

珍珠层中的锰及其电子顺磁共振谱特征*

张刚生^{1,2} 谢先德² 温桂兰² 彭金莲²

(1 广西大学化学化工学院 南宁 530004)

(2 中国科学院广州地球化学研究所 广州 510640)

摘要 采用原子吸收光谱及电子顺磁共振谱对我国 4 种主要育珠贝合浦珠母贝、大珠母贝、企鹅珍珠贝及三角帆蚌贝壳珍珠层中锰元素的含量其赋存状态进行了研究。结果表明各种贝类珍珠层中普遍含微量元素锰,其最大特点是淡水珍珠层中的锰含量比海水珍珠层普遍高 1~3 数量级。珍珠层的 X 带电子顺磁共振(EPR)均在常温下显示了 Mn^{2+} 的超精细 6 重谱线信号,表明部分锰以 Mn^{2+} 形式位于文石晶格中高度畸变的配位场中。

关键词 珍珠层,锰,EPR 谱**中图分类号** P734 **文献标识码** A **文章编号** 1000-3096(2003)04-0044-05

贝壳珍珠层是软体动物硬壳中普遍发育的一种结构单元,它由高度有序排列的文石和少量有机质(质量分数 < 5%)组成,珍珠层与珍珠的成份、结构及成因相同,除药用价值外,它们自古以来被当做传统的名贵中药材,最近的研究表明它们是一种重要的人体相容的生物材料^[1]。国内对珍珠层的微结构、有机质组成及微量元素等已有较多的报道^[2-5],但对珍珠层 EPR 谱研究极少,目前仅见邹进福^[6] 1996 年的报道,他观察到珍珠中的 Mn^{2+} 的 EPR 谱图,认为 Mn^{2+} 未类质同像进入文石晶格中。国外 Low 1972 年^[7]、Blanchard 1976 年^[8] 及 Narasi mhulu 2000 年^[9] 在对一些生物成因文石和部分软体动物壳珍珠层的 EPR 谱研究时常温下均未观察到 Mn^{2+} 的信号,只有在加热发生相变后才能观察到 Mn^{2+} 的信号;White 1977 年^[10] 对 *Mya arenaria* 珍珠层、Li 1988 年^[11] 对 *Pinctada fucata* 珍珠进行了研究,均在常温下观察到 Mn^{2+} 的 EPR 信号。因此,为弥补国内这方面研究的不足,本文除了对不同种类珍珠层中微量元素锰的含量进行较详细的讨论外,还重点对我国主要育珠贝(蚌)的珍珠层进行了 EPR 谱研究,以期获得锰的赋存状态信息。

1 实验样品

实验样品采用我国主要育珠贝合浦珠母贝 *Pinctada martensii* (Dunker)、大珠母贝 *Pinctada maxima* (Jameson)、企鹅珍珠贝 *Petena penguin* (Roding) 和三角

帆蚌 *Hyriopsis cumingii* (Lea) 贝壳。前三者为海水贝壳,采集于中国科学院南海海洋研究所三亚热带海洋生物实验站,后者为淡水贝壳,采自湖南省溆浦县珍珠养殖场,贝龄皆约 2~3 龄成年壳。新鲜样品在剥去有机体后用自来水冲洗,再在 5% NaOCl 溶液中浸泡 10~20 min 以除去其它附着的微生物及表层,并用机械法分离去除棱柱层,蒸馏水洗涤并风干。之后从每种贝壳中挑选健康、珍珠层内层面光滑平整的样品,用宝石切割机垂直壳生长纹切割出样品,尺寸为长 5 mm(垂直壳生长纹)、宽 2 mm,样品厚度 0.1~0.3 mm(视具体贝类珍珠层的厚度而定)。切割好的样品用蒸馏水清洗,风干后供 EPR 谱测试样。锰微量元素分析样品是将上述处理好的样品粉碎至 200 目以下,60 °C 烘干 10 h。测试仪器为 PE3100 原子吸收光谱仪。

