

生物系统中的矿物

戴永定 沈继英

(中国科学院地质研究所 北京 100029)

摘要 生物矿物主要包括钙镁(铁锰)碳酸盐, 钙镁多(铁)磷酸盐、二氧化硅、铁锰(镁)氧化物和氢氧化物、硫酸盐和硫化物、有机酸盐和卤化物。其主要特征为弱碱弱酸盐, 多呈钙化合物、氧化物或含氧盐(特别是碳酸盐和磷酸盐)多含结晶水或羟基。在生物类型分布上, 在个体发生过程中, 在地质历史发展中, 生物矿物存在着一种演化趋向, 即从硫化物→硫酸盐→铁氧化物和氢氧化物→非晶硅→钙白云石→碳磷灰石→镁方解石→文石→方解石。

关键词 生物矿物 主要特征 门类分布 生成顺序 演化趋势

生物矿物指生物通过其生理活动, 如新陈代谢等, 在体内外形成的矿物, 如软体动物分泌的贝壳, 海绵动物分泌的骨针, 鸟类排泄的粪便, 珊瑚藻细胞壁中镁方解石沉淀。到目前为止, 地球上已发现的矿物约有 3000 余种, 但由生物形成者, 仅发现 60 余种。

1 生物矿物的种类

生物矿物主要是钙镁(铁锰)碳酸盐、钙镁(铁)磷酸盐、二氧化硅、铁锰氧化物和氢氧化物, 硫酸盐和硫化物、卤化物和有机酸盐等。

1.1 钙镁(铁锰)碳酸盐 分布最广泛, 主要为镁方解石($MgCO_3 > 4mol\%$)、文石和方解石。还有单水方解石、钙白云石、水菱镁矿、菱铁矿、菱锰矿、菱锌矿和碳钙镁石等。

1.2 钙镁(铁)磷酸盐 位居第二。主要是碳羟磷灰石和碳氟磷灰石, 其次为透钙磷石、磷酸八钙、白磷钙矿和焦磷酸钙, 还有三斜钙磷石、鸟粪石、水磷按镁石、镁磷石和蓝铁矿等。

1.3 二氧化硅 仅为非晶硅, 以及由它变来的 α -方英石、 α -磷石英和 α -石英。

1.4 铁锰(镁)氧化物和氢氧化物 主要是水铁矿、赤铁矿、磁铁矿, 其次为纤铁矿、钛铁矿、磁赤铁矿、水羟锰矿、钙锰矿、水钠锰矿、黑锰矿和水镁石。

1.5 硫化物 硫酸盐主要是天青石、重晶石、石膏和黄钾铁矾; 硫化物主要是黄铁矿、水单硫铁矿、胶黄铁矿、磁黄铁矿, 还有闪锌矿、纤锌矿和方铅矿; 自然硫也可以作为生物矿物。

1.6 其他 有机酸盐主要为草酸钙石和水草酸钙石, 还有三水草酸钙石、草酸镁石、单水尿酸钠和水柠檬酸钙石等。生物卤化物仅包括石盐和萤石。

2 生物矿物的主要特征

2.1 弱酸弱碱盐 它们难溶, 易保留于生物体内, 即使溶解后也不能水解为强酸或强碱损害生物机体。

2.2 钙化合物(25种) 约占生物矿物总数一半,实际上常见的生物矿物多为钙化物。钙在软体中组成藻蛋白酸钙、果胶酸钙和酶,其功能为广泛组成细胞壁、固定蛋白质、进行催化、电化学控制、肌肉运动和传递信息。钙在生物矿物中成为最重要的金属元素,是由于其离子半径(0.99 Å)比 Mg^{2+} (0.66 Å)和 Na^+ (0.77 Å)大,碱性比 K^+ 和 Na^+ 弱,克拉克值比 Sr 和 Ba 大。大离子半径是络阴离子配位要求的。钙在现代生矿体中丰度为第三位,仅次于氧和碳;在生物体中占第五位,仅次于氧、碳、氮和氢。

2.3 氢化物(13种)和含氧盐(39种) 氧是生物的主要组分,为生物化学作用和新陈代谢所必需的。只有大气或水圈中氧气因水蒸汽光解作用和产氧细菌的光合作用而发生,并增加到一定水平,产生好氧的铁锰细菌,铁锰氧化物和氢氧化物的生矿体才能出现。只有大气圈和水圈中氧气进一步增加,影响生物体内氧气储量增加,促进生物的代谢和运动,增加钙的需求,引起钙以含氧盐形式沉淀下来。

