

研究工作

变温 X-射线衍射方法对珍珠相变的研究

姚松年 边书民 石智捷 李美亚 曹连欣

(武汉大学分析测试中心, 武昌)

提 要

本文用 X-射线高温衍射附件对珍珠结构及其相变进行了测定, 发现珍珠由霏石型碳酸钙向方解石型碳酸钙的转变经历一个温度区间, 并非在某一温度下产生突变; 探讨了这种转变过程中钙离子和碳酸根离子在晶体中位置变化的模型, 影响珍珠形成霏石型结构的因素。并且联系在研究鸡胚发育过程中发现有球霏石结构的碳酸钙这一事实, 对生物体存贮钙的方式进行一些讨论。

一、引 言

珍珠以它的美丽、华贵和特殊的药用价值而引人注目。早在三十年代国内外已有不少学者对它的成因、成分和结构进行过探讨。日本学者小林新二郎和渡部哲光合著“珍珠的研究”一书^[1]介绍得比较系统。也见到过用 X-射线方法对珍珠质量鉴定的资料^[2]。但是使用高功率旋转阳极 X-射线衍射仪及高温附件对珍珠结构及其相变进行动态考察的报道尚未见到。本文主要介绍我们在这方面所作的一点工作, 并联系在研究鸡胚发育过程中用 X-射线衍射方法曾发现存在与珍珠中碳酸钙类似结构的物质, 初步讨论了为何生物体中碳酸钙以霏石结构存在。

二、实验方法

珍珠相变过程的观察是用日本理学公司制造的 D/max-rA 型 12kW 旋转阳极 X-射线衍射仪及其高温附件进行的。先将珍珠粉碎, 用玛瑙研钵研磨至颗粒度约 300 目, 装入样品架内, 在室温下进行广角 X-射线衍射方法测定,

选取谱图上衍射线条最多, 信息较丰富的 2θ 角范围 (24° — 54°), 对样品进行变温 X-射线衍射观察, 并着重记录了霏石型碳酸钙的晶面指数为 111 的最强衍射峰和方解石型碳酸钙晶面指数为 104 的最强衍射峰的消长变化情况。具体实验条件是: $\text{CuK}\alpha$ 辐射, 采用石墨弯晶单色器, 管压 50 kV, 管流 100 mA, 发散狭缝 (DS) 1° 、防散射狭缝 (SS) 1° 、接收狭缝 (RS) 0.15 mm, 单色器接收狭缝 (RS_M) 0.45 mm, 扫描速度 $8^\circ/\text{min}$, 计数 2000 cps, 时间常数 0.5 sec, 走纸速度 40 mm/min, 使用快速跟踪扫描方法及时记录样品随温度升高的变化情况。升温采用程序控温装置, 在 300°C 以下以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温, 在 300°C 处保温 30 分钟, 然后以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温, 在 360°C 处保温 30 分钟, 各测试点保温时间详细记录列于表 1。整个实验历时 12 小时以上, 为了使数据可靠, 采用 α -石英粉末作为标准, 在高温附件中测定了 $\alpha\text{-SiO}_2$ 向 $\beta\text{-SiO}_2$ 转变的相变温度, 按文献[2]指出 $\alpha\text{-SiO}_2 \xrightleftharpoons[570^\circ\text{C}]{575^\circ\text{C}} \beta\text{-SiO}_2$ 对本实验测定温度进行了校正。

