

新型白云岩珠核的研究

童银洪^{1,2}, 陈敬中¹

(1. 中国地质大学 材料科学与化学工程学院 湖北 武汉 430074 ;

2. 湛江海洋大学 珍珠有限公司 广东 湛江 524025)

摘要 筛选天然白云岩为原料,采用机械磨削和表面处理等工艺,制成新型珠核。这种珠核物化性质与现有贝、蚌壳珠核相近,具有颜色白、光泽强、外形圆和价格低廉等特点。研制和开发新型白云岩珠核,既能保护生物资源和生态环境,又能满足今后珍珠产业发展的需求。

关键词:白云岩,珠核,海水珍珠,冯氏珠母贝

中图分类号:P588.24⁺5;P579

文献标识码:A

文章编号:1000-6524(2007)03-0280-05

A study of new pearl nuclei of dolomite

TONG Yin-hong^{1,2} and CHEN Jing-zhong¹

(1. College of Materials Science and Chemical Engineering, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China;

2. Pearl Co., Ltd. of Zhanjiang Ocean University, Zhanjiang 524025, China)

Abstract: Selecting natural dolomite as raw materials, the authors made a new kind of pearl nuclei through mechanic grinding and surface treatment. Beside having similar properties to mollusc shell nuclei, the new pearl nuclei possess some advantages such as white color, strong luster, round shape and cheap cost. The research and development of the new pearl nuclei can not only protect biological resources and ecological environment, but also help to meet the need of future pearl production.

Key word: dolomite; pearl nuclei; seawater pearl; *pinctada martensi*

我国的海水珍珠(又称南珠)养殖业分布在广东、广西和海南沿海,在部分地区已成为经济发展的支柱性产业。我国近年在珍珠产量上超过长期统治国际珍珠市场的日本成为世界珍珠生产第一大国(童银洪等,2005)。湛江是海水珍珠的主要产区,占全国海水珍珠产量的2/3以上。

将异源物体(珠核材料)通过手术的方式(即插核)植入珍珠母贝体内诱导珠母贝分泌珍珠质,是珍珠生产中极其重要的环节。实际上珍珠是珠母贝受异源物体(珠核材料)刺激后由外套膜分泌产生的生物矿化体(邓陈茂等,2005a)。形状是评价珍珠的重要因素,珍珠越圆,价值越高(童银洪等,2001)。对

圆形珍珠的珠核而言,它需要与珍珠层有相似的密度和热膨胀系数等一系列物理化学性质,否则会导致有机质层超常增厚,珍珠层在加工过程中易呈鳞片状脱落而使珍珠无任何商业价值(Snow,1999)。目前,南珠生产上所用的珠核一般是用淡水丽蚌类和海水砗磲类贝壳制成。由于长期过度开采,中国及世界上主要珠核供应地美国的丽蚌资源已经到了濒临灭绝的境地(Fassler,1996;魏青山等,1994)。在上世纪70~80年代,美国每年可提供蚌壳10000吨左右,而现在美国许多州已立法禁止采捕蚌壳,由此引起全球的珍珠核材短缺,许多国家转向中国寻求出路,从而造成我国丽蚌资源需求急剧增长。上

世纪90年代我国很多个体企业开始使用砗磲壳做珠核材料,并大量地采集收购。但是,砗磲是国家一级保护动物,丽蚌是国家二级保护动物(北京市渔政监督管理站,1998),若用于制作珠核,是动物保护法所不容许的,也必然对生物资源和环境造成极大的破坏。总之,无论是淡水丽蚌还是海水砗磲,这些都是非常珍贵的生物资源,一旦遭到破坏,其损失是难以估量的,所以,必须积极寻找新的珠核材料,做到既能保护生物多样性和生态环境,又能满足珍珠产业发展的需要。

1 白云岩珠核原料的筛选

珠核是培育珍珠最重要的原料之一,是珍珠层形成的物质基础(Nenlouras,1999)。珠核的成分、结构和性质与珍珠质量关系密切。使用质量低劣的珠核会产生质量低劣的珍珠,用表面有缺陷的珠核养殖的珍珠一定会有表面缺陷。珍珠养殖初期,曾经试用过各种材料制成的珠核,有银珠核、铅珠核、粘土珠核、陶瓷珠核、珊瑚珠核、玻璃珠核、硬石蜡珠核、树脂珠核、贝壳珠核、植物种子珠核和动物卵子珠核等。由于多种原因,除贝壳珠核外,其他材料用于珠核引起了很大的争议,难以在生产上得到应用。国内谢玉坎于1980年和1984年开展了大理岩(CaCO_3)珠核的试制并比较了白色大理石珠核、贝壳珠核养殖珍珠的实验结果,结果表明大理石珠核有一定的可行性(广西浪潮海洋技术开发所等,2002)。大理石一般是经过变质重结晶作用形成的,颗粒粒度较大。

