

教科书关于霏石结构的错误理论

陈俊豪 陈贵卿

暨南大学 广东 广州 510630

摘要: X射线衍射技术揭示了现代贝壳和棱柱珍珠的晶体结构, 以及贝壳在地下埋藏多年后的变化。研究结果表明: 1.现代贝壳的棱柱层由霏石组成, 而非方解石, 这与古贝壳的棱柱层相同。2.棱柱珍珠同样由霏石构成。3.经过长时间的地质作用, 贝壳中的方解石含量减少, 而霏石并未转化为方解石, 反而是方解石向霏石转变。这一发现有助于我们理解贝壳和珍珠的矿物学特性及其在地质过程中的稳定性。

关键词: 海洋生物学; X-射线衍射; 贝壳; 棱柱珍珠; 霏石(文石)结构; 方解石结构; 地质学结晶学

引言

科学不断发现新理论、新观念, 推翻错误理论和观念。可教科书从不更正, 谬论遗留后代。教科书关于霏石结构的错误理论有两方面:

(1) 在中国权威教材《贝类学纲要》中, 作者张玺和齐钟彦提出贝壳具有三层不同的晶体结构。这一理论为贝壳的矿物学研究提供了基础框架。贝壳的主体部分, 即棱柱层, 原本被认为是由方解石构成的, 但这一观点已被纠正, 证实其实际是由霏石组成。中国贝类学界在研究中广泛引用了日本的文献资料, 因此这些错误的理论可能源自日本。

日本学者小林新二郎和渡部哲光在1959年的研究中曾错误地认为土黄色的棱柱珍珠具有方解石结构, 这一观点在国内外多篇论文中未受质疑。事实上, 所有的棱柱珍珠均由霏石构成, 并不包含方解石结构。

(2) 地质结晶学领域的文献^{[4][5][6]}曾普遍认为霏石结构物理上不稳定, 并最终会转化为方解石结构, 这一观点被视为常识。这一理论实际上是错误的, 真实情况是方解石结构会转变为霏石结构。

霏石(又称文石)是一种宝石, 其成分主要包括霏石本身, 以及方解石、氧化铁和蛋白石等矿物, 属于次生矿物类型, 其中霏石占据主要成分。全球仅有西藏、中国台湾的澎湖群岛以及意大利的西西里岛等地产出这种宝石。理论上, 由于地质年代的漫长, 霏石宝石中的霏石结构应该已经完全转变成了方解石结构, 但现实中这些宝石依然保持着霏石结构, 这表明原有的理论存在错误。

1 材料与方法

1.1 现代贝壳。中科院南海海洋研究所三亚站长谢玉坎研究员提供以下贝壳。

马氏珍珠贝、白蝶珍珠贝、翡翠贻贝、三角帆蚌、褶纹冠蚌、企鹅珍珠贝、红珠母贝、黑珠母贝、长耳珍

珠贝、背角无齿蚌、佛耳丽蚌、西施舌、泥蚶、文蛤x壳、翡翠贻贝s壳、鳞砗磲、文蛤、鸚鵡螺、大马蹄螺、金口蝶螺、蛇首眼球贝、黄边糙鸟蛤、截形白樱蛤、河蚬、杂色鲍鱼、渔舟延螺、贻贝, 紫斑海菊蛤、敦氏猿头蛤, 缢蛏, 近江牡蛎, 紫色裂江瑶和深海团结蛤。

将珍珠和贝壳的不同层次分别磨成细粉, 并通过360目的筛子筛选。使用D/max-1-A型号X射线衍射仪, 配备铜靶K α 射线源, 在40千伏、50毫安的设置下, 进行30分钟的2 θ 角范围从2°至8°的衍射分析, 使用Plot绘图仪, 仪器自动记录并打印出2 θ 角、绝对强度I和晶面族间距d的数据。这些数据将与JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standards)标准物相分析卡进行比对, 以确定样品的晶体结构。

谱线符合PDF卡041-1475者为霏石结构, 谱线符合PDF卡47-1743者为方解石结构。

$d = 0.1974\text{nm}$, 谱线底部横杆的为霏石结构。 $d = 0.3030\text{nm}$, 谱线底部虚线的为方解石结构。 $d = 0.3019$, 谱线底部为波纹的为方解石III结构, $d = 0.3336$ 谱线底部为杆、点、杆的为二氧化硅结构。