在不同温度下不同保温时间测定的珍珠衍射谱图如下：

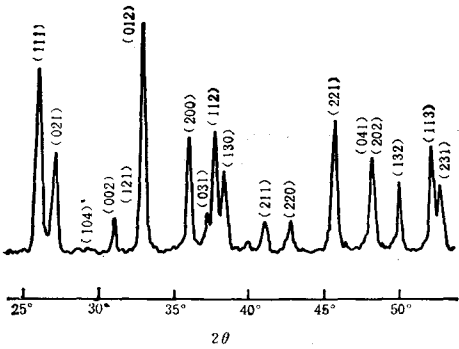


图 1 室温下珍珠的 X-射线衍射谱图
() 中是霏石的晶面指数, () * 中是方解石的晶面指数, 以下各图相同。

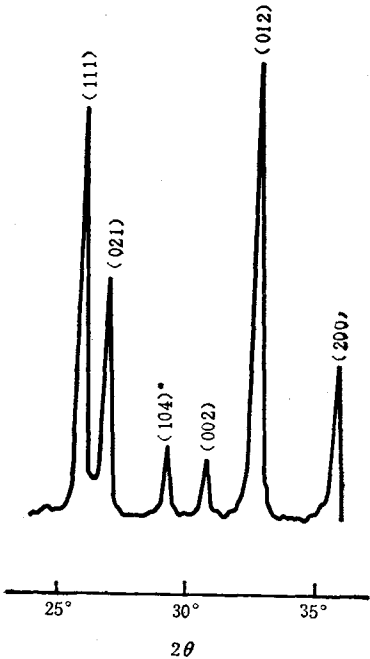


图 2 在 368℃ 下珍珠的 X-射线衍射谱图
(保温 30 分钟)

为了探索珍珠中霏石形成的条件、不仅对育珠蚌壳的内层和外层进行了 X-射线衍射分析, 而且还用化学方法^[3,7]控制制备碳酸钙的条件并用 X-射线衍射法分析了它们的结构。第一组是将饱和碳酸钠溶液徐徐倾入加热至 70℃ 的饱和氯化钙溶液中, 产生白色絮状沉淀后静置二小时, 然后过滤并用蒸馏水多次洗涤沉淀物, 干燥后进行 X-射线衍射测定。第二组是

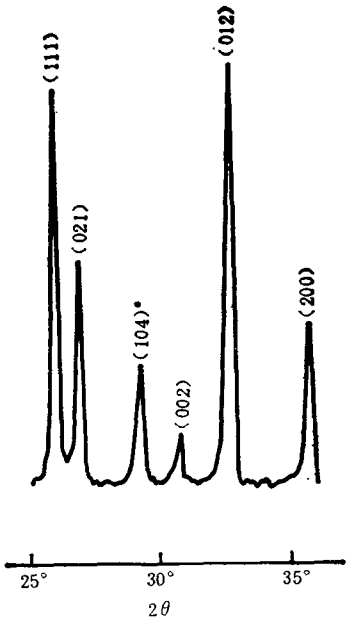


图 3 在 383℃ 下珍珠的 X-射线衍射谱图
(保温 110 分钟)

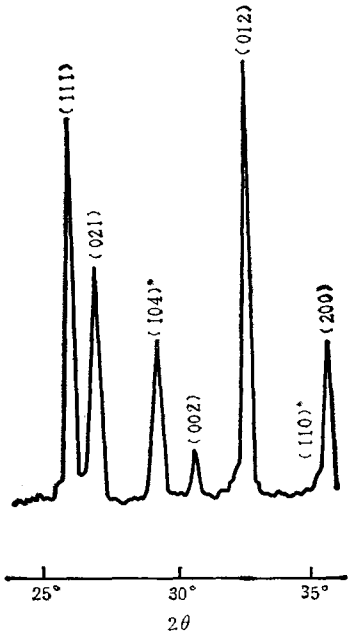


图 4 在 401℃ 下珍珠的 X-射线衍射谱图
(保温 40 分钟)

饱和的氯化钙溶液徐徐倾入加热至 70℃ 含有一定量尿素的碳酸钠饱和溶液中, 产生白色沉淀后, 余下与第一组相同的步骤进行测定。

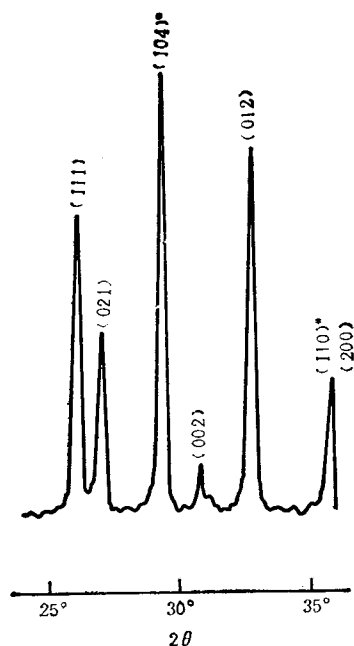


图5 在413℃下珍珠的X-射线衍射谱图
(保温180分钟)

