

<https://doi.org/10.3799/dqkx.2018.402>



# 纳米尺度下的生物矿物和生物矿化:基于介晶的视角

李 涵<sup>1,2</sup>, 姚奇志<sup>3</sup>, 周根陶<sup>1,2\*</sup>

1.中国科学院壳幔物质与环境重点实验室,安徽合肥 230026

2.中国科学技术大学地球和空间科学学院,安徽合肥 230026

3.中国科学技术大学化学与材料科学学院,安徽合肥 230026

**摘要:** 纳米地质学的兴起和发展,促使地质工作者从纳米尺度重新认识固体地球物质,将对地球科学的各个领域产生广泛而深刻的影响。作为纳米地质学的重要分支,纳米矿物学也将走出传统矿物学只把矿物看成理想晶体点阵的局限,从纳米尺度深入探究矿物包括生物矿物在内的矿物结构与性质,突破口之一是介晶。介晶是一种特殊的结晶纳米结构,近年来得到了物理学家和化学家尤其是材料化学家越来越多的关注。介晶是非经典结晶过程产物,以纳米颗粒为基本构筑单元,具备纳米颗粒的性质和宏观尺寸。现已发现,许多生物矿物如脊椎动物骨骼和牙齿、贝壳珍珠层、蛋壳、海胆骨针、有孔虫和珊瑚等都具有介晶结构。因此,从纳米尺度和介晶角度重新理解生物矿化,有助于揭示生物矿物中纳米多级结构的成因机制,拓展纳米矿物学的科学内涵。首先介绍生物矿化和生物矿物的基本概念,之后对介晶的概念和结构特征进行阐述,最后介绍生物矿物中的介晶结构及介晶形成的典型机制,涉及有机基质辅助、物理场驱动、矿物桥或有机桥连接、空间限域、取向附集和晶面选择性分子作用等多种物理化学过程,有望进一步推动纳米矿物学的发展。

**关键词:** 纳米地质学; 纳米矿物学; 生物矿物; 生物矿化; 介晶。

中图分类号: P571

文章编号: 1000-2383(2018)05-1425-14

收稿日期: 2017-09-02

## Biominerals and Biominerization on Nanoscale: From Perspective of Mesocrystals

Li Han<sup>1,2</sup>, Yao Qizhi<sup>3</sup>, Zhou Gentao<sup>1,2\*</sup>

1. Key Laboratory of Crust-Mantle Materials and Environments, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230026, China

2. School of Earth and Space Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

3. School of Chemistry and Materials Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

**Abstract:** The rise and development of nanogeology lead to exploration of the solid earth materials at the nanoscale, exerting extensive and profound impact on various fields of earth science. As an important branch of nanogeology, nanomineralogy also explores the structure and properties of the minerals including biominerals at the nanoscale, eliminating the limitations of traditional mineralogy which only regards the mineral as ideal crystal lattice, of which mesocrystal is one breakthrough. Mesocrystals represent a class of crystalline nanostructured materials drawing increasing attention from physicists and chemists especially material chemists in recent years. Mesocrystals are the products of non-classical crystallization process with nanoparticles as the basic subunits, sharing the properties of nanoparticles with order on the macroscopic length scale. It has been found that a number of biominerals including vertebrate bones and teeth, nacre, egg shells, sea urchin spines, foraminifera, and corals have the mesocrystals structure. Therefore, re-understanding the biominerization at the nanoscale and the perspective of mesocrystals will undoubtedly help to reveal the formation mechanisms of hierarchical nanostructures in biominerals and expand the scientific connotation of nanomineralogy. Firstly, the basic concepts of biominerization and biominerals are introduced.

**基金项目:** 国家重点基础研究发展计划资助项目(No.2014CB846003);国家自然科学基金项目(Nos.41372053,41572026,41672034);中央高校基本科研业务费专项资金。

**作者简介:** 李涵(1987—),男,博士后,主要从事生物矿物学和环境矿物学研究。ORCID: 0000-0003-2114-4364. E-mail: lihan211@mail.ustc.edu.cn

\*通讯作者:周根陶, E-mail: gtzhou@ustc.edu.cn

**引用格式:** 李涵,姚奇志,周根陶,2018.纳米尺度下的生物矿物和生物矿化:基于介晶的视角.地球科学,43(5): 1425—1438.

Then, the concept and structural feature of mesocrystals are expounded. Finally, the mesocrystal structure in biominerals and the mechanisms of mesocrystal formation are clarified in detail, referring to several physical and chemical processes such as alignment by the organic matrix, alignment by physical forces, connection by mineral bridges or organic bridges, alignment by spatial constraints, alignment by oriented attachment and alignment by face selective molecules. It is expected that this study may promote the further development of nanomineralogy.

**Key words:** nanogeology; nanomineralogy; biomineral; biominerization; mesocrystal.

## 0 引言

自从太古代晚期细菌或古菌在地球上出现以来,生物就以多种不同的方式影响和改变着地球表层的物理和化学要素,生命过程与地球系统的物理和化学过程紧密相关,它们一起构成了地球系统的三大物质运动形式。自然界众多生物体都能够矿化产生具有特定结构、形貌和生物功能的生物矿物。生物矿物在自然界分布广泛,从趋磁细菌体内的磁小体到珊瑚、有孔虫和钙化藻矿化产生的碳酸钙以及硅藻的硅质细胞壁和软体动物的贝壳,再到人和动物的骨骼、牙齿,甚至生物体内的各种结石等(Addadi and Weiner, 1992; Skinner, 2005; Weiner, 2008; Pósfai and Dunin-Borkowski, 2009; Li *et al.*, 2015)。目前,已报道的生物矿物种类多达 70 余种(Gower, 2008; Zhou *et al.*, 2010)。相比于非生物成因和传统人工合成的矿物材料,生物矿物往往具有复杂精细的形态结构和优良的机械性能,例如高强度、优异的减震性能和良好的抗断裂韧性等,从而为生物体提供结构支撑并发挥特定的生物学功能(Skinner, 2005; Zhou *et al.*, 2010; 崔福斋, 2012; Wang *et al.*, 2015)。这些不同寻常的结构和性能,是由于生物矿物在形成过程中受到了生物体内特定有机质和生命活动的严格调控,使得生物矿物具有特殊的多级结构与组装方式,这一过程称为生物矿化(Weiner, 2008)。正是生物体对矿物形成过程的调控作用使生物矿化有别于非生物的矿化过程。深入开展生物矿化研究,揭示和了解生物体调控矿物生长的微观机制,不仅能够更加系统地认识生命演化进程,丰富和发展矿物学理论,而且能为新材料的设计研发提供新思路和理论指导(Weiner and Addadi, 1997; Ogoshi *et al.*, 2002)。同时,生物矿化过程不仅受到生物体的影响和控制,也与矿化过程发生的地质环境关系密切。在生物矿物形成过程中,周围环境的温度、盐度、溶解氧和杂质离子等都会在矿物结构中留下记录,从而使生物矿物保留了重要的地质环境信息,这就为古环境和古气候研究提供了

重要途径(戴永定, 1994; Weiner, 2008; Dupraz *et al.*, 2009; 林巍和潘永信, 2012; 宋海军和童金南, 2016; Wit *et al.*, 2017)。因此,生物矿物及其矿化作用一直受到多学科的关注。

随着纳米科学和技术的快速发展,纳米科技不断渗透到基于物质结构和性质的各个基础或应用学科分支当中(Banfield and Navrotsky, 2001; Hochella, 2002a, 2002b; 万泉, 2012)。其中,纳米科学与地质学的结合,催生了新兴的纳米地球科学,即纳米地质学。纳米地质学从纳米尺度重新认识固体地球物质,将广泛而深刻地影响地球科学的各个领域,有望将地质学研究推向一个新的层次(Hochella, 2002a; 瑰宜文等, 2016; 王焰新和田熙科, 2016; Ju *et al.*, 2017)。作为纳米地质学的重要分支,纳米矿物学将突破传统矿物学把矿物看作是内部质点呈有序排列(点阵结构)的均匀固体的局限,从纳米尺度了解矿物表面及近表面原子结构、矿物形貌结构、生长机制以及结构与性能之间的关系,使矿物学具有更为广泛的发展空间和应用前景(Banfield and Navrotsky, 2001; 陈天虎和谢巧勤, 2005; Hochella *et al.*, 2008; 瑰宜文等, 2016; Schindler and Hochella, 2016; Ju *et al.*, 2017)。纳米矿物学的研究对象,不仅包含无机成因矿物,也涵盖生物矿物。特别是近年来,“介晶”及相关的非经典晶体生长理论的提出和兴起,对从纳米尺度上认识生物矿物及其形成机制提供了新的途径(Bergström *et al.*, 2015; de Yoreo *et al.*, 2015; Sturm and Cölfen, 2016)。本文将在介绍生物矿化基本概念的基础上,引入“介晶”这一新的概念,重点阐述生物矿物中的介晶结构和形成机制,以纳米地质学的视角重新审视生物矿物和生物矿化,希望能够为深入研究生物矿化机制提供新的思路,并对纳米矿物学的发展有所启示。

## 1 生物矿化的基本概念

生物矿化是指生物通过生长、代谢等生理活动

有效地改变局部环境的酸碱度(pH)、电化学势(Eh)和矿化离子浓度等物理化学条件,影响矿化离子的聚集和成团,从而诱导和控制矿物的成核和生长,最终形成具有特定组成、结构和形貌的生物矿物的过程。生物矿化过程形成的生物矿物往往是含有少量有机质的有机—无机的复合(Wang *et al.*, 2015)。根据生物对矿化过程调控的程度,生物矿化主要分为生物控制矿化和生物诱导矿化(Weiner and Dove, 2003; Dupraz *et al.*, 2009)。