白云岩与大理石一样,属于碳酸盐岩,是由90%以上的白云石(CaMgCO_3)组成的矿物集合体(郑水林,2003),化学成分、结构、密度及热膨胀系数与贝壳接近(Snow,1999)(表1),不含天然放射性物质(于文芹,1995)。我国的白云岩自然资源丰富,产地遍布各省(徐立铨,1992),仅河北省的白云岩储量就达3.93亿吨。白云岩广泛地用于建材、陶瓷、焊接、橡胶、造纸、塑料等工业中,在农业、环保、冶金、节能、药用及保健等领域也得到了广泛应用(胡晓波等,1997)。作为沉积矿产的白云岩一般只需要露天开采,生产成本很低(夏蓓影,1989),1吨原矿售价仅250~300元,相当于砗磲50 kg或丽蚌20 kg的价格。白云岩构造均匀,不存在像贝壳那样的层状构造,因此白云岩珠核外形比贝壳珠核更圆,钻孔加工时,也无需担心会出现热胀后分裂的现象,是理想的珠核替代材料。

表1 白云岩与贝壳用于珠核的有关特征

Table 1 Properties of dolomite and mollusc shell used for nuclei

	白云岩	贝壳
密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2.82~2.87	2.8±
硬度(维氏)	172~250	135~223
热膨胀系数	15~25($\times 10^{-4}$)	14~35($\times 10^{-4}$)
外观	珍珠光泽	珍珠光泽
颜色	白色至黑色	白色至浅灰色
构造	块状构造	层状构造

本文重点在广东、江西、广西、河北和山东等省区选择5个地点的白云岩样品,对其化学成分、结晶度、颗粒粒度、热膨胀系数、硬度及密度等进行了测定,筛选出的与珍珠层物化性能最接近的白云岩珠核材料特征为:白色至灰白色,结晶粒度 $< 500 \mu\text{m}$,维氏硬度172~200,密度 $2.82\sim 2.85 \text{g}/\text{cm}^3$,珍珠光泽,块度大于50 mm。

2 白云岩珠核的制作工艺

经过试验比较,白云岩珠核的制作工艺过程如下:

(1)开石:在通水条件下用金刚石锯片以2500~3100 r/min的转速,将形状不规整的大块料(大于250 mm)切割成规则的小块料,大块料固定要紧,进料要匀。

(2)出坯:采用KC-MC-004型不锈钢切粒机先将小块料切成片状物,再切成条状物,最后切成近正方形的坯料。通过调节E形板的位置来调节成品的大小,此工序余量为1.0~1.5 mm。

(3)倒棱:选用粒度较细的砂轮(180[#]~220[#]),采用KC-MR-026型倒角机,对坯料进行磨削倒角。在持续供水的条件下,开启机器15~20 min,将坯料棱角磨掉,此工序余量为0.5~1.0 mm。

(4)圆珠:采用KC-MR-022A无上塔圆珠机进行圆珠,观察并测量珠核的直径,从而确定圆珠所用的时间。此工序余量为0.2~0.5 mm。

(5)抛光:采用KC-MR-011型震桶进行抛光,将研磨好的圆珠放进震桶,加入一定量的220[#]氧化铝粉、小竹片和巴西蜡,开启机器8 h后,再倒出用水清洗即可。如果亮度不够,可延长震动时间。

实践证明,贝壳和蚌壳珠核材料具有几个缺陷:贝壳和蚌壳是层状构造,具有色带,在加工钻孔和使用过程中可能发生分层开裂;硬度和钻孔速度具有方向性,产生钻孔不一致现象。研究表明,白云岩珠

