

从古贝壳研究出一种廉价新地质年代测定法

陈俊豪 陈贵卿

暨南大学 广东 广州 510630

摘要: 采用X-射线衍射观察今、古贝壳的X-射线衍射数据和图谱对比有什么变化? 再采用WDX—电子探针观察古贝壳显微结构的变化。发现贝壳经历漫长的年代后, 霏石没有消失, 而且晶粒还在长大—单晶化。再次推翻了地质结晶学书上记载关于霏石结构物理性质不稳定, 终将转变为方解石的结论。意外发现古贝壳“双陈风化洞CC”的存在, 可能作为地质年代测定新方法, 而且相当便宜! 使用碳14 (C14) 同位素地质年代测定法相当昂贵, 准确度也不够。

关键词: 海洋生物学; 霏石结构; 方解石结构; D/max-1-A型X-光衍射仪; WDX—电子探针; CC—双陈风化洞

引言

我国权威教科书: 张玺, 齐钟彦著《贝类学纲要》认为贝壳的构造一般可以分为3层, 最外一层称为角质层, 仅由贝壳素构成。中间一层为棱柱层, 占据壳的大部分, 由角柱状的方解石构成。里层通常为叶状的霏石构成, 称为珍珠质层, 富有光泽, 珍珠便是由珍珠质层形成的。这个理论受到广泛的引用, 我国几乎所有生物系学生都读过。

我们在上世纪80年代多次发表论文证明贝壳的棱柱层是霏石结构, 以上理论是错误的, 但收效甚微。最近, 我们请教中科院南海海洋研究所著名贝类学家谢玉坎研究员讨论此问题。据了解他以前的研究生胡硕士说贝壳的棱柱还是方解石结构。

1 现代褶皱纹冠蚌壳和古贝壳大蚬壳 X-射线衍射谱线实验比较

1.1 材料与方

最近从中国科学院广州南海海洋研究所借用古贝壳: 大蚬壳, 广东顺德龙眼村水利工程挖掘出土。采集时间: 1961年2月。年代: 距今500—1000年。测量日期/时间: 2015-11-27 9:48:41。

将贝壳各层分别用玛瑙研钵研磨成粉末, 通过360目筛网。应用D/max-1-A型X-光衍射仪和锐影X射线衍射仪, 使用Cu靶 K_{α} 射线衍射, 在40kV、50mA条件下, 于30min内从 2θ 范围 20° — 80° , 自动打印出 2θ , 绝对强度I及相应的晶面族间距d。将以上结果参照国际通用物相分析JCPDS卡, 确定样品的晶体结构。谱线符合PDF卡041-1475者为霏石结构, 谱线底部横杆的为霏石结构谱线。