生物控制矿化是指在生物体内生物/有机大分子和细胞的共同调控下,生物有机体通过各种物理化学作用将摄入的金属离子和一些阴离子反应,从而得到具有特殊组装形式和多级结构的生物矿物的过程(Weiner and Dove, 2003)。在此过程中,生物体内的可溶性有机质和不可溶性有机质都发挥着各自的调控作用。不可溶性有机质构成了生物矿物的刚性构架,为晶体的成核提供位点和空间;可溶性有机质准确地控制生物矿物的种类和形貌的选择(Mann, 2001)。生物体正是完美地利用了可溶性有机质和不可溶性有机质的协同作用才合成了具有独特性能的生物矿物。这种普遍存在于自然中的生物矿化过程在原生生物、维管植物、无脊椎动物和脊椎动物中都可以观察到。尽管生物控制程度随着物种的不同存在一定差异,但几乎所有的控制矿化都发生在一个隔离的环境中,造就了矿化产物高度的复杂性和物种特异性,并赋予生物体特殊的生物功能。趋磁细菌胞内合成的磁小体是已发现的为数不多的微生物控制矿化现象(Bazylinski and Frankel, 2004; Lefèvre *et al.*, 2011)。根据矿化位置的不同,生物控制矿化还可以分为胞外控制矿化、胞间控制矿化和胞内控制矿化(Weiner and Dove, 2003)。

生物诱导矿化则是生物体通过代谢活动引起局部微环境的改变,创造出有利于矿物沉淀的物理化学条件,从而引起生物矿物沉淀的过程,产物往往不具有特定的生物学功能,大多数微生物矿化属于生物诱导的矿化(Lian *et al.*, 2006; Dupraz *et al.*, 2009; Ronholm *et al.*, 2014; 段勇等, 2017)。尽管生物对生成矿物的种类和习性缺乏调控作用,但生物代谢作用能够调节溶液环境的 pH、 $p_{CO_2}$  和代谢物组成等物理化学条件,进而影响特定矿物的形成(Sánchez-Román *et al.*, 2007; Li *et al.*, 2017)。例如,Li *et al.*(2017)在细菌培养体系中考察 *She-wanella oneidensis* MR-1 矿化生成鸟粪石的能力时发现,接种菌株 MR-1 的不同培养基均有鸟粪石生

成,而未接种的对照组均没有沉淀生成,溶液始终澄清,说明菌株 MR-1 能够促进鸟粪石生成。进一步改变培养介质的实验结果证明,菌株 MR-1 通过其代谢作用产生铵根和磷酸根,并提高体系 pH,创造出有利于鸟粪石沉淀的物理化学条件。另外,生物细胞表面也可能在矿物成核诱导期发挥重要作用,因为成核经常直接发生在细胞表面,形成的矿物也会与细胞表面紧密结合(Sinha *et al.*, 2014; Li *et al.*, 2017)。生物诱导作用形成的矿物具有显著的不均一性。这种不均一性体现在多变的外部形态、含水量、微量元素组成、晶体结构和颗粒尺寸等方面。

除了以上 2 种矿化方式,一些研究者还提出了生物影响矿化的概念,指的是有机质的被动矿化,即外在的环境参数发挥主导作用,为矿物沉淀创造条件,而不是通过微生物活动,活体生物不是必须条件,但有机基质参与矿化,影响晶体形态和组成(Dupraz *et al.*, 2009)。生物影响的矿化在微生物矿化例如微生物岩的形成过程中发挥着重要作用。

## 2 生物矿物

生物矿物通常是指生物生命活动过程中产生的矿物。生物矿物在生物调控下形成,相比于非生物成因的矿物,其在晶体结晶习性、尺寸、结晶度、同位素组成和微量元素含量等方面表现出显著差异(Mann, 2001)。首先,最明显的是不同寻常的外部形貌。图 1 展示了棘皮动物硬组织方解石结构和化学合成的菱面体方解石,同样是方解石单晶,其结构形态明显不同(Weiner and Dove, 2003)。其次,大多数生物矿物是无机矿物和少量有机质的复合物,矿物晶粒有序分布在有机质如胶原蛋白或几丁质等大分子形成的网格结构中。同时,生物矿物大多具有特定的结晶学取向,如软体动物贝壳层中的方解石常

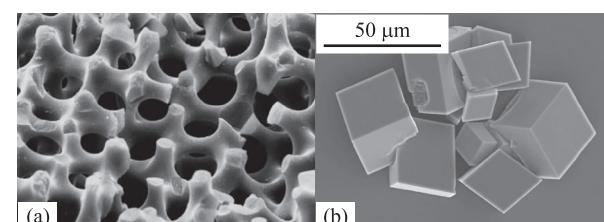


图 1 方解石单晶对比

Fig.1 Comparison of calcite single crystals

据 Weiner and Dove(2003)。棘皮动物硬组织(a)和人工合成的菱面体方解石(b)

沿着(001)方向优先生长,形成棱柱状。再次,生物矿物通常的形成温度低于 100 °C,具有一定的生物活性,在生物体内实现一定的生物学功能。最后,有相当数量的生物矿物以热力学亚稳的变体形式稳定存在,体现了生物体对矿化的控制力。

组成生物矿物的主要元素是 C、H、O、Mg、Si、P、S、Ca、Mn 和 Fe。其中,由于钙离子能够实现细胞代谢的许多基本功能,常被生物选作矿物合成的阳离子,这使得含钙矿物占据生物矿物总数的一半以上,并且主要以构成无脊椎动物外骨骼的碳酸钙以及构成脊椎动物内骨骼和牙齿的磷酸钙的形式存在 (Lowenstam and Weiner, 1989; Berridge *et al.*, 1998)。含钙矿物的广泛分布也导致人们曾经普遍使用钙化代指生物矿化现象。第二大类生物矿物是无定形的二氧化硅,主要以海洋单细胞生物硅藻的硅质细胞壁和海绵骨针等形式存在 (Mann, 2001; 史家远等, 2011; Shi *et al.*, 2012, 2013)。第三大类是铁的氧化物和羟基氧化物,以及含量相对较少的锰化物、硫化物和有机酸盐如草酸钙和草酸镁石等 (Weiner and Dove, 2003; Cai *et al.*, 2013; Cheng *et al.*, 2016)。

### 3 介晶概述

介晶(mesocrystals),最初用于指代具有共同晶体取向的纳米晶体超结构,现在已经发展成为材料学概念。不同于以离子、原子和分子为构筑单元的经

典结晶过程,介晶是以纳米颗粒为基本构筑单元的非经典结晶产物 (Zhou *et al.*, 2009; 卜凡兴等, 2014; de Yoreo *et al.*, 2015; Sturm and Cölfen, 2016)。介晶通常表现为一种由纳米亚单元和填隙在这些纳米亚单元之间的非晶有机/无机层构成的杂化材料。在最近的综述中,Bergström *et al.*(2015)将介晶定义为:“在原子尺度上具有确定的长程有序的纳米结构材料,判断依据包括出现尖锐的广角衍射花样(具有尖锐的布拉格峰)以及明确的证据显示该材料由单个纳米颗粒构筑单元组成”。由此可知,介晶能够表现出类单晶的电子衍射行为,并由介观(亚微米)结晶构筑单元组成,因此至少在两个不同的长度尺度上显示特殊的结构特征:纳米颗粒必须是结晶的,亚微米构筑单元的排列必须具有共同的结晶学取向(Bergström *et al.*, 2015)。因此,需要结合多种纳米结构表征手段(例如通过电子显微镜成像和衍射技术)来区分介晶与其他类型的结晶材料特别是单晶,以验证原子尺度上至少一个方向的长程有序和纳米颗粒在整个介晶中的存在。例如,Wang *et al.*(2015)通过仿生矿化方法成功合成了六方柱状球霰石(图 2a),场发射扫描电镜(FESEM)分析显示球霰石晶体由厚度约为 40~50 nm 的纳米片状亚单元组装而成(图 2b)。从球霰石柱上超声剥离出的超薄部分的透射电镜(TEM)照片显示(图 2c),超薄部分由纳米片状亚单元构成,整个区域的选区电子衍射(SAED)花样是一套拉长的周期性重复的衍射斑点(图 2d),表明构成六方柱状结构的纳米片不

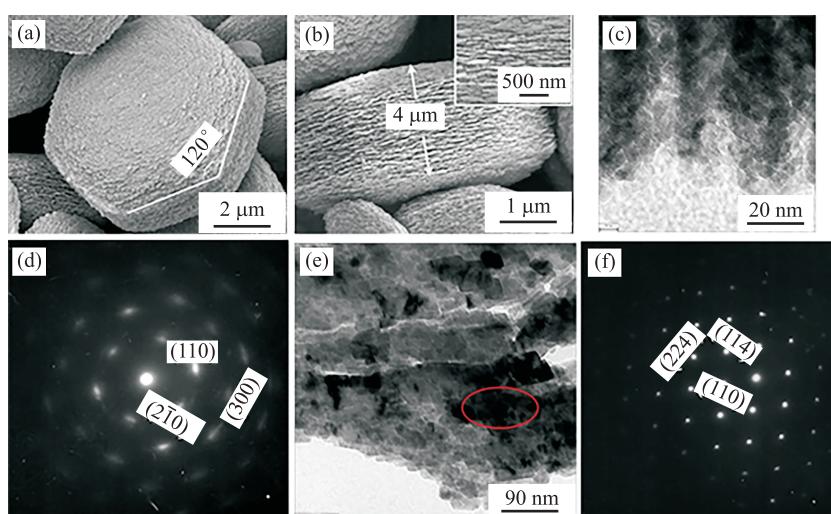


图 2 六方柱状球霰石的 FESEM 照片(a,b)、TEM 照片(c,e)和 SAED 花样(d,f)

