

清华大学学术专著

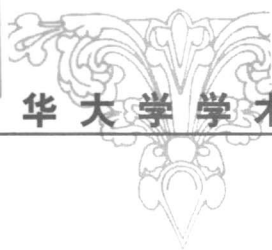
Biomineralization
(2nd Edition)

生物矿化
(第2版)

崔福斋 等著



清华大学出版社



华 大 学 学 术 专 著

Biom mineralization
(2nd Edition)

生 物 矿 化
(第 2 版)

崔福斋 等著

清华大学出版社
北京

内 容 简 介

本书对生物矿化的过程、原理及相关研究作了较全面的介绍,其中不仅包括对天然矿物、矿化过程及机理的基本介绍,并对植物的生物硅化作了特别介绍。同时,本书介绍了国家自然科学基金项目对生物矿化的一些最新研究成果,如生物矿化的细胞调控和基因调控的相关内容,最后对病理矿化、仿生矿化模拟作了简要介绍。本书对天然材料(骨骼和牙齿等)、仿生材料、复合新材料的研究领域中有关生物矿化的工作能起较好的参考和指导作用。

本书在第1版的基础上作了修订,相对于第1版新增加了病理结石、牙本质矿化过程与细胞活动、牙釉质的发育及其生物矿化、光合生物体内的二氧化硅等内容。

本书面对广大的材料科学、生物工程、化学、医学等领域的研究人员。对纳米医药课题有兴趣的人员,也是本书潜在的读者群。

版权所有,侵权必究。侵权举报电话:010-62782989 13701121933

图书在版编目(CIP)数据

生物矿化/崔福斋等著.--2版.--北京:清华大学出版社,2012.5
(清华大学学术专著)

ISBN 978-7-302-27584-8

I. ①生… II. ①崔… III. ①生物材料—矿化作用 IV. ①Q81

中国版本图书馆CIP数据核字(2011)第270930号

责任编辑:薛慧 韩燕丽

封面设计:傅瑞学

责任校对:赵丽敏

责任印制:杨艳

出版发行:清华大学出版社

网 址: <http://www.tup.com.cn>, <http://www.wqbook.com>

地 址: 北京清华大学学研大厦A座 邮 编: 100084

社总机: 010-62770175

邮 购: 010-62786544

投稿与读者服务: 010-62776969, c-service@tup.tsinghua.edu.cn

质 量 反 馈: 010-62772015, zhiliang@tup.tsinghua.edu.cn

印 装 者: 三河市春园印刷有限公司

经 销: 全国新华书店

开 本: 153mm×235mm 印张: 23.25 插页: 4 字 数: 422千字

版 次: 2007年5月第1版 2012年5月第2版 印 次: 2012年5月第1次印刷

印 数: 1~2000

定 价: 78.00元

产品编号: 041281-01

第二版前言

这本新书《生物矿化》将于 2012 年再版。它是由前第 1 版 2006 年增加了两位新作者杜昶与王荔军和两个新章节而扩增成一个新的版本,为这本书增加了新的色彩。“生物矿化”是一个十分富有创意而且跨众多学科的研究领域——Biom mineralization,很受人关注。生物矿化的著作国际上很多,涉及的领域很广泛,而国内相关著作并不多见,这本《生物矿化》为从事相关研究的国内学者提供了一些参考。

20 世纪生命科学领域中有两大飞跃,分别为细胞生物学和分子生物学的出现和进展。它使人类对生命本质的认识达到了一个前所未有的高度。在基因学科大步兴起之时,20 世纪 90 年代新一轮干细胞的研究为再生医学的发展奠定了科学基础,而组织工程学的出现又为再生医学的临床应用提供了基本手段和方法。2009 年又有人提出成体干细胞研究在组织再生临床上的重要性。以上种种进步只是用几个方面的例子说明,再生医学和组织工程相结合的研究颇令人兴奋,具有非常大的前景。虽然离实际的应用还有一段距离,但终究有一天会到来,成为人类生命活动中一件具有划时代意义的事件,人们会积极努力迎接这一天的到来。

