

# 珍珠层有机质及其矿化响应研究

张 恩<sup>1</sup>, 胡林玉<sup>2</sup>, 黄福泉<sup>1</sup>, 彭明生<sup>1</sup>

(1. 中山大学 地球科学系, 广东 广州 510275; 2. 广东省博物馆, 广东 广州 510000)

**摘 要:** 珍珠层中的有机质极其重要, 它不仅是生物矿物与纯无机矿物的根本区别, 而且具有重要的生物矿化响应效应。但珍珠层中有机质含量极低, 约为珍珠层体积的 5%, 致使研究手段受到了很大限制。选择广西、广东、浙江、江苏等地的海水养殖珍珠、淡水养殖珍珠、育珠贝贝壳中的珍珠层以及现代珊瑚、珊瑚化石作为研究对象, 通过日立 835-50 型高速氨基酸分析仪获得了各样品氨基酸的种类和含量, 继而进行相关性分析和聚类分析, 得到一些具有特点的氨基酸组合或类, 结合对珍珠层进行的 TEM、SEM 等电镜观察结果, 发现这些组合和类很可能分别对应于珍珠层中不同空间位置、不同结构、不同种类和不同形态大小的有机大分子。由此认为有机质的矿化响应十分复杂、多样, 并可以通过诱导和控制作用形成多样化、相互演化、复杂的无机矿物及珍珠层独特的微结构。这一结论对于阐释珍珠层有机质复杂多样的矿化响应具有重要意义。

**关键词:** 珍珠层; 有机质; 微结构; 矿化响应

中图分类号: P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2013)01-0129-08

## Organic matter in nacre and its mineralization effect

ZHANG En<sup>1</sup>, HU Lin-yu<sup>2</sup>, HUANG Fu-quan<sup>1</sup> and PENG Ming-sheng<sup>1</sup>

(1. Earth Science Department of Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China;

2. Guangdong Museum, Guangzhou 510000, China)

**Abstract:** Although its concentration is extremely low (about 5% of the volume of nacre) and its research technique is limited, the organic matrix in nacre not only is the most fundamental difference between biominerals and natural inorganic minerals but also has an important effect on biomineralization. In this study, the nacles of pearls and shells cultured in freshwaters and seawaters in Guangxi, Guangdong, Zhejiang and Jiangsu and those in corals were tested by Hitachi 835-50 High speed Amino Acid Analyzer and, as a result, the sorts and content of amino acids of organic matrix in nacre specimens were acquired. In combination with the microtopography of nacre's organics investigated by SEM and HRTEM, the correlation analysis and cluster analysis produced some special amino acid constitutions or categories, which correspond to different organic macromolecules in different spatial positions, structures, kinds, shapes or sizes of nacles. These analyses show that the mineralization effect of organic matrix in nacre is characterized by diversity and complexity, which results in the diversity and complexity of inorganic minerals in species, size, evolution. Hence the unique microstructure of nacre can be formed by inducing and controlling. The conclusion obtained by the authors is significant for understanding the effect of organic matrix on biomineralization in nacre.

**Key words:** nacre; organic matrix; microstructure; mineralization effect

珍珠层是珍珠和育珠贝壳的重要组成部分。与纯无机碳酸钙或珊瑚、琥珀等比较,珍珠层具有特征的微结构及优异的光学、力学性能和药用价值。这些特性在根本上取决于珍珠层中含有的少量而恰当的有机质及其特殊成分、结构及种类等(Meenakshi *et al.*, 1971; Weiner and Hood, 1975; Keith *et al.*, 1993; Weiner and Addadi, 1997; Simkiss and Wilbur, 1998; Feng *et al.*, 2000; 张刚生, 2001; 谢安建等, 2001; 崔福斋, 2007)。有机质参与矿化使珍珠层矿化区别于纯无机矿化,特殊的有机质组合也使珍珠层区别于其它生物矿化材料。但珍珠层有机质的含量极低(小于总体积的 5%),提取困难,增大了研究难度,目前对珍珠层有机质的研究多限于有机质的可溶性、氨基酸种类及其含量等方面。本文结合对珍珠层有机质微形貌的观测结果,运用边缘学科的理论方法,分析了珍珠层中有机质的氨基酸种类、含量及其组合特点,结果表明,珍珠层有机质有其独特的成分组合,种类、形貌和大小多样,与珍珠层多级、精细、有序的微结构及多样的无机矿物相对应,显示出珍珠层有机质量少而矿化响应强大的特点。