2 实验结果

2.1 锰元素的含量

分析结果见表 1,为便于对比,表中还列出了国内外其它作者的分析结果。从表中可以看出,海水贝壳

* 广东省自然科学基金 000898 号及广西大学博士启动基金资助。

第一作者:张刚生,出生于 1966 年,博士,高级工程师,研究方向生物材料学。E-mail: Zhanggs@gxu.edu.cn

收稿日期:2001-12-01;修改日期:2002-05-20

珠或珍珠层锰含量较低,一般为数 10×10^{-6} 级,含量最高的为大珠母贝珍珠层,达 51.6×10^{-6} ,而天然海水珍珠的含锰量小于 $3 \times 10^{-6} \sim 4 \times 10^{-6}$ 。淡水贝类的珍珠或珍珠层一般大于 100×10^{-6} ,最高含量大于 2000×10^{-6} 。从不同作者采用不同精度的测试方法对不同贝类的珍珠或珍珠层分析的结果可以看出,不同贝类所

产的珍珠或珍珠层的锰含量各不相同,甚至同一贝壳珍珠层的不同结构位置的含量皆有差别^[12]。但有两点可以明确肯定的是,首先锰是珍珠或珍珠层中普遍存在的一种微量元素,其二是几乎所有的海水产珍珠或珍珠层都比淡水的要低 1 至 3 个数量级。

2.2 电子顺磁共振谱

表 1 珍珠(层)中锰的含量($\times 10^{-6}$)

Tab.1 Concentrations of manganese in nacre or pearl

种类	含量($\times 10^{-6}$)	分析方法	文献	
淡水贝类	三角帆蚌 珍珠	366 ~ 762	等离子体发射光谱	马红艳,1999 ^①
		200.30	X 射线荧光光谱	[4]
		500	中子活化分析	[2]
	珍珠层	160		[2]
		393 ~ 439	原子吸收光谱	本文
	帆蚌属珍珠层	930 ~ 2320	X 射线荧光光谱	[13]
	淡水无核养殖珍珠	最高达 1 100	阴极发光(CL)及显微质子激发 X 荧光(Micro-PIXE)	[14]
	淡水贻贝类珍珠层	壳顶 800 ~ 1 500	重离子显微探针	[14]
		腹侧 100 ~ 1 500		
	海水贝类	大珠母贝珍珠层	51.6	原子吸收光谱
49			原子吸收光谱	本文
合浦珠母珍珠层		3.4	原子吸收光谱	[3]
		8.7 ~ 13.1	等离子体发射光谱	[4]
天然珍珠		11	原子吸收光谱	本文
养殖珍珠		4.1	原子吸收光谱	[3]
养殖珍珠		15 ~ 18	等离子体发射光谱	马红艳,1999 ^①
企鹅珍珠贝珍珠层		14 ~ 22	原子吸收光谱	本文
海水天然珍珠	< 3 ~ 4	Micro-PIXE .CL	[14]	

我国 4 种主要育珠贝贝壳珍珠层的 EPR 谱测试结果见图 1。测试条件:中心场: 3480×10^{-4} T,扫场宽度: 1000×10^{-4} T, ν (微波频率): 9.7625 GHz(为 X 带频率), MW(微波功率): 3.17 mW, Amp(调制幅度): 8.00, 测试仪器: 德国 Bruker 公司产 ECS 型 EPR 谱仪。

所测试的所有 4 类珍珠层均在常温下显示了 Mn^{2+} 的超精细谱线。 Mn^{2+} 电子自旋 $S = 5/2$, 核自旋 $I = 5/2$ 。同其它作者的结果一样^[10,11], 本文只观察到 Mn^{2+} 的中心位置最强的跃迁 ($M_s = -1/2 \rightarrow 1/2$) 谱线, 它由 6 根主线(允许跃迁线,即 $\Delta M_s = \pm 1, \Delta M_l = \pm 0$) 和 5 对副线(禁带跃迁线,即 $\Delta M_s = \pm 1, \Delta M_l = \pm 1$) 组成, 向高磁场方向, 各线的相对强度降低, 较多谱图中部分副线的强度远大于主线。由于主线和副线两者的迭加, 使谱图显得相当复杂。