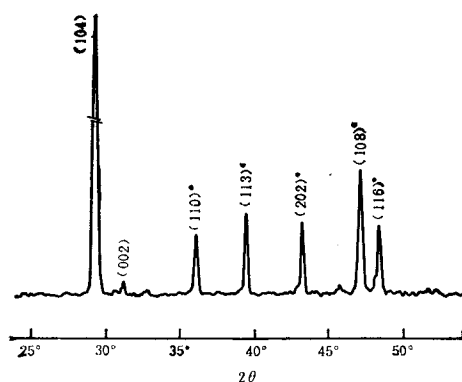


图6 在413℃下珍珠的X-射线衍射谱图
(保温350分钟)

三、实验结果

珍珠在不同温度下以及在同一温度但不同保温时间的霰石结构(111)衍射峰强度降低和方解石结构(104)衍射峰强度升高的数据列于表1。

表1 不同温度和保温时间的衍射峰强度变化表

温度℃ 保温时间(分) 峰强(以峰高表示 mm) 结构类型	25	368	383	383	390	401	413	413	413	413	413	413
		30	40	110	30	40	30	60	120	180	240	350
霰石(111)	65	76	70	74	80	72	74	73	68	56	56	0
方解石(104)	2	8	21	22	26	31	41	50	68	84	162	340

实验表明,在室温下珍珠中的碳酸钙绝大部分以霰石结构存在,只有极少量以方解石结构存在。当温度升高至368℃左右时方解石结构(104)衍射峰强度已明显增加,说明霰石向方解石的转变已开始,当温度升至383℃时保温110分钟所测得方解石(104)峰已相当可观,随温度的升高(104)峰不断升高。在413℃时随保温时间的增加方解石(104)峰不断增高,而霰石型(111)峰不断降低,保温6小时后整个珍珠样品完全呈方解石结构,霰石(111)最强峰完全消失。当样品温度再降至室温时霰

石结构也不复出现。这说明霰石向方解石的转变在珍珠中是经历了一个渐变到突变的不可逆过程。

由衍射谱图可测得珍珠霰石结构的各晶面衍射峰的峰位,随温度升高向低角方向移动且峰位移动的量不等(见表2)。由此可知珍珠受热时晶胞各方向的膨胀系数是不同的。

实验表明,用化学方法制备的碳酸钙第一组是以方解石的结构存在,第二组是以霰石结构存在。由此可知,弱碱性和微氨性环境有利于霰石的生成。对贝壳的X-射线衍射分析表

表 2 珍珠霏石型结构的几个衍射峰位随温度升高的变化

温度℃ 2θ 衍射峰指标	25	373	401
(121)	33.18°	32.70°	32.40°
(021)	27.10°	26.95°	26.90°
(002)	31.0°	30.80°	30.70°

明, 贝壳的外层是方解石型而内层珠光层却是霏石型碳酸钙。

四、讨 论

由实验可知, 珍珠由霏石型向方解石型转变是从 368℃ 开始至 413℃ 结束。新相的增长与旧相的消失是经历一个不可逆的过程, 开始时新相增长速度慢, 到一定温度后随保温时间的增加新相增长速度加快以致最后旧相完全消失。文献 [1] 用差热分析测得的相变温度为 410℃, 两者的区别在于使用高温 X-射线衍射方法可以更细致地观察到在不同温度下, 采用不同的保温时间珍珠进行相变的各个阶段的变化。我们认为, 珍珠由霏石型向方解石型的转变过程与天然霏石向方解石转变过程的不同, 是由于天然霏石中不存在蛋白质, 而珍珠含有壳角蛋白以及其它微量元素, 它们在珍珠的形成过程中曾起着催晶离子作用, 使珍珠中的碳酸钙能以较为稳定的霏石型结构存在。当温度升高到一定程度珍珠中的蛋白质被破坏, 一部分霏石型碳酸钙和含钙的蛋白质中的钙首先转变为方解石型, 而大部分的霏石型碳酸钙要在 413° 左右长期保温下才全部转化为方解石型。从微观分析, 我们还认为这个转变是属于位移型相变, 即相变过程中没有原子团的长程扩散, 而是由原子或离子朝某一方向的移动以及原子或原子团沿某一轴的旋转所致。对此, 我们也设想了它的转变模型。根据 ASTM X-射线衍射卡所提供的资料^[4] 表明, 霏石是属于正交晶系, 空间群为 P_{bnm} , 晶胞常数为 $a_0 = 4.95 \text{ \AA}$,