生物矿化,作为再生医学和组织工程的研究的一个方向,对硬组织的再生研究具有重要的意义。这本书是国内一部介绍生物矿化的专著。其以国家自然科学基金重点项目“生物矿化过程及模拟”为依托,不仅论述了生物矿化理论,而且着重介绍了生物矿化的前沿发展,特别是我国学者的贡献。范围涉及到骨、牙、结石、细胞行为,病理矿化控制等方面,对发现和合成新型的仿生材料以及人工骨、牙种植体的研究和应用具有一定的参考意义,以飨读者。本书作者也欢迎广大读者提出改进意见。

李旭德受囑寫
2011.11月

第一版前言

在共同完成国家自然科学基金重点项目“生物矿化过程及模拟”的基础上,课题组成员商定撰写此书。在撰写时,又邀请了在生物矿化领域学有所成刚回国工作的唐睿康教授及王爱华博士各写了一章,希望本书能较全面地阐述生物矿化(biomineralization)这门学科。

英文版的以生物矿化为题的专著有下列两本较为有名,一本是 H. A. Lowenstam 和 S. Weiner(1989) 主编的《论生物矿化》,另一本是 S. Mann (2001) 的《生物矿化》。在中国,王夔院士在《生物无机化学》(1998)一书中的第四章最早并且系统地论述生物矿化理论;同期李恒德院士倡导用生物矿化概念做材料设计。生物矿化是围绕生物矿物(biomineral)的形成过程和机制的阐明而发展起来的科学。生物矿物最早是在 20 世纪矿物学家研究“活组织形成的矿物”时命名的,这些生物矿物如化石、贝壳等。后来,因为这个研究对象涉及到有机物质,特别是与生物矿物有关的生物分子,如蛋白质、细胞、DNA,所以生物矿化研究人员逐渐从矿物学家、地质学家扩大范围到有机化学家、生物学家。近年来,随着有机物调制无机晶体成核长大以及其中相互作用的机制研究的深入,材料科学家、医药学家和仿生工程专家也加入到生物矿化研究之中,并应用其中的原理探索出重要的应用,如矿化胶原的骨移植材料、纳米自组装功能材料,以及可能抑制骨质疏松、血管钙化、结石的药物等。

如今,已发现的天然生物矿物有 70 余种,利用生物矿化原理进行室温人工合成的有机和无机材料的种类难计其数。生物矿化原理和病理矿化的研究已深入到分子、原子水平。在多年研究有机基质调制矿化的基础上,人们已提取到与矿化相关的蛋白质,并到细胞和基因中去寻找其中的关联。本书除了论述生物矿化基本理论外,对生物矿化的前沿发展,特别是我国学者的贡献,都加以了介绍,但仍然难免有疏漏之处,敬请读者指正。

本书第 1、3 章作者是冯庆玲,第 2 章唐睿康,第 4、5 章崔福斋,第 6 章张天蓝,第 7 章欧阳健明,第 8 章王爱华。各章侧重生物矿化的一个方面。特别是王夔院士为本书撰写的“向人体内钙化学习——写在书后”,实为本书画龙点睛之笔,他在文中指出当前生物矿化研究的主流方向。希望本书的出版能

使对生物矿化有兴趣的读者快步进入该领域的前沿,并推动生物矿化研究水平进一步提高。

崔福斋

2006 年 6 月于清华大学

目 录

第1章 生物中的矿物	1
1.1 天然生物矿物的种类	2
1.1.1 碳酸钙	3
1.1.2 磷酸钙	7
1.1.3 氧化铁与硫化铁	9
1.1.4 硅石类	12
1.2 几种典型的天然生物矿物	13
1.2.1 贝壳的结构与高韧性	13
1.2.2 鱼耳石	16
1.2.3 骨	19
1.2.4 牙	21
1.2.5 病理结石	23
1.2.6 象牙	24
1.2.7 蛋壳	25
1.2.8 棘皮动物	28
1.3 天然生物矿物的形貌特征	29
1.3.1 对称性破坏	29
1.3.2 生长方向调节	31
1.3.3 有机支架	34
1.3.4 囊泡在硅藻和放射虫矿化中的作用	34
1.3.5 多细胞生物	35
1.3.6 讨论	36
1.4 天然生物矿物的结构特征	37
1.4.1 分级结构	38
1.4.2 预构建	46
1.4.3 高度有序的自组装	47
1.4.4 多级过程	49
参考文献	53

