中国科学: 地球科学 2011 年 第 41 卷 第 6 期: 865 ~ 872
www.scichina.com earth.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

论 文

企鹅珍珠贝珍珠层螺旋位错生长

亓利剑[①*], 黄艺兰[②], 周祖翼[①], 周征宇[①]

① 同济大学海洋地质国家重点实验室, 上海 200092;
② 中国地质大学地球科学学院, 武汉 430074
* E-mail: qljgic@yahoo.com.cn

收稿日期: 2010-07-08; 接受日期: 2011-03-01
国家自然科学基金(批准号: 49772096)和湖北省自然科学基金(批准号: 2005ABA005)资助

摘要 基于近海各种环境因子的响应, 产自中国海南岛沿岸海域的企鹅珍珠贝珍珠层表层发育一组'螺旋位错'微结构. 透射和扫描电子显微镜测试结果表明, 由企鹅珍珠贝外套膜上皮细胞组织周期性分泌的有机质多以薄膜的形式预先构筑初始螺旋位错生长模板, 在有机质薄膜的诱导和螺旋调制下, 无定形碳酸钙质点通过择位取向和螺旋位错生长, 逐步演变为具长程有序的假六方文石微板片, 与其外延螺旋生长的细分散状有机质一并兼有择优识别和粘附无定形碳酸钙质点的功能. 无数微米-纳米尺度的文石微板片参与有机质薄膜的集群互动和螺旋位错自组装, 并沿 *c* 轴方向呈蜷线状逐层向前堆垛, 形成具螺旋位错生长结构的珍珠层.

关键词
企鹅珍珠贝
珍珠层
有机质薄膜
文石微板片
螺旋位错

企鹅珍珠贝属大珠母贝的一个亚种(图 1), 主要分布在中国广东、海南岛沿岸海域. 基于对近海海浪-环流-海气耦合及浅海表层涡流等环境因子的响应[1,2], 企鹅珍珠贝珍珠层表面呈现的微结构特征与内陆淡水湖泊珍珠贝(三角帆蚌)大相径庭. 前者主要表现为特征的螺旋位错生长结构(图 2); 后者珍珠层中(包括少部分海水软体动物珍珠层)呈现"砖墙"式平行互层状生长结构, 即珍珠层中文石微板片在有机质薄膜的调控下, 以二维成核方式沿其特定的结晶方向呈不规则多边形或六边形定向层状排列[3~10]. 文石微板片的结晶 *c* 轴与珍珠层面近于垂直, 珍珠层在微米-纳米尺度范围具高度有序的生长结构[11,12].

近年来, 研究人员相继在海水红鲍鱼类[13]、腹足类[14]、腕足类[15]等珍珠层表面, 观察到螺旋位错生长结构. 例如, Yao 等[13,16]利用 SEM 对红鲍鱼壳珍珠层表面的微米级螺旋生长结构特征进行了研究, 揭示了珍珠层通过大量螺旋位错的连续生长而成, 指出螺旋运动是导致红鲍鱼壳珍珠层形成的主要缘由, 并认为其珍珠层中文石晶体是以有机质桥的方式向前推进, 螺旋位错不同程度提高了珍珠层的韧性.

本文从微观角度对海南企鹅珍珠贝珍珠层的生长结构进行了研究, 注意到此类珍珠贝珍珠层中, 周期性发育一组由异相螺旋位错集群自组装成的复杂生长结构体系(图 2), 即有机质薄膜螺旋位错+文石微板片螺旋位错. 着重讨论发生在企鹅珍珠贝珍珠层中有机-无机界面相处, 无定形碳酸钙($CaCO_3 \cdot nH_2O$)质点在有机质薄膜的诱导下螺旋位错成核, 并择优取向生长形成珍珠层的过程. 此外, 就珍珠层螺旋位错的生物矿化作用机理给予了初步探讨. 这对人类从微观结构角度探索珍珠贝的生物矿化作用过程, 及高性能仿生工程材料和新型有机-无机纳米螺旋层状复合材料的设计与制备[17,18]具有重要的科学

英文引用格式: Qi L J, Huang Y L, Zhou Z Y, et al. The growth of the screw dislocation of nacreous layer on Pteria Penguin. Sci China Earth Sci, 2011, 54, doi: 10.1007/s11430-011-4224-z

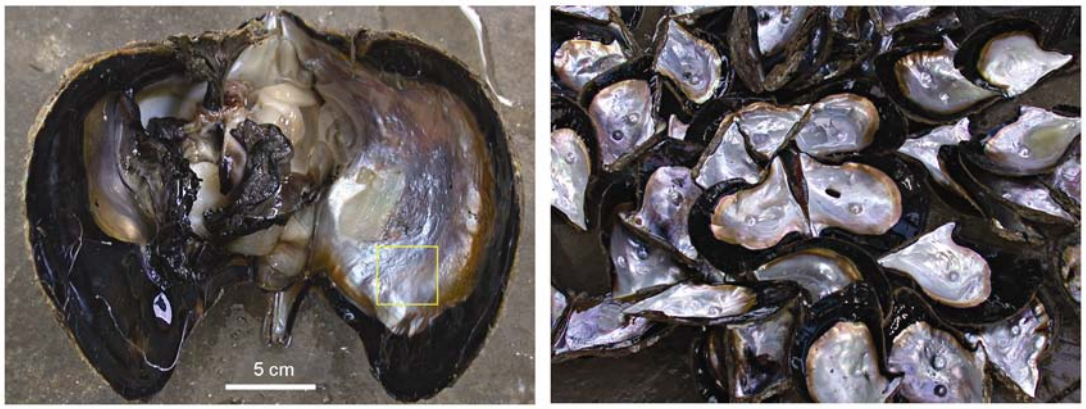

图 1　海南岛近岸海域的企鹅珍珠贝

意义.

