

石鳖齿舌牙齿中的磁铁矿物质

钱 霞

(聊城大学物理科学与信息工程学院山东省光通信科学与技术重点实验室, 聊城 252059)

摘 要: 磁铁矿是地球上非常重要的磁性物质, 目前有多种物理化学方法人工合成纳米磁铁矿物质, 而生物体内早就存在生物合成的纳米磁铁矿物质. 本文主要就石鳖齿舌主要横向牙齿中的纳米磁铁矿的形貌及合成过程做了描述, 可为人工生长一维磁性阵列提供很好的借鉴.

关键词: 磁铁矿; 石鳖; 生物合成

中图分类号: Q64

文献标识码: A

文章编号: 0490-6756(2018)04-0788-07

Magnetite in the radula teeth of chiton

QIAN Xia

(School of Physical Science and Information Engineering, Liaocheng University,

Key Laboratory of Optical Communication Science and Technology of Shandong Province, Liaocheng 252059, China)

Abstract: Magnetite is a very important magnetic substance in nature, and there are many physicochemical methods to artificially synthesize nano-magnetite, while there are biosynthesis nano-magnetites existing in the living beings. In this paper, the pattern and synthesis process of nano-magnetite in the radula teeth of chiton are described, this can afford us good lessons to artificially synthesize unidimensional magnetic material.

Keywords: Magnetite; Chiton; Biosynthesis

1 引 言

磁铁矿是地球外壳中分布最丰富的磁性矿物, 是一种非常重要的磁性材料, 具有立方反尖晶石结构. 在 Fe_3O_4 晶体中, Fe 阳离子分别处于氧四面体间隙位置(A 位)和氧八面体的间隙位置(B 位). 由于 A 位间隙比 B 位小, A 位全是半径较小的 Fe^{3+} , 而 B 位由 Fe^{2+} 和另一些 Fe^{3+} 占据. 位于 B 位的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 之间的电子传递使得 Fe_3O_4 具有独特的电学和磁学性能, 因而被广泛用作磁流体、磁记录材料等. 纳米尺度的 Fe_3O_4 具有与生物组织的相容性以及尺寸和形貌有关的电学和磁学性能, 在磁性墨水、电子与生物敏感材料、高密度磁

记录介质和生物医药等领域具有广泛应用.

目前已有多种物理化学方法用于制备不同形貌 Fe_3O_4 纳米结构. 比如, 零维纳米颗粒, 纳米颗粒组装的纳米链, 纳米颗粒组装的微球, 一维纳米线、棒, 二维纳米片, 以及三维的金字塔、八面体、核桃状球形纳米颗粒等. 这些方法包括化学共沉淀法、高温气相法、高温有机液相回流、溶剂热和水热法等. 图 1 为焦华等人^[1]利用热氧化法直接将草酸溶液滴在铁片上, 于空气中 300 °C 下保温 1 h 获得大面积生长的直径约为 0.5~0.8 μm 的 Fe_3O_4 纳米棒. 这些合成磁铁矿的方法各有利弊, 大多数方法操作复杂、能耗较高、不宜大规模生产, 所得的纳米磁铁矿特性优缺点也很明显.

收稿日期: 2018-01-30

基金项目: 山东省自然科学基金(ZR2015AL019); 国家自然科学基金(11375081)

