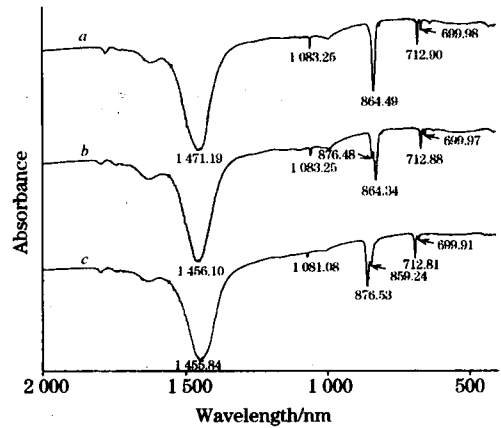


Fig. 2 Typical FTIR spectra of nacre in the inner shell layers in the range of $500\sim 2\,000\text{ cm}^{-1}$ (a, b, c represented samples heated with 3, 6, 10 h at 380°C respectively)

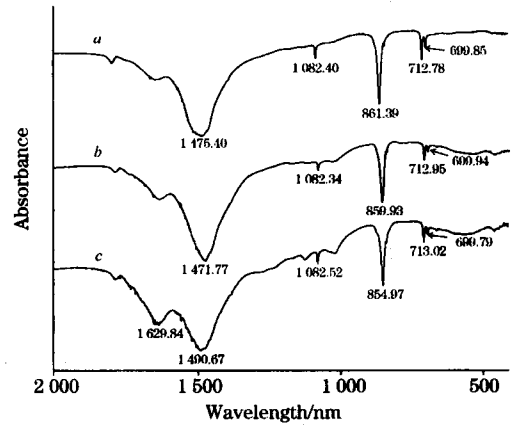


Fig. 3 Typical FTIR spectra of aragonites in the range of $500\sim 2\,000\text{ cm}^{-1}$

a: Nacreous layer; b: Prismatic layer; c: Cavernous aragonite respectively

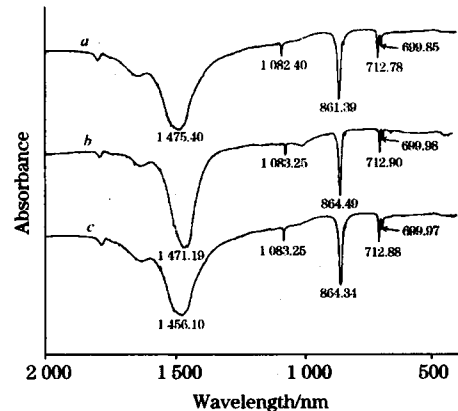


Fig. 4 Typical FTIR spectra of nacre in the inner shell layers in the range of $500\sim 2\,000\text{ cm}^{-1}$ (a, b, c, represented samples heated 0, 3 h and 6 h at 300°C respectively)

FTIR 光谱与 Anderson 等所测的文石 FTIR 完全一致, 可以确定珍珠层是文石型 CaCO_3 。翡翠贻贝珍珠层在 $380\text{ }^\circ\text{C}$ 加热 3 h 的红外光谱没有明显变化, 因此, 选择该温度以下对样品进行恒温加热预处理来除去珍珠层有机质^[11]。

翡翠贻贝珍珠层、棱柱层、洞穴文石的红外光谱(图 3)可以看出, 它们的 ν_1 和 ν_4 吸收带相差不大; 吸收带 $1\ 470\sim 1\ 491\ \text{cm}^{-1}$, 属于 CO_3^{2-} 的 ν_3 振动模式, 该带实际上由两个带叠加而成, 峰形较宽缓, 测量时误差较大, 本文不作讨论。 $1\ 629\ \text{cm}^{-1}$ 左右的弱吸收带与文石无关, 可能由文石中吸藏的杂质引起, 该两个带本文同样不作讨论。洞穴文石的 ν_2 吸收带与翡翠贻贝珍珠层、棱柱层相比, 相差较大, 非常值得关注, 也许与生物成因文石独特结构、结晶粒度和形成环境有关。翡翠贻贝珍珠层、棱柱层 ν_2 吸收带相差 $1.46\ \text{cm}^{-1}$, 淡水养殖的三角帆蚌珍珠层、棱柱层 ν_2 吸收带波数仅相差 $0.7\ \text{cm}^{-1}$, 这一现象值得进一步探究。