1　实验方法

现场采集不同贝龄的新鲜珍珠贝, 剥去壳内有机活体, 即时浸入分析纯乙醚中, 以除去表面附着物, 蒸馏水洗涤并风干备用; 根据研究目的和性质不同, 采用宝石切割机将珍珠贝按不同生长部位(棱柱层、过渡层、珍珠层)和特定生长方向分别切制的定向光片样品. 供环境扫描电子显微镜(SEM)和微分干涉显微镜(DIM)测试用的样品(10 mm×10 mm×3 mm), 采用 SCD-005 离子溅射镀膜仪进行表面喷金处理. 透射电镜定向切片样品(5 mm×5 mm), 经机械磨薄至 40~60 μm, 再用 Ar 离子减薄. AFM 试样品尺寸约为 5 mm×5 mm×2 mm;

配制 EDTA 试剂(乙二胺四乙酸, $C_{10}H_{16}N_2O_8$, 0.01g mL^{-1}, pH=5), 对珍珠层待测样品表面进行缓慢脱钙处理, 旨在观察样品表面的微结构的细节部分; 配制 0.5% HCl, 对样品的快速脱钙处理, 以观察样品的垂向生长结构.

环境扫描电子显微镜(SEM, Quanta200): 实验条件为, 加速电压 20 kV, 发射电流 100 μA, 对珍珠贝的不同部位的表面螺旋位错生长结构特征进行研究, 包括螺旋生长位错不同部位的台阶宽度、几何形态及其相互关系.

原子力显微镜(AFM, SPIWin Version300): 采用接触式模式, 最大扫描范围, 0~125 μm, 扫描速度 0.5~3 Hz, 主要针对珍珠层表面的螺旋位错细微结构特征予以量化表征(如: 螺距,螺阶高度、单个文石微板片的尺度等). 透射电子显微(HRTEM, F30), 加速电压 300 kV.

2　珍珠层螺旋位错

海南企鹅珍珠贝按其生长结构自外向内分为角质层、棱柱层、珍珠层, 本文重点讨论与螺旋位错相关的珍珠层. SEM 和 HRTEM 观察结果显示: 纵向上, 珍珠层整体具有典型的“砖墙”式微米尺度生长结构, 每个基本单元层分别由有机质纹层(厚约 55~60 nm)和文石微板片纹层(厚约 500~600 nm)组成, 并沿其 *c* 轴方向周期性的向上平行堆垛.

AFM 和 SEM 测试结果表明, 企鹅珍珠贝珍珠层表面普遍发育单个或多个螺旋位错生长结构(图 2). 单个螺旋位错以左旋居多, 常见反向双螺旋位错, 部分螺旋位错中心孔发育. 螺旋位错平均螺距介于 25~28 μm, 最大螺距达 30~32 μm. 台阶平均高度为 370~390 nm, 最大阶高为 460~490 nm, 螺旋位错核心部分通常由数十个以上的文石微板片集群而成(图 2(c)).

在有机质薄膜的诱导和螺旋位错调制下, 沿螺旋位错轴心至边缘, 无数微米尺度的假六方文石微板片参与有机质薄膜的集群互动和螺旋位错自组装, 并沿 *c* 轴方向呈蜷线状逐层向前堆垛. 单个文石微板片周边往往被有机质薄膜所包络(图 2(b)). 螺旋位错的外形及界面螺纹整体趋于圆形.

珍珠层内每个基本单元层生长的总趋势为: 始于有机质薄膜螺旋位错纹层, 止于由文石微板片集群和有机质薄膜螺旋位错自组装而成的纹层.