第2章 生物矿化中的结晶原理	58
2.1 晶体生长基础	59
2.1.1 结晶过程中的热力学	60
2.1.2 成核	61
2.1.3 成核动力学	63
2.1.4 晶体生长动力学	64
2.1.5 纳米组装	67
2.1.6 前驱相和相转化	70
2.2 生物矿化的调控途径	72
2.2.1 晶体与台阶的形貌	73
2.2.2 生物矿化中的晶面识别	74
2.2.3 生物矿化中的晶体生长	76
2.3 界面能量控制	81
2.3.1 界面能和晶体生长	82
2.3.2 接触角和 Young's 公式	84
2.3.3 界面能和生物结合界面	85
2.3.4 界面能和相转化	87
2.3.5 相转化动力学控制	89
2.3.6 晶体组装的控制	92
2.4 纳米溶解	94
2.4.1 溶解过程中的台阶行为	95
2.4.2 纳米颗粒的稳定性	99
参考文献	100
第3章 有机基质调控生物矿化	108
3.1 有机基体作为机械构架	109
3.2 大分子和有机基质——一个普适的模型	110
3.3 有机基质诱导成核	111
3.3.1 界面处的分子识别	113
3.3.2 静电积累	116
3.3.3 表面形貌	117
3.3.4 结构匹配——几何模型	117
3.3.5 立体化学模型	120
3.4 有限反应空间中的化学合成	121
3.4.1 囊泡	121

3.4.2	铁蛋白	123
3.4.3	细胞和细菌的组装	125
3.4.4	聚合物多孔材料	127
3.5	天然矿物中的有机基质	129
3.5.1	骨中的有机基质	129
3.5.2	牙釉质基质的主要蛋白	133
3.5.3	贝壳珍珠层中的大分子基体	136
3.5.4	淡水珍珠中的有机大分子	138
3.5.5	鱼耳石中的有机大分子	139
3.6	体外模拟有机基质调控矿化	140
3.6.1	晶体生长	140
3.6.2	晶体生长的抑制	141
3.6.3	晶体形貌	142
3.6.4	多晶型	146
3.7	有机模板上的取向形核	148
3.7.1	LB膜	149
3.7.2	SAMs	151
3.8	人工合成碳酸钙晶体的晶型及形貌控制	154
3.8.1	Mg ²⁺ 作为添加剂	154
3.8.2	有机小分子作为添加剂	155
3.8.3	生物大分子作为添加剂	157
3.8.4	微印法实现结晶位点控制	159
3.8.5	纳米碳酸钙	160
3.9	小结	160
	参考文献	161
第4章	生物矿化的细胞调控	168
4.1	引言	168
4.2	矿化相关蛋白的细胞合成与分泌	169
4.2.1	蛋白质的合成	169
4.2.2	胶原的合成	169
4.3	生物矿化中的细胞调控作用	173
4.3.1	细胞分泌蛋白与生物矿化组织	173
4.3.2	骨矿化过程中的细胞调控作用	174
4.3.3	牙本质矿化过程与细胞活动	189