作者简介: 钱霞(1974-), 女, 山东聊城人, 博士, 副教授, 主要研究方向是生物磁学. E-mail: qianxia@lccu.edu.cn

磁铁矿的成核和生长过程是科研人员关心的问题. 图 2 显示了共沉淀法生长磁铁矿的成核和生长的低温透射电子显微镜图象. 图 2 显示了随着时间分辨的最早纳米磁铁矿颗粒聚集体演变过程: a 经过 2 分钟; b 经过 6 分钟, 早期形成的磁铁矿纳米颗粒(黄色箭头处)可以在 b 中看到; c 经过 82 分钟; d 磁铁矿纳米粒子图象; e 显示了早期粒子依附在纳米磁铁矿的表面(黑色箭头处). d 和 e 中镶嵌的图象是快速傅立叶变换图象, 它表明了这些纳米粒子的结晶度. 图 2 中的比例尺均为 10 nm^[3]. 经过化学方法生成最初的铁矿物, 这些最初的粒子随后迅速聚集形成网状(图 2a), 变得更加密集, 形成类似球状的磁铁矿纳米颗粒(图 2b); 随着时间的延长, 颗粒尺寸增加, 显示了界限清楚的立方八面体、典型的磁铁矿晶体结构(图 2cde); 通过高分辨显微镜可以看到晶体表面非常粗糙, 而这又是由于在生长的磁铁矿上又长出了新的最初的磁铁矿粒子, 所以可以看到最初的原始颗粒不仅发生在成核过程中, 对于磁铁矿的长大也起着关键作用(图 2e)^[2-4].

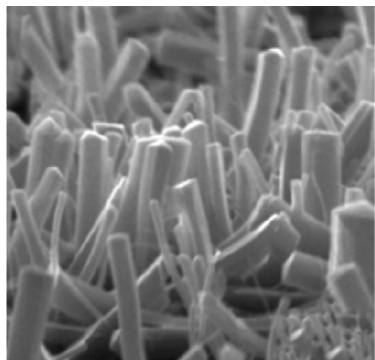


图 1 热氧化法生长的 Fe_3O_4 纳米棒的 SEM 形貌^[1]

Fig. 1 SEM morphologies of Fe_3O_4 synthesised by nanorods thermal oxidation method^[1]

磁铁矿(Fe_3O_4)的自发磁化发生在反尖晶石型结构中, 位于磁晶格上的铁离子和氧离子之间存在强交换耦合作用. 磁铁矿的磁特性受到次晶格中原子间距和角度的控制, 它反过来又控制具有各向异性特征的磁晶、磁致伸缩和静磁场能, 它们随着温度、压力和外磁场而改变. 同时, 磁铁矿在单畴状态下, 具有稳定和较大的剩磁. 岩石中的剩磁主要就来自于磁铁矿, 这给研究保留在岩石历史记录中的古磁场的古磁学家带来巨大的兴趣, 但单畴磁铁矿的极小尺寸分布和易于氧化使得它的合成和保存很难. 而在自然界中, 一些生物体内

早就具有了生物体内合成的、处于自然状态的纳米单畴磁铁矿物质, 结构良好、性能稳定, 具有特殊的生物功能, 这其中就包括石鳖^[5-9]. 本文就石鳖中的磁铁矿的形貌及合成过程作了描述.

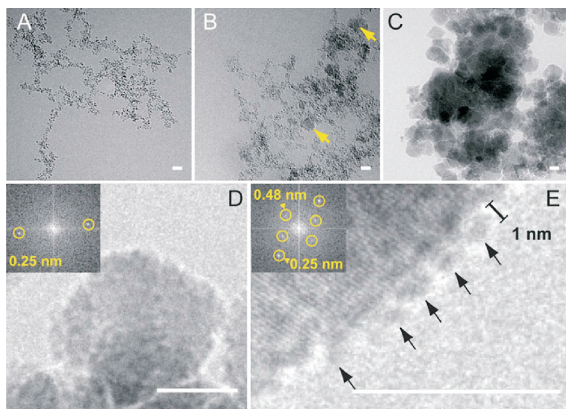


图 2 共沉淀法生长磁铁矿的成核和生长的低温透射电子显微镜图象

Fig. 2 Cryo-transmission electron microscopy images of the nucleation and growth of co-precipitated magnetite