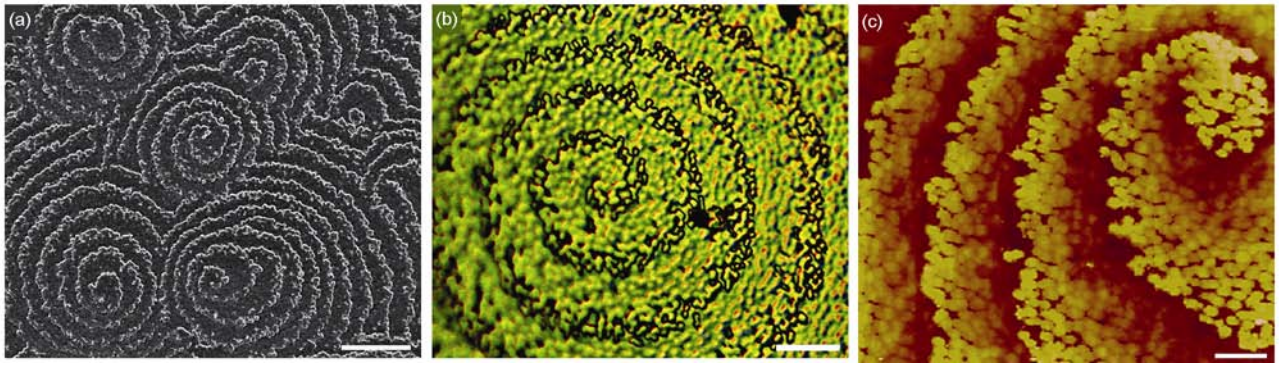

图 2　珍珠层表面的螺旋位错

(a) 单向和反向双螺旋位错结构(比例尺: 50 μm , SEM 照片); (b) 暗色有机质呈不规则丝脉状聚集在蜷线的外侧(比例尺: 20 μm, DIM 照片); (c) 螺旋位错中心孔(比例尺: 10 μm, AFM 照片)

2.1　珍珠层文石微板片螺旋位错

如图 3 所示, 构成珍珠层结构单元层的主要组分为微米级文石微板片, 文石微板片横截面的平均直径为 3.2~3.5 μm, 最大直径达 4.3~4.6 μm. 外形以不规则多边形居多, 部分呈较规则的假六次对称(图 3(a)-A). 单个文石微板片的(001)面上螺旋位错生长蜷线发育, 螺距介于 250~280 nm. 多数螺旋位错生长蜷线形态呈假六次对称(图 3(b)), 少数螺旋位错生长蜷线形态呈圆形. 部分螺旋位错的核心处存在空洞, 空洞的直径约为 820~860 nm(图 3(c)).

在垂直珍珠层的横截面上, 文石微板片与有机质薄层相间交互叠置生长, 呈现特征的“砖墙式”平行互层生长结构(图 4(a)). 进一步放大观察, 单个文石微板片中部, 质点排列规整有序, FFT 谱图相应显示长程有序的周期性对称斑点(图 4(b)); 位于单个文石微板片中上部分局部区域内, 出现小角度差的数个具短程有序的晶畴和非晶质区及相变过渡带(图 4(c)), 这与无定形碳酸钙质点[19]在其螺旋生长或演变过程中造成局部不均一性有关; 位于文石微板片的顶部区域内, 有机质与无定形碳酸钙质点及文石雏晶互为交生(图 4(d)), 由有机质薄膜外延螺旋生长的细分散状有机质在成核生长过程中起到了承上启下的作用(图 4(d)-C), 与上伏文石微板片层近 12°的交角, 并具有良好的继承性. 与传统的矿物晶体生长过程[20]明显不同, 这种有机质不仅没有抑制整个文石微板片螺旋层的扩展, 反而对无定形碳酸钙质点具有良好的识别、粘附和诱导功能[21,22].

2.2　珍珠层有机质薄膜螺旋位错

为了从微观结构上进一步认识企鹅珍珠贝中有机质薄膜全程参与调控和螺旋位错自组装的生物矿化作用过程, 探索发生在有机-无机界面相中有机质薄膜的螺旋位错成膜生长机理等问题. 本文采用 SEM 测试方法, 对脱钙处理后的企鹅珍珠贝各结构生长层的微结构特征进行了观察, 注意到如下现象:

角质层-棱柱层过渡带(未脱钙): 在企鹅珍珠贝角质层-棱柱层过渡带的夹层中, 局部保留由有机质膜预先构筑的六边形-多边形似蜂巢状隔室框架(图 5(a)). 隔室内壁具多层丝网脉络结构, 少量无定形碳酸钙微粒粘附在有机质隔室内壁上, 并垂直其隔室内壁呈栉壳状生长(图 5(a)-A).

棱柱层(脱钙处理): 棱柱层经脱钙后, 残留六边形-不规则多边形有机质膜隔室框架(图 5(b)-A), 这种预先构成的多边形有机质隔室在一定程度上限制了碳酸钙质点在三维空间上的扩展,并约束了方解石晶体的生长形态及尺度.

棱柱层-珍珠层过渡带(半脱钙处理): 位于珍珠层与棱柱层之间过渡带, 通常由多个外形呈不规则六边形有机质栅栏相间构成(图 5(c)). 单个栅栏内由呈螺旋放射状有机质丝脉连结(图 5(c)-A). 少许有机质丝脉穿过有机质栅栏, 并通过有机质桥拓展至另一新模板. 在有机质多边形螺旋模板的诱导下, 无定形碳酸钙质点沿 c 轴方向择优定向生长.