4.3.4	牙釉质矿化过程与细胞活动	190
4.4	骨修复中的细胞调制矿化	194
4.4.1	骨折愈合与骨重塑	194
4.4.2	骨组织工程中的细胞调制矿化	195
	参考文献	200
第5章	生物矿化与基因调控	202
5.1	引言	202
5.2	基因的生物功能	203
5.2.1	基因表达及其特点	204
5.2.2	基因表达的调节方式	204
5.3	生物矿化中的基因调控作用	205
5.3.1	骨矿化过程中的基因调控作用	206
5.3.2	牙釉质矿化过程中的基因调控	220
5.4	转基因动物技术与生物矿化	232
5.4.1	转基因动物技术与骨矿化研究	233
5.4.2	转基因动物技术与牙釉质矿化研究	234
5.5	基因治疗与生物矿化	238
5.5.1	基因治疗用于骨疾病	239
5.5.2	骨缺损基因治疗	240
5.6	基因模板在生物模拟矿化中的应用	242
5.6.1	DNA模板纳米粒子自组装的典型结构	242
5.6.2	DNA模板组装一维金属纳米线	243
5.6.3	DNA模板自组装纳米颗粒二维及三维网络体系	245
5.6.4	天然病毒DNA指导一维纳米材料的合成	247
	参考文献	248
第6章	牙釉质的发育及其生物矿化	252
6.1	牙釉质的发育过程	252
6.2	牙釉质矿化过程中的细胞外基质蛋白	254
6.2.1	釉原蛋白	255
6.2.2	成釉蛋白	257
6.2.3	釉蛋白	259
6.3	牙釉质基质蛋白调控生物矿化	260
	参考文献	262

第7章 病理性矿化Ⅰ——与骨质减少和血管钙化有关的生物矿化	265
7.1 骨的病理性矿化	265
7.1.1 去势大鼠骨基质的改变：非胶原蛋白在骨矿物形成中的作用	266
7.1.2 长期低剂量喂饲大鼠的骨矿物相	271
7.1.3 外源性金属离子对骨相关细胞的影响	273
7.1.4 氧化胆固醇抑制骨髓基质细胞向成骨细胞分化	275
7.2 血管钙化	275
7.2.1 胆固醇诱导钙磷酸盐沉积：物理化学作用	276
7.2.2 血管平滑肌细胞的凋亡对钙化的贡献	277
7.2.3 血管平滑肌细胞的成骨样分化对钙化的贡献	279
参考文献	281
第8章 病理性矿化Ⅱ——结石与牙的病理矿化	291
8.1 泌尿系结石	291
8.1.1 草酸钙结石	292
8.1.2 尿酸结石	300
8.1.3 磷酸钙结石	305
8.1.4 胱氨酸结石	308
8.2 胆结石	311
8.2.1 胆结石的基本理化性质和微观结构	312
8.2.2 影响胆结石形成的因素	315
8.2.3 对胆结石环状结构形成的体外模拟	319
8.3 人体中的不常见结石	320
8.3.1 胰腺结石	320
8.3.2 支气管结石	321
8.3.3 前列腺结石	321
8.3.4 肠胃结石	322
8.3.5 肺泡微结石	322
8.3.6 鼻腔结石	323
8.3.7 其他结石	323
8.4 牙的病理矿化	324
8.4.1 龋齿	324
8.4.2 牙石	326

8.4.3 氟牙症	327
参考文献	329
第9章 光合生物体内的二氧化硅	336
9.1 硅的生物地质化学循环	336
9.2 生物硅化的起源和进化	337
9.3 硅化学和硅生物化学	339
9.4 硅化结构和功能关系	343
参考文献	344
向人体内钙化学习——写在书后	350
索引	357

第1章 生物中的矿物

生物中存在各种各样的生物矿化材料,从细菌中的磁性体到牡蛎、珊瑚、象牙、骨和牙齿,即从纳米尺寸到宏观世界,生物体中包括了一种新型化学机理,它将硬物质与软物质,无机与有机材料组合在一起。最近 Ehrlich 对于生物矿化产物的数量和品种进行了综述^[1],目前已经发现大约 128 000 种软体动物;大约 800 种珊瑚;5000 多种海绵,其中包括 525 种玻璃海绵;700 多种含钙的绿藻、红藻、褐藻;300 多种深海多孔虫类;还有 200 000 多种硅藻^[2]。这种在生命过程中构建以无机物为基础的结构过程称为生物矿化。简言之,生物矿化就是研究生物系统中沉积的无机固体的形成、结构和性能的科学。