2 石鳖齿舌中的纳米磁铁矿

石鳖属于海洋软体动物中的多板纲石鳖目, 主要生活在海岸线的礁石上, 靠刮取附着在礁石上的海带海莼等藻类植物为生. 它唯一的进食工具—齿舌非常独特, 长长的像带子一样的薄带承担着大约 70 排横向排列的牙齿, 每一排包含着一个中心牙齿和八对边缘牙齿. 中心牙齿以及第一个边缘牙齿非常小, 并且有点像铲子的形状. 第三边缘牙齿是细长的形状. 第四、五以及其他旁边的牙齿也都很小, 呈多边形, 而且低矮. 而第二横向牙齿, 就是通常所说的主要的横向牙齿, 具有独特的形状. 它包括两个部分, 即一端连接在齿舌薄膜上的长的牙齿基部(base)和具有明显划分的后端弯曲的牙齿齿帽部分(cap). 石鳖牙齿的形状可以用做识别石鳖种类的特征(见图 3)^[10].

二十世纪六十年代, 在石鳖齿舌主要横向牙齿中首先发现了磁铁矿. 它的存在使得成熟的主要横向牙齿呈现不透明的黑色, 且主要横向牙齿的尖端与牙齿的基部与其它的牙齿有明显的区别, 其它的牙齿是透明的或者是只有轻微的着色. 随着后来的研究, 在一些石鳖齿舌中还发现了其他形式的铁矿物. 同时, 随着石鳖种类的不同, 对于每一种石鳖, 其中的铁矿物成分、结构、分布并不完全一样. 在某些种类里, 成熟的主要横向牙

齿的尖端可以被分成不同的部分, 磁铁矿、针铁矿、纤铁矿、赤铁矿以及以含有碳酸盐和氟化合物的磷灰石形式出现的钙矿物分别出现在相应的区域内. 而在另外一些种类里, 仅仅有一种或几种

铁矿物及其他矿物出现在不同的区域内. 牙齿的齿帽部分中出现的铁矿化物的种类也可以用来识别石鳖的种类. 在石鳖 *apiculata* 的牙齿中矿物的分布见图 4^[11].

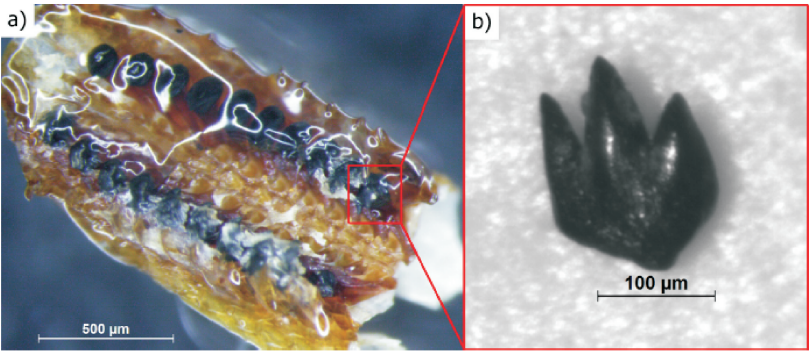


图 3 a) 部分石鳖齿舌中子去极化成像图象, 黑色的石鳖牙齿排成两列; b) 显示了一个单独
的黑色矿化的石鳖齿舌牙齿(由红色边框标出)^[10]
Fig. 3 a) Microscopic image of the chiton radula part that was investigated using neutron de-
polarization imaging, the black chiton teeth are arranged in two rows; b) shows a mag-
nification of one chiton tooth from the radula (indicated by the red frames)^[10]