## 1 珍珠层有机质的氨基酸组成

研究选择了广西、广东、浙江、江苏等地的海水养殖珍珠、淡水养殖珍珠、育珠贝壳中的珍珠层(珍珠层组)以及现代珊瑚、珊瑚化石(珊瑚组)为实验样品,运用蛋白质水解方法,采用日立 835-50 型高速氨基酸分析仪,分别对各个粉末样品进行分析,结果检出含量不等的门冬氨酸(Asp)、苏氨酸(Thr)、丝氨酸(Ser)、谷氨酸(Glu)、脯氨酸(Pro)、甘氨酸(Gly)、丙氨酸(Ala)、胱氨酸(Cys)、缬氨酸(Val)、甲硫氨酸(Met)、异亮氨酸(Ile)、亮氨酸(Leu)、酪氨酸(Tyr)、苯丙氨酸(Phe)、赖氨酸(Lys)、氨(NH<sub>3</sub>)、组氨酸(His)、精氨酸(Arg)等 18 种氨基酸,样品的无机成分主要为碳酸钙(张恩, 2008)。进一步研究结果表明:

(1) 海水珍珠、淡水珍珠及其育珠贝壳珍珠层所含的氨基酸种类、大多数氨基酸的含量及氨基酸总量均较现代珊瑚和珊瑚化石多(高);

(2) 不同成因或不同产地、不同部位的珍珠层样品,除了个别氨基酸的相对含量有些差异外,总体变化趋势基本一致。由于形成时代和保存环境的改

变,现代珊瑚与珊瑚化石组成氨基酸各自的含量及总含量却呈明显差别,但这两者氨基酸种类及其相对含量的变化趋势却具明显的一致性。对比珍珠层组与珊瑚组两组样品,氨基酸之间相对含量的变化趋势具有明显的差别。

可见,两组样品虽然都是生物矿化材料,其有机质均是由多种氨基酸组成的,但由于各自氨基酸的种类、含量及其总量均有或多或少的差别,反映了两组矿化方式的差异,也导致了两者性能、用途等方面的差异。

## 2 珍珠层有机质氨基酸的组合特点

根据组成有机质的氨基酸的种类及其含量,采用数理统计的方法,获得了珍珠层有机质的氨基酸组合特点。

### 2.1 相关分析

相关分析是研究变量间密切程度的一种常用统计方法,相关系数则是描述这种线性关系强弱程度和方向的统计量。由于本研究样品氨基酸的分析结果不满足正态分布的条件,故选择使用 Spearman 和 Kendall 相关分析方法。

首先对测试样品及其分析结果进行了分组:Ⅰ组,海水珍珠珍珠层、淡水珍珠珍珠层、(海水、淡水)育珠贝壳珍珠层,共 6 个样品组;Ⅱ组,海水珍珠珍珠层和淡水珍珠珍珠层,共 4 个样品组。由于抽样误差的存在,样品中两种氨基酸间的相关系数不为 0,不能说明总体中两个氨基酸间的相关系数不是 0,因此必须经过检验。运用  $F$  检验并计算  $F_c$ 。然后进行以下比较:①若  $F_c < F_{0.05}$ ,接受  $H_0$ ,则  $r = 0$ , $r$  与 0 无显著差异, $r$  属于零相关。②若  $F_{0.05} < F_c < F_{0.01}$ ,拒绝  $H_0$ , $r \neq 0$ , $r$  与 0 有显著差异,当  $r > 0$ ,为正相关;当  $r < 0$ ,为负相关。③若  $F_c > F_{0.01}$ ,拒绝  $H_0$ , $r \neq 0$ , $r$  与 0 有极其显著差异,当  $r > 0$ ,为强正相关;当  $r < 0$ ,为强负相关。

从计算结果可以得出,由海水珍珠珍珠层、淡水珍珠珍珠层及其育珠贝壳珍珠层组成的Ⅰ组样品,成因较单一,氨基酸之间的相关性较明显,但仍有一些不确定的相关性。原因可能是样品成因、产地及采样部位等不同所致,如贝壳珍珠层外围包含少量角质层。至于由淡水珍珠珍珠和海水珍珠珍珠层组成的Ⅱ组样品,样品之间的差异减少,呈现 4 组非常明显的强正相关,即 Asp、Gly、Ile、Leu、Tyr 之

间 ,Thr、Glu、Pro、Val、Arg 之间 ,Ala 与 Cys 之间以及 Lys 与 His 之间。另外 ,Met 与 Phe 之间也呈正相关 ,其它氨基酸之间则几乎为零相关。具有强相关性的氨基酸种类及其性质见表 1。

表 1 珍珠层有机质中 5 组具有强相关性的氨基酸种类和性质

Table 1 Types and natures of five groups of amino acids with significant correlation in nacre