生物矿化材料是指这种由生命系统参与合成的天然生物陶瓷和生物高分子复合材料,如骨骼、牙齿、珍珠、贝壳和鹿角等。虽然组成生物矿化材料的主要无机成分均广泛存在于自然界中,甚至有的矿物质(如方解石、羟基磷灰石)从组成和结晶方式来看与岩石圈中相应的矿物都是相同的,但是一旦受控于这种特殊的生命过程,便具有常规的陶瓷不可比拟的优点,如高强度、高断裂韧性、优异的减震性能、很好的表面光洁度以及许多其他特殊的功能。这些不同寻常的性能来源于在特定生物条件下,材料的巧妙组装过程及其所具有的精细的微观结构。这便是生物矿化的魅力所在^[3]。

生物矿物提供的不仅是结构支撑和力学强度,而且是一种器官。生物作为天然建筑师,所构建的生物矿物包含了许多重要的生物学功能,例如:保护、运动、咬切和磨碎、给予浮力、光学、磁性、重力传感、储存等。大量事实证明,这种高级功能来源于特殊组织的进化,而且这种结构必须在体内作为整个肌体的一部分才能充分地发挥作用。

生物矿物的研究始于 20 世纪 20—30 年代,这一时期德国、丹麦、瑞典的学者用偏光显微镜对生物矿物进行了系统的观察。第二次世界大战以后的 50—60 年代,欧洲和美国的学者借助于透射电镜和扫描电镜对生物矿物做了深入的研究,并且建立了有机基质的概念。70 年代以来,随着各种微区分析技术的发展,人们可以利用各种不同的专门仪器,如红外-拉曼光谱仪、穆斯堡尔谱仪、核磁共振等,不仅探明了绝大部分门类的主要矿物结构和成分,而且将生物矿物的研究逐步提高到生物无机化学、细胞生物学、分子生物学乃至基因的水平。自 1988 年以来,我国化学家王夔院士和材料学家李恒德院士将

生物矿化的概念介绍到国内后,国内的生物矿化研究开始逐渐形成规模,并且以很快的速度发展^[4]。

1.1 天然生物矿物的种类

生物矿化包括从周围环境中选择性吸取元素、并在严格的生物控制下将其组装成功能化的结构的过程,这一过程在生命科学中占有重要位置。根据化石记录的生物硬组织材料——如骨和贝壳——的形成过程显示,骨骼类硬组织在大约 5 亿 7 000 万年以前通过生物矿化形成,从而导致生命和环境发生了根本性的变化。有证据表明,无机矿化过程中包含生物过程的现象,可以追溯到 35 亿年以前,而地球具有大约 42 亿年的历史。然而,这些结构只是偶然的化学结合的结果,而不是为某一特定功能而控制合成的无机固体材料^[5]。

大约 5 亿年前,由碳酸钙、磷酸钙和硅石构成的贝类和骨骼的数量和种类在整个地球范围内突然增加,因此生物矿化在地球科学的很多领域占有重要的地位。如 Ca、Fe、C、P、Si 等元素通过复杂的途径,以某些包含了生物矿化在内的方式,已经循环了几百万年^[6]。在地质学领域,生物矿化产物确实是一个大产业,许多生物矿物的结构作为化石保存了下来,如英国南海岸的白色岩石。这些沉积岩大约存在于 2 亿年以前比较温暖的浅海中,是单细胞有机物钙化的产物。

化石不仅记录了生物体的信息,而且保存了当地气候和当时海洋的化学状况。地质化学家能够以不同的方法获取这些信息。例如,通过测量化石贝壳中¹⁸O/¹⁶O 同位素的比例,可以估计古代地球的温度。微量金属元素如 Sr 进入软体动物壳碳酸钙的量可以提供古代海水中盐成分的信息。