珍珠层(半脱钙处理): 珍珠层表面, 有机质薄膜位错露头及外延凹角处可视为螺旋位错生长的最佳台阶源. 有机质薄膜和外延螺旋生长的细分散状有

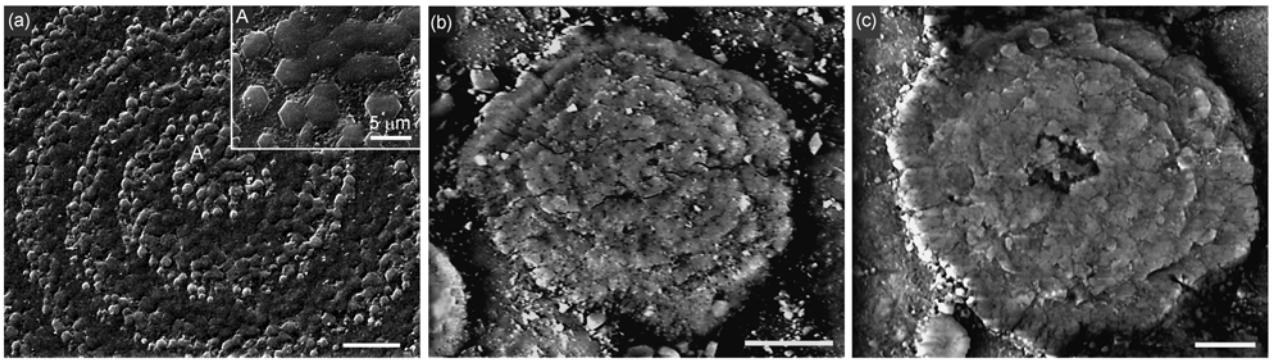

图 3　文石微板片螺旋位错 SEM 照片

(a) 珍珠层表面的螺旋位错生长结构(比例尺: 15 μm); (b) 单个文石微板片的螺旋位错生长结构(比例尺: 1 μm); (c) 螺旋位错核心发育形状不规则的空洞(比例尺: 5 μm)

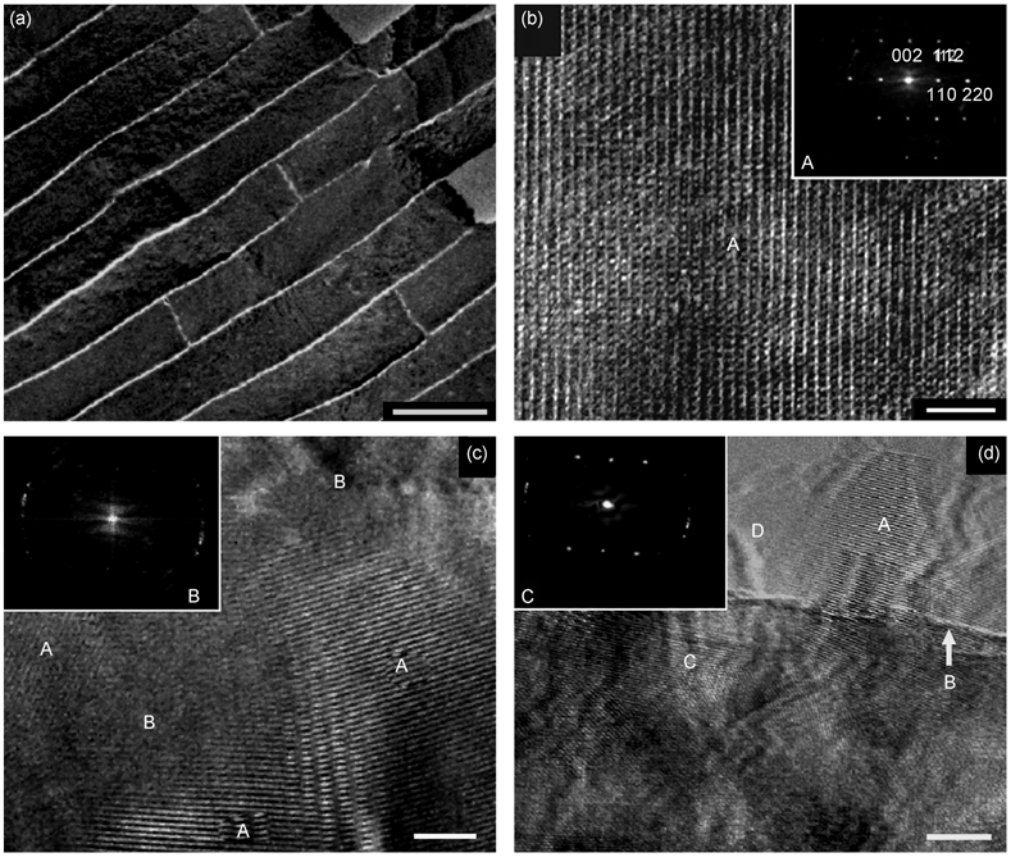

图 4　珍珠层中文石微板片的 HRTEM 照片([002]方向)

(a) 文石微板片与有机质薄层相间交互叠置生长(比例尺: 1 μm); (b) 单个文石微板片晶格像(比例尺: 2 nm); (c) 局部显示非晶质结构(B)和晶畴(A), (比例尺: 3 nm); (d) 晶畴(A), 文石微板片层与有机质纹层界线(B), 有机质与无定形碳酸钙质点及文石雏晶互为交生(C)(比例尺: 15 μm)

机质丝脉体一并兼有择优识别和粘附无定形碳酸钙质点的功能, 围绕位错中心轴作螺旋运动的同时, 无定形碳酸钙质点沿(001)面网[23,24]方向择优就位螺旋成核生长(图 5(d)). 纵向上, 有机质薄膜以螺旋位错