$b_0 = 5.74 \text{ \AA}$, $c_0 = 7.97 \text{ \AA}$, 阳离子钙的配位数为 9, 阴离子碳酸根中碳原子处于三个氧原子所形成的三角形的中心。方解石属于六方晶系, 空间群为 $R\bar{3}c$, 晶胞常数 $a_0 = 4.98 \text{ \AA}$, $c_0 = 17.04 \text{ \AA}$, 阳离子钙的配位数为 6, 碳酸根阴离子中碳原子的情况与霏石中的相同。霏石向方解石转变的过程可设想经历如下几步: (当然实际的情况可能是这几步同时发生) (1) Ca^{++} 沿 c 轴方向移动 $\frac{1}{4} c$, 使 Ca^{++} 与 CO_3^{--} 在 c 轴方向形成分层结构。(2) 相邻的三层 CO_3^{--} 沿 b 轴方向分别移动为 $0; \frac{1}{3} b_0; \frac{2}{3} b_0$, 然后绕 c 轴旋转 $\frac{1}{6} \pi$, 与此同时, 相邻三层的 Ca^{++} 沿 b 轴分别移动为 $\frac{1}{6} b_0; \frac{3}{6} b_0; \frac{5}{6} b_0$, (3) 晶胞常数发生相应变化。通过上述几步就完成了正交晶系向六方晶系的转变。实验观察到衍射线峰位移动量不等的变化也可间接说明这一点。霏石型向方解石型转变的示意图见图 7。

珍珠中碳酸钙为什么形成霏石型结构? 这是个复杂的生物结晶学问题。前人有过一些论述^[1,2] 初步认为珍珠中大量钙的沉积是育珠贝受刺激(受伤或异物侵入)后机体的保护性反应, 是表皮细胞受刺激后功能异化分泌出大量的 Ca^{++} , 目的是调节蚌体正常的新陈代谢功能。蚌体从外界摄取大量的钙, 然后由外套膜和珍珠囊中的碳酸脱水酶, 通过分泌界面的细胞和它周围 CO_2 , H_2CO_3 , HCO_3^- 等活动, 酸、硷平衡、离子交换的加速、微量元素对生物结晶的影响等诸因素决定了它形成霏石型结构。从化学方法制备霏石结构碳酸钙的条件可知, 弱碱性和微氨性环境有利于霏石的形成, 事实上贝壳就是需要中性偏碱性的生态环境。除了上述原因外, 对于珍珠以霏石型结构存在, 我们还有如下的猜测, 霏石型碳酸钙的密度为 2.93—2.95, 要比方解石型碳酸钙的密度 2.71—2.72 为大, 而且我们在鸡胚发育过程中也发现有球晶物质存在并随着发育的进程而变化, 经 X-射线衍射分析表明是一种球霏石结构的碳