在生物器官的 20~25 种基本元素中,H、C、O、Mg、Si、P、S、Ca、Mn 和 Fe 是 70 多种不同生物矿物的主要组成元素^[6]。其中 Ca 具有特殊重要的意义,这不仅是由于它的广泛存在,而且也由于它是我们熟知的骨骼和贝壳的主要成分。非常有趣的是,羟基磷灰石是骨和牙的主要无机成分,非脊椎动物即软体动物的外壳由方解石和文石构成。为什么草蛇使用碳酸钙来支撑它的软组织但脊椎动物的骨却由磷酸钙构成,造成这一显著区别的原因至今未知。在这两种情况下,无机矿物都与有机大分子和有机基质密切相关,它们共同构成复杂的分级结构,这一点是生物矿化最基本的规律所在^[7],由此可以推测每种生物矿物都具有由其有机组织的进化状态决定的特殊化学、生物和力学性能^[8]。

碳酸钙和磷酸钙矿物具有高的晶格能和低的溶解性,因此在生物环境中

具有很好的热力学稳定性。相反,含水的相,例如草酸钙和硫酸钙,溶解性要大得多,因而并不广泛存在于生物中。一般来说,钙盐的析出提供了一个在生物环境中控制 Ca^{2+} 离子浓度的意义,而生物细胞间的钙离子浓度约为 10^7 mol/L 。

生物矿物是在特定生物条件下形成的,从而具有特殊的高级结构和组装方式。表 1.1 列出了生物器官中存在的主要生物无机固体。不可溶的钙盐,例如碳酸盐和磷酸盐,存在于整个生物世界,许多种沉淀物用作支撑结构或者是特殊的硬组织,其中一些出现在动物的骨骼或其他坚硬部位^[4]。

表 1.1 生物器官中存在的主要生物无机固体

化 学 式	俗 名	实 例	密度 /(g/cm ³)	硬度 /莫氏
CaCO_3	方解石	乌龟壳、棘皮动物刺、珊瑚、海面刺	2.17	3
CaCO_3	文石	一些腕足动物、海洋生物、软体动物外壳	2.93	3.5~4
$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	白云石	棘皮动物的牙	2.85	3.5~4
MgCO_3	菱镁矿	海绵的刺	3.01	4
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$	羟基磷灰石	骨、牙、皮肤的小骨、幼年的软体动物骨	3.1~3.2	5
$\text{SiO}_2(\text{H}_2\text{O})$	无定形水合硅	海绵的刺	20~22	5.5~6.5
CaF_2	萤石	—	3.18	4
CaSiO_3	硅灰石	—	2.9	5
$(\text{Ca}, \text{Na})(\text{Al}, \text{Si})\text{AlSi}_2\text{O}_8$	斜长石	—	2.6~2.8	6
$\text{Ca}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$	葡萄石	—	2.9	6.5
$\text{DaAl}_2\text{SO}_7(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$	硬柱石	—	3.1	8

1.1.1 碳酸钙

自然界中有 6 种碳酸钙矿物具有相同的成分但不同的结构:方解石(calcite),文石(aragonite),球文石(vaterite),一水合碳酸钙(monohydrocalcite),六水合碳酸钙(hexahydrate-kaite)和无定型碳酸钙(amorphous calcium carbonate)^[6]。在这些同素异构体中,方解石、文石和球文石均可作为生物矿物沉淀析出。文石为正交晶系结构,晶胞参数为 $a=0.494 \text{ nm}$, $b=0.794 \text{ nm}$, $c=0.572 \text{ nm}$, $\text{Ca}-\text{O}$ 距离为 0.25 nm 。方解石为单斜晶系,晶胞参数为 $a=0.572 \text{ nm}$, $\alpha=101.9^\circ$, $\text{Ca}-\text{O}$ 距离为 0.237 nm 。球文石是碳酸钙的亚稳晶型(metastable),属于六方晶系,由于晶格中碳酸根离子团的位置不确定(无序移位),存在两种结构描述方法:第 1 种为 P6_3 空间群,晶格常数 $a=b=4.13 \text{ \AA}$, $c=8.48 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$, 阳离子配位数为 12; 第 2 种为 P6nm 空间群,晶胞为原来的两倍大小, $a=4.13 \text{ \AA}$, $b=7.15 \text{ \AA}$, $c=8.48 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=$