1.2 实验结果

现代贝壳与古贝壳—大蚬壳的X-射衍射结果对比

| 现代褶皱纹冠蚌壳 | | | 大蚬壳珍珠层 | | | 大蚬壳棱柱层 | | | 大蚬壳角质层 | | |
|----------------------|----------------------|--------|----------------------|----------------------|--------|----------------------|----------------------|--------|----------------------|----------------------|--------|
| $2\theta (^{\circ})$ | I/I ₀ (%) | d (nm) | $2\theta (^{\circ})$ | I/I ₀ (%) | d (nm) | $2\theta (^{\circ})$ | I/I ₀ (%) | d (nm) | $2\theta (^{\circ})$ | I/I ₀ (%) | d (nm) |
| 26.221 | 99.99 | 0.3399 | 31.104 | 100.00 | 0.2875 | 26.159 | 5.31 | 0.3407 | 26.221 | 90.81 | 0.3399 |
| 27.225 | 51.1 | 0.3276 | 33.109 | 58.06 | 0.2706 | 27.130 | 2.61 | 0.3287 | 27.196 | 54.75 | 0.3279 |
| 31.111 | 11.2 | 0.2875 | 48.886 | 1.48 | 0.1862 | 31.061 | 10.97 | 0.2879 | 33.147 | 54.46 | 0.2703 |
| 33.123 | 79.0 | 0.2705 | 52.482 | 2.09 | 0.1744 | 33.072 | 100.00 | 0.2709 | 36.160 | 46.31 | 0.2484 |
| 36.119 | 41.8 | 0.2487 | 64.852 | 5.77 | 0.1438 | 36.044 | 16.96 | 0.2492 | 37.266 | 20.54 | 0.2413 |
| 37.279 | 16.5 | 0.2412 | 66.020 | 32.81 | 0.1415 | 37.826 | 27.43 | 0.2378 | 37.855 | 56.42 | 0.2377 |
| 37.872 | 53.7 | 0.2376 | 69.028 | 3.21 | 0.1361 | 38.568 | 13.13 | 0.2334 | 38.380 | 36.76 | 0.2345 |
| 38.409 | 37.1 | 0.2342 | | | | 45.861 | 1.33 | 0.1979 | 41.174 | 16.07 | 0.2193 |
| 38.600 | 33.6 | 0.2333 | | | | 48.400 | 1.45 | 0.1881 | 42.863 | 28.15 | 0.2110 |
| 41.180 | 14.3 | 0.2192 | | | | 50.198 | 2.48 | 0.1817 | 45.818 | 100.00 | 0.1980 |
| 42.899 | 31.7 | 0.2108 | | | | 52.382 | 42.95 | 0.1747 | 48.345 | 50.92 | 0.1883 |
| 45.839 | 100.0 | 0.1980 | | | | 52.951 | 21.7 | 0.1729 | 50.162 | 41.6 | 0.1819 |
| 48.324 | 47.8 | 0.1883 | | | | | | | 52.405 | 46.3 | 0.1746 |
| 50.210 | 37.3 | 0.1817 | | | | | | | | | |

续表:

| 现代褶皱冠蚌壳 | | | 大蚬壳珍珠层 | | | 大蚬壳棱柱层 | | | 大蚬壳角质层 | | |
|---------|-------|--------|--------|--|--|--------|--|--|--------|--|--|
| 51.924 | 6.0 | 0.1761 | | | | | | | | | |
| 52.422 | 50.7 | 0.1745 | | | | | | | | | |
| 52.992 | 30.45 | 0.1728 | | | | | | | | | |

X-射线衍射图:

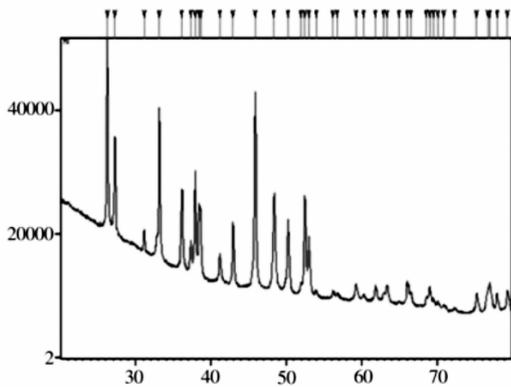


图1 现代褶皱冠蚌壳

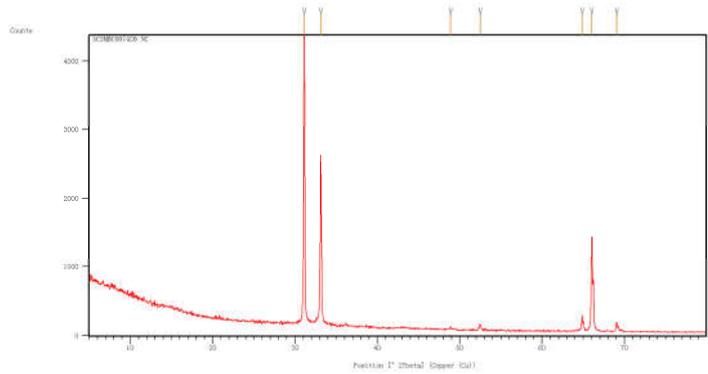


图2 大蚬壳珍珠层

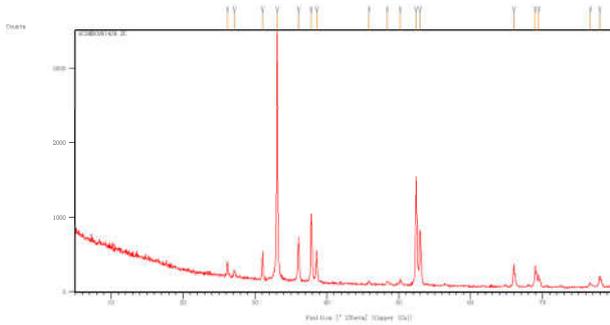


图3大蚬壳棱柱层

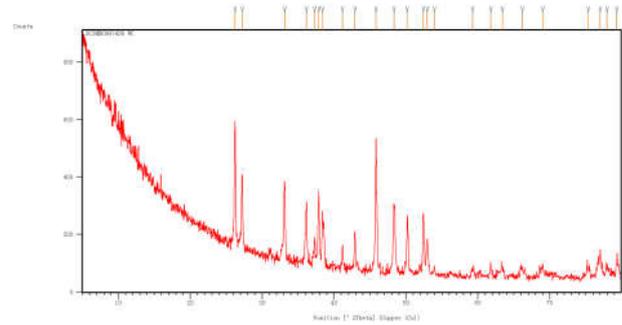


图4大蚬壳角质层

1.3 结果讨论

(1)古贝壳与现代贝壳的晶体结构一样，没有变化。棱柱层全是霏石结构，推翻了“贝类学纲要”的结论。

(2)大蚬壳珍珠层X-射线衍射图看来十分特殊，最强谱线 $d = 0.2875\text{nm}$ 的绝对强度达 $I = 4290.7$ （一般贝壳的谱线最大强度大约为700左右），谱线很强，很窄，很少，全部谱线为很厚的霏石晶粒，具明显“单晶化”，不存在杂质谱线。这就是经历许久年代留下的印记。不像地质结晶学所述：霏石结构不稳定，终将变成方解石。而是向更高程度的单晶发展，说明霏石结构是稳定的。

从晶体的X射线衍射理论Scherrer公式：谱线变强、变窄和变少是由于晶粒在该衍射方向上的长大变厚（择优取向生长）所引起的，我们姑称为“单晶化趋向”。

贝壳的生长过程就是霏石晶体生长过程，不断处于不平衡状态，由于缺位或杂质填进晶格引起晶格扭曲改

变了晶面族间距 d 使谱线变宽，一直产生新内应力。贝类死亡后，贝壳停止生长，不再产生新内应力。贝壳内应力逐渐释放，缺位逐渐被填补或杂质逐渐被排除到晶粒边界以消除内应力，此时内应力也集中到晶粒边界，所以此处容易被风化掉。霏石晶粒不断长大，因此；使得谱线变强、变窄和变少！

由于大蚬壳较大，受周围土壤影响较小，更能体现此过程。

(3)大蚬壳棱柱层X-射线衍射图类似珍珠层，谱线很强，很窄，很少，全部谱线为很厚的霏石晶粒，有“单晶化趋向”，不存在杂质谱线。

最强谱线 $d = 0.2709\text{nm}$ 的绝对强度达 $I = 3406.33$ ，很强，很窄，谱线很少！但因棱柱层在贝壳中间，处于于珍珠层和角质层之间，内应力释放较慢，所以谱线比珍珠层稍稍多一点。与珍珠层完全一样。从它的X-射线衍

射图看来许多弱谱线已经变得几乎变平了，正向“单晶化趋向”发展如上面珍珠层那样，不存在杂质谱线。

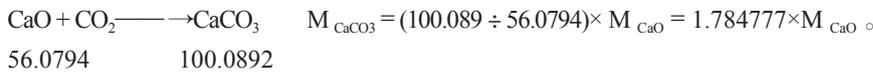
(4)大蚬壳角质层X-射线衍射图。由于表皮影响使谱线变多，变宽。但全部谱线皆为霰石结构，无杂质谱线。

(5)从表看到现代褶纹冠蚌壳贝壳的谱线比古大蚬壳的谱线多一些。特别是从谱线图看更是一目了然。古贝壳的霰石结构不断成长，具明显“单晶化”，排除了杂质。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，方解石变成霰石了！

2 四种古贝壳电子探针实验

2.1 材料与方法

(1)现代贝壳。上世纪80年代从中科院南海海洋研究所三亚工作站站长谢玉坎研究员提供以下现代贝壳：



里层 $M_{\text{CaCO}_3} = 1.78478 \times 48.165 = 85.964$ ；表层 $M_{\text{CaCO}_3} = 1.78478 \times 45.125 = 80.538$ 。以下同此。