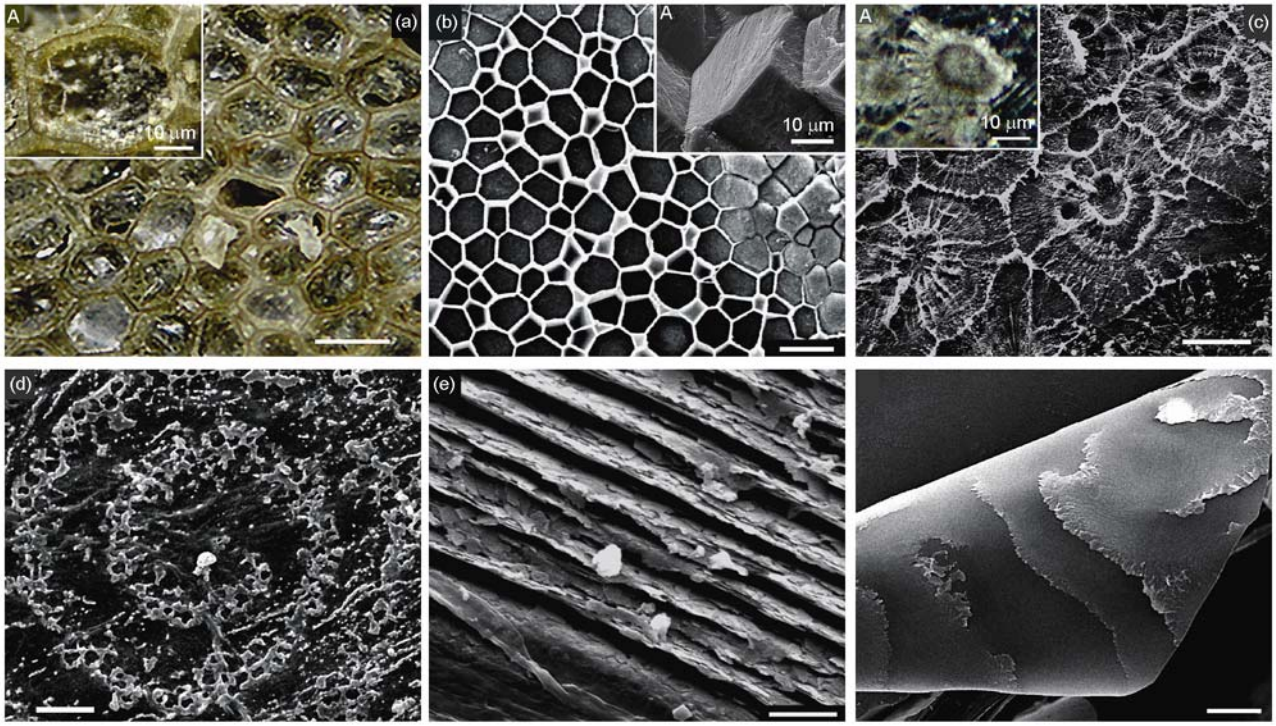

图 5　企鹅珍珠贝各结构生长层微结构特征的 ESM 照片

(a) 角质层与棱柱层的过渡带中有机质构筑不规则六边形蜂巢结构(少量碳酸钙质点垂直其隔室内壁呈栉壳状生长(A)(未脱钙, 体视显微镜, 比例尺: 30 μm)). (b) 棱柱层中有机质构筑不规则六边形蜂巢结构(脱钙, 比例尺: 30 μm)(脱钙前棱柱层中的方解石棱柱(A)). (c) 棱柱层与珍珠层过渡带中, 有机质丝脉体构筑螺旋放射状结构(半脱钙, 比例尺: 10 μm) (脱钙后残留的螺旋放射状有机质(A)). (d) 珍珠层表面残留的呈蜷线状分布的有机质丝脉体(半脱钙, 比例尺: 10 μm). (e) 垂向上, 有机质薄膜纹层相间平行排列(脱钙, 比例尺: 1 μm). (f) 有机质薄膜具螺旋生长结构(脱钙, 比例尺: 50 μm)

方式成膜生长, 并组构成基本单元纹层(图 5(e), (f)), 通常沿其 *c* 轴方向周期性的平行堆垛.

3　讨论

综上所述, 企鹅珍珠贝珍珠层的形成是一项十分复杂的生物矿化作用过程[25], 即由珍珠贝外套膜的上皮细胞组织周期性地分泌有机质和捕获碳酸钙质点, 并以有机质薄膜螺旋位错模板进行分子操作, 由此形成的珍珠层为生命体中生理过程与其生态环境综合作用的最终产物.

上世纪 50 年代初, Burton 等[26,27]根据气相中晶体生长特征, 提出了非完整光滑界面生长的理论模型(即著名的 BCF 螺旋位错生长理论), 由此拓展了低饱和度下缺陷晶体生长的微观理论. 传统的 BCF 理论主要强调单晶体(或单个孪晶)的生长机理, 并侧重研究实际晶体的形态, 结晶方位与晶体结构的关系, 晶面对称性与螺旋生长层形态之间的关系[28,29].

Nakahara 等[30,31]采用 SEM 对珍珠贝珍珠层的表面微结构进行了研究后, 首次提出了"隔室理论". 该理论认为珍珠贝在形成过程中, 先由有机质预先构筑多边形隔室, 尔后再由文石晶体垂直其隔室内壁结晶生长, 且文石晶体的形状则受控于有机隔室的形状. 隔室理论虽然较好的解决珍珠贝棱柱层的成因问题, 但难以解析珍珠层中有机质与文石晶体的互生关系, 对文石微晶体的定向生长和受控成核及贝壳中碳酸钙多型的控制等问题缺乏合理的解释.