在相同的测度条件下, 三角帆蚌珍珠层 EPR 谱相应谱线的强度比其它 3 类珍珠层的强度大 12 倍以上, 这与上一节的结果是一致的, 即淡水三角帆蚌珍珠层的锰的浓度比海水的浓度一般高 1 个数量级以上。

珍珠层的 EPR 谱谱形组合特征与磁场和珍珠层面的相对取向密切相关, 两个极端位置的谱图即磁场平行珍珠层面和垂直珍珠层面谱图的形状明显不同, 且在这两个极端方向之间谱表现出一系列复杂的变化, 总体表现出类似单晶的偏振特征。珍珠层面与磁场平行时谱的主线平均距离为 95×10^{-4} T, 垂直时为

① 马红艳. 养殖珍珠质量内在控制因素及优化处理研究, 中南工业大学博士论文, 1999

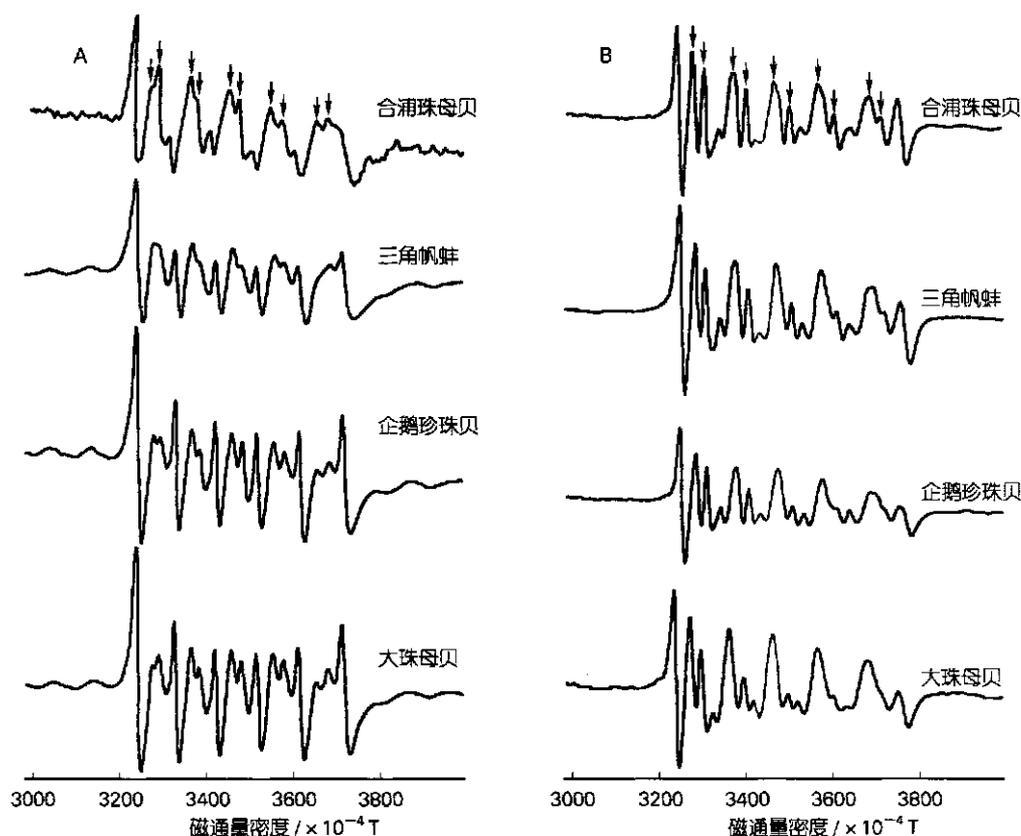


图1 珍珠层的 EPR 谱图

Fig.1 Electron paramagnetic resonance spectra of nacre

A. 磁场平行珍珠层面; B. 磁场垂直珍珠层面; ↓表示副线位置

$102 \times 10^{-4} \text{T}$, 比较有意义的是我们发现 4 类珍珠层当磁场垂直珍珠层面时谱形均相似, 而磁场平行珍珠层面时, 不同种类珍珠层 EPR 谱均有微小的差别。目前普遍认为珍珠层文石晶体的 c 轴垂直珍珠层面, a 、 b 轴平行珍珠层面, 但不同晶体的 a 、 b 轴排列呈一定的无序性。因此, 珍珠层虽然是由纳米级文石组成的类似粉末样品, 但由于晶体的择优取向而使谱图复杂化, 有关珍珠层中文石晶体的择优取向与 EPR 谱特征的关系尚在研究之中。

文石的空间群为 $PmcnD_{2h}^{16}$, $Z=4$, 为正交晶胞, 其中 Ca^{2+} 位置对称称为 G_3 , 每个 Ca^{2+} 有 9 个最邻近的氧原子配位^[15]。由于珍珠层是由很多纳米级文石组成的类似粉末样品, 因此不能获得文石沿光谱分裂因子即 g 因子轴的极端位置的谱图, 加之文石晶体中阳离子位置的对称性较低导致零场分裂作用较强,