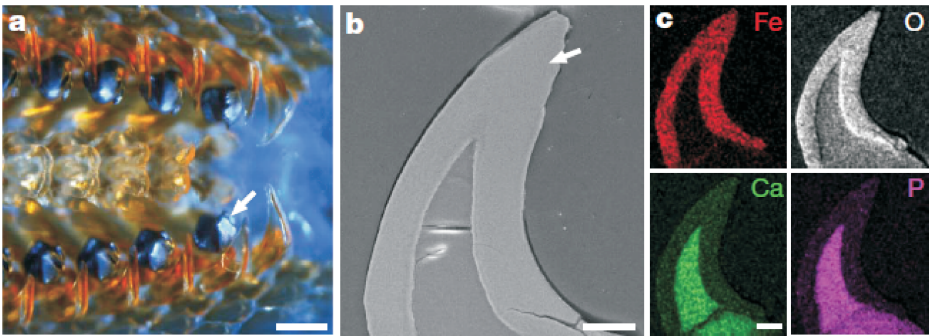


图 4 石鳖齿舌和牙齿结构

a. 石鳖(*apiculata*)齿舌的反射光光学显微照片, 具有四排完全矿化的牙齿(箭头处), 比例尺为 200 mm; b. 一个矿化牙齿抛光截面的扫描电镜图象, 箭头处样品作了 APT 和 TEM 研究观察, 比例尺为 50 mm; c. 图象 b 中横断面的扫描电子显微镜能量色散 X 射线光谱元素图, 图象显示了核心部位为富含 Ca/P/O 的磷灰石, 牙齿齿帽部分为富含 Fe/O 的磁铁矿, 比例尺为 20 mm^[11]

Fig. 4 Chiton radula and tooth structure

a. Reflected light optical micrograph of the tip of a *apiculata* radula, with four rows of fully mineralized teeth (arrow), scale bar, 200 mm; b. SEM image of polished cross section of a tooth, with approximate site where samples for APT and TEM were extracted (arrow), scale bar, 50 mm; c. scanning e-
lectron microscopy-energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS) elemental maps of cross section
(b) showing a Ca/P/O-rich core (apatite) and Fe/O-rich cap (magnetite), scale bar, 20 mm^[11]

磁铁矿在石鳖牙齿中的存在是所有种类石鳖共有的特征, 对于石鳖进食等生物功能来说具有极其重要的意义. 研究小组主要对取自山东烟台附近的海岸线礁石上的红条毛肤石鳖中的磁铁矿及其分布作了研究, 其具有如下的特征. 红条毛肤石鳖齿舌主要横向牙齿中存在长条片状的纳米磁铁矿物质, 互相堆积起来. 每一个长条片状磁铁矿物质的宽度大约为 100 nm, 长度大约为几个微米(图 5cde). 整个长条片状磁铁矿中又包含了很多

单独的原子有序排列的直径约为 50 nm 的纳米小晶粒, 相互之间由原子呈无序排列的非晶态物质分隔开来, 晶体的内部基本上良好的单晶, 但也存在有孪晶和层错(图 5f). 长条片状磁铁矿物质周围以及它们相互之间布满了纳米尺寸的小颗粒, 而长条片状磁铁矿边缘处的电子显微照片显示长条片状磁铁矿边缘处仍然包含着很多累积的纳米尺寸的晶粒, 其原子排列与长条片状磁铁矿内部纳米小晶粒的原子排列一致, 说明整个长条

片状磁性物质是由存在于它们周围及相互之间的小纳米颗粒成长而成(图 5eg). 在整个牙齿内, 牙齿明显的分为两个部分, 一个是外壳, 另一个是中心部位. 在外壳部位, 从基部到顶端, 有机纤维的纹路顺着整个牙齿的长度伸展延伸方向, 磁性物质的生长方向与有机网络的纹路方向一致, 即长度方向平行排列的片状纳米磁性矿物质互相结合起来, 长度方向沿着整个牙齿的长度方向, 而在牙齿的基部的中心部位, 磁性物质则围绕着一个中心呈包围状(图 5ab).

在我们其它的研究中也发现, 在长条片状磁

铁矿物质内, 每一个单独的纳米小晶粒的(111)方向都沿着整个长条片状磁性物质的长度方向, 而(022)方向则沿着整个长条片状磁性物质的宽度方向. 长条片状磁铁矿物质中只存在磁化矢量垂直于厚度方向的向上的单磁畴, 所以每一个长条片状磁性物质都可以看成是一个磁极位于垂直于厚度方向的两个面上的小磁铁, 由于磁极相互作用, 它们沿着厚度方向互相排列起来. 在整个牙齿内, 红条毛肤石鳖齿舌主要横向牙齿中的纳米磁性矿物质的长度方向则与牙齿的长度伸展方向一致^[12-13].