Fig.2 FESEM images (a,b), TEM images (c,e) and SAED patterns (d,f) of hexagonal prismatic vaterite  
据 Wang *et al.*(2015)

是随机的,而是几乎沿着相同的结晶学取向排列的。同时,该球霰石柱内部结构的冷冻超薄切片的 TEM 分析进一步证实其内部也是由纳米片状亚单元构成(图 2e),不同区域的 SAED 都显示出相同的类似单晶衍射花样(图 2f),说明构成六方柱状内部结构的纳米片的结晶学取向也是彼此一致的。因此,综合 FESEM、TEM 和 SAED 等分析结果,证明了该柱状结构球霰石具有介晶结构。

#### 4 生物矿物中的介晶结构及形成机制

现已发现,许多生物矿物如脊椎动物骨骼和牙齿、贝壳珍珠层、蛋壳、海胆骨针、有孔虫和珊瑚等都具有介晶结构,这引起了研究者的广泛兴趣(Oaki *et al.*, 2006; Song and Cölfen, 2010; Zhou *et al.*, 2010; Yao *et al.*, 2012; Kim *et al.*, 2014; Bergström *et al.*, 2015; Sturm and Cölfen, 2016)。这些生物成因的介晶通常显示具有特定功能的复杂多级结构,并往往由碳酸钙、磷酸钙和铁氧化物等矿物纳米晶体作为基本构筑单元。对于介晶包括生物介晶的形成,研究者已经提出了多种不同的生长机制和模型(图 3),并且每种机制有其独特的途径和物理化学相互作用,主要包括:(1)有机基质辅助的纳米颗粒组装。具体是结构有机基质导向的结晶纳米颗粒有序地填充在预先形成的有机结构间隙或者有机基质诱导的纳米颗粒取向排列。这种机制在生

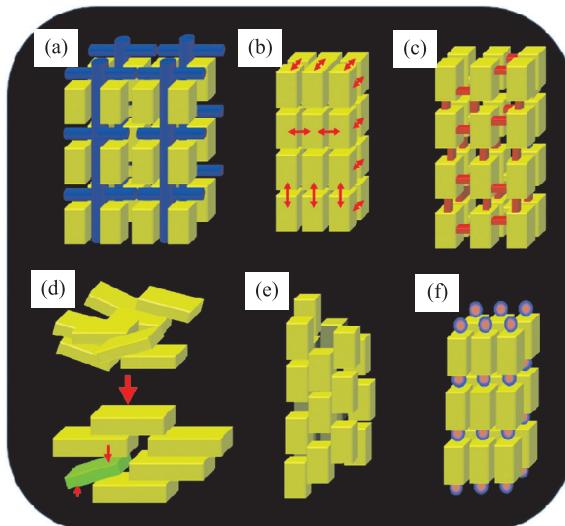


图 3 介晶形成机制

Fig.3 Formation mechanisms of mesocrystals

据 Sturm and Cölfen(2016)。a. 有机基质辅助; b. 物理场驱动;c. 矿物桥或有机桥连接;d. 空间限域;e. 取向附集;f. 晶面选择性分子作用

物矿化过程中特别重要,许多复杂的多级结构生物矿物都是在有机大分子基质充当结构模板下形成的;(2)物理场驱动的纳米颗粒组装。最常见的有电场和磁场,还包括偶极作用力、范德华力、水合作用力和其他非共价相互作用;(3)矿物桥和有机桥连接的纳米颗粒组装。根据 Oaki *et al.*(2006)的研究,通过矿物桥连接而成的介晶始于纳米晶体的形成。当聚合物吸附到纳米颗粒表面后,纳米颗粒的生长终止。这时,矿物桥可以在纳米晶体的生长抑制层内的缺陷位点成核,之后在矿物桥上生长新的纳米晶体。接着,纳米颗粒的生长再次被聚合物终止,新的矿物桥形成。这一过程依次重复,直至形成介晶;(4)空间限域的纳米颗粒组装。具体是通过压缩它们的溶液空间来减少熵增引起的纳米颗粒运动和旋转,同时不妨碍集合体上附着颗粒用于取向优化的微小运动,这可以通过缓慢蒸发溶剂的方式实现;(5)纳米晶的取向附集(oriented attachment)。具体是溶液中初始形成的纳米颗粒在降低表面能的驱动下,通过晶格匹配的特定晶面发生取向排列从而得到高度有序的组装超结构,并在有机分子和静电排斥的稳定作用下形成介晶;(6)晶面选择性分子吸附辅助的纳米颗粒组装。这种介晶形成机制比较少见,因为通过分子识别对添加剂分子进行晶面选择性吸附通常是困难的。但如果可以产生与其他晶面所带电荷不同的晶面,则可以实现对携带相反电荷的电解质分子的选择性吸附(Zhou and O'Brien, 2008; Song and Cölfen, 2010; Sturm and Cölfen, 2016)。下面将介绍几种典型生物矿物中的介晶结构,分别是正常生物矿化、异常生物矿化(病理矿化)和微生物矿化的产物,并结合相关研究案例探讨生物矿物中的介晶生长机制。

##### 4.1 软体动物贝壳

对于生物成因的碳酸钙矿物,最具代表性、研究最深入的是软体动物贝壳。研究发现,大多数软体动物贝壳的主要矿物相为碳酸钙,常以文石、方解石及非晶碳酸钙等不同变体形式存在(Addadi *et al.*, 2006)。贝壳的外层由棱柱状方解石构成,称为棱柱层。其内部是由文石层和有机质层交替有序堆积形成一种类似于“砖墙”一样的结构,称为珍珠质层(图 4 和图 5a)(Oaki and Imai, 2005; Addadi *et al.*, 2006)。对珍珠质层进一步显微结构分析表明,构成珍珠质层中的文石,并不是呈现正交晶系文石晶体固有的柱状或针状结晶习性,而以长度为 1~5 μm、厚度为 250~990 nm 的假六边形片状紧密有序排

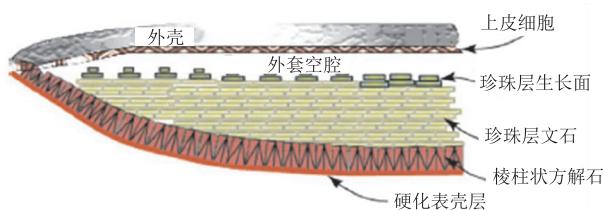
图 4 红鲍鱼 *Haliotis rufescens* 贝壳纵断面

Fig.4 Schematic of a vertical section of the shell of a red abalone (*Haliotis rufescens*)

据 Zaremba et al.(1996)

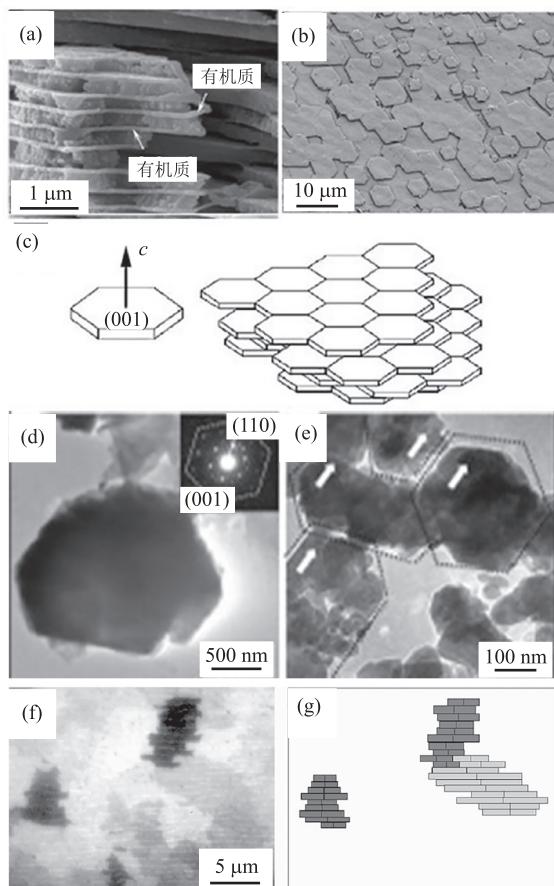


图 5 软体动物贝壳微观结构

Fig.5 Molluscs shell microstructure

文石层断裂面(a)和横截面(b);文石层晶体堆积示意图(c)(Addadi et al., 2006).文石片的 FETEM 图像及 SAED 花样(d);文石片亚单元的 FETEM 图像(e)(Oaki and Imai, 2005);珍珠质层中局部共取向的文石柱(f)及其示意图(g)

列(图 5a).因此,在软体动物贝壳珍珠质层中存在着有序的多级结构,并且普遍认为珍珠质层中有机质层和文石层,沿文石结晶学 c 轴方向取向一致地堆积(图 5c)(Oaki and Imai, 2005; Gilbert et al., 2005; Addadi et al., 2006).对于这种独特有序结构的成因,目前已经提出了几种理论和模型,主要包