核材料可以克服贝壳和蚌壳珠核材料的这些缺陷。白云岩珠核具有颜色白、光泽强、外形圆和价格低廉等优点,具有广阔的市场前景和可观的经济效益。

3 珍珠母贝在白云岩材料表面的生物矿化特征

近十几年来,人工育珠的基础研究主要集中在母贝的遗传育种、术前处理、插核技术和超微结构等方面(邓陈茂等,1995,2005b;梁飞龙等,1999;何毛贤等,2000;张刚生等,2003),有关珍珠层分泌细胞-异源物体界面作用的研究在国内尚未见报道,国外研究报道亦极少,只有美国加州大学圣芭芭分校(UCSB)Danel E. Morse 研究小组对鲍贝做了较为系统的分析(Fritz *et al*, 1994; Zaremba *et al*, 1996; Su *et al*, 2002)。本文研究了马氏珠母贝在白云岩材料表面的生物矿化特征。

主要采用 Danel E. Morse 研究小组首创的平板珍珠的研究方法,即将珠核材料制成平板薄片插入马氏珠母贝外套膜与壳内表面之间,在一定的时间间隔内取出,研究沉积在珠核材料表面的生物矿化体的矿化序列和结构特征。

实验过程为:将白云岩珠核材料磨制成厚约 1 mm、直径约 6 mm 的薄片,小心插入 1 龄左右的马氏珠母贝外套膜与贝壳内表面之间,用胶水固定。并在 1、2、5、6、15、30、60、90、120 d 不同的 9 个时间内取出白云岩及其表面生物矿化体材料,每个时间段的相似样品数量为 4 组,对照组用正常贝壳和蚌壳材料。

主要采用扫描电子显微镜研究不同阶段沉积在白云岩珠核材料上的生物矿化体的结构特征。采用 X 射线衍射分析研究不同阶段沉积在白云岩珠核材料上的生物矿化体的物相特征。扫描电子显微镜观

察的样品制备和条件为:选取不同阶段沉积在白云岩珠核材料上的生物矿化体,用铁钳小心地将其夹裂,择出断裂面完整的碎片,用 75% 酒精搽净碎片表面的粉末,喷碳 150Å,用日本产 JSM-6380LV 型扫描电子显微镜进行观察和照相,加速电压为 5 kV,每张图片的测试条件见图片下注解。采用荷兰产 X'PERT-PRO 型 X 射线衍射仪,选取有代表性的白云岩珠核材料上的生物矿化体,用手术刀刮取核外棱柱层、珍珠层,再用玛瑙研磨成小于 200 目粉末后进行粉末 X 射线衍射分析, CuKα, 40 kV 40 mA, 室温 25°C, 扫描角度 10°~60°。扫描电子显微镜观察和照相、粉晶 X 射线衍射分析在教育部重点实验室有色金属及材料加工新技术桂林工学院分室完成。

扫描电子显微镜观察结果表明,马氏珠母贝外套膜在白云岩珠核材料上的矿化情况与对照组(即贝壳和蚌壳材料)上的特征类似,插入 1 d 后开始分泌有机质(图 1 左),2 d 后有机质基本布满白云岩薄片表面(图 1 右),6 d 后出现棱柱层(图 2 左),15 d 后形成完整的珍珠层(图 2 右),以后珍珠层逐渐增厚。

粉末 X 射线衍射分析结果显示棱柱层粉末样品的 X 射线衍射图与 JCPDS 24-27 对应的 CaCO₃ 方解石图谱(JCPDS, 1986)非常一致(图 3 左),说明棱柱层的晶体为 JCPDS 24-27 所表征的 CaCO₃ 方解石结构。珍珠层粉末样品的 X 射线衍射图与 JCPDS 5-0453 对应的 CaCO₃ 文石图谱(JCPDS, 1986)非常一致(图 3 右),说明珍珠层的 CaCO₃ 晶体为 JCPDS 5-0453 所表征的 CaCO₃ 文石结构。

总体上说,白云岩珠核材料上的生物矿化体由内向外由 3 部分组成:最内层为无定形有机质层,紧贴于珠核的表面,呈灰白色或黄褐色,厚度为 20~120 μm,主要为有机质,也可混有无机物的结晶颗粒