导致在 X 带 EPR 谱中表现为一些副线的强度超过主线^[10], 故直接从珍珠层的 X 带 EPR 谱图中不能准确估算 Mn^{2+} 的零场分裂项 D 和斜方场初始分裂参数 E , White 1977 年及 Li 1988 年分别采用 Q- 带的 EPR 谱 (由于电子 Zeeman 项增大导致禁带线的强度大大减小) 分别进行了估算和理论计算 (表 2)。本文根据 White 1977 年的计算方法估算了各向同性的 g_{iso} 因子和各向同性的超精细参数 A_{iso} , 结果与 White 1977 年

表 2 文石的 EPR 参数

Tab.2 EPR parameters of aragonite in nacre

g_{iso}	$A_{\text{iso}} (\times 10^{-4} \text{T})$	$D (\times 10^{-4} \text{T})$	E/D	文献
2.006	- 94	250	0.17	[10]
2.004	- 96	208	0.33	[11]
2.008	- 97	-	-	本文

及 Li 1988 的结果吻合,充分说明 Mn^{2+} 位于文石晶格中高度畸变的阳离子配位场中,即以类质同像替代占据 Ca^{2+} 位置。

3 讨论

锰是珍珠层中最常见的微量元素之一,淡水珍珠层中锰的含量比海水产高 1~3 个数量级,因此珍珠层中的锰具有重要的环境指示意义。据统计资料^[16],土壤中锰的平均含量约为 500~900 mg/kg,海水中锰的含量为 0.1~5 $\mu\text{g/L}$,地面水含锰 1~500 $\mu\text{g/L}$ ^[1],故海水环境中的锰含量相对淡水中锰含量低可能是海水珍珠层锰含量较低的重要原因之一。当然,珍珠层中的锰含量除与环境有关外,与贝壳种类亦密切相关,如产于相同海水环境中的我国育珠贝大珠母贝锰含量最高,合浦珠母贝珍珠层含量较低;另外,对同一种类贝壳,贝壳不同结构锰含量亦有判别,如淡水 *Hyndella depressa* 壳中,壳顶位置的锰含量明显比腹侧位置要高^[12]。总之,利用珍珠层中的锰元素作为环境指标是应考虑其它因素的影响。