表中总和 Σ 为碳酸钙和其余氧化物的和。现代贝壳的电子探针测量结果总和 Σ 都在100%左右，这是某些因素引起的误差所致，可以通过归一化成100%，但古贝壳的结果都与100%有一定差距，这是古贝壳经千百年风化的结果，我们定义为“双陈风化洞”： $CC = 100 - \Sigma$ ，古贝壳的各部分不尽相同，取平均值 \overline{CC} 来表示。根据我们测试的几十个现代贝壳，一般含量总和 Σ 大于98，因此设想 CC 值在2以下可忽略不计，都当成0，即无“双陈风化洞”。 Σ 超过100的是误差，忽略不计。因为电子探针测试范围很小，重要数据需要测量几点求平均值，下同。

马氏珍珠贝壳，佛耳丽蚌壳，西施舌壳和泥蚶壳等4种现代贝壳。

(2)古贝壳。上世纪80年代从南京古生物研究所黄宝玉研究员提供以下古贝壳：裂齿蛤，射线裂脊蚌，杜氏真珠蚌和丽蚌等4种古贝壳。

使用中国科学院南海海洋研究所的电子探针检测氧化物含量总和！

2.2 实验结果

(1)裂齿蛤壳.山西襄汾丁村102点，野外号码ADY201，1983/9/9。年代：几百年~几千年。

原子序数11 (Na) 以下的元素测不出，C的原子系数是6。因此； CaCO_3 只能从 CaO 分子式计算出来。结果见表1。

结果见表1。

(2)射线裂脊蚌壳.山西襄汾丁村102点，1986/12/16。年代：几百年~几千年。结果见表1。

(3)杜氏真珠蚌壳.山西襄汾丁村102点，野外号码ADY201，1986/12/16。年代：几百年~几千年。结果见表1。

(4)丽蚌壳.表1。山西襄汾丁村102点，野外号码ADY193，1986/12/16。年代：几百年~几千年。结果见表8。

(5)现代马氏珍珠贝壳.结果见表1。

(6)现代佛耳丽蚌壳.结果见表1。

(7)现代西施舌壳.结果见表1。

(8)现代泥蚶壳表.结果见表1。

表1 贝壳的氧化物

| 氧化物 | Na ₂ O | K ₂ O | Fe ₂ O ₃ | MnO | SiO ₂ | MgO | Al ₂ O ₃ | CaO | CaCO ₃ | Σ | CC | \overline{CC} |
|-----------|-------------------|------------------|--------------------------------|-------|------------------|-------|--------------------------------|--------|-------------------|--------|-------|-----------------|
| 裂齿蛤壳氧化物 | | | | | | | | | | | | |
| 里层 | 0.254 | 0.000 | 0.000 | 0.028 | 0.058 | 0.040 | 0.066 | 48.165 | 85.964 | 86.455 | 13.54 | 15.9 |
| 表层 | 0.188 | 0.024 | 0.092 | 0.000 | 0.571 | 0.146 | 0.142 | 45.125 | 80.538 | 81.723 | 18.28 | |
| 射线裂脊蚌壳氧化物 | | | | | | | | | | | | |
| 里层 | 0.151 | 0.005 | 0.000 | 0.000 | 0.044 | 0.034 | 0.040 | 43.156 | 77.024 | 77.298 | 22.70 | 19.9 |
| 表层 | 0.168 | 0.008 | 0.046 | 0.028 | 0.103 | 1.227 | 0.046 | 45.512 | 81.229 | 82.855 | 17.14 | |
| 杜氏真珠蚌壳氧化物 | | | | | | | | | | | | |
| 里层 | 0.113 | 0.026 | 0.031 | 0.042 | 0.029 | 0.046 | 0.061 | 45.758 | 81.668 | 82.016 | 17.98 | 19.3 |
| 表层 | 0.104 | 0.000 | 0.015 | 0.028 | 0.073 | 0.012 | 0.030 | 44.361 | 79.175 | 79.437 | 20.56 | |
| 丽蚌壳氧化物 | | | | | | | | | | | | |
| 里层 | 0.254 | 0.000 | 0.092 | 0.042 | 0.029 | 0.035 | 0.046 | 46.730 | 83.403 | 83.901 | 16.10 | 12.8 |
| 表层 | 0.217 | 0.005 | 0.230 | 0.000 | 0.059 | 0.047 | 0.086 | 50.298 | 89.771 | 90.415 | 9.58 | |