$\gamma=90^\circ$ 。图 1.1 给出了清华大学生物材料研究组在试验中观察到的几种比较常见的碳酸钙晶体以及非晶态碳酸钙。需要注意的是,镁离子经常存在于生物碳酸钙的晶格中,其含量可以高达 30%。

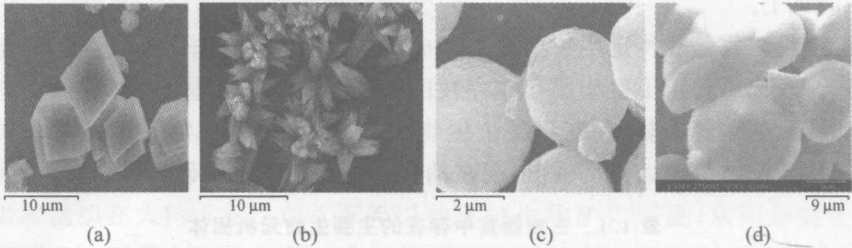


图 1.1 几种碳酸钙的形貌

(a) 方解石: CaCl_2 溶液中通过 CO_2 扩散,或者直接滴加 Na_2CO_3 溶液,得到的菱状晶体;
(b) 文石: 8 mm 液面高度下,在 CaCl_2 溶液中通过 CO_2 扩散,在盖玻片表面获得,针状,一般认为是由针状晶体聚集成束;(c) 球文石: 使用天冬氨酸作为添加剂, CaCl_2 溶液中通过 CO_2 扩散得到,球状晶体,一般认为由多个小胞按照滚雪球的方式堆积而成;(d) 无定形碳酸钙 ACC: 不定形状,图中得到的是圆锥状, CaCl_2 溶液中通过 CO_2 扩散时,在气液界面获得,一般情况下则为不规则形貌

腹足纲动物壳的珍珠层是由文石结构的碳酸钙组成。虽然在生物系统中形成的多数碳酸钙具有方解石或文石结构,但某些有机体却沉淀球文石,例如,文献[9]报道了鄂州珍珠除主要为霰石相外,还含有少量球方解石和石灰。文献[10]报道了在浙江雷甸淡水无光珠中发现球文石。最近的研究^[11]表明,淡水珍珠中的球文石呈板片结构,出现概率较高,非常稳定。从数量、尺寸和形貌考虑,无光珍珠是研究天然球文石的良好取材。优质珍珠层中的文石呈等轴板片状,而球文石板片薄且形状不规则,板片如凸透镜一般中间厚,边缘薄,层间和层内板片间分界不清晰,见图 1.2。XPS 结果显示正常珍珠和无光珍珠中的微量元素种类和含量有些差别。纳米硬度结果显示,无光珍珠硬度较正常珍珠低,约为 1.7 GPa,正常珍珠硬度为 2~3 GPa。

球文石是碳酸钙的 3 种非水合晶体中热力学状态最不稳定的一种,在含水溶液中它会迅速转变成方解石或者文石。几种海绵的针也是由球文石构成的(大多数含钙,而海绵则含有富镁的方解石针)。针刺可能起结构支撑的作用或者防止食肉动物对它的危害。这种矿物也在鱼的内耳中发现,如鲤鱼的星耳石。

耳石是以碳酸钙为晶体构成的生物矿物,存在于鱼类的内耳中,起到了听觉和平衡系统的作用,目前主要用来鉴别鱼类年龄。近年来,建立鱼耳石与水环境联系成为国内外研究鱼耳石的热点。鱼耳石由星耳石、微耳石、矢耳石各一对组成。前人的研究工作表明,文石晶体是耳石中无机矿物的主要