括:(1)矿物在预生成的有机质隔室内结晶;(2)有机质阵发式的分泌和随后的矿物结晶,形成有机质和结晶矿物交替的层结构;晶体层生长结束于毒化或异质外延包封,然后进行下一个结晶层的异质外延成核和生长;(3)矿物桥或有机桥模型(Schäffer et al., 1997; Gilbert et al., 2005; Addadi et al., 2006).然而,高分辨透射电镜(HRTEM)、SAED、SEM 和原子力显微镜(AFM)等研究揭示,早先认为的假六边形文石单晶,实际上不是单晶,而是由纳米大小的文石晶体有序排列形成类似于马赛克一样的结构(图 5b,5d 和 5e),并且这些文石纳米晶在同一个文石片中有着一致的结晶学取向,因此它们的电子衍射呈现单晶衍射特征(图 5d)(Takahashi et al., 2004; Oaki and Imai, 2005).同步辐射光谱显微镜(Synchrotron spectromicroscopy)和 X-ray 吸收近边结构谱(X-ray near-edge structure spectroscopy)研究又揭示穿过不同珍珠质层的文石片的 c 轴取向不都是完全互相平行的,只有大约 10 层的局部共取向文石层存在,即只有局部共取向的文石片存在(图 5f,5g).这也与 DiMasi and Sarikaya(2004)报道的 TEM 暗场像结果一致.另外,在同一文石层中,不同文石片之间也是结晶有序的,即每个假六边形片有着完全一致的结晶学 a、b、c 取向(Oaki and Imai, 2005).然而,上述模型都无法解释同一文石层内不同文石片之间以及同一文石片内部不同文石纳米晶之间高度取向一致以及局部共取向的文石柱存在的原因.Zhou et al.(2009)在没有任何生物/有机分子存在的条件下,成功地合成了由纳米尺度文石组装而成的棒状文石介晶(图 6a~6c),并通过电子显微镜(图 6d~6g)和晶体结构分析(图 6h~6j),提出了文石晶体固有的各向异性的电偶极—偶极作用驱动了文石纳米晶高度有序的自组装,从而形成文石介晶.文石晶体这种内在的各向异性的电偶极—偶极作用可能为全面了解珍珠质层文石介晶形成机制提供一种新的途径,即珍珠质层中同一个文石片内文石纳米晶的取向排列可以归因于各向异性的电偶极—偶极作用驱动了这些文石纳米晶按照文石结晶学 a、b、c 一致的排列,以致于同一文石片的 SAED 呈现单晶衍射花样(图 5d).同样,这种各向异性的电偶极—偶极作用驱使文石纳米片按照文石结晶学 a、b、c 一致排列形成文石层.因为电偶极—偶极作用是长程的,而且相对于分子作用力是惊人的强,所以电偶极—偶极作用也可以解释为什么处于有机质下层的文石晶体直接

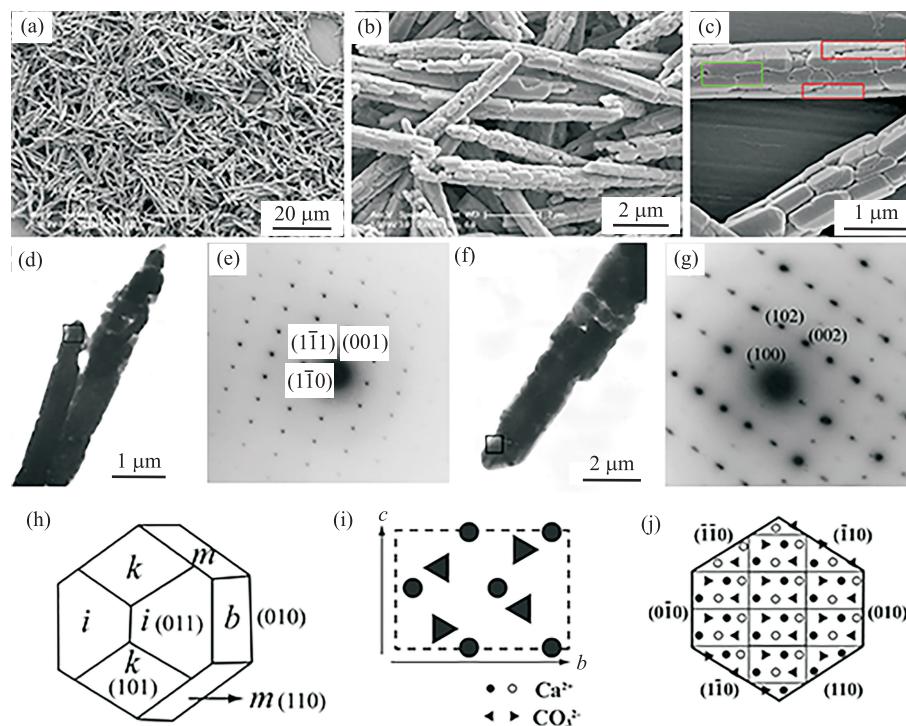


图 6 介晶结构文石棒的典型 FESEM 照片

Fig.6 Typical FESEM images of aragonite mesocrystal rods

a.低放大倍数;b.高放大倍数;c.具有假六方柱形表面的文石介晶.文石介晶的 TEM 照片(d,f)和 SAED 花样(e,g).文石晶体聚形结构示意图(h)和沿着不同结晶学方向的结构投影(i,j)(Zhou *et al.*, 2009)

决定有机质另外一面面上的正在生长着的文石晶体的共取向,即珍珠质层中局部共取向的文石柱的存在.显然,在生物矿化过程中,生物基因和晶体化学的因素可能在多级结构的生物矿物的形成过程中协同起作用.随后,Yao *et al.*(2012)选择文石族矿物碳钡矿( $\text{BaCO}_3$ )为对象,在室温下,通过将碳钡矿纳米棒分散到去离子水中,直接观察到了由纳米棒自组装而成的高度有序的棒状碳钡矿介晶,这一结果也为偶极驱动自组装矿化模型提供了新的实验依据.

至于软体动物贝壳棱柱层中的棱柱状方解石(图 4),Albeck *et al.*(1993)将从棱柱层中提取出的可溶性大分子蛋白按照氨基酸组分不同分成两组,分别进行仿生矿化研究.结果发现,富含羧基的高度酸性的蛋白优先与方解石强极性的 $\{00\cdot1\}$ 面作用,导致 $\{00\cdot1\}$ 面的发育;而中等酸性的组分倾向于与倾斜的 $\{01\cdot l\}$ 面作用,形成拉长的方解石柱.同样他们也发现,从海胆骨针中提取并部分纯化的类似于方解石柱中的大分子也只与大致平行于方解石  $c$  轴方向的晶面作用,产生显著发育的 $\{01\cdot l\}$ 面.这意味着这些中等酸性的大分子可能导致了海胆骨针和软体动物壳中棱柱的形成.对于从海胆骨针和软体动物壳中提取的有机大分子,一些研究表明在

大多数情况下所含的蛋白质都是糖基化的(Lowenstam and Weiner, 1989; Albeck *et al.*, 1996; Aizenberg *et al.*, 2002).这可能指示除了极性的羧基官能团,可溶性蛋白质大分子中其他基团如 $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ (醚或糖苷键)、 $-\text{OH}$ (羟基)和 $-\text{NH}_2$ (氨基),也可能对碳酸钙形态的变化有贡献.最近,Zhou 课题组(Zhou *et al.*, 2010; Wang *et al.*, 2013)选择一种富含醚键( $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ )的聚醚类三嵌段共聚物(F68 或 F127)作为模型矿化添加剂来影响碳酸钙的结晶和生长过程.实验结果表明,模型大分子的存在导致了拉长方解石柱的形成,时间过程实验则清楚地显示其矿化序列与生物矿化过程相似,即由非晶碳酸钙(ACC)前驱体相通过介观尺度的相转变生成稳定的结晶相方解石柱状介晶,显示出生物矿化过程的所有特征.这些实验结果可能揭示在生物矿物形成过程中,与生物矿化相关的生物大分子中非离子化官能团(如: $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ )不仅影响矿化系列,而且也贡献了生物矿物特殊形貌和介晶结构的形成.

#### 4.2 趋磁细菌磁小体链

趋磁细菌是一类能够主动沿着地磁场方向游弋的革兰氏阴性菌,其典型特征是胞内含有磁小体

(Bazylinski and Frankel, 2003; 林巍等, 2006; 曲晓飞等, 2011; Amor *et al.*, 2016). 磁小体是趋磁细菌在微氧条件下从细胞周围环境中吸取铁离子而合成的具有独特晶体形貌且由生物膜包裹的磁性颗粒。趋磁细菌严格控制着磁小体膜内磁性矿物颗粒的组分、晶形、尺寸和排列方式(林巍和潘永信, 2012; Uebe and Schuler, 2016)。根据磁小体矿物特征的不同, 趋磁细菌主要分为两类: 一类是铁氧化物型, 矿化产物是磁铁矿( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ); 一类是铁硫化物型, 矿化产物是胶黄铁矿( $\text{Fe}_3\text{S}_4$ ) (Bazylinski and Frankel, 2003; 林巍等, 2006; 曲晓飞等, 2011; Amor *et al.*, 2016)。磁小体的矿物组成主要是磁铁矿, 少数为胶黄铁矿。