1.2 古代贝壳

在20世纪80年代, 黄宝玉研究员从南京古生物研究所提供了包括裂齿蛤、射线裂脊蚌、杜氏真珠蚌和丽蚌在内的四种古贝壳样本, 这些样本均采集自山西襄汾的丁村102点, 年代跨度从几百年到几千年不等。

从广州南海海洋研究所, 谭焯辉研究员和陈志云博士处借用了四种古贝壳样本, 包括纹班棱蛤、光滑蓝蛤、河蚬以及大蚬。前三种古贝壳样本纹班棱蛤、光滑蓝蛤和河蚬, 均来自广东顺德袁周生产队的1号井, 属于晚第四纪松散沉积岩层, 采集于1970年代初。第四种样本大蚬则来自广东顺德龙眼村的水利工程挖掘现场, 年代大约在500至1000年之间。

同上研磨成粉末，通过360目筛网。采用锐影(Empyrean) X-射线衍射仪衍射。

2 实验结果

2.1 贝壳的珍珠层结构

牡蛎壳(*Ostrea rivularis*)的珍珠层是方解石结构，而紫色裂江瑶壳(*Pinna atropurpurea*)的白色内层则是霏石结构。尽管裂江瑶壳周围的黑色发光部分是方解石结构，通常这被认为是珍珠层的一部分。

其余贝壳的珍珠层全是霏石结构。说明上述理论是正确的。

2.2 贝壳的棱柱层结构

目前，紫色裂江瑶壳(*Pinna atropurpurea*)的棱柱层已被确认为方解石(calcite)结构，这在已知的贝壳结构中较为罕见，牡蛎*Ostrea rivularis*壳松散部分是方解石calcite-III结构。其余贝壳的棱柱层全是霏石结构。说明上述理论是错误的。

有些贝壳太薄，无法分层，只好全壳X-射线衍射。紫斑海菊蛤*Spondylus nicobaricus*，杂色鲍鱼*Haliotis diversicolor*，鱼舟延螺*Nerita albicilla*，贻贝*Mytilus edulis*，敦氏猿头*Chama dunker*和深海团结蛤*Abra profundorum*等全壳也是霏石结构。

2.3 贝壳的角质层结构。贝壳的角质层由丰富的非晶态有机物质构成。一些贝壳中不仅存在霏石(aragonite)结构，还有方解石(calcite)结构。《贝类学纲要》提出的观点，即贝壳的角质层完全由贝壳素(conchiolin)组成，是不准确的。

2.4 棱柱珍珠全是霏石结构，不含方解石结构

2.5 裂齿蛤壳*Schistodesmus sp.*棱柱层。野外号码ADY201，1983/9/9。全部谱线为霏石结构，无杂质谱线。

2.6 射线裂脊蚌壳*Schistodesmus lampreyanus*(Baird & Adams)棱柱层。野外号码ADY201，1986/12/16。全部谱线为霏石结构，无杂质谱线。

2.7 圆顶珠蚌壳*Unio douglasiae* Griffith et Pidgeon。野外号码ADY201，1986/12/16。

2.7.1 圆顶珠蚌壳珍珠层。方解石的谱线特征非常微弱，其在样本中的比例仅占0.15%，而所有其他谱线均显示为霏石结构，没有检测到杂质的谱线。

2.7.2 圆顶真珠蚌壳角质层。全部谱线为霏石结构，无杂质谱线。

2.8 丽蚌壳*Lamprotula hazinic*(Heude)。野外号码ADY193，1986/12/16。

2.8.1 丽蚌壳珍珠层。全部谱线为霏石结构，无杂质谱线。

2.8.2 丽蚌壳棱柱层。唯一出现方解石弱谱线 $d_{104} = 0.3034\text{nm}$ 。方解石相对霏石含量为0.23%。其余全部谱线为霏石结构。

2.8.3 丽蚌壳角质层。唯一出现方解石弱谱线 $d_{104} = 0.3024\text{nm}$ 。方解石相对霏石含量为0.17%。其余全部谱线为霏石结构。