组	名称	R基类型	R基极性 & 带电性	酸碱性	生糖与(或)生酮	亲水性	等电点
1	Asp(+)	羧基	在pH=7时带负电荷	酸性	生糖	亲水	2.77
	Tyr(-)	芳香族	不带电荷的极性	中性	生糖兼生酮	疏水	5.66
	Gly	脂肪族	非极性	中性	生糖	未定	5.97
	Ile(+)	脂肪族	非极性	中性	生糖兼生酮	疏水	6.02
	Leu(-)	脂肪族	非极性	中性	生酮	疏水	5.98
2	Arg(+)	二氨基-羧基	在pH7带正电荷	碱性	生糖	亲水	10.76
	Glu(+)	羧基	在pH7带负电荷	酸性	生糖	亲水	3.22
	Val(+)	脂肪族	非极性	中性	生糖	疏水	5.96
	Pro(-)	亚氨基酸	非极性	中性	生糖	疏水	6.30
	Tyr(-)	含羟基	不带电荷的极性	中性	生糖兼生酮	亲水	6.16
3	Ala(+)	脂肪族	非极性	中性	生糖	疏水	6.00
	Cys(-)		不带电荷的极性	中性	生糖	未定	5.07
4	Lys(+)	二氨基-羧基	在pH7带正电荷	碱性	生酮	亲水	9.74
	His(-)	二氨基-羧基	在pH7带正电荷	碱性	生糖	亲水	7.59
5	Met(-)	含硫	非极性	中性	生糖	疏水	5.74
	Phe(-)	芳香族	非极性	中性	生糖兼生酮	疏水	5.48

(- )表示左旋体 ; (+ )表示右旋体。

由表 1 可见 ,具有正相关或强正相关的氨基酸 ,不论在酸碱性、R 基类型、R 基极性、带电性 ,还是亲水性、等电点等方面都有其特点。例如 ,具有强正相关性的第 1 组氨基酸主要为中性氨基酸 ,少数为酸性。第 2 组氨基酸主要为中性 ,少数为酸性和碱性。其他强正相关性组的氨基酸要么均为中性 ,要么全为碱性。至于等电点 ,具有强正相关的第 1 组氨基酸总体较低(其中 1 个等电点 2.77 极低) ,第 2 组氨基酸较高(1 个等电点 10.76 极高) ,但两者都是由 4 个较高的与 1 个较低的组合。其他(强)正相关氨基酸组(各两种) ,两者的等电点均较接近。

以上特点表明 ,具有相关性氨基酸才有可能组合成有机大分子 ,或者对组成有机大分子的结构及性质具有决定性的作用和意义。

### 2.2 聚类分析

聚类分析是根据事物本身的特性研究个体分类的方法。聚类分析的原则是同一类中的个体有较大的相似性 ,不同类中的个体差异较大 ,即将距离最近或最相似的聚为一类。

在进行聚类之前 ,PROXIMITIES 过程先根据反映有机质特性的氨基酸对原始数据进行预处理 ,

即利用标准化方法对分析数据进行一次转换 ,并计算相似性测度或距离测度。然后根据转换后的数据进行聚类分析 ,得出统计图——Dendrogram 树形图。

对 I 组和 II 组样品聚类分析的结果见图 1。可以看出 ,不同的样品组合 ,其氨基酸的分类数目、每类组成的氨基酸种类、排列顺序及其类间距均有不同程度的差异。根据欧氏距离平方划分的氨基酸类、所含氨基酸及其排列顺序见表 2。

相比较而言 ,I 组样品成因产地更复杂 ,但两组样品均为其中的珍珠层部分 ,成分差异不大 ,所以其氨基酸聚类分析结果有一定的相似性和可比性 :同时将样品组的氨基酸分别分为 5 类、4 类和 3 类时 ,两组样品中各类对应氨基酸种类和数量完全相同 ;各类的氨基酸排列顺序具有一定的相似性 ,即使包含氨基酸最多的氨基酸类也是由①、②、③或③、②、①与 Leu、Arg 的组合组成。

同时 ,两者的聚类分析结果也有一定的差异。将样品组的氨基酸分为相同数量类时 ,两者对应的欧氏距离平方各不相同。在欧氏距离平方为 1.2 的水平上 ,I 组样品的氨基酸还可分为 6 类 ,除了 Leu、Arg、Asp、Ala、Gly 等 4 类外 ,还有①与②组成 1 类 ,