磁小体的尺寸对其物理性质和磁性有着重要影响, 成熟磁小体的尺寸变化范围很窄, 为 35~120 nm(Frankel *et al.*, 1998)。在此范围内, 磁铁矿和胶黄铁矿颗粒是稳定的单磁畴。磁小体的形态多变, 常见形貌有近似立方体、切角的立方八面体、拉长的假棱柱状、子弹头形、箭头形或牙齿形等(Bazylinski and Frankel, 2003; Uebe and Schuler, 2016)(图 7)。在大多数趋磁细菌胞内, 磁小体排列成一条或者多条链。磁小体颗粒之间由于磁性相互作用导致它们的磁偶极矩沿着链长方向平行排列, 呈现出介晶结构。在这种链状结构中, 细胞总的磁偶极矩是链上各个磁小体颗粒单偶极矩的简单加和, 这一结论已经被磁性测量、磁力显微镜和电子全息摄影所证实(Bazylinski and Frankel, 2003)。趋磁细菌胞内的磁小体链像单磁偶极一样发挥作用, 使细胞保持行动一致。因此, 细胞通过将磁小体排列成链状实现自身磁偶极矩的最大化。利用磁小体的磁学性质和

组装行为, 趋磁细菌将磁小体链作为自己在地磁场中运动的“指南针”, 感应地磁场的方向和强度, 并进行定向运动(林巍和潘永信, 2012; Chen *et al.*, 2014)。

对于磁小体链的形成机制, 细胞生物学和分子生物学研究揭示, 某些功能蛋白质在磁小体矿化和链组装过程中发挥了重要作用(Uebe and Schuler, 2016)。Arakaki *et al.*(2003)发现, 在与磁铁矿紧密结合的生物膜中存在一类酸性蛋白质, 这些酸性蛋白质能够在磁小体的矿化过程中诱导磁铁矿晶体成核, 并控制磁铁矿晶体取向生长, 进而改变晶体最终的形貌。同时, Komeili *et al.*(2006)和 Scheffel *et al.*(2006)研究显示, 在趋磁细菌体内, 细胞丝状纤维表面的类肌动蛋白 MamK 和酸性蛋白 MamJ 能够起到“粘合剂”作用, 可以把含有磁小体的囊泡精确地固定在细胞丝状纤维上, 从而促进磁小体链的组装。不难看出, 磁小体晶体的生长和链状组装行为与细胞内特定蛋白质的调控作用密切相关。不过, 曲晓飞等(2011)在不使用任何蛋白质或生物分子的情况下, 以四方针铁矿和二价铁离子为铁源仿生合成磁铁矿纳米颗粒。结果发现, 在弱碱性条件下, 合成的磁铁矿颗粒为 35 nm 左右的近似立方体, 而且这些颗粒能够自发地定向排列, 形成类似趋磁细菌体内的磁小体链状结构。作者据此提出, 由于磁铁矿晶体存在着固有的磁偶极, 晶体之间的磁偶极作用力驱动着磁铁矿颗粒自发组装成定向排列的链状结构。这就揭示了在趋磁细菌体内磁小体的矿化及组装链形成过程中, 除了生物蛋白影响外, 磁小体颗粒之间的磁偶极吸引作用也可能是一个重要因素。生物蛋白和晶体化学因素可能在趋磁细菌体内生物矿化过程中协同起作用。

#### 4.3 骨的分级结构

骨是由无机矿物和有机质复合而成的有机—无机复合物, 其中无机矿物占干重的 70%, 主要矿物相为纳米尺度的羟基磷灰石晶体, 有机物占干重的 30%, 包括胶原蛋白、糖蛋白和唾液蛋白等(Salgado *et al.*, 2004)。Weiner and Wagner(1998)将骨的分级结构区分为 7 个独立的等级。第 1 等级由水、羟基磷灰石、胶原蛋白和其他蛋白质成分组成。其中羟基磷灰石是纳米片状晶体, 长 30~50 nm, 宽 20~25 nm, 厚 1.5~4.0 nm。第 2 等级由矿化的胶原纤维(collagen fibrils)组成, 矿化的胶原纤维是胶原蛋白与沉积在其上的羟基磷灰石构成的周期性结构, 具有典型的介晶结构。第 3 等级由矿化的胶原纤维阵列组成。第 4 级由各种排列模式所形成, 包括平行阵

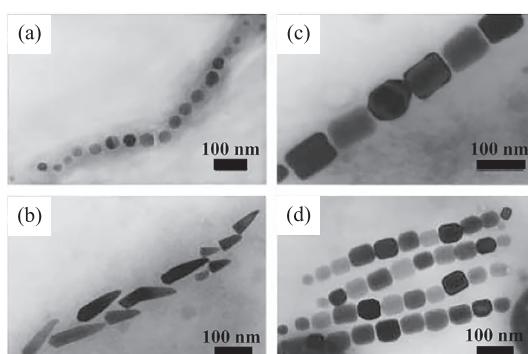


图 7 趋磁细菌磁小体晶体形貌特征

Fig.7 Crystal morphologies of magnetosomes from magnetotactic bacteria

a.立方八面体;b.子弹头形;c,d.假六方棱柱状(Bäuerlein, 2003)

列、交织排列、层板状结构和放射阵列(Weiner and Addadi, 1997). 第 5 等级由圆柱结构的骨单元(osteons)构成. 骨组织的第 6 级可以分为多孔型(小梁骨或者松质骨)和紧密型(皮质骨)两类结构. 第 7 级是宏观尺度上简单的整块骨, 整合了所有较低等级层级.

羟基磷灰石不仅是骨骼的主要矿物组分, 也是构成其他生物硬组织如牙齿和软体动物外壳等的重要矿物. 然而, 许多研究已经显示在生物体不同的组织或者器官中, 羟基磷灰石矿物矿化的程度、尺寸、形貌以及组装多级结构却各不相同(Rohanizadeh and Legeros, 2007; George and Veis, 2008). 普遍的共识是生物或者有机分子如蛋白质、聚糖等调控了生物成因羟基磷灰石矿物的尺寸、形貌和组装结构(Mahamid *et al.*, 2008; Tao *et al.*, 2009; Gómez-Morales *et al.*, 2011). 然而, 在不同组织和器官中矿物离子浓度、酸碱度和温度等物理化学条件也各不相同(Lundgren and Linde, 1987; Larsson *et al.*, 1988). 因此, 这就提出了新的问题, 除了生物或有机分子贡献之外, 是否某些潜在物理化学条件也参与调控了羟基磷灰石独特形貌和分级结构生成. 最近, Jiang *et al.*(2015)采用仿生矿化实验方法, 在没有任何生物或者有机分子参与的情况下, 通过改变矿化溶液中磷酸根离子浓度, 获得了不同形貌和分级结构的纳米羟基磷灰石. 纳米羟基磷灰石形貌和组装的分级结构的磷酸根离子依赖性指示, 生物特定组织和器官中羟基磷灰石的独特形貌和分级结构的形成可能也与其局部的磷酸根等离子浓度相关. 因此, 他们提出生物基因和物理化学因素可能协同控制了复杂结构的生物矿物的形成.

#### 4.4 鸟粪石结石

生物控制矿化创造出各种各样功能化的生物矿物. 相反, 病理矿化由于缺少生物控制, 导致了一系列疾病, 包括泌尿结石、胆结石和动脉硬化等(Coe *et al.*, 2005; Laird *et al.*, 2006; Portincasa *et al.*, 2006). 鸟粪石占泌尿结石组分的 15%~20%, 是结石病防治的重点, 这是因为鸟粪石在人体内生长快速, 并且常常具有破坏性的鹿角状形貌(Griffith, 1978; Romanowski *et al.*, 2010; Chauhan and Joshi, 2013). 利用奇异变形杆菌在人工合成的尿液中合成鸟粪石的体外实验也显示类似的树枝状形态鸟粪石的存在(Prywer and Torzewska, 2010; Prywer *et al.*, 2012). 这种鹿角状和树枝状鸟粪石容易在体内滞留, 聚集形成更大的结石, 同时损伤泌尿道

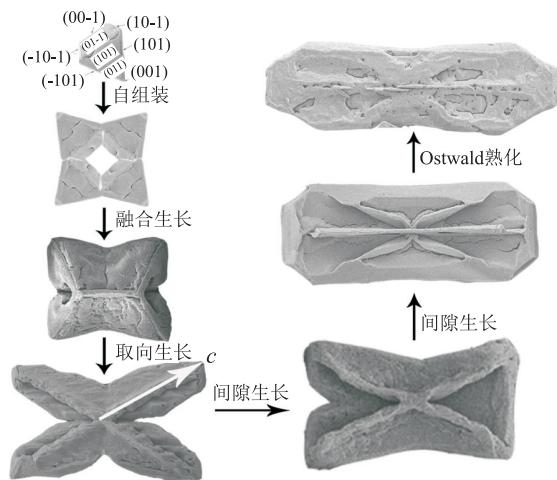


图 8 PASP 存在下鸟粪石的形貌演化过程

Fig. 8 Schematic illustration of the morphology evolution process of struvite in the presence of PASP

据 Li *et al.*(2015)