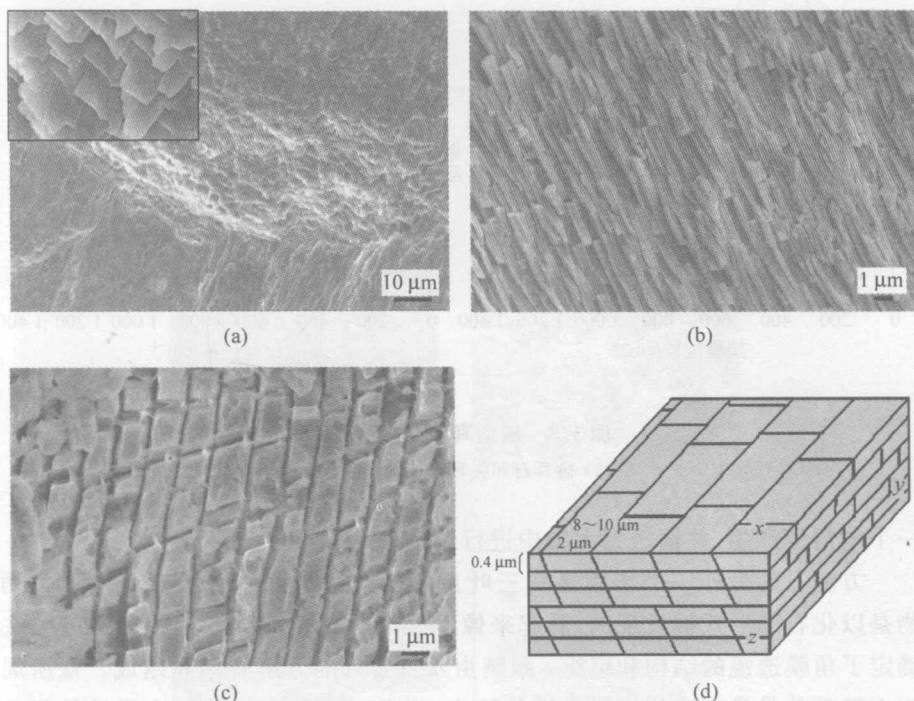


图 1.2 淡水无光珍珠中球文石板片结构的扫描电镜图(a)~(c)和三维结构示意图(d)

成分,在异常矿化的情况下,可能产生球文石晶体替代了文石晶体,球文石比文石更轻。清华大学生物材料研究组对于大量健康鲤鱼耳石进行了红外、拉曼光谱和微区 X 射线衍射分析,结果表明,星耳石中无机矿物为球文石晶体,微耳石和矢耳石中无机矿物组纯文石晶体,见图 1.3。这表明,耳石中的球文石晶体是正常矿化得到的生物矿物。球文石是碳酸钙各种晶型中极不稳定的一种晶型,在生物体内很少发现,星耳石中的纯球文石是研究生物成因的球文石矿化机制的一种理想模型。

非晶态碳酸钙沉淀在许多植物的叶子上,它的作用是储存钙。虽然这种材料在无机系统中非常不稳定,它会在含水溶液中迅速发生相变,但在生物矿物中似乎是稳定的,这一般是由于生物大分子(如聚糖)在固体表面的粘附。

碳酸盐生物矿物除了起结构支撑的作用之外,还具有一系列其他功能。陆地和海洋动物中方解石和文石也可用作重力传感器。这些装置(例如平衡石、内耳砂、耳石、耳泡)的作用方式类似于液体在半循环导管中的作用(探测角动量的变化)。例如在动物内耳中有成百的小方解石单晶体耳石构成惰性物质,人耳中的晶体是方解石,形状为纺锤形,位于一个特殊的膜上面,膜下是传感细胞。假如线性加速度变化,晶体物质相对于细胞的敏感的伸长导致