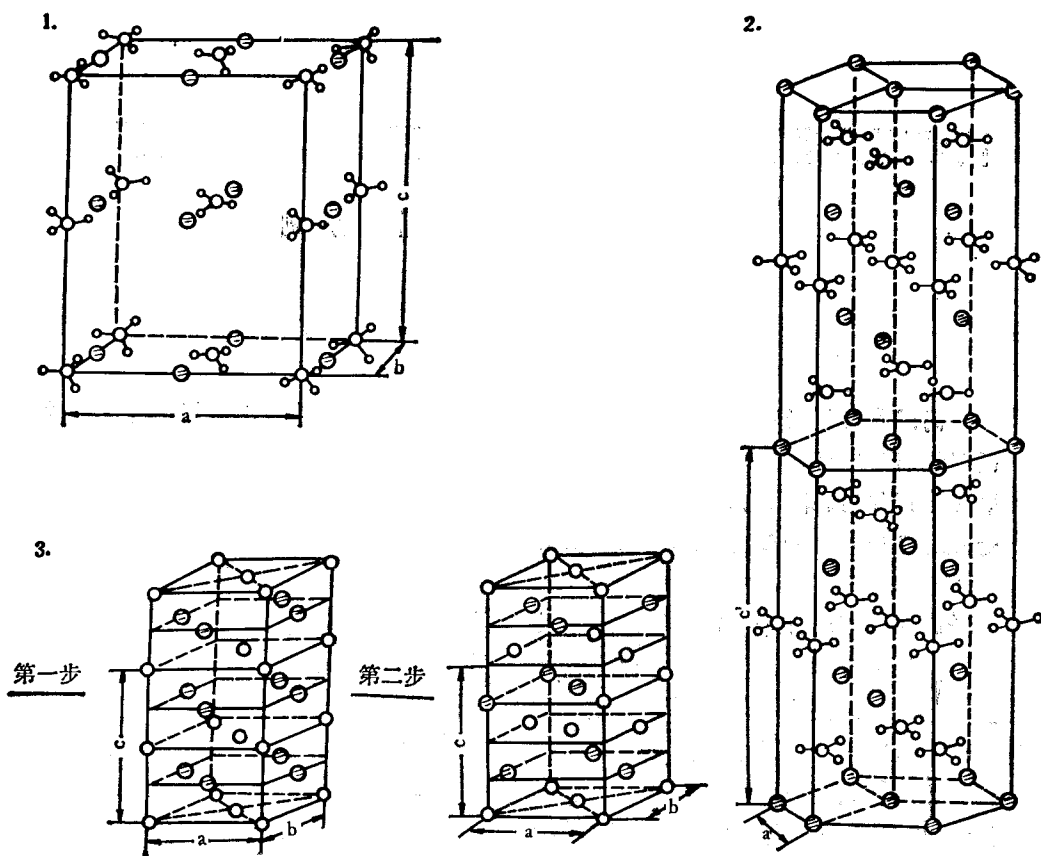


图7 霏石与方解石结构模型及其转变示意图

① 霏石结构 ② 方解石结构 ③ 霏石向方解石转变示意图

⊖ 表示 Ca^{++} $\text{O} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \diagdown \end{array} \text{O}$ 表示 CO_3^{--} ○ 表示 C

酸钙^[6]。于是我们设想,生物体是否以一种最有效地利用空间的方式来贮存钙、利用钙。当然这是否是生物体的普遍规律尚须对更多的生物体作研究。但至少可以说育珠蚌和鸡胚的发育过程是这样。珍珠和鸡胚发育过程中的球晶物质是出自两种不同种属的生物体,但它们贮存钙的方式却都是以霏石类型的碳酸钙这是发人深思的。

参 考 文 献

[1] 小林新二郎、渡部哲光著(熊大仁译):《珍珠研究》,北京农业出版社,192—215,1966年。

- [2] Rigaku, Japan: *Instruction manual for high temperature X-ray diffractometer attachment*, Rigaku Corporation Tokyo, Manual No. ME210FM2—43, 1984.
- [3] de Keyser, W. L. et al.: *Bull. Soc. Chim. Belges*, 59, 40, 1950.
- [4] ASTM: *POWDER DIFFRACTION FILE*. No. (5-0586) and (5-0453), ed. JCPDS, 1974.
- [5] Cheung, W. Y.: *Science*, 207, 19, 1980.
- [6] 李美亚、曹连欣:《生物物理学报》, 2(4), 381, 1986.
- [7] Wray, Z. L.: *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 2031, 1957.
- [8] Duroe-Danner, J. M. et al.: *J. Gemmol.*, 18(8), 715, 1983.

[本文于1986年10月20日收到]