上皮细胞, 造成患者疼痛, 受损部位还能为鸟粪石结晶提供成核位点, 进一步促进鸟粪石的生长和聚集(Prywer and Torzewska, 2010). 因此, 正是晶体形态导致了鸟粪石结石形成和演化的恶性循环, 使其成为人体内更加疼痛的泌尿疾病. 除了鹿角状和树枝状形态, 生物成因的鸟粪石还表现出其他特殊形貌, 例如“X”形和特殊板状, 这与非生物成因鸟粪石形态显著不同(Prywer and Torzewska, 2009; Prywer *et al.*, 2012). 鸟粪石, 也称磷酸铵镁( $Mg(NH_4)_2PO_4 \cdot 6H_2O$ ), 属于正交晶系矿物. 生物鸟粪石的独特形貌结构, 指示其形成可能涉及一系列复杂的以颗粒聚集为基础的非经典结晶生长过程和介晶的形成. Li *et al.*(2015)以聚天冬氨酸(PASP)作为模型多肽开展仿生矿化实验研究. 结果显示, PASP 存在下鸟粪石随时间变化呈现出不同的形貌, 包括箭头状、X 形和特殊板状(图 8). 其中, 箭头状鸟粪石属于典型的异极型晶体, 即晶体的结晶学 *c* 轴的两端并不是对称相关的. 结合模拟计算不难得出, PASP 以其带负电荷的羧基优先与鸟粪石高镁离子密度的{101} 和 {010} 面吸附和键合, 阻碍了这些晶面的生长, 使得这些晶面显著发育, 并最终导致箭头状鸟粪石的形成. Prywer *et al.*(2012)指出, 鸟粪石的(001)面富集  $NH_4^+$ , (00-1)面富集  $PO_4^{3-}$  和  $Mg(H_2O)_6^{2+}$ , 因此, 其 *c* 轴是偶极轴, 鸟粪石晶体存在固有电偶极. 对于异极型的箭头状鸟粪石, 这样的偶极作用力更强. 因此, 在箭头状鸟粪石形成以后, 其固有的电偶极作用驱动其进一步组装和融合生长, 形成较稳定的四角突出的板状介晶结构; 随着

矿化时间的延长,组装的板状结构继续沿着<001>方向优先生长,形成 X 形鸟粪石。继而周边生长逐渐填充了 X 形结构的空隙,鸟粪石演化成了上表面带有“X”的特殊板状结构。最后,Ostwald 熟化过程模糊了其表面的“X”结构(图 8)。在这些获得的形貌中,X 形和特殊板状与生物成因鸟粪石形貌相似。这说明生物成因的 X 形和特殊板状鸟粪石可能代表两个不同的生长阶段,并且富含天冬氨酸残基的泌尿蛋白很可能调控了生物成因鸟粪石特殊形貌的形成。因此,该研究为了解生物成因鸟粪石的多种形貌成因机制提供了新的认识,并且揭示其形成过程同样遵循颗粒聚集为基础的非经典结晶生长过程。

## 5 结语

纳米地质学的兴起和发展,将推动包括矿物学在内的地质学各分支学科取得新的突破。作为矿物学研究的重要对象,生物矿物中普遍存在的多级结构需要从纳米尺度探究其成因机制。因此,纳米矿物学的发展尤其是基于纳米尺度的“介晶”思想及相关的非经典结晶机制的提出,有助于加深对生物矿物结构特征和生物矿化过程的了解。本文在阐述生物矿化和生物矿物基本概念的基础上,介绍了新的介晶概念和介晶结构特征,以及几种典型的生物矿物介晶结构。同时,总结和阐述了目前已知的介晶形成机制,包括有机基质辅助、物理场驱动、矿物桥或有机桥连接、空间限域、取向附集和晶面选择性分子作用等物理化学过程,这不仅有助于理解生物矿物中介晶结构的形成机制,而且对地质环境中矿物纳米结构的成因机制研究也有所启发。总之,以介晶为基础的非经典晶体结晶生长理论的发展,将为了解矿物成因机制、矿物结构和性能关系产生革命性的影响。随着研究技术的不断进步和对介晶形成机制研究的不断深入,具备优良性能的仿生介晶材料合成也有望取得突破。

## References

- Addadi, L., Joester, D., Nudelman, F., et al., 2006. Mollusk Shell Formation: A Source of New Concepts for Understanding Biomineralization Processes. *Chemistry—A European Journal*, 12(4): 981—987. <https://doi.org/10.1002/chem.200500980>
- Addadi, L., Weiner, S., 1992. Control and Design Principles in Biological Mineralization. *Angewandte Chemie—International Edition in English*, 31(2): 153—169. <https://doi.org/10.1002/anie.199201531>
- Aizenberg, J., Lambert, G., Weiner, S., et al., 2002. Factors Involved in the Formation of Amorphous and Crystalline Calcium Carbonate: A Study of an Ascidian Skeleton. *Journal of the American Chemical Society*, 124(1): 32—39. <https://doi.org/10.1021/ja016990l>
- Albeck, S., Aizenberg, J., Addadi, L., et al., 1993. Interactions of Various Skeletal Intracrystalline Components with Calcite Crystals. *Journal of the American Chemical Society*, 115: 11691—11697. <https://doi.org/10.1021/ja00078a005>
- Albeck, S., Weiner, S., Addadi, L., 1996. Polysaccharides of Intracrystalline Glycoproteins Modulate Calcite Crystal Growth in Vitro. *Chemistry—A European Journal*, 2(3): 278—284. <https://doi.org/10.1002/chem.19960020308>
- Amor, M., Busigny, V., Louvat, P., et al., 2016. Mass-Dependent and -Independent Signature of Fe Isotopes in Magnetotactic Bacteria. *Science*, 352(6286): 705—708. <https://doi.org/10.1126/science.aad7632>
- Arakaki, A., Webb, J., Matsunaga, T., 2003. A Novel Protein Tightly Bound to Bacterial Magnetic Particles in Magnetospirillum Magneticum Strain AMB-1. *Journal of Biological Chemistry*, 278(10): 8745—8750. <https://doi.org/10.1074/jbc.M211729200>
- Banfield, J.F., Navrotsky, A., 2001. Nanoparticles and the Environment. *Mineralogical Society of America, Washington, D.C.*
- Bäuerlein, E., 2003. Biomineralization of Unicellular Organisms: An Unusual Membrane Biochemistry for the Production of Inorganic Nano- and Microstructures. *Angewandte Chemie—International Edition in English*, 42(6): 614—641. <https://doi.org/10.1002/anie.200390176>
- Bazylinski, D.A., Frankel, R.B., 2003. Biologically Controlled Mineralization in Prokaryotes. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 54(1): 217—247. <https://doi.org/10.2113/0540217>
- Bazylinski, D.A., Frankel, R.B., 2004. Magnetosome Formation in Prokaryotes. *Nature Reviews Microbiology*, 2(3): 217—230. <https://doi.org/10.1038/nrmicro842>
- Bergström, L., Sturm, E.V., Salazar-Alvarez, G., et al., 2015. Mesocrystals in Biominerals and Colloidal Arrays. *Accounts of Chemical Research*, 48(5): 1391—1402. <https://doi.org/10.1021/ar500440b>
- Berridge, M.J., Bootman, M.D., Lipp, P., 1998. Calcium—A Life and Death Signal. *Nature*, 395(6703): 645—648. <https://doi.org/10.1038/27094>

- Bu, F.X., Du, C.J., Jiang, J.S., 2014. Synthesis, Properties and Applications of Mesocrystals. *Progress in Chemistry*, 26(1): 75—86 (in Chinese with English abstract). <https://doi.org/10.7536/PC130647>
- Cai, L., Xiao, H.R., Huang, S.M., et al., 2013. Solubilization of Magnesium-Bearing Silicate Minerals and the Subsequent Formation of Glushinskite by Aspergillus Niger. *Geomicrobiology Journal*, 30: 302—312. <https://doi.org/10.1080/01490451.2012.688924>
- Chauhan, C.K., Joshi, M.J., 2013. In Vitro Crystallization, Characterization and Growth—Inhibition Study of Urinary Type Struvite Crystals. *Journal of Crystal Growth*, 362: 330—337. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysGro.2011.11.008>
- Chen, A.P., Berounsky, V.M., Chan, M.K., et al., 2014. Magnetic Properties of Uncultivated Magnetotactic Bacteria and Their Contribution to a Stratified Estuary Iron Cycle. *Nature Communications*, 5: 4797. <https://doi.org/10.1038/ncomms5797>
- Chen, T.H., Xie, Q.Q., 2005. From Optical Microscopy to Electron Microscopy: Nanogeoscience. *Journal of Hefei University of Technology*, 28(9): 1126—1129 (in Chinese with English abstract).
- Cheng, Z.Y., Fernández-Remolar, D.C., Izawa, M.R.M., et al., 2016. Oxalate Formation under the Hyperarid Conditions of the Atacama Desert as a Mineral Marker to Provide Clues to the Source of Organic Carbon on Mars. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 121(6): 1593—1604. <https://doi.org/10.1002/2016JG003439>
- Coe, F.L., Evan, A., Worcester, E., 2005. Kidney Stone Disease. *Journal of Clinical Investigation*, 115(10): 2598—2608. <https://doi.org/10.1172/JCI26662>
- Cui, F.Z., 2012. *Biomineralization* (2nd Edition). Tsinghua University Press, Beijing (in Chinese).
- Dai, Y.D., 1994. *Biogenic Mineralogy*. Petroleum Industry Press, Beijing (in Chinese).
- de Yoreo, J.J., Gilbert, P.U.P.A., Sommerdijk, N.A.J.M., et al., 2015. Crystallization by Particle Attachment in Synthetic, Biogenic, and Geologic Environments. *Science*, 349(6247): 6760. <https://doi.org/10.1126/science.aaa6760>
- DiMasi, E., Sarikaya, M., 2004. Synchrotron X-Ray Microbeam Diffraction from Abalone Shell. *Journal of Materials Research*, 19(5): 1471—1476. <https://doi.org/10.1557/JMR.2004.0196>
- Duan, Y., Yao, Y.C., Qiu, X., et al., 2017. Dolomite Formation Facilitated by Three Halophilic Archaea. *Earth Science*, 42(3): 389—396 (in Chinese with English abstract).
- <https://doi.org/10.3799/dqkx.2017.029>
- Dupraz, C., Reid, R.P., Braissant, O., et al., 2009. Processes of Carbonate Precipitation in Modern Microbial Mats. *Earth-Science Reviews*, 96(3): 141—162. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2008.10.005>
- Frankel, R.B., Zhang, J.P., Bazylinski, D.A., 1998. Single Magnetic Domains in Magnetotactic Bacteria. *Journal of Geophysical Research—Solid Earth*, 103(B12): 30601—30604. <https://doi.org/10.1029/97JB03512>
- George, A., Veis, A., 2008. Phosphorylated Proteins and Control over Apatite Nucleation, Crystal Growth, and Inhibition. *Chemical Reviews*, 108(11): 4670—4693. <https://doi.org/10.1021/cr0782729>
- Gilbert, P.U.P.A., Abrecht, M., Frazer, B.H., 2005. The Organic-Mineral Interface in Biominerals. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 59: 157—185. <https://doi.org/10.2138/rmg.2005.59.7>
- Gómez-Morales, J., Delgado-Lopez, J.M., Iafisco, M., et al., 2011. Amino Acidic Control of Calcium Phosphate Precipitation by Using the Vapor Diffusion Method in Microdroplets. *Crystal Growth & Design*, 11(11): 4802—4809. <https://doi.org/10.1021/cg2004547>
- Gower, L.B., 2008. Biomimetic Model Systems for Investigating the Amorphous Precursor Pathway and Its Role in Biominerilization. *Chemical Reviews*, 108(11): 4551—4627. <https://doi.org/10.1021/cr800443h>
- Griffith, D.P., 1978. Struvite Stones. *Kidney International*, 13(5): 372—382. <https://doi.org/10.1038/ki.1978.55>
- Hochella, M.F., 2002a. Nanoscience and Technology: The Next Revolution in the Earth Sciences. *Earth and Planetary Science Letters*, 203(2): 593—605. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(02\)00818-X](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(02)00818-X)
- Hochella, M.F., 2002b. There's Plenty of Room at the Bottom: Nanoscience in Geochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(5): 735—743. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00868-7](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00868-7)
- Hochella, M.F., Lower, S.K., Maurice, P.A., et al., 2008. Nanominerals, Mineral Nanoparticles, and Earth Systems. *Science*, 319(5870): 1631—1635. <https://doi.org/10.1126/science.1141134>
- Jiang, S.D., Yao, Q.Z., Ma, Y.F., et al., 2015. Phosphate-Dependent Morphological Evolution of Hydroxyapatite and Implication for Biomineralisation. *Gondwana Research*, 28(2): 858—868. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2014.04.005>
- Ju, Y.W., Huang, C., Sun, Y., et al., 2017. Nanogeosciences: Research History, Current Status, and Development Trends. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 17: 5930—