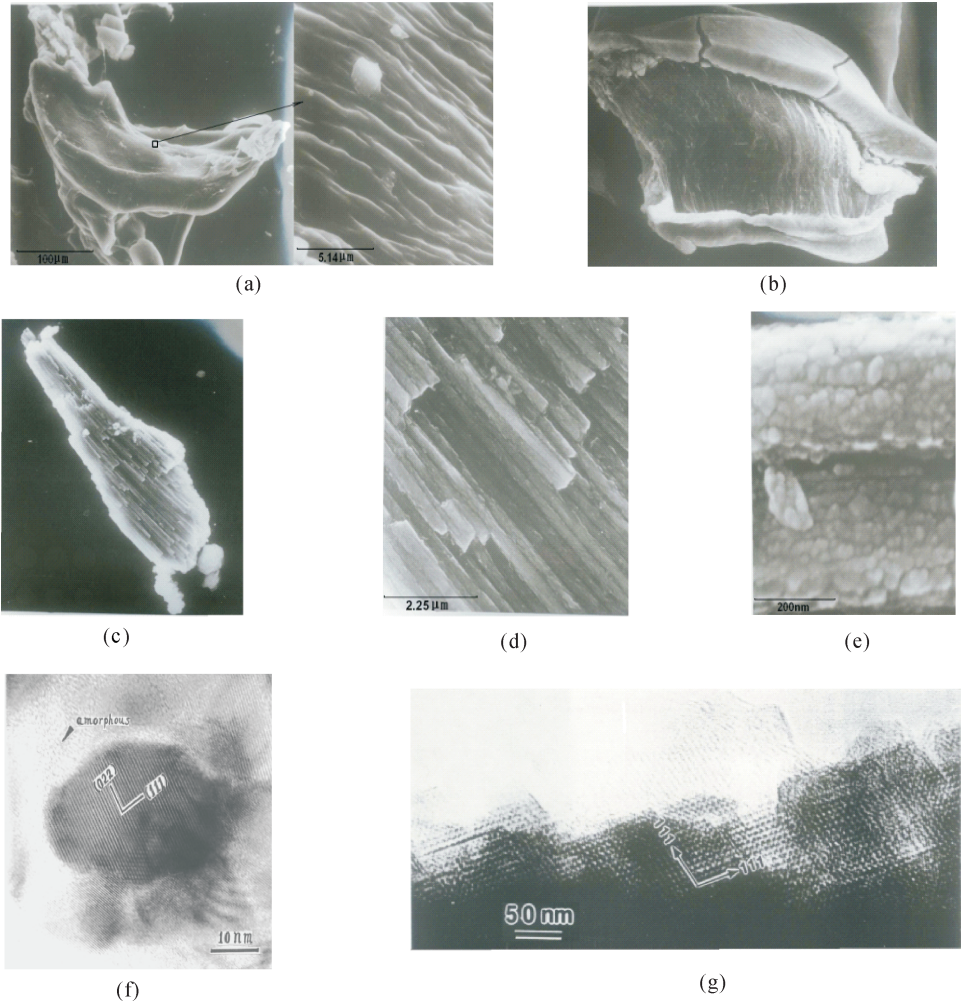


图 5 红条毛肤石鳖齿舌主要横向牙齿中的纳米磁铁矿

a. 整个牙齿外表面在经过腐蚀处理后的有机纤维纹路图, 小黑色方框处代表放大图像在牙齿表面的位置; b. 牙齿的基部扫描电镜图像; c-e. 不同放大倍数下牙齿内的长条片状磁铁矿物质扫描电镜图像; f. 长条片状磁铁矿物质内部的纳米小晶粒的高分辨透射电子显微镜图像; g. 长条片状磁铁矿物质边缘处的小晶粒的高分辨透射电子显微镜图像