珍珠层中的锰还是珍珠辐照改色的基础^[17], γ 射线辐照后锰氧化成 Mn_2O_3 或 MnO_2 ,结果导致珍珠变为蓝灰色或黑色;另外在贝类海鲜食品贮藏中常用 γ 射线辐照以防止微生物污染,而贝壳及珍珠层中的锰的是检测该类食品安全放射性剂量的最灵敏的信号之一,它的浓度及 EPR 信号与一定范围内的放射性剂量呈线性关系^[18]。故珍珠层的许多应用除了需要了解其中锰的含量外,还必须了解锰的详细赋存状态。但由于珍珠层结构和化学的特殊性,即除了含有序排列的无机相文石外,还含有少量有机质(质量分数 < 5%),导致珍珠层中锰元素详细赋存状态研究相当复杂,目前有关珍珠层中锰赋存状态尚无仔细的讨论。因此本文采用 EPR 谱对珍珠层中锰的赋存状态进行了初步研究。根据 EPR 谱的谱型及 g_{iso} 、 A_{iso} 两个参数,可以肯定有一部分锰以 Mn^{2+} 的形式类质同像替代 Ca^{2+} 位于文石晶格中; Blanchard 1976 年及 Narasimhulu 2000 年研究结果表明,部分种类珍珠层在常温下无 Mn^{2+} 的 EPR 谱信号,但在加热后可以观察到 Mn^{2+} 的信号,因此认为锰主要呈 Mn^{3+} 位于文石晶格中替代 Ca^{2+} ,加热后发生 $Mn^{3+} \rightarrow Mn^{2+}$ 转变(Mn^{3+} 是非顺磁离子);另外,据重离子显微探针分析可知^[12],贝壳中锰的浓度与钙呈负相关性,反映锰主要位于有机质中,但迄今为止,未见有机质中存在

Mn^{2+} 离子的明确的报道,那只能有一种可能即锰呈非二价的形式(即非顺磁性离子)存在有机质中。因此根据本文及上述作者的工作,我们可以合理地推断,珍珠层中锰元素在文石晶格中和有机质中皆有分布,肯定有一部分锰以 Mn^{2+} 及 Mn^{3+} 形式类质同像进入文石晶格中并占据阳离子 Ca^{2+} 的位置,有机质中的锰可能主要以 Mn^{3+} 的形式存在。关于珍珠层中文石及有机质中锰的详细赋存状态研究尚在进行之中。

4 结论

锰是珍珠或珍珠层中普遍存在的一种微量元素,贝类所生长的环境、贝类生物种类及同一贝壳不同生长位置皆影响珍珠或珍珠层中锰的含量,一般而言几乎所有的淡水珍珠或珍珠层锰含量都比海水的要高 1~3 个数量级。我国主要四种育珠贝类珍珠层的 X 带 EPR 谱表现为 Mn^{2+} 的超精细谱线,谱图具明显的偏振特征,大部分谱图中副线的强度大于主线的强度,谱图的主要参数为:珍珠层面与磁场平行时谱的主线平均距离为 $95 \times 10^{-4} \text{T}$,垂直时为 $102 \times 10^{-4} \text{T}$;各向同性的 g_{iso} 因子和各向同性的超精细参数 A_{iso} 分别为 $2.008 \times 10^{-4} \text{T}$ 和 $-97 \times 10^{-4} \text{T}$,说明珍珠层中的锰部分以 Mn^{2+} 形式存在,且类质同像替代 Ca^{2+} 进入文石晶格中。