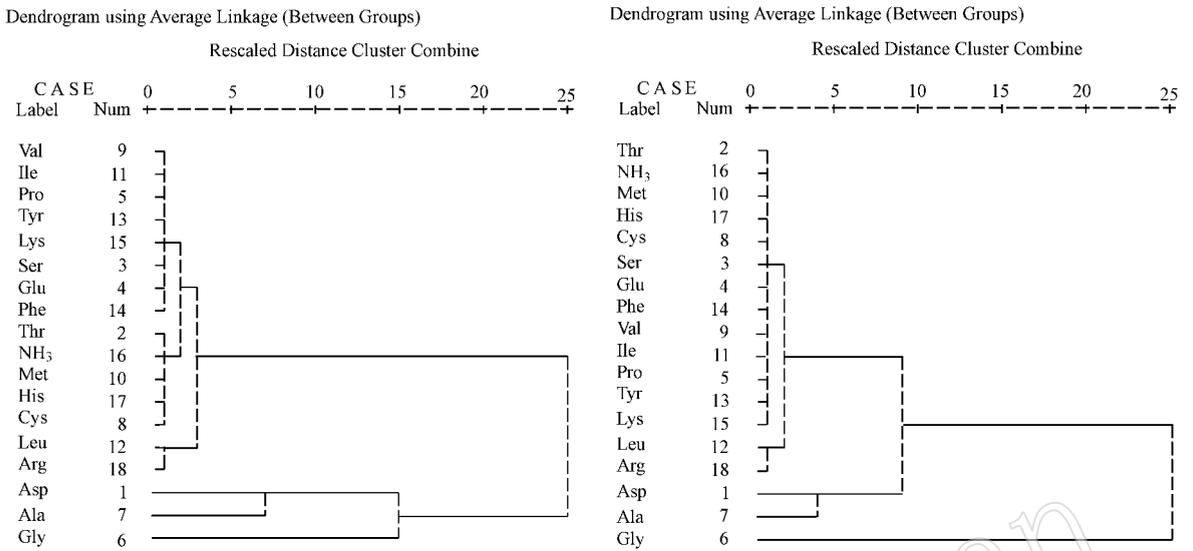


图 1 不同珍珠层样品的聚类树形图(左为 I 组,右为 II 组)

Fig. 1 Amino acid cluster analysis dendrogram of nacre (Left : Group I ; right : Group II )

表 2 两组珍珠层样品氨基酸的聚类分析结果

Table 2 Amino acid cluster analysis types of two groups of nacre

组	I				II				
欧氏距离平方及其对应氨基酸类	2	①	②	③	1.2	③	②	①	
		Leu.Arg				Leu.Arg			
		Asp				Asp			
		Ala				Ala			
	3.5	Gly			Gly				
		①	②	③	Leu.Arg	③	②	①	Leu.Arg
		Asp				Asp			
		Ala				Ala			
	8	Gly				Gly			
		①	②	③	Leu.Arg	③	②	①	Leu.Arg
		Asp.Ala				Asp.Ala			
	16.5	Gly				Gly			
①		②	③	Leu.Arg	③	②	①	Leu.Arg.Asp.Ala	
	Asp.Ala.Gly				Asp.Ala.Gly				
					10				

① Val. Ile. Pro. Tyr. Lys ; ② Ser. Glu. Phe ; ③ Thr. NH<sub>3</sub>. Met. His. Cys.

③单独为 1 类。将样品组的氨基酸分为 2 类时,两组对应类的氨基酸数量不同,曾为一类的 Asp、Ala 组合方式各异。对应每个欧氏距离平方划分的类

中,包含氨基酸种类最多的类,虽然两组样品中的氨基酸种类和数量完全相同,但氨基酸的排列顺序不同,分别由 ①、②、③(Leu、Arg)与 ③、②、①(Leu、

Arg)。同时,随着欧氏距离平方值的增大,样品组氨基酸类减少,其中有一类的氨基酸种数增加,而且似乎是以一种组合方式增加,如包含氨基酸种类最多的类分别由①、②、③或③、②、①增加为①、②、③、Leu、Arg或③、②、①、Leu、Arg,增加为③、②、①、Leu、Arg、Asp、Ala。可见,在聚类分类中还隐含着另外一种氨基酸组合方式。

总之,将样品氨基酸分为2类、3类或4类时,其类间距离比较大,说明各类的特点比较突出,尤其是I组样品的氨基酸。

### 3 珍珠层有机质的微观形貌

运用高分辨透射电镜(HTEM)和扫描电镜(SEM)对样品进行观察,可以见到珍珠层中有机质的形貌大小各异。根据有机质的空间位置和形貌大小,可将其分为3种类型:

(1)层间有机质:位于相邻的两个文石微片层之间。平面上呈凹凸不平的连续薄层状,厚约 $0.03 \sim 0.05 \mu\text{m}$ ,覆盖于被有机质胶结的文石板片微薄层表面,在文石板片上凸起,在文石间的有机质呈凹形,形成珍珠层表面的网状暗纹(图2b)。在珍珠层的垂直剖面上呈浅色线状或条带状(图2a)。