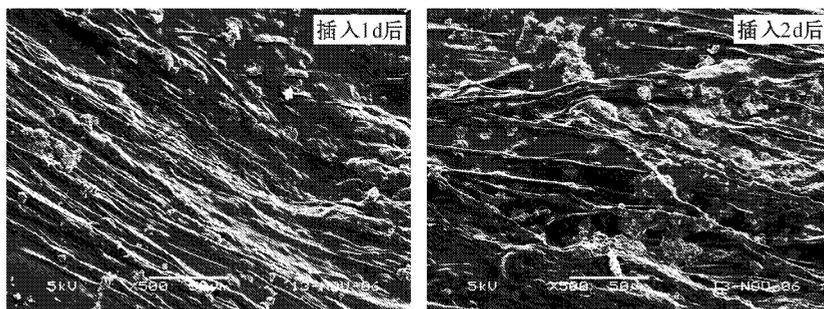


图 1 白云岩薄片上有机物的二次电子像

Fig. 1 Secondary electron images of organic matrix on the dolomite flat

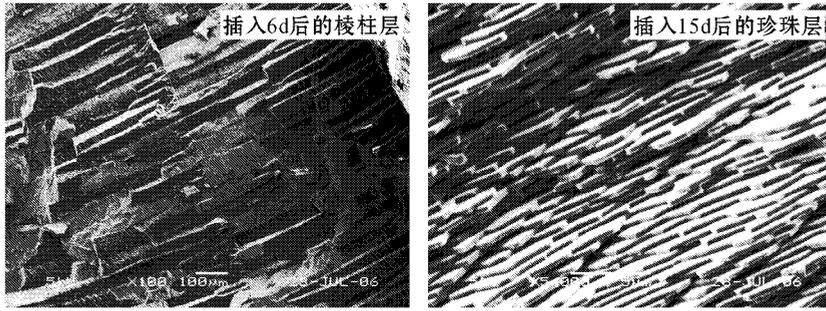


图2 白云岩薄片上矿化体(断面)的二次电子像

Fig. 2 Secondary electron images of biominerals on the dolomite flat

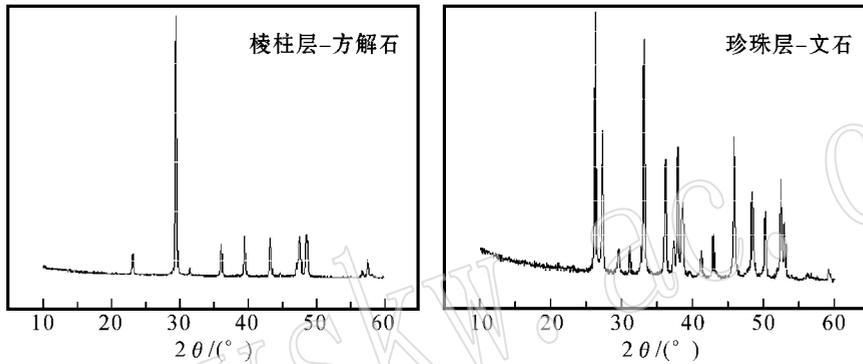


图3 白云岩薄片上矿化体的XRD图谱

Fig. 3 XRD patterns of biominerals on the dolomite flat

(图1)。第2层为梳状结晶层,又称棱柱层(图2左),矿物成分为方解石(由X射线衍射分析确定,见图3左),棱柱体长 $300\sim 700\ \mu\text{m}$,宽 $10\sim 50\ \mu\text{m}$ 。第3层是珍珠层,矿物成分为文石(由X射线衍射分析确定,见图3右),珍珠层是由几百层文石结晶薄层与壳角质层的薄层交替累积而成(图2右),每层文石晶体厚度 $0.3\sim 0.5\ \mu\text{m}$,单晶体长 $3\sim 5\ \mu\text{m}$,宽 $2\sim 3\ \mu\text{m}$,为近六边形的扁平板状,壳角质的厚度为 $0.01\sim 0.10\ \mu\text{m}$,文石晶体薄层与壳角质层如砌砖一样有规律地排列,显示出明显的珍珠光泽。白云岩珠核材料上生物矿化体的矿化序列与马氏珠母贝壳及其养殖珍珠的矿化序列完全一致(张刚生等,2003)。生物矿化的结构层及矿化序列研究结果证明,白云岩作为新型珠核材料是可行的。

4 结论及讨论

目前,国内外珍珠市场的珠核材料主要还是取自丽蚌和砗磲贝壳,随着对这两大类生物资源的过度采捕,已造成了极大的破坏,国家已经把砗磲列为

一级保护动物,并且许多专家也在呼吁保护丽蚌资源。就目前我国年产海水珍珠 $20\sim 30$ 吨的规模来估算,国内市场年需要珠核 $40\sim 60$ 吨,制作珠核的原材料至少需要 $160\sim 240$ 吨。这样的需求量足以对砗磲和丽蚌生物资源造成灭顶之灾,而对储量极为丰富的白云岩来说就如九牛一毛。