Fig. 5 Nano-magnetite in the teeth of chiton *Acanthochiton rubrolineatus* LISCHKE
a. SEM image of the organic lines of the whole teeth after corrosion, image in the right shows the enlarged image indicated by the black frame; b. SEM image of the base of the tooth; c-e. SEM image of the long strip magnetite in the teeth of different magnification; f. HRTEM image of nano-magnetite crystal particles in the long strip magnetite; g. HRTEM image of nano-magnetite crystal particles at the edges of the long strip magnetite

3 石鳖中磁铁矿合成过程

在石鳖齿舌中, 牙齿的矿化是逐渐成熟的过程. 从齿舌的根部到齿舌的前端, 随着主要横向牙齿成熟程度的增大, 牙齿的颜色表现出明显差别. 从开始到齿舌的第八或第十二排, 主要横向牙齿是无色的或者说是透明的和软的. 紧接着的 2~4 排牙齿, 牙齿齿帽表面成为黄棕色到红棕色的多聚糖. 再接下来的几排, 牙齿则由红棕色变成略微黑色. 最后的 20~70 排牙齿则是不透明的富有光泽的黑亮色, 而齿舌最后几排则表现出机械磨损的痕迹.

通过研究石鳖 *Chaetopleura apiculata* 齿舌的磁铁矿物质, 表明在牙齿的表面包含着一个浓密堆积的细纤维, 在它的里层, 是一些大的纤维, 越往里走, 越稀少, 大的纤维穿过整个的磁铁矿牙齿矿化区域(见图 6)^[11].

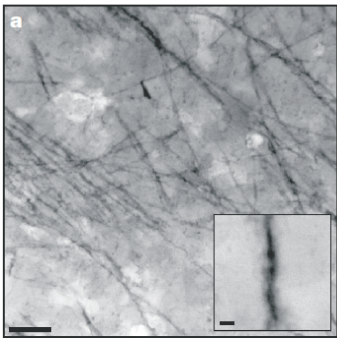


图 6 石鳖牙齿磁铁矿和它内部埋的有机纤维
石鳖牙齿磁铁矿的高角环形暗场干图象显示了长度为 1 mm、直径为 5~10 nm 的黑暗的纤维结构埋藏在磁铁矿纳米晶中, 比例尺为 100 nm. 镶嵌图象显示了纤维的细节, 比例尺为 10 nm^[11]
Fig. 6 Chiton tooth magnetite and occluded organic fibres
Highangle annular dark-field STEM image of chiton tooth magnetite showing dark (low-Z) fibrous structures with a length of 1 mm and a diameter of 5~10 nm embedded in the nanocrystalline magnetite. Scale bar, 100 nm. The inset shows detail of the fibre. Scale bar, 10 nm^[11].

通过研究石鳖 *Cryptochiton stelleri* 中的磁铁矿的合成过程, 发现铁矿物沉积在一个形成开口网状的三维的有机网络机体组织中(见图 7a). 研究未成熟的红棕色牙齿, 发现在有机网络组织中沉积有铁矿物晶体. 矿化物集中在牙齿有机体的外部边缘而内部则随意地矿化分布, 颗粒形状大体上是同样的, 结晶取向是随意的. 在低倍显微镜下颗粒尺寸大概是 0.1 μm , 而在高倍显微镜下, 这些大的颗粒又是由更小的颗粒组成的, 尺寸大概是 20 \AA . 铁在牙齿内以三价铁的形态存在,

很难发现二价铁(见图 7b). 对于成熟的牙齿, 发现多边形的有机网络中坚实地充满了黑色的磁铁矿(见图 7c). 从未成熟牙齿中的三价铁转变成成熟牙齿中的磁铁矿的相转变包括三分之一的铁还原以及转变成立方反尖晶石结构. 所以石鳖牙齿内铁矿物不仅要经历一个晶体沉积和聚集的过程, 同时还要经历一个极大的相变过程^[14].