- 5965.<https://doi.org/10.1166/jnn.2017.14436>
- Ju, Y. W., Sun, Y., Wan, Q., et al., 2016. Nanogeology: A Revolutionary Challenge in Geosciences. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 35(1): 1–20 (in Chinese with English abstract). <https://doi.org/10.3969/j.issn.1007-2802.2016.01.001>
- Kim, Y. Y., Schenk, A. S., Ihli, J., et al., 2014. A Critical Analysis of Calcium Carbonate Mesocrystals. *Nature Communications*, 5: 4341. <https://doi.org/10.1038/ncomms5341>
- Komeili, A., Li, Z., Newman, D. K., et al., 2006. Magnetosomes are Cell Membrane Invaginations Organized by the Actin-Like Protein MamK. *Science*, 311 (5758): 242–245. <https://doi.org/10.1126/science.1123231>
- Laird, D. F., Mucalo, M. R., Yokogawa, Y., 2006. Growth of Calcium Hydroxyapatite (Ca-HAp) on Cholesterol and Cholestanol Crystals from a Simulated Body Fluid: A Possible Insight into the Pathological Calcifications Associated with Atherosclerosis. *Journal of Colloid and Interface Science*, 295(2): 348–363. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.09.013>
- Larsson, P. A., Howell, D. S., Pita, J. C., et al., 1988. Aspiration and Characterization of Predentin Fluid in Developing Rat Teeth by Means of a Micropuncture and Microanalytical Technique. *Journal of Dental Research*, 67 (5): 870–875. <https://doi.org/10.1177/00220345880670051501>
- Lefèvre, C. T., Posfai, M., Abreu, F., et al., 2011. Morphological Features of Elongated-Anisotropic Magnetosome Crystals in Magnetotactic Bacteria of the Nitrospirae Phylum and the Delta Proteobacteria Class. *Earth and Planetary Science Letters*, 312 (1–2): 194–200. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2011.10.003>
- Li, H., Yao, Q. Z., Wang, Y. Y., et al., 2015. Biomimetic Synthesis of Struvite with Biogenic Morphology and Implication for Pathological Biominerization. *Scientific Reports*, 5: 7718. <https://doi.org/10.1038/srep07718>
- Li, H., Yao, Q. Z., Yu, S. H., et al., 2017. Bacterially Mediated Morphogenesis of Struvite and Its Implication for Phosphorus Recovery. *American Mineralogist*, 102 (2): 381–390. <https://doi.org/10.2138/am-2017-5687>
- Lian, B., Hu, Q. N., Chen, J., et al., 2006. Carbonate Biominerization Induced by Soil Bacterium *Bacillus Megaterium*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(22): 5522–5535. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.08.044>
- Lin, W., Pan, Y. X., 2012. Diversity of Magnetotactic Bacteria and Its Implications for Environment. *Quaternary Sciences*, 32 (4): 567–575 (in Chinese with English abstract). <https://doi.org/10.3969/j.issn.1001-7410.2012.04.01>
- Lin, W., Tian, L. X., Pan, Y. X., 2006. Formation of Magnetosomes in Magnetotactic Bacteria. *Microbiology China*, 33 (3): 133–137 (in Chinese with English abstract). <https://doi.org/10.13344/j.microbiol.china.2006.03.028>
- Lowenstam, H. A., Weiner, S., 1989. On Biominerization. Oxford University Press, New York.
- Lundgren, T., Linde, A., 1987. Regulation of Free Ca<sup>2+</sup> by Subcellular-Fractions of Rat Incisor Odontoblasts. *Archives of Oral Biology*, 32 (7): 463–468. [https://doi.org/10.1016/S0003-9969\(87\)80005-5](https://doi.org/10.1016/S0003-9969(87)80005-5)
- Mahamid, J., Sharir, A., Addadi, L., et al., 2008. Amorphous Calcium Phosphate is a Major Component of the Forming Fin Bones of Zebrafish: Indications for an Amorphous Precursor Phase. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 105(35): 12748–12753. <https://doi.org/10.1073/pnas.0803354105>
- Mann, S., 2001. Biominerization: Principles and Concepts in Bioinorganic Materials Chemistry. Oxford University Press, New York.
- Oaki, K., Imai, H., 2005. The Hierarchical Architecture of Nacre and Its Mimetic Material. *Angewandte Chemie—International Edition in English*, 44(40): 6571–6575. <https://doi.org/10.1002/anie.200500338>
- Oaki, Y., Kotachi, A., Miura, T., et al., 2006. Bridged Nanocrystals in Biominerals and Their Biomimetics: Classical yet Modern Crystal Growth on the Nanoscale. *Advanced Functional Materials*, 16 (12): 1633–1639. <https://doi.org/10.1002/adfm.200600262>
- Ogoshi, T., Itoh, H., Kim, K. M., et al., 2002. Synthesis of Organic-Inorganic Polymer Hybrids Having Interpenetrating Polymer Network Structure by Formation of Ruthenium-Bipyridyl Complex. *Macromolecules*, 35(2): 334–338. <https://doi.org/10.1021/ma010819c>
- Portincasa, P., Moschetta, A., Palasciano, G., 2006. Cholesterol Gallstone Disease. *Lancet*, 368 (9531): 230–239. [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(06\)69044-2](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(06)69044-2)
- Posfai, M., Dunin-Borkowski, R. E., 2009. Magnetic Nanocrystals in Organisms. *Elements*, 5 (4): 235–240. <https://doi.org/10.2113/gselements.5.4.235>
- Prywer, J., Torzewska, A., 2009. Bacterially Induced Struvite Growth from Synthetic Urine: Experimental and Theoretical Characterization of Crystal Morphology. *Crystal Growth & Design*, 9(8): 3538–3543. <https://doi.org/10.1021/cg900281g>
- Prywer, J., Torzewska, A., 2010. Biominerization of Struvite Crystals by *Proteus Mirabilis* from Artificial Urine and Their Mesoscopic Structure. *Crystal Research and Technology*, 45 (12): 1283–1289. <https://doi.org/10.1002/crta.12009>