续表:

| 氧化物 | Na ₂ O | K ₂ O | Fe ₂ O ₃ | MnO | SiO ₂ | MgO | Al ₂ O ₃ | CaO | CaCO ₃ | Σ | CC | CC |
|-------------|-------------------|------------------|--------------------------------|-------|------------------|-------|--------------------------------|--------|-------------------|---------|----|----|
| 现代马氏珍珠贝壳氧化物 | | | | | | | | | | | | |
| 珍珠层 | 0.516 | 0.007 | 0.020 | 0.018 | 0.038 | 0.058 | 0.030 | 55.644 | 99.313 | 100.000 | 0 | 0 |
| 棱柱层 | 0.429 | 0.023 | 0.039 | 0.000 | 0.000 | 0.085 | 0.065 | 55.670 | 99.360 | 100.000 | 0 | |
| 角质层 | 0.282 | 0.039 | 0.000 | 0.000 | 0.019 | 1.205 | 0.048 | 55.137 | 98.409 | 100.000 | 0 | |
| 现代佛耳丽蚌壳氧化物 | | | | | | | | | | | | |
| 珍珠层 | 0.38 | 0.03 | 0.08 | 0.07 | 0.37 | 0.06 | 0.11 | 55.65 | 99.323 | 100.423 | 0 | 0 |
| 棱柱层 | 0.59 | 0.09 | 0.06 | 0.11 | 0.43 | 0.05 | 0.12 | 55.67 | 99.359 | 100.809 | 0 | |
| 角质层 | 0.25 | 0.00 | 0.00 | 0.04 | 0.42 | 0.03 | 0.08 | 55.38 | 98.841 | 99.661 | 0 | |
| 现代西施舌壳氧化物 | | | | | | | | | | | | |
| A区 | 0.62 | 0.02 | 0.03 | 0.00 | 0.02 | 0.04 | 0.05 | 55.59 | 99.216 | 99.996 | 0 | 0 |
| B区 | 0.60 | 0.03 | 0.00 | 0.02 | 0.03 | 0.00 | 0.00 | 55.65 | 99.323 | 100.003 | 0 | |
| 现代泥蚶壳氧化物 | | | | | | | | | | | | |
| A区 | 0.56 | 0.01 | 0.00 | 0.04 | 0.03 | 0.07 | 0.03 | 55.61 | 99.252 | 99.992 | 0 | 0 |
| B区 | 0.53 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.07 | 0.03 | 55.67 | 99.360 | 100.000 | 0 | |

表2 古今贝壳“双陈风化洞CC”对比

| | 贝壳种类 | 氧化物总和Σ | 双陈风化洞CC | | 贝壳种类 | 氧化物总和Σ | 双陈风化洞CC |
|------|--------|--------|---------|------|--------|--------|---------|
| 古代贝壳 | 裂齿蛤壳 | 84.09 | 15.9 | 现代贝壳 | 马氏珍珠贝壳 | 100.00 | 0 |
| | 射线裂脊蚌壳 | 80.08 | 19.9 | | 佛耳丽蚌壳 | 100.00 | 0 |
| | 杜氏真珠蚌壳 | 80.73 | 19.3 | | 西施舌壳 | 100.00 | 0 |
| | 丽蚌壳 | 87.16 | 12.8 | | 泥蚶壳 | 100.00 | 0 |

2.3 结果讨论

(1) 我们研究了4种古贝壳和4种现代贝壳共8个样品的电子探针Electron Microprobe探测。结果发现了古贝壳出现许多空洞—“双陈风化洞CC”如表3所示! 我们希望它能够成为一种廉价的古文物检测年代的方法!

(2) 为了达到本文目的, 恳切希望有关科研人员作进一步研究!

参考文献

[1]张奎、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]中国科学院贵阳地球化学研究所《矿物X射线粉晶鉴定手册》编著组,1978。

[5]南京大学地质学系岩矿研室, 1978. 结晶学和矿物学[M]. 北京: 地质出版社。