矿化过程发生在齿舌囊中, 牙齿同齿舌囊中的上皮柱状细胞关联. 首先由柱状上皮细胞在牙齿机体细胞外分泌形成有机纤维. 在矿化区域中, 连接着主要横向牙齿齿帽的上皮柱状细胞处包含着大量聚集的包含三价铁(ferric)的颗粒, 即铁蛋白. 铁由三价离子被还原成易溶解的二价铁离子, 从铁蛋白中释放出来, 进入到齿舌囊中的上皮细胞中, 经过运输, 穿过牙齿有机膜, 进入到牙齿中. 虽然铁从铁蛋白中是怎样分离出来的并不知道, 但是有一点很明显, 牙齿表面有很多微小突起物在铁进入牙齿的过程中起了很大作用. 把铁从铁蛋白中释放出来被认为是由于氧化还原酶的还原作用以及通过蛋白质外壳通道的小分子还原酶的扩散作用. 进入到牙齿中的铁, 又经过一个反向的过程形成水铁矿, 首先在牙齿有机组织处沉积下来, 然后再发生一系列复杂的相变过程, 转变成磁铁矿及其他铁矿物^[15-17].

生物组织具有无比的能力能控制矿化组织的结构和性能. 比如, 它们能够引导形成光滑的弯曲单晶体或者坚韧的、极轻的、能够自我修复的骨骼元素. 在很多生物矿化物中, 有机基质 matrix 在矿物矿化形成的过程中同时形成, 且与矿物相互作用, 控制着矿物的形态和晶形, 这种结合物的显著功能特性, 比如巨大的断裂韧度和耐磨性, 就归功于多重的有机-无机界面. 对于形成生物矿化的机制, 不同的系统之间差别很大. 对于石鳖来说, 它的生物矿化发生在大分子以及由多聚糖蛋白组成的有机网络中, 在细胞外控制生物矿化相比较发生在固定的空间里如铁蛋白, 或位于细胞之间的小囊泡里的同样的反应要更加依赖于组织的生物功能和组织能力; 通过有机组织的边界部位对矿化物的结构外貌、尺寸等进行控制; 由有机分子组成的空间来提供进行晶体成核和生长的化学控制手段以及跨膜氧化还原梯度的控制手段; 利用有机边界的形状作为一种诱导矿化物形态外形控制的手段; 更可能是有机表面的化学和结构本性在点沉积成核的控制中起了非常关键的作用; 在石鳖

牙齿中,单个的有机纤维具有不同的化学成分,可能在控制纤维形成和基质-矿物界面中具有不同的功能角色^[11]。

当然,还有其他的很多因素在铁生物矿化中

起了很大的作用,可以表明,石鳖牙齿中铁氧化物生物矿化过程不仅仅是以有机体作为媒介的,同时还是由环境的 PH 值和氧化还原过程来控制的。



图7 a.未发生生物矿化的牙齿内部有机纤维组织;b.沉积在未成熟的主要横向牙齿内的有机纤维组织中的矿物;c.完全成熟的横向牙齿中的有机纤维组织中填充的磁铁矿^[14]

Fig. 7 a. Fibrous meshwork of the unmineralized proteinaceous tooth; b. incipient mineral deposition on the fibrous organic meshwork; c. polygonal organic framework enclosed in solid magnetite in the mature tooth^[14]