- 1002/crat.201000344
- Prywer, J., Torzewska, A., Plocinski, T., 2012. Unique Surface and Internal Structure of Struvite Crystals Formed by *Proteus Mirabilis*. *Urological Research*, 40 (6): 699—707. <https://doi.org/10.1007/s00240-012-0501-3>
- Qu, X.F., Yao, Q.Z., Zhou, G.T., 2011. Biomimetic Formation of Nanomagnetite Chain: Implication for Magnetosome Mineralization. *Geological Journal of China Universities*, 17(1): 66—75 (in Chinese with English abstract). <https://doi.org/10.16108/j.issn1006-7493.2011.01.014>
- Rohanizadeh, R., Legeros, R.Z., 2007. Mineral Phase in Linguloid Brachiopod Shell: *Lingula Adamsi*. *Lethaia*, 40 (1): 61—68. <https://doi.org/10.1111/j.1502-3931.2006.00006.x>
- Romanowski, Z., Kempisty, P., Prywer, J., et al., 2010. Density Functional Theory Determination of Structural and Electronic Properties of Struvite. *Journal of Physical Chemistry A*, 114 (29): 7800—7808. <https://doi.org/10.1021/jp102887a>
- Ronholm, J., Schumann, D., Sapers, H. M., et al., 2014. A Mineralogical Characterization of Biogenic Calcium Carbonates Precipitated by Heterotrophic Bacteria Isolated from Cryophilic Polar Regions. *Geobiology*, 12 (6): 542—556. <https://doi.org/10.1111/gbi.12102>
- Salgado, A.J., Coutinho, O.P., Reis, R.L., 2004. Bone Tissue Engineering: State of the Art and Future Trends. *Macromolecular Bioscience*, 4 (8): 743—765. <https://doi.org/10.1002/mabi.200400026>
- Sánchez-Román, M., Rivadeneyra, M. A., Vasconcelos, C., et al., 2007. Biomineralization of Carbonate and Phosphate by Moderately Halophilic Bacteria. *FEMS Microbiology Ecology*, 61 (2): 273—284. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6941.2007.00336.x>
- Schäffer, T.E., Ionescu Zanetti, C., Proksch, R., et al., 1997. Does Abalone Nacre Form by Heteroepitaxial Nucleation or by Growth through Mineral Bridges? *Chemistry of Materials*, 9 (8): 1731—1740. <https://doi.org/10.1021/cm960429i>
- Scheffel, A., Gruska, M., Faivre, D., et al., 2006. An Acidic Protein Aligns Magnetosomes along a Filamentous Structure in Magnetotactic Bacteria. *Nature*, 440 (7080): 110—114. <https://doi.org/10.1038/nature04382>
- Schindler, M., Hochella, M. F., 2016. Nanomineralogy as a New Dimension in Understanding Elusive Geochemical Processes in Soils: The Case of Low-Solubility-Index Elements. *Geology*, 44 (7): 515—518. <https://doi.org/10.1130/G37774.1>
- Shi, J.Y., Yao, Q.Z., Li, X.M., et al., 2012. Controlled Morphogenesis of Amorphous Silica and Its Relevance to Biosilicification. *American Mineralogist*, 97: 1381—1392. <https://doi.org/10.2138/am.2012.4081>
- Shi, J. Y., Yao, Q. Z., Li, X. M., et al., 2013. Formation of Asymmetrical Structured Silica Controlled by a Phase Separation Process and Implication for Biosilicification. *PLoS One*, 8(4): e61164. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0061164>
- Shi, J. Y., Yao, Q. Z., Zhou, G. T., 2011. Organic Matrix-Mineral Interaction during Cell Wall Silicification in Diatoms. *Geological Journal of China Universities*, 17 (1): 76—85 (in Chinese with English abstract). <https://doi.org/10.16108/j.issn1006-7493.2011.01.009>
- Sinha, A., Singh, A., Kumar, S., et al., 2014. Microbial Mineralization of Struvite: A Promising Process to Overcome Phosphate Sequestering Crisis. *Water Research*, 54: 33—43. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.01.039>
- Skinner, H. C. W., 2005. Biominerals. *Mineralogical Magazine*, 69 (5): 621—641. <https://doi.org/10.1180/0026461056950275>
- Song, H.J., Tong, J.N., 2016. Mass Extinction and Survival during the Permian-Triassic Crisis. *Earth Science*, 41 (6): 901—918 (in Chinese with English abstract). <https://doi.org/10.3799/dqkx.2016.077>
- Song, R.Q., Cölfen, H., 2010. Mesocrystals-Ordered Nanoparticle Superstructures. *Advanced Materials*, 22 (12): 1301—1330. <https://doi.org/10.1002/adma.200901365>
- Sturm, E. V., Cölfen, H., 2016. Mesocrystals: Structural and Morphogenetic Aspects. *Chemical Society Reviews*, 45 (21): 5821—5833. <https://doi.org/10.1039/c6cs00208k>
- Takahashi, K., Yamamoto, H., Onoda, A., et al., 2004. Highly Oriented Aragonite Nanocrystal-Biopolymer Composites in an Aragonite Brick of the Nacreous Layer of *Pinctada Fucata*. *Chemical Communications*, 8: 996—997. <https://doi.org/10.1039/b315478e>
- Tao, J.H., Zhou, D.M., Zhang, Z.S., et al., 2009. Magnesium-Aspartate-Based Crystallization Switch Inspired from Shell Molt of Crustacean. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 106 (52): 22096—22101. <https://doi.org/10.1073/pnas.0909040106>
- Uebe, R., Schuler, D., 2016. Magnetosome Biogenesis in Magnetotactic Bacteria. *Nature Reviews Microbiology*, 14 (10): 621—637. <https://doi.org/10.1038/nrmicro.2016.99>
- Wan, Q., 2012. Some Thoughts on Nanogeoscience. *Acta Mineralogica Sinica*, (Suppl.): 50—51 (in Chinese). <https://doi.org/10.16461/j.cnki.1000-4734.2012.s1.041>
- Wang, Y. X., Tian, X. K., 2016. New Opportunities for the

- Study of Geology: Nanogeology. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 35(1): 79—86 (in Chinese with English abstract).
- Wang, Y.Y., Yao, Q.Z., Li, H., et al., 2015. Formation of Vaterite Mesocrystals in Biominerallike Structures and Implication for Biominerization. *Crystal Growth & Design*, 15(4): 1714—1725. <https://doi.org/10.1021/cg501707f>
- Wang, Y.Y., Yao, Q.Z., Zhou, G.T., et al., 2013. Formation of Elongated Calcite Mesocrystals and Implications for Biominerization. *Chemical Geology*, 360—361: 126—133. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.10.013>
- Weiner, S., 2008. Biominerization: A Structural Perspective. *Journal of Structural Biology*, 163(3): 229—234. <https://doi.org/10.1016/j.jsb.2008.02.001>
- Weiner, S., Addadi, L., 1997. Design Strategies in Mineralized Biological Materials. *Journal of Materials Chemistry*, 7(5): 689—702. <https://doi.org/10.1039/a604512j>
- Weiner, S., Dove, P.M., 2003. An Overview of Biominerization Processes and the Problem of the Vital Effect. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 54(1): 1—29. <https://doi.org/10.2113/0540001>
- Weiner, S., Wagner, H.D., 1998. The Material Bone: Structure—Mechanical Function Relations. *Annual Review of Materials Science*, 28: 271—298. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.28.1.271>
- Wit, J.C., de Nooijer, L.J., Haig, J., et al., 2017. Towards Reconstructing Ancient Seawater Mg/Ca by Combining Porcelaneous and Hyaline Foraminiferal Mg/Ca-Temperature Calibrations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 211: 341—354. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.05.036>
- Yao, Q.Z., Guan, Y.B., Zhou, G.T., et al., 2012. Witherite Nanorods Form Mesocrystals: A Direct Experimental Examination of a Dipole-Driven Self-Assembly Model. *European Journal of Mineralogy*, 24(3): 519—526. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2012/0024-2186>
- Zaremba, C.M., Belcher, A.M., Fritz, M., et al., 1996. Critical Transitions in the Biofabrication of Abalone Shells and Flat Pearls. *Chemistry of Materials*, 8(3): 679—690. <https://doi.org/10.1021/cm9503285>
- Zhou, G.T., Guan, Y.B., Yao, Q.Z., et al., 2010. Biomimetic Mineralization of Prismatic Calcite Mesocrystals: Relevance to Biominerization. *Chemical Geology*, 279(3—4): 63—72. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2010.08.020>
- Zhou, G.T., Yao, Q.Z., Ni, J., et al., 2009. Formation of Aragonite Mesocrystals and Implications for Biominerization. *American Mineralogist*, 94(2—3): 293—302. <https://doi.org/10.2138/am.2009.2957>
- Zhou, L., O'Brien, P., 2008. Mesocrystals: A New Class of Solid Materials. *Small*, 4(10): 1566—1574. <https://doi.org/10.1002/smll.200800520>

## 附中文参考文献

- 卜凡兴,都晨杰,姜继森,2014.介晶的制备、性能与应用研究.化学进展,26(1): 75—86.
- 陈天虎,谢巧勤,2005.电子显微镜时代与纳米地球科学.合肥工业大学学报(自然科学版),28(9): 1126—1129.
- 崔福斋,2012.生物矿化(第2版).北京:清华大学出版社.
- 戴永定,1994.生物成因矿物学.北京:石油工业出版社.
- 段勇,药彦辰,邱轩,等,2017.三株嗜盐古菌诱导形成白云石.地球科学,42(3): 389—396.
- 琚宜文,孙岩,万泉,等,2016.纳米地质学:地学领域革命性挑战.矿物岩石地球化学通报,35(1): 1—20.
- 林巍,潘永信,2012.趋磁细菌多样性及其环境意义.第四纪研究,32(4): 567—575.
- 林巍,田兰香,潘永信,2006.趋磁细菌磁小体研究进展.微生物学通报,33(3): 133—137.
- 曲晓飞,姚奇志,周根陶,2011.纳米磁铁矿链的仿生合成及其生物矿化意义.高校地质学报,17(1): 66—75.
- 史家远,姚奇志,周根陶,2011.硅藻细胞壁硅化过程中有机质—矿物的相互作用.高校地质学报,17(1): 76—85.
- 宋海军,童金南,2016.二叠纪—三叠纪之交生物大灭绝与残存.地球科学,41(6): 901—918.
- 万泉,2012.关于纳米地球科学的一些思考.矿物学报,(增刊): 50—51.
- 王焰新,田熙科,2016.地学研究的新机遇——纳米地质学.矿物岩石地球化学通报,35(1): 79—86.