图 4 的 FTIR 检测表明, 翡翠贻贝珍珠层 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温热处

理 0, 3, 6 h 后, 样品仍然是文石, 它们的 ν_1 和 ν_4 基本上没有太大的变化; ν_3 虽然有变化, 在此不予考虑。 ν_2 的变化很特殊, 珍珠层加热 3 h, ν_2 吸收带增加了 $3.1\ \text{cm}^{-1}$, 再加热 3 h, ν_2 吸收带减少了 $0.15\ \text{cm}^{-1}$, 可以推测 ν_2 吸收带的位移可能与热效应有关。

3 结 论

(1)翡翠贻贝珍珠层、棱柱层都是文石型碳酸钙, 相变温度为 $380\text{ }^\circ\text{C}$, 它们的红外光谱显示出 ν_2 吸收带存在明显的频率位移。

(2)由翡翠贻贝珍珠层 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温热处理的红外光谱, 可以推测 ν_2 吸收带存在频率位移可能与生物矿化的内在因素有关, 文献[12]认为生物文石存在粒径效应和晶格畸变, 形成晶体过程中内部储存有过剩焓, 具体情况有待于热力学、动力学、结晶学的进一步验证。

参 考 文 献

- [1] Smith B L, Schaffer T E, Viani M, et al. Nature, 1999, 399: 761.
- [2] Takahashi K, Yamamoto H, Onoda A, et al. Chemical Communications, 2004, (8): 996.
- [3] Ji Baohua, Gao Huajia. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2004, 52(9): 1963.
- [4] Tetsuhiko Isobe, Mamoru Senna. Journal of Chem. Soc., Faraday Trans, 1988, 84(4): 1199.
- [5] ZHANG Gang-sheng, LI Hao-xuan, et al(张刚生, 李浩璇, 等). Guangxi Sciences(广西科学), 2002, 9(4): 306.
- [6] LI Heng-de, FENG Qing-ling, CUI Fu-zhai, et al(李恒德, 冯庆玲, 崔福斋, 等). J. Tsinghua(Sci & Tech)(清华大学学报·自然科学版), 2001, 41(4/5): 41.
- [7] Feng Q L, Cui F Z, Pu G, et al. Materials Science and Engineering C, 2000, 11(1): 19.
- [8] Laurent Bedouet, Filippo Rusconi, Marthe Rousscau, et al. Comparative Biochemistry and Physiology, Part B, 2006, 144(4): 532.
- [9] Marthe Rousseau, Evelyne Lopez, Pilippe Stempfle, et al. Biomaterials, 2005, 26: 6254.
- [10] Flemming A Andersen, Ljerka Brecevic. Acta Chemica Scandinavica, 1991, 45(4): 1018.
- [11] DING Shi-lei, ZHANG Gang-sheng(丁世磊, 张刚生). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(12): 2200.
- [12] Tetsuhiko Isobe, Mamoru Senna. Journal of Solid State Chemistry, 1991, 93(2): 358.

XRD and FTIR Spectra Characteristics of Nacreous Layer in Perna Viridis

JIA Tai-xuan^{1,2}, LIU Zi-li^{1,2*}, ZHANG Gang-sheng¹

1. College of Chemistry & Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China

2. College of Chemistry & Chemical Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China

Abstract The XRD and FTIR of aragonites in nacreous and prismatic layer of perna viridis were systematically measured, and the frequency variations of ν_1 , ν_2 and ν_4 band of aragonites were especially analyzed. The results showed that both of them were aragonite and the frequency of ν_2 band differed in them, but the frequencies of other two bands were not altered and had the same values with cavernous aragonite. In the same specie of shell, the frequency of ν_2 band in nacreous layers was greater than that in prismatic layers, and there was a frequency shift of ν_2 band between them. For the first time, the phase transformation of biogenic aragonite was detected. After nacreous aragonite was heated at $300\text{ }^\circ\text{C}$, the frequency shift of ν_2 band was found. So it is concluded that the biogenic aragonite is related to the thermal effects in crystallizing process, meanwhile it stores excess energy. All of these can provide experiential basis for studying biomineralization theory.

Keywords Perna viridis; Nacreous layer; Aragonite; FTIR; Frequency shift

* Corresponding author

(Received Sep. 6, 2007; accepted Dec. 16, 2007)