4 结 语

同人工制造的纳米材料相比较,作为天然存在的磁性纳米物质具有极大的独特性和优越性.人工合成磁铁矿 Fe_3O_4 需要在一些严苛的条件下进行,而生物体只是在常温常压下就合成了具有良好物理性能的纳米磁铁矿.这种生物矿化形成的取向性很高、尺度和成分均匀性很好的一维磁性阵列,可为人工生长一维磁性阵列提供一种很好的借鉴.美国伯恩斯工程学院副教授大卫·凯瑟鲁斯通过研究斯特勒氏隐石鳖齿舌的相变及结构演进过程,在其实验室制造纳米材料时,运用了与石鳖牙齿生长原理相似的方法来促进纳米材料的“成长”.凯瑟鲁斯表示,通过控制工程纳米材料的晶体大小、外形及方向,相信能够制造出使太阳能电池和锂离子电池更高效的材料.因此,对生物体内磁铁矿的物理性能和合成过程的研究除了具有较大的学术价值外,对于纳米材料的研究与应用也有一定的价值。

参考文献:

- [1] 焦华. 纳米结构 Fe_3O_4 制备与应用的研究进展[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2010, 15: 191.
- [2] Baumgartner J, Bertinetti L, Widdrat M, *et al.* Formation of magnetite nanoparticles at low temperature: from superparamagnetic to stable single domain particles [J]. Plos One, 2013, 8: e57070.
- [3] Baumgartner J, Dey A, Bomans P H, *et al.* Nucleation and growth of magnetite from solution [J]. Nat Mater, 2013, 12: 310.
- [4] Reichel V, Faivre D. Magnetite nucleation and growth [M]. Switzerland: Springer International Publishing, 2017.
- [5] Hsu C Y, Ko F Y, Li C W, *et al.* Magnetoreception system in honeybees (*Apis mellifera*) [J]. Plos One, 2007, 2: e395. 1.
- [6] Fleissner G, Stahl B, Thalau P, *et al.* A novel concept of Fe-mineral-based magnetoreception: histological and physicochemical data from the upper beak of homing pigeons [J]. Naturwissenschaften, 2007, 94: 631.
- [7] 钱霞. 单畴磁铁矿磁接收器磁学模型[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2017, 54: 600.
- [8] 钱霞. 超顺磁磁铁矿磁接收器磁学模型[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2017, 54: 1295.
- [9] Cordula V M, Michael D, Wild J M, *et al.* Magnetoreception and its trigeminal mediation in the homing pigeon [J]. Nature, 2004, 432: 508.
- [10] Seifert M, Schulz M, Benka G, *et al.* Neutron depolarization measurements of magnetite in chiton teeth [J]. J Phys: Conf Ser, 2017, 862: 1.
- [11] Gordon L M, Joester D. Nanoscale chemical tomography of buried organic-inorganic interfaces in the chiton tooth [J]. Nature, 2011, 469: 194.
- [12] 钱霞, 赵见高. 红条毛肤石鳖齿舌牙齿内纳米磁性矿物质的研究[J]. 科学通报, 2002, 47: 10.

[13] 钱霞, 赵见高, 刘传琳. 红条毛肤石鳖主要横向牙齿内纳米磁性矿物质的扫描电镜研究[J]. 物理学报, 2002, 51: 225.

[14] Towe K M, Lowenstam H A. Ultrasturcture and development of iron mineralization in the radula teeth of cryptochiton stelleri (mollusca) [J]. J Ultra Res, 1967, 17: 1.

[15] Kim K S, Macey D J, Webb J, *et al*. Iron minerali- zation in the radula teeth of the chiton acanthopleura hirtosa [J]. Proc R Soc Lond B, 1989, 237: 335.

[16] 刘传林, 梁丽坤, 陈朋, 等. 石鳖主侧齿齿尖铁矿化途径与铁蛋白定位[J]. 水生生物学报, 2011, 35: 703.

[17] Webb J, Pierre T G St, Macey D J. Iron biomineral- ization in invertebrates, Iron biominerals [M]. Switzerland: Plenum Press, 1990.

引用本文格式:

中 文: 钱霞. 石鳖齿舌牙齿中的磁铁矿物质[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2018, 55: 788.

英 文: Qian X. Magnetite in the radula teeth of chiton [J]. J Sichuan Univ: Nat Sci Ed, 2018, 55: 788.