(2)晶间有机质:分布于文石板片间或棱柱晶体间。在平行珍珠层微片层面上,有机质呈不连续片状夹于相邻的多边形文石板片间,而形成不连续的网状暗色条纹(图2b)。在垂直珍珠层的剖面上,呈短片条状分布于同层板条状文石间,长度与文石板片厚度基本一致(图2f)。在棱柱层,有机质则呈纤维状,缠绕着各个柱状晶体(图2c)。

(3)晶内有机质:分布于文石板片内部。在切面上呈纳米大小的圆形、椭圆形、哑铃形等镶嵌于文石晶体内(图2d、2e),个别呈六边形,极有可能是充填于文石或其“晶畴”(block)的负晶中。这些有机质有的呈孤立状,有的相互连接,实际情况尚需进一步多角度观察确定。

### 4 讨论与结论

珍珠层具有许多优异性能,本质上归结于其中的有机质。有机质的重要性在于能参与和控制珍珠层的整个矿化过程,成为珍珠层重要的组成部分并能“包裹”约占体积95%的无机矿物质。

前人很早就注意到有机质及其对珍珠层的矿化作用。Crenshaw(1972)首先采用EDTA对薪蛤脱钙,获得较完整的有机质。Lowenstan(1988)的“有机调制矿物形成”提出了有机大分子的生物诱导矿化和有机质调控或生物控制作用。其中,生物诱导矿化中有机质对矿物的类型和结构的控制十分有限,但有机质对沉积矿物的成核、生长、形貌、结构和最终位置等均有控制。同时,这一过程是动态受控的,即矿化的每一步都发生在设定的时间和空间范围内。有机质对矿化控制的程度还因物种而异(Weiner and Addadi, 1997)。此后,不同领域的科学家分别从有机-无机界面作用到分子识别、分子几何匹配,从细胞调控进入基因调控,将生物矿化的研究引入机理探索的层次。有些学者采用不同的研究方法,因研究对象与侧重点不同,根据所观察到的现象,提出了珍珠层矿化的模式或机理,如模板说(Weiner and Hood, 1975)、隔室理论(Nakahara *et al.*, 1982)及矿物桥说(Schaffer, 1997)等。这些理论虽然不能解释生物矿化的所有现象,并且仍存在一些争议,但在一定程度上揭示了有机质矿化响应的复杂多样性。

珍珠层有机质的矿化响应还表现在,它能造成珍珠层中无机相的种类、形态、大小及其演变关系的复杂多样性。目前为止,珍珠层中已发现的无机碳酸钙有文石、方解石、球文石(马红艳等, 2001)、六水碳酸钙和非晶碳酸钙(Hasse *et al.*, 2000; Weiss *et al.*, 2002)等。在形态大小方面,除了排列有序的微米级文石板片、方解石棱柱外,在有机质中,尤其在文石板片与有机质的接触部位还存在大量的球文石及纳米颗粒包裹体(张妮等, 2005; 张恩等, 2008)。在微米级的文石晶片之间还夹杂有孪晶(Marsh and Sass, 1980),甚至多边形文石板片也不是一个完整的单晶,而是由相同结晶学取向的纳米颗粒构成的多晶体(侯东芳等, 2007)。研究还发现,软体动物幼年期贝壳由无定形碳酸钙(ACC)、少量六方碳酸钙及文石组成,成年壳则主要为文石或方解石晶体(Hasse *et al.*, 2000; Weiss *et al.*, 2002; Addadi *et al.*, 2003; Nassif *et al.*, 2005)。虽然目前尚未找到ACC相形成和转变的直接证据,但也再一次说明有机质矿化响应的复杂性。