"模板理论"[32]从分子水平上强调珍珠层是通过有机质调节而成, 认为有机质可以为碳酸钙质点结晶提供模板, 当有机质的结晶周期与文石晶体(001)面网的结晶周期相匹配时, 将降低无机相晶体的成核活化能, 即可诱导文石晶体直接从溶液中异相成核结晶, 并在有机质模板的导向作用下, 沿(001)面网定向生长. 该理论虽然强调了文石晶体的结晶取

向和层状成核机制, 指出表面形貌严格受控于有机质模板, 但难以说明有机质对碳酸钙多型及文石晶畴的调控机制.

Shaffer 等[33]利用原子力显微镜对腹足类堆垛型珍珠层的微结构进行了研究, 提出了一种"矿物桥理论". 该理论认为, 分布在珍珠层间基质上的网孔有利于文石晶体借助"矿物桥"穿过基质中的孔隙进行生长. 在堆跺型的珍珠层中, 新成核的文石微片晶沿结晶 *c* 轴方向即(001)面网生长速率最快, 一旦碰到板片上方邻近的层间基质中的孔隙时, 就似一个矿物桥穿过孔隙生长形成另一新的小板片. 在同一堆跺上不同微层中的文石晶体在原子级上是连续的, 并具有相似的结晶方位. 该理论较好的解释了珍珠层文石晶体的结晶学取向问题[34].

然而, 传统的珍珠层生长理论主要侧重于不同的生物体珍珠层内基本的结构单元和文石晶体的堆砌方式上, 对有机质薄膜与碳酸钙矿物之间的互动、协调、自组装关系及与生存环境响应等方面考虑欠缺. 特别对发生在珍珠层有机-无机界面相中, 由有机质螺旋薄膜与碳酸钙矿物之间的集群互动和螺旋自组装过程, 及对螺旋位错的成核生长机制则往往难以作出合理的解释.

传统的观点[35~38]认为, 珍珠贝珍珠层通常由三部分组成: 矿物(文石)、多聚糖(甲壳素)、蛋白质(糖蛋白类, 丝蛋白等). 珍珠层中的有机质主要呈薄膜状连续平行分布于文石晶体层间或包绕纳米级文石晶体.

现代分子生物学的发展使得人们试图从基因控制的角度去探索生物矿化机理和珍珠层的形成机制[39,40]. 如 Miyamoto 等[41]经研究后发现, 由珍珠贝外套膜上皮细胞组织分泌的蛋白质中, 可进一步细分为水溶性基质蛋白(WSM)和非水溶性基质蛋白(WISM)二类. WSM 是一种具化学活性的有机质(富含阴离子基团的蛋白质和糖蛋白), 具有碳酸酐酶的活性可以催化 HCO_3^-形成,并调制碳酸钙晶体的生长; Sudo 等[42]用 X 射线衍射方法对珠母贝珍珠层中水溶性基质蛋白(富含甘氨酸、丙氨酸和丝氨酸的蛋白质和中性粘多糖)的结构进行了测试, 发现该类蛋白具反向平行β折叠片结构, 认为 WISM 是控制珍珠层文石晶体成核的关键因素; 张勇等[43]利用水提法从马氏珠母贝珍珠质中提取出水溶性基质(WSM), 并利用反相 HPLC 分离法得到 3 个主要蛋白组分, 由体外饱和碳酸钙溶液的结晶实验结果, 认为 WSM 会显著影响体外碳酸钙晶体的形成. 近年来, 一种新型的"extrapallial"流体蛋白据称能精确调控碳酸钙的形成, 并有助于牡蛎珍珠贝珍珠层的螺旋外延扩长[44].

珍珠贝珍珠层的形成与地质学上的矿化作用明显不同的在于无机相的结晶过程严格受生物分泌的有机质所控制, 生物矿化组织的微观分级结构主要取决于生物控制的分子过程,包括晶体成核、结晶生长及晶格匹配[45~47]. 由珍珠贝外套膜的上皮细胞组织周期性地分泌有机质和捕获无定形碳酸钙质点[48], 并以有机质薄膜螺旋位错模板进行分子操作. 尽管生物体内有机质的作用机理迄今尚未完全弄清, 但生物体利用有机界面作为模板调控无机晶体成核和生长的观点已被人们所认同[49].

正常情况下, 海水珍珠贝及珍珠在形成过程中对所生存的近海表层环境具有多种响应. 受近海海浪-环流-海气耦合及浅海表层涡流等外部环境因子[50~52]的协同作用, 绝大多数海水珍珠贝珍珠层表现出的微观生长缺陷和组成特征与淡水珍珠贝大相径庭. 鉴于海水珍珠贝细胞组织的摄食、晶粒的析出、界面交换、结构转化等海洋生物地球化学作用亦十分复杂, 其生长过程明显受近海表层环境因子所控制, 即便是同一个珍珠贝的珍珠层中, 其年际和月际纹层的组成要素(如化学成分、微观结构等)势必也存在着差异. 特别是海水珍珠贝珍珠层表面的螺旋位错的形成与演化过程对其所处的近海环境息息相关. 因此, 通过对其研究, 有助于对海水珍珠贝形成的近海表层环流环境及反应敏感的生长动力学条件予以示踪. 从微观结构分析的角度, 对海水珍珠贝珍珠层的生长实时观察与研究, 或许另辟蹊径, 为近海环境的生物矿化作用研究提供另一种研究思路.