人工培育珍珠的大型化和特异化也是珍珠产业今后发展的主要方向之一(梁飞龙等,1999;邓陈茂等,2005a)。国际市场上名贵稀有的珍珠,如黑珍珠、南洋珠,所用的珠核要求直径大,一般为 $8\sim 14\ \text{mm}$ 。人工培育大型、特异珍珠的珠核材料是不适合采用贝、蚌壳来制作的,因此必须开发合适的非生物的矿物珠核材料。从本文的研究来看,白云岩是极有潜力的候选者。虽然白云岩用作珠核材料的相关技术资料未见报道,但在日本、韩国及澳大利亚有关公司的商业广告中可知白云岩制作珠核材料是可行的。人们曾经拒绝过养殖珍珠,但最终还是认可了中央有珠核的珍珠。同样,市场也会接受新的白云岩珠核材料。尽管在产业化过程中出现的问题还难以预测,但是,白云岩珠核能够克服贝壳和蚌壳珠核

材料的一些缺陷,具有颜色白、光泽强、外形圆和价格低廉等优点,具有广阔的市场前景和可观的经济效益。因此,无论是从保护生物多样性和生态环境的角度,还是从珍珠产业发展的长期需求来看,珠核材料的出路必然要走向非生物的矿物材料的开发利用上来,研究开发得愈早则愈能在竞争激烈的国际市场上取得先机。

References

- Beijing Fishery Supervisory Station. 1998. China state key protection aquatic wildlife species [J]. Journal of Beijing Fisheries , 4 (in Chinese).
- Deng Chenmao ,Lin Yang ,Du Tao , et al . 1995. Experiment on pre-operation on treatment of *Pinctada Martensii* [J]. Journal of Zhanjiang Fisheries College , 1 : 6 ~ 9 (in Chinese with English abstract).
- Deng Chenmao and Tong Yinhong . 2005a. The Culture and Process Technology of Chinese Cultured Pear [M]. Beijing : China Agriculture Press , 7 ~ 8 (in Chinese).
- Deng Chenmao ,Yin Guorong ,Fu Shao , et al . 2005b. Broodstock conditioning at elevated temperature and inducing spawn of *Pinctada margaritifera* (linne) [J]. Journal of Zhanjiang Ocean University 25 (1) : 14 ~ 16 (in Chinese with English abstract).
- Fassler R . 1996. The American mussel crisis : effects on the world pearl industry [J]. SPC Pearl Oyster Information Bulletin 9 : 46 ~ 47 .
- Fritz M , Belcher A M , Radmacher M , et al . 1994. Flat pearls from biofabrication of organized composites on inorganic substrates [J]. Nature 371 (1) : 49 ~ 51 .
- Guangxi Langchao Ocean Technology Development Institute Sanya Pearl institute . 2002. Selection of Xie Yukan 's Works on Mollusca [M]. Beijing : Ocean Press 97 ~ 103 (in Chinese).
- He Maoxian and Jiang Weiguo . 2000. The advances of genetics and breeding in *Pinctada Martensii* [J]. Transactions of Oceanology and limnology 83 (1) : 75 ~ 82 (in Chinese with English abstract).
- Hu Xiaobo and Song Liying . 1997. Developing and utilizing of dolomite [J]. Shijiazhuang Chemical Engineering , 4 : 13 ~ 16 (in Chinese with English abstract).
- JCPDS . 1986. Mineral Powder Diffraction File , Data book [M].
- Liang Feilong , Deng Chenmao and Fu Shao . 1999. Experiment on artificial breeding of *Pteria Penguin* [J]. Marine Sciences 23 (6) : 9 ~ 11 (in Chinese with English abstract).
- Nenlouras G . 1999. Nuclei alternatives—the future for pearl cultivation [J]. SPC Pearl Oyster Information Bulletin , 13 : 24 ~ 25 .
- Snow M . 1999. Bironite TM : a new source of nucle [J]. SPC Pearl Oyster Information Bulletin , 13 : 19 ~ 21 .
- Su X , Belcher A M , Zaremba C M , et al . 2002. Structural and microstructural characterization of the growth lines and prismatic microarchitecture in red abalone shell and microstructures of abalone " flat pearls [J]. Chem. Mater. , 14 (7) : 3106 ~ 3117 .
- Tong Yinhong , Deng Chenmao and Chen Jingzhong . 2005. The history, present situation and development of China pearl industry [J]. China Gems & Jades 57 (3) : 27 ~ 29 (in Chinese).
- Tong Yinhong and Shen Haiguang . 2001. The methods of assessment and examine for South Sea Pear [J]. China Gems & Jades 39 (1) : 68 ~ 69 (in Chinese).
- Wei Qingshan and Wang Yufeng . 1994. Protection and resource enhancement of *Lamprotula* [J]. Fishery Science and Technology Information 21 (1) : 38 ~ 39 (in Chinese with English abstract).
- Xia Beiyong . 1989. Advices on developing dolomite in our province soon [J]. Jiangxi Geological Science and Technology , 2 : 20 ~ 26 (in Chinese with English abstract).
- Xu Liquan . 1992. Developing and utilizing of dolomite [J]. China Building Materials 7 : 28 ~ 29 (in Chinese).
- Yu Wenqin and Tian Haiqin . 1995. Occurance laws of the active element-bearing minerals in sequence stratigraphy studies [J]. Journal of the University of Petroleum (Science) , 19 (3) : 17 ~ 22 (in Chinese with English abstract).
- Zaremba C M , Belcher and Fritz M . 1996. Critical transition in the biofabrication of abalone shells and flat pearls [J]. Chem. Mater. , 8 : 679 ~ 690 .
- Zhang Gangsheng , Xie Xiande , Wang Deqiang , et al . 2003. Scanning electron microscope study of nacre in pearl-culturing mollusc shells of China [J]. Journal of Tropical Oceanography 22 (1) : 55 ~ 61 (in Chinese with English abstract).
- Zheng Shuilin . 2003. Processing and Utilizing of Non-metallic M [M]. Beijing : Chemical Industry Press , 33 ~ 38 (in Chinese).