2.8.4 现代丽蚌壳制造的珍珠核*Lamprotula hazinic*(Heude)。全部谱线为霏石结构，无杂质谱线。

2.9 梭蛤科*Trapezidae*，纹斑梭蛤*Trapezium liratum*(Reeve,1843)壳角质层

结果见表1，下同。在X射线衍射分析中，两条明显的二氧化硅谱线分别对应于晶面间距 $d = 0.3370\text{nm}$ 和 $d = 0.1824\text{nm}$ ，其相对强度 I/I_0 分别为70.2%和56.00%。这些谱线的出现归因于古贝壳在土壤中长期沉积而吸附的二氧化硅，而现代贝壳样本中并未观察到这些谱线。除了这两条二氧化硅谱线外，其余所有谱线均归属于霏石结构，没有检测到其他杂质的谱线。

2.10 蓝蛤科*Corbulidae*，光滑蓝蛤*Potama corbula laevis*(Hinas)壳角质层

所有检测到的谱线均与JCPDS卡片编号041-1475相匹配，表明为霏石结构，并且没有发现任何杂质的谱线。

2.11 蜆科*Corbiculidae*，河蜆*Corbicula fluminea*(Müller)

2.11.1 河蜆壳棱柱层。全部谱线为霏石结构，无杂质谱线。

2.11.2 河蜆壳角质层。表中次强以下的绝大部分谱线为霏石结构。

检测到两条较弱的方解石谱线，其晶面间距分别为 $d_{104} = 0.3033\text{nm}$ 和 $d_{113} = 0.2282\text{nm}$ ，对应的相对强度比为 I/I_0 分别为8.71%和7.26%。

霏石的主要谱线在 $d = 2.697\text{nm}$ 处，其相对强度为 $I/I_0 = 67.1\%$ 。方解石的主要谱线在 $d = 0.3033\text{nm}$ 处，相对强度为 $I/I_0 = 8.71\%$ ，方解石在样本中的相对含量大约为1.2%。此外，二氧化硅 SiO_2 的最强谱线在 $d = 0.3336\text{nm}$ ，次强谱线在 $d = 0.4249\text{nm}$ ，与 $d_{100} = 0.4255\text{nm}$ 的谱线相近。

还有一条杂质谱线 $d = 0.3205\text{nm}$ ， $I/I_0 = 18.38\%$ 谱线，不知为何物。

河蜆壳的角质层中二氧化硅的含量较高，这是由于长期在土壤中沉积而吸附的，现代贝壳中并未观察到此类谱线。去除这些二氧化硅后，河蜆壳仍显示出完整的霏石结构。古河蜆壳与现代河蜆壳的霏石结构谱线相同，没有发生变异。

2.11.3 现代河蜆壳棱柱层。仅检测到一条微弱的杂

质谱线,其晶面间距为 $d = 0.3632\text{nm}$,相对强度为 $I/I_0 = 3.21\%$ 。除此之外,所有谱线均表明为霏石结构,未发现其他杂质的谱线。

2.12 蚬科 *Corbiculidae*, 大蚬 *Corbicula maxima* Prime

采自广东顺德龙眼村水利工程挖掘。采集时间:1961年2月。

2.12.1 大蚬壳珍珠层。全部谱线为霏石结构,无杂质谱线。

X-射线衍射测试显示,其最强烈的谱线 $d = 0.2875\text{nm}$ 的绝对强度高达4290.7,远超过一般贝壳谱线的最大强度700左右。该谱线特征显著,尖锐且数量少,表明存在较厚的霏石晶粒,呈现出“单晶化”的趋势,且未检测到杂质谱线。这与地质结晶学传统观点相反,即霏石结构不稳定并最终转化为方解石。实际上,霏石结构显示出向更高结晶度发展的趋势,证明了其稳定性。

根据Scherrer方程,晶体的X射线衍射理论表明,谱线的增强、变窄和数量减少是由于晶粒在特定衍射方向上的生长和增厚(即择优取向),这种现象我们暂时称之为“单晶化趋势”。

贝壳珍珠层的生长实质上是霏石晶体的发育过程,期间晶体持续处于非平衡状态。晶格中可能因缺失或杂质的掺入而发生扭曲,这导致晶面族间距 d 的变化,从而使衍射谱线变宽。同时,这个过程会持续产生新的内部应力。贝类死亡后,晶体停止生长,不再产生新内应力。贝壳内部的应力会随着时间逐渐释放,晶格中的空位被填补或杂质被排到晶粒边界,以减少内应力。这种应力的集中可能导致晶粒边界更易受到风化。随着霏石晶粒的持续生长,衍射谱线因此变得更强、更窄且数量减少!