4 结论

(1) 企鹅珍珠贝珍珠层表面, 周期性发育一组由多相态螺旋位错自组装而成的'螺旋位错'生长结构. 微米尺度的假六方文石微板片在有机质薄膜的诱导和调制下集群同步互动与螺旋自组装, 并沿 *c* 轴方向呈蜷线状逐层向前堆垛, 形成具螺旋位错的珍珠层.

(2) 有机质薄膜预先构建初始螺旋模板, 生长界面上位错露头及外延形成的二维凹角为基本单元层

螺旋生长的台阶源, 与其外延螺旋生长的细分散状有机质一并兼有择优识别和粘附无定形碳酸钙质点的功能.

(3) 在有机质的诱导和螺旋位错调制下, 无定形碳酸钙质点通过择位取向和螺旋位错生长, 并逐层螺旋拓展为具长程有序结构的假六方微板片状文石.

致谢 感谢中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室张素新老师协助完成样品的 SEM 测试, 北京大学物理学院透射电镜室张平老师协助完成样品的 HRTEM 测试, 审稿专家提出的宝贵意见.

参考文献

1 宋振亚, 乔方利, 雷晓燕, 等. 大气-海浪-海洋环流耦合数值模式的建立及北太平洋 SST 模拟. 水动力学研究与进展, 2007, 22: 543–548
2 王桂华, 苏纪兰, 齐义泉. 南海中尺度涡研究进展. 地球科学进展, 2005, 20: 882–886
3 Qiao L, Feng Q L, Lu S S. In vitro growth of nacre-like tablet forming: From amorphous calcium carbonate, nanostacks to hexagonal tablets. Crystal Growth Design, 2008, 8: 1509–1514
4 Ren F Z, Wan X D, Ma Z H. Study on microstructure and thermodynamics of nacre in mussel shell. Material Chem Phys, 2009, 114: 367–370
5 Sumitomo T, Hideki K, Yusuke O, et al. Deformation mechanisms of natural nano-laminar composites: Direct TEM observation of organic matrix in nacre. Ceram Eng Sci Proc, 2008, 28: 15–22
6 Barthelat F, Espinosa H D. An Experimental Investigation of Deformation and Fracture of Nacre-Mother of Pearl. Exp Mech, 2007, 47: 311–324
7 Giudici G D, Podda F, Sanna R, et al. Structural properties of biologically controlled hydrozincite: An HRTEM and NMR spectroscopic study. Am Mineral, 2009, 94: 1698–1706
8 Marthe R, Evelyne L. Multiscale structure of sheet nacre. Biomaterials, 2005, 26: 6254–6262
9 张刚生, 谢先德, 王德强, 等. 我国主要育珠贝(蚌)贝壳珍珠层的扫描电子显微镜研究. 热带海洋学报, 2003, 22: 55–61
10 张恩, 彭明生, 梁超伦, 等. 珍珠显微结构及纳米矿物的电镜分析. 矿物学报, 2008, 28: 112–116
11 谢雷, 王小祥, 郦剑. 三角帆蚌珍珠质层结构和珍珠质涂层的研究. 无机材料学报, 2008, 23: 617–620
12 张学骜, 吴文健, 王建方. 贝壳珍珠层中文石晶体择优取向动态分析. 科学通报, 2007, 52: 2089–2092
13 Yao N, Alexander E, Austin A. Crystal growth via spiral motion in abalone shell nacre. J Material Res, 2006, 21: 1936–1946
14 Julyan H E, Cartwright J H, Checa A G. The dynamics of nacre self-assembly. J Royal Soc Interface, 2007, 4: 491–504
15 Ma Z J, Huang J, Sun J, et al. A novel extrapallial fluid protein controls the morphology of nacre lamellae in the pearl oyster, Pinctada fucata. J Biol Chem, 2007, 282: 23253–23263
16 Yao N, Alexander K E, Wendy W L, et al. Organic-inorganic interfaces and spiral growth in nacre. J Royal Soc Interface, 2009, 6: 367–376
17 Yannicke D, Alexander D B, Marine C, et al. Structure and composition of the nacre-prisms transition in the shell of Pinctada margaritifera (Mollusca, Bivalvia). Analy Bioanaly Chem, 2008, 390: 1659–1669
18 Barthelat F, Espinosa H D. An experimental investigation of deformation and fracture of nacre-mother of pearl. Exp Mech, 2007, 47: 311–324
19 蔡安华, 刘睿, 潘海华, 等. 生物矿化中的无定形碳酸钙. 化学进展, 2008, 20: 54–59
20 Pina C M, Becker U, et al. Molecular-scale mechanisms of crystal growth in Barite. Nature, 1998, 395: 483–486
21 An X Q, Cao C B. Coeffect of silk fibroin and self-assembly monolayers on the biomineralization of calcium carbonate. J Phys Chem, 2008, 112: 15844–15849
22 Sudo S, Fujikawa T, Nagakura T, et al. Structures of mollusc shell framwork proteins. Nature, 1997, 387: 563–564
23 Mann S. Molecular recognition in biomineralization. Nature, 1988, 332: 119–124
24 Weiner S, Traub W. Macromolecules in mollusk shells and their function in biominerallization. Philos Trans Royal Soc B, 1984, 304: 425–434
25 Marthe R, Anders M, Marc G, et al. Dynamics of sheet nacre formation in bivalves. J Struct Biol, 2009, 165: 190–195
26 Burton W K, Cabrera N, Frank F C. Role of dislocations in crystal growth. Nature, 1949, 163: 398–399
27 Burton W K, Cabrera N, Frank F C. The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces. Phil Trans R Soc London, 1951,