附中文参考文献

- 北京市渔政监督管理站 . 1998. 中国国家重点保护水生野生动物名录 [J]. 北京水产 , 4 .
- 邓陈茂 林养杜涛等 . 1995. 马氏珠母贝的术前处理试验 [J]. 湛江水产学院学报 , 1 : 6 ~ 9 .
- 邓陈茂 , 童银洪 . 2005a. 南珠养殖和加工技术 [M]. 北京 : 中国农业出版社 , 7 ~ 8 .
- 邓陈茂 , 尹国荣 , 符韶等 . 2005b. 珠母贝、亲贝人工催熟培育与催产的研究 [J]. 湛江海洋大学学报 25 (1) : 14 ~ 16 .
- 广西浪潮海洋技术开发所、三亚珍珠研究所 . 2002. 谢玉坎贝类科学文选 [M]. 北京 : 海洋出版社 , 97 ~ 103 .
- 何毛贤 , 姜卫国 . 2000. 合浦珠母贝遗传育种研究进展 [J]. 海洋湖泊通报 83 (1) : 75 ~ 82 .
- 胡晓波 , 宋丽英 . 1997. 白云岩综合开发与利用 [J]. 石家庄化工 , 4 : 13 ~ 16 .
- 梁飞龙 , 邓陈茂 , 符韶 . 1999. 企鹅珍珠贝人工育苗试验 [J]. 海洋科学 23 (6) : 9 ~ 11 .
- 童银洪 , 邓陈茂 , 陈敬中 . 2005. 中国珍珠业的历史、现状和发展 [J]. 中国宝石 57 (3) : 27 ~ 29 .
- 童银洪 , 沈海光 . 2001. 南珠的质量评价与检测方法 [J]. 中国宝石 , No. 1 : 68 ~ 69 .
- 魏青山 , 王玉凤 . 1994. 论丽蚌资源的保护与增值 [J]. 水产科技情报 21 (1) : 38 ~ 39 .
- 夏蓓影 . 1989. 建议尽快开发我省白云岩 [J]. 江西地质科技 , 2 : 20 ~ 26 .
- 徐立铨 . 1992. 白云岩的开发利用 [J]. 中国建材 , 7 : 28 ~ 29 .
- 于文芹 , 田海芹 . 1995. 沉积岩中放射性元素的分布规律及其在层序地层学研究中的应用 [J]. 石油大学学报 (自然科学版) , 19 (3) : 17 ~ 22 .
- 张刚生 , 谢先德 , 王德强等 . 2003. 我国主要育珠贝 (蚌) 贝壳珍珠层的扫描电子显微镜研究 [J]. 热带海洋学报 22 (1) : 55 ~ 61 .
- 郑水林 . 2003. 非金属矿加工与应用 [M]. 北京 : 化学工业出版社 , 33 ~ 38 .