由于大蚬壳较大,受周围土壤影响较小,更能体现此过程。

2.12.2 大蚬壳棱柱层。全部谱线为霏石结构。它的衍射图谱类似珍珠层,也是很厚的霏石晶粒,有“单晶化趋向”,不存在杂质谱线。

霏石晶体的最强衍射峰在 $d = 0.2709\text{nm}$ 处,其绝对强度高达3406.33,显示出非常强且窄的谱线特征,且谱线数量较少。然而,由于棱柱层位于贝壳的中间,介于珍珠层和角质层之间,其内应力的释放速度相对较慢,这导致其衍射谱线相较于珍珠层略为增多。

2.12.3 大蚬壳角质层。全部谱线为霏石结构,无杂质谱线。

最强谱线 $d = 0.1980\text{nm}$ 的绝对强度 $I = 481.16$,较前两种弱了,由于角质层的非晶质有机物较多,影响了单晶化,使得绝对强度大为下降,谱线又稍多一些。

3 研究结论

3.1 《贝类学纲要》中关于贝壳棱柱层为方解石结构的观点并不准确。实际上,目前仅在牡蛎壳和紫色裂江瑶的棱柱层中发现了方解石结构,而其他贝壳的棱柱层均由霏石构成。古贝壳的研究结果也进一步证实了这一结论。

3.2 为珍珠层粉的药用正名。珍珠层粉是由贝壳的珍珠层和棱柱层研磨而成。如果贝壳的棱柱层是方解石结构,就不是珍珠质,不可入药。现在我们证明贝壳的棱柱层是霏石结构,就是珍珠质,可以入药。

3.3 《贝类学纲要》中提出贝壳的角质层仅由“贝壳素”构成的观点需要修正。实际上,多数贝壳的角质层中存在方解石结构,而少数则包含霏石结构。

3.4 小林新二郎和渡部哲光在1959年的研究中认为棱柱珍珠由方解石构成,并探讨了其光泽不足的原因。他们发现,棱柱珍珠的珍珠质层较薄,厚度 a 为0.384毫米,而普通珍珠质层厚度 b 为0.613毫米,更厚的珍珠层可达到0.92毫米以上。由于厚度的差异,棱柱珍珠的层数较少,导致光泽和油脂感的缺失。此外,较少的层数还使得珠核的反射光较强,在干涉后呈现出土黄色,这可能是导致小林和渡部误判棱柱珍珠结构的原因。

3.5 现代贝壳有一些含方解石,但古贝壳却基本没有方解石。说明贝壳经历漫长的年代后,方解石变成霏石了!

3.6 大蚬壳的珍珠层、棱柱层和角质层在地下埋藏了数千年后的X射线衍射图谱显示,霏石结构趋向于更高层次的结晶,即出现了“单晶化”现象。这一变化导致衍射谱线变得更强烈、数量减少、宽度变窄。这表明霏石晶粒随着时间的增长而变大,且结构更加稳定。

3.7 大蚬壳以外的其余古贝壳也有历久谱线变少、变窄,变强的变化!

这些发现表明,地质结晶学书籍和教科书中关于霏石结构物理性质不稳定的观点是不准确的。实际上,观察到的现象是方解石结构转变成了霏石结构!

参考文献

- [1]张玺、齐钟彦。贝类学纲要。科学出版社1961。
- [2]小林新二郎,渡部哲光。珍珠的研究169—176。技术堂1961。
- [3]松井佳一。真珠の事典,北隆馆,1965。
- [4]蒋良俊,1960.矿物学下册[M].北京:冶金工业出版社。
- [5]南京大学地质学系岩矿研究室,1978.结晶学和矿物学[M].北京:地质出版社。