243: 299–358
28 郑燕青, 施尔畏, 李汶军. 晶体生长理论研究现状与发展. 无机材料学报, 1999, 14: 321–332
29 Watson G W, Oliver P M, Parker S C. Atomistic simulation of crystal growth at the a (100) screw dislocation terminating at the {100} surface of MgO. Surface Sci, 2001, 474: 185–190
30 Nakahara H. An electron microscope study of the growing surface of nacre in two gastropod spiecies *Turbo cornutus* and *Tegula pfeifferi*. Venus, 1979, 38: 205–211
31 Nakahara H, Kakei M, Bevelander G. Electron microscopic and amino acid studies on the outer and inner shell layers of *Haliotis rufescens*. Venus, 1982, 41: 33–46
32 Weiner S, Traub W. Macromolecules in mollusk shells and their function in biomineralllization. Philos Trans Royal Soc, 1984, 304: 425–434
33 Schaffer T E, Zanetti C I, Proksch R, et al. Does abalone nacre formed by hetereoepitaxial nucleation or by growth through mineral bridge? Chem Material, 1997, 9: 1731–1740
34 Katharina G, Roland K, Christian K, et al. Correlation of the orientation of stacked aragonite platelets in nacre and their connection via mineral bridges. Ultramicroscopy, 2009, 109: 230–236
35 Marthe R, Evelyne L, Philippe S, et al. Multiscale structure of sheet nacre. Biomaterials, 2005, 26: 6254–6262
36 Addadi L, Weiner S A. Pavementof pearl. Nature, 1997, 389: 912–915
37 Falini G, Albeck S,Weiner S, et al. Control of aragonite or calcite polymorphism by mollusk shell macromolecules. Science, 1996, 271: 67–69
38 Nudelman F, Shimoni E, Klein E, et al. Forming nacreous layer of the shells of the bivalves *Atrina rigida* and *Pinctada margaritifera*: An environmental- and cryo-scanning electron microscopy study. J Struct Biol, 2008, 162: 290–300
39 An X Q, Cao C B. Coeffect of silk fibroin and self-assembly monolayers on the biominera- lization of calcium carbonate. J Phys Chem, 2008, 112: 15844–15849
40 Furuhashi T, Miksik I, Smrz M, et al. Comparison of aragonitic molluscan shell proteins. Comp Biochem Physiol B-Biochem Mol Biol, 2010, 155: 195–200
41 Miyamoto H, Miyashita T, Okushima M, et al. A carbonic anhydrase from the nacreous layer in oyster pearls. Proc Natl Acad Sci USA, 1996, 93: 9657–9660
42 Sudo S, Fujikawa T, Nagakura T, et al. Structures of mollusc shell framwork proteins. Nature, 1997, 387: 563–564
43 张勇, 肖锐, 凌立, 等. 珍珠质水溶性基质蛋白的分离纯化及其对碳酸钙结晶的影响. 海洋科学, 2004, 28: 33–37
44 Ma Z J, Huang J, Wang G N, et al. A novel extrapallial fluid protein controls the morphology of nacre lamellae in the pearl oyster, Pinctada fucata. J Biol Chem, 2007, 282: 23253–23263
45 Berman A, Addadi L, Weiner S. Interaction of sea-urchin skeleton macromolecules with growing crystals study of intracrystalline proteins. Nature, 1988, 311: 546–548
46 Marthe R, Anders M, Marc G, et al. Dynamics of sheet nacre formation in bivalves. J Struct Biol, 2009,165: 190–195
47 Nils K. The Molecular basis of nacre formation. Science, 2009, 325: 1351–1352
48 Weiner S, Mahamid J, Politi Y, et al. Overview of amorphous precursor phase strategy in biomineralization. Front Material Sci China, 2009, 3: 104–109
49 Sheng X X, Ward M D, Wesson J A. Adhesion between molecules and calcium oxalate crystals critical interaction in kidney stone formation. J Am Chem Soc, 2003, 125: 2854–2855
50 宋振亚, 乔方利, 雷晓燕, 等. 大气-海浪-海洋环流耦合数值模式的建立及北太平洋 SST 模拟. 水动力学研究与进展, 2007, 22: 543–548
51 孙璐, 王东晓, 胡建宇. 南海北部海洋对局地生成热带气旋的响应. 热带海洋学报, 2008, 27: 11–15
52 王桂华, 苏纪兰, 齐义泉. 南海中尺度涡研究进展. 地球科学进展, 2005, 20: 882–886