参考文献

- Westbroek P, Marin F. Amalgam of bone and nacre. *Nature*, 1998, 392(30): 861
- 杜安道,孙秀峰,高月英.淡水珍珠中 24 种元素的中子活化分析. *淡水渔业*, 1985(4): 29-32
- 刘承松,陈婉颜,谢玉坎.大珠母贝贝壳珍珠层的化学成分研究. *动物学杂志*, 1984(4): 7-9
- 毛振伟,陈顺喜.无核淡水褶纹冠蚌珍珠组分和热性能的研究. *上海农业科技*, 1996(6): 32-33
- 王慧,封余军,郑碧华,等.等离子体发射光谱分析珍珠贝壳结晶的微量元素. *湖北农学院学报*, 1998, 18(2): 142-144
- 邹进福,孔蓓,邓燕华.广西合浦养殖珍珠的宝石学特征. *广西科学*, 1996, 3(2): 37-41
- Low W, Zeira S. ESR spectra of Mn^{2+} in heat-treated aragonite. *Amer Mineral*, 1972, 57: 1115-1124
- Blanchard S C, Chasteen N D. Electron paramagnetic resonance spectrum of a sea shell. *Mytilus edulis*. *J of Phys Chem*, 1976, 80(2): 1362-1367
- Narasimhulu K V, Rao J L. EPR and IR spectral studies of

- the sea water mussel *Mytilus conmdimis* shells. Spectrochimica Acta Part A, 2000, 56: 1 345-1 353
- 10 White L K, Szabo A, Carls P, et al. An electron paramagnetic resonance study of manganese(II) in the aragonite lattice of a clam shell, *Mya arenaria*. J of Phys Chem, 1977, 81(14): 1 420-1 424
 - 11 Li Y, Tajima K, Ishizu K, et al. ESR study of Mn(II) ions in Japanese marine pearls. Bull Chem Soc Jpn, 1988, 61: 3 399-3 400
 - 12 Siegel R, Otic I, Cohen D D, et al. Manganese profiles in freshwater mussel shells. Nucl Instr and Meth in Phys Res B, 2001, 181: 593-597
 - 13 Gutmannsbauer W, Hänni H A. Structural and chemical investigation on shells and pearls of nacre forming salt and freshwater bivalve molluscs. J Gemm, 1994, 24(4): 241-252
 - 14 Habermann D, Bbnerjee A, Meijer J, et al. Investigation of manganese in salt and freshwater pearls. Nucl Instr and Meth in Phys Res B, 2001, 181: 739-743
 - 15 Villiers J P R DE. Crystal structure of aragonite, strontianite, and witherite. Amer Miner, 1971, 56: 758-767
 - 16 周俊杰, 李宗华. 锰在水库中的分布对饮用水质的影响及去除对策. 云南环境科学, 18(1): 27-29
 - 17 Matsuda Y, Myoshi T. Effects of γ -irradiation on color and fluorescence of pearls. Japanese J of Appl Phys, Part 1, 1988, 27(2): 235 ~ 239
 - 18 Ziegelmann B, Bögl K W, Schreiber G A. TL and ESR signals of mollusc shells: correlations and suitability for the detection of irradiated foods. Radiation Phys and Chem, 1999, 54: 413-423

MANGANESE AND ITS ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE SPECTRA IN NACRE OF SHELLS

ZHANG Gang-Sheng^{1,2} XIE Xian-De² WEN Gui-Lan² PENG Jir-Lian²

(¹ College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning, 530004)

(² Guangzhou Institute of Geochemistry, CAS, Guangzhou, 510640)

Received: Dec., 1, 2001

Key Words: Nacre, Manganese, Electron paramagnetic resonance spectra

Abstract

The atomic absorption spectra and electron paramagnetic resonance spectra are used to study the concentrations and occurrences of manganese in pearl or nacre in *Pinctada mertensii*(Dunker) 、 *Pinctada maxima*(Jameson) 、 *Pteria penguin* (Roding) and *Hyriopsis cumingii*(Lea) shells from China. The result shows that the nacre or pearl often contains trace manganese element. Generally the manganese concentration in pearl or nacre of salt water shells shows one to three order of magnitude less than of fresh water shells. In room temperature, the X-band electron paramagnetic resonance spectra of four varieties of nacles all show clearly hyperfine sextet spectra of Mn^{2+} ion and the profiles of spectra depend on the relative orientation between nacreous layers and magnetic fields. Based on electron paramagnetic resonance spectra, it is considered that Mn^{2+} located in highly distorted crystal field of aragonite lattice.

(本文编辑:张培新)