上述有机质的一些矿化响应在体外仿生合成实验中都经得到证实。如通过不同有机质合成碳酸钙,可以得到不同的无机矿物相的实验,利用不同有

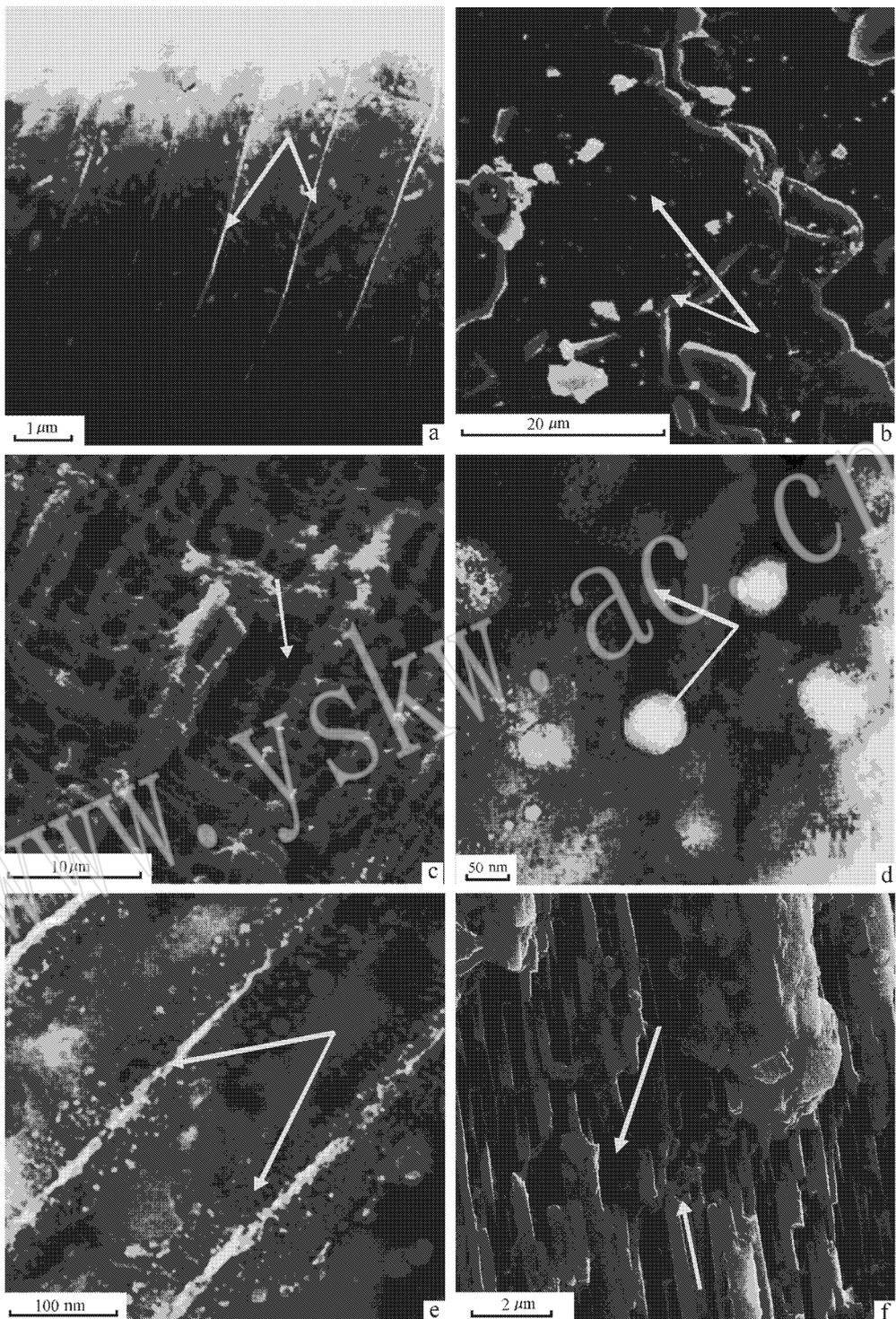


图 2 珍珠层及其有机质的 TEM 像 (a, d, e) 和二次电子像 (b, c, f)

Fig. 2 Secondary SEM images (a, d, e) and TEM images (b, c, f) of nacre

机质合成不同晶形大小无机碳酸钙的实验。马玉菲等(2009)研究认为珍珠层中不同性质的有机质对碳酸钙结晶的影响不同。无机碳酸钙相转变实验也在

探索之中(徐旭荣等,2008)。在生物环境体系中,ACC相既可以被富含羟氨酸、氨基乙酸、谷氨酸盐、磷酸盐和多聚糖等大分子稳定下来,也可以转变生

成方解石(Politi *et al.*, 2004)。大量的体外模拟矿化实验研究表明,不同有机质的矿化响应各异。珍珠层有机质矿化响应的复杂性和多样性缘于珍珠层有机质成分、种类、结构及各自含量等方面的复杂多样性。

根据能否溶于水或其他溶剂(如EDTA溶液),可将珍珠层有机质分为不溶性基质(Water Insoluble Matrix, WISM)和可溶性基质(Water soluble Matrix, WSM)两大类(Weiner and Hood, 1975; Mann, 1988; 姜国良等, 2002)。用水和弱酸提取(Ma Yufei *et al.*, 2011)出的珍珠层有机质可分为水溶有机质、酸溶有机质和酸不溶有机质3类。有机质的种类及其含量对文石、球文石的形成、稳定性的响应不同。结合以上电镜分析结果,发现珍珠层有机质的形态、大小及其空间位置多种多样,对应包裹的无机相的种类、状态、性质等或多或少也有一定差异。事实上,不同的无机矿物质相无论形成、存在或演变都需要相应的介质环境。即使同一种晶体,不同方位面网的离子种类、数量及其排列方式等也多不相同,各自要求不同性质或不同功能的有机质大分子与之相作用而达到诱导或控制其生长的目的。期间有机质的任何变化,包括珍珠贝分泌有机质的量、种类等,都会影响到珍珠层矿化的结果,包括组成珍珠层无机晶体的种类、形态及珍珠层微结构等。所以,珍珠层复杂的微结构及矿物相表明其有机质的成分、结构、种类及性质等也是复杂多样的。珍珠层有机质氨基酸的相关性和聚类分析结果,很有可能细化了有机质的成分、结构、种类或性质等,正是多种独特有机大分子的矿化作用,形成了珍珠层独特的微结构及多种形状大小矿物相的共存。由此可以得出以下结论:

(1) 珍珠层有机质的氨基酸种类多样,含量各异,它们之间不仅有相同或相似的变化趋势,而且具有独特的强正相关性组和聚类,很可能反映了珍珠层有机质大分子结构、种类的多样性;

(2) 电镜分析结果表明珍珠层有机质形态上和空间位置的多样性,反映了诱导或控制珍珠层矿化有机质大分子种类、结构、成分或性质等方面的差异,它们从不同空间位置与无机晶体不同方位或不同性质的面网相作用,控制晶体的生长及其形态等,形成珍珠层多级有序的微结构和多种、多形态大小、具有复杂演化关系的无机矿物相;

至于这种组合与哪些特定成分、结构、种类或性

质的有机质相对应,还有何实际意义,均有待于进一步理论探索和实验证明。

## References

- Addadi L, Raz S and Weiner S. 2003. Taking advantage of disorder: Amorphous calcium carbonate and its roles in biomineralization[J]. *Adv. Mater.*, 15(12): 959-970.
- Crenshaw M A. 1972. The soluble matrix from *Mercenaria* shells[J]. *Biomaterialization*, 6: 6-11.
- Cui Fuzhai. 2007. *Biomaterialization*[M]. Beijing: Tsinghua University Press (in Chinese).
- Feng Q L, Pu G, Pei Y, *et al.* 2000. Polymorph and morphology of calcium carbonate crystals induced by proteins extracted from mollusk shell[J]. *J. Cryst. Growth*, 216(1-4): 459-465.
- Hasse B, Ehrenberg H, Marxen J C, *et al.* 2000. Calcium carbonate modifications in the mineralized shell of the freshwater snail *Biomphalaria glabrata*[J]. *Chem-Eur. J.*, 6: 3 679-3 685.
- Hou Dongfang, Zhou Shugen and Zheng Maosheng. 2007. In situ SEM observation of crack propagation an analysis of the toughening mechanism in nacre[J]. *Journal of Materials Science & Engineering*, 25(3): 388-391 (in Chinese with English abstract).
- Jiang Guoliang, Chen Li and Liu Yun. 2002. The organic matrix of molluscan shell and its relevance to biomineralization[J]. *Marine Sciences*, 26(2): 16-18 (in Chinese with English abstract).
- Keith J, Stockwell S and Ball D. 1993. Comparative analysis of macromolecules in mollusc shells[J]. *Comp Biochem. Physiol.*, 105B: 487-496.
- Lowenstam H A. 1988. Minerals formed by organisms[J]. *Science*, 211: 1 126-1 131.
- Ma Hongyan, Dai Tagen, Yuan Kuirong, *et al.* 2001. The first discovery of vaterite in lusterless fresh-water pearls of Leidian, Zhejiang[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 21(2): 153-157 (in Chinese with English abstract).
- Ma Yufei, Gao Yonghua and Feng Qingling. 2011. Characterization of organic matrix extracted from fresh water pearl[J]. *Materials Science and Engineering C*, 31: 1 338-1 342.
- Ma Yufei, Gao Yonghua, Ren Dongni, *et al.* 2009. The effect of soluble matrix proteins from aragonite pearl crystallization of CaCO<sub>3</sub>[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 28(6): 605-610 (in Chinese with English abstract).
- Mann S. 1988. Molecular recognition in biomineralization[J]. *Nature*, 332: 119-124.
- Marsh M E and Sass R L. 1980. Aragonite twinning in the molluscan bivalve hinge ligament[J]. *Science*, 208: 1 262-1 263.
- Meenakshi V R, Hare P E and Wilbur K M. 1971. Amino acids of the organic matrix of neogastropod shell[J]. *Comp. Biochem. Physiol.*, 40B: 1 037-1 043.
- Nakahara H, Bevelander G and Kakei Mitsuo K. 1982. Electro microscopic and amino acid studies on the outer and inner shell layers of

- Haliotis rufescens [ J ]. VEBUS , 4( 1 ): 33~46.
- Nassif N , Pinna N , Gehrke N , *et al.* 2005. Amorphous layer around aragonite platelets in nacre [ J ]. Proc. Natl. Acad. Sci. USA , 102 ( 36 ): 12 653~12 655.
- Schaffer T E , IonescuZanetti C , Proksch R , *et al.* 1997. Does abalone nacre form by heteroepitaxial nucleation or by growth through mineral bridges [ J ]. Chem. Mater. , 9 : 1 731~1 740.
- Simkiss K and Wilbur K M. 1998. Biom mineralization : Cell Biology and Mineral Depositor [ M ]. Academic Press , Inc.
- Weiner S and Addadi L. 1997. Design strategies in mineralized biological material [ J ]. J. Mater. Chem. , 7 : 689~702.
- Weiner S and Hood L. 1975. Soluble protein of the organic matrix of mollusk shells : a potential template for shell formation [ J ]. Science , 190( 5 ): 987~988.
- Weiss I M , Tuross N , Addadi L , *et al.* 2002. Mollusc larval shell formation : Amorphous calcium carbonate is a precursor phase for aragonite [ J ]. J Exp. Zool. , 293 : 478~491.
- Xie Anjian , Shen Yuhua , Zhang Shengyi , *et al.* 2001. Study on interactions between BSA and calcium carbonate in saline solution [ J ]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry , 4 : 603~607 ( in Chinese ).
- Xu Xurong , Cai Anhua , Liu Rui , *et al.* 2008. Amorphous calcium carbonate in biom mineralization [ J ]. Progress in Chemistry , 20( 1 ): 54~59 ( in Chinese with English abstract ).
- Zhang En. 2008. Study on the Micro-constituents , Microstructure and Applications of Chinese Cultured Pearls [ D ]. Guangzhou : Sun Yat-sen University.
- Zhang En , Peng Mingsheng , Liang Chaolun , *et al.* 2008. Electron microscopic study of the nanometer minerals and microstructure of marine cultured pearls [ J ]. Acta Mineralogica Sinica , 28( 2 ): 112~116 ( in Chinese with English abstract ).
- Zhang Gangsheng. 2000. In Situ Study of Carotenoids in Nacre and Its Microstructure Characteristics [ D ]. Guangzhou : Guangzhou Institute of Geochemistry , Chinese Academy of Sciences ( in Chinese ).
- Zhang Ni , Guo Jichun , Zhang Xueyun , *et al.* 2005. Discussion on pearl 's formation mechanism from the discovery of aragonite spherical grains in fresh pearl [ J ]. Acta Mineralogica Sinica , 25( 3 ): 307~311 ( in Chinese with English abstract ).
- Politi Y , Arad T , Klein E , *et al.* 2004. Sea urchin spine calcite forms via a transient amorphous calcium carbonate phase [ J ]. Science , 306 ( 5 699 ): 1 161~1 164.

## 附中文参考文献

- 崔福斋. 2007. 生物矿化 [ M ]. 北京 : 清华大学出版社.
- 侯东芳 , 周树根 , 郑茂盛. 2007. 贝壳珍珠层断裂过程的原位观察及其增韧机制分析 [ J ]. 材料科学与工程学报 , 25( 3 ): 388~391.
- 姜国良 , 陈 丽 , 刘 云. 2002. 贝壳有机基质与生物矿化 [ J ]. 海洋科学. 26( 2 ): 16~18.
- 马红艳 , 戴塔根 , 袁奎荣 , 等. 2001. 浙江雷甸淡水无光珠中球文石的首次确认 [ J ]. 矿物学报 , 21( 2 ): 153~157.
- 马玉菲 , 高永华 , 任冬妮 , 等. 2009. 淡水文石珍珠可溶性有机质对  $\text{CaCO}_3$  结晶的影响 [ J ]. 岩石矿物学杂志 , 28( 6 ): 605~610.
- 谢安建 , 沈玉华 , 张胜义 , 等. 2001. 生理盐水中牛血清蛋白与碳酸钙的相互作用研究 [ J ]. 无机化学学报 , 17( 4 ): 603~607.
- 徐旭荣 , 蔡安华 , 刘 睿 , 等. 2008. 生物矿化中的无定型碳酸钙 [ J ]. 化学进展 , 20( 1 ): 54~59.
- 张 恩. 2008. 珍珠微成分、微结构研究及其应用 [ D ]. 广州 : 中山大学.
- 张 恩 , 彭明生 , 梁超伦 , 等. 2008. 珍珠显微结构及纳米矿物的电镜分析 [ J ]. 矿物学报 , 28( 2 ): 112~116.
- 张刚生. 2001. 珍珠层的微结构及其类胡萝卜素原位研究 [ D ]. 广州 : 中国科学院广州地球化学研究所.
- 张 妮 , 郭继春 , 张学云 , 等. 2005. 淡水珍珠中文石球粒的发现与成珠机制探讨 [ J ]. 矿物学报 , 25( 3 ): 307~311.