2.4 碳酸盐(14种)和磷酸盐(11种) 碳是生物的主要元素,具有生物化学与代谢功能,其氧化还原反应是生物的能量来源。磷是生物的必需元素,组成 ATP、DNA、核酸和有机磷酸盐,也具有生物化学和代谢功能,为记忆,思维和遗传所必不可少。这两种含氧盐发育不但与原始水圈中富含这两种元素有关,而且也与它们的弱酸性有关。碳在生物圈和大气圈中丰度很高。磷在岩石圈丰度不但比 B、Br 和 I 高,而且也比 S、Cl、F、N 和 C 高。

2.5 含水化合物(25种)或羟化物(11种) 生物矿物多在过饱和溶液中快速地沉淀出来的,除非晶质矿物含大量吸附水外,近一半(24种)生物矿物含结晶水,仅 11种含羟基。在生物生长发育或石化过程中先失水,有时形成羟基后再去羟基,形成更稳定的矿物。

2.6 一轴负晶或近乎一轴负晶光性 主要生物矿物方解石、文石(假)和碳磷灰石为一轴负晶,生物非晶硅加热至 1000°C 24 小时后也具一轴负晶的 α -方英石 X 光衍射谱线; 钙白云石、

水铁矿、赤铁矿和黄钾铁矾也是一轴负晶。这可能与生物矿物在具平面辐射对称轴大分子结构的有机基质上取向附生有关。如胶原大分子结构具三次对称轴,沉淀其上的生物矿物,在脊椎动物为六方晶系的碳羟磷灰石,在棘皮动物为三方晶系的镁方解石。

2.7 硬度 3—6.5 生物矿物要求适当的硬度以保证形成的骨骼或骨壳能支持身体,提供肌肉吸附和运动,并防护敌害和躲避不利的自然因素影响。常见生物矿物中,非晶硅(5.5—6.5)硬而脆;方解石(3)不硬但易裂,还是碳羟磷灰石(5)和文石(3.5—4)较多。组成牙齿的矿物经常受机械磨蚀,故要求硬度更高。如外壳为文石的石鳖,牙齿由碳羟磷灰石组成,表面加一层磁铁矿(5.5—6)。外壳为方解石+文石的贻贝,牙齿中含针铁矿(5—5.5)和非晶硅。海胆牙齿为镁方解石,其中轴(石带)常受磨损,由较硬的钙白云石(3.5—4)组成。动物牙齿常含少量 SiO_2 以提高抗磨损强度。脊椎动物牙冠釉质或类釉质的碳羟磷灰石含氟量较骨质和齿质高,也是为了改善结晶度以提高硬度。

2.8 密度(2.2—4.5) 生物矿物具有重力和共振性质,故可组成重力感受器,检测线速度和角加速度,一般称为平衡锥。它在脊椎动物中也可作为声音接受器,因而称为耳锥,仅真骨鱼目具较大的耳石。其常见组成矿物,如钵水母和立方水母为石膏,水螅类、水母和圆口纲脊椎动物为非晶质磷酸钙,头足类和鱼类为文石或(和)球文石,陆生四足动物为方解石。

3 生物矿物在生物类型中分布

3.1 硫化化合物 硫化物仅见于厌氧的硫酸盐还原细菌和嗜热嗜酸还原硫细菌,硫酸盐主要见于厌氧光能硫细菌和好氧硫细菌,但在原真核生物和腔肠动物中也存在,如棘骨虫目的天青石($SrSO_4$)骨针,丸壳亚纲(Xenophyphoria)外壳中的重晶石孤立晶体。钵水母和立方水母中的石膏平衡石。

3.2 铁锰氧化物和氢氧化物 主要见于铁细菌,在其他生物中也零星见到,如家鸽颅骨和金枪鱼皮筛骨中的磁铁矿纳米级细分散质点,用

作为导航和定位。

3.3 非晶硅 主要见于原生生物和藻类,如放射虫和太阳虫、硅藻、硅鞭藻和金胞藻类,在后生动物中仅六射海绵和普通海绵两纲含量较高,在高等植物中非晶硅呈 10—70 μm 大小的植硅石。

3.4 钙化合物 钙白云石多见于蓝细菌和其他厌氧光能细菌,在真核生物中仅见于海胆牙齿的轴带。碳磷灰石主要见于脊椎动物、无铗纲腕足类、某些节肢动物和某些多毛纲栖管中。镁方解石见于除软体动物外的大多数无脊椎动物中,也见于红藻和蓝细菌。文石主要见于软体动物和绿藻,以及无脊椎动物和藻类的某些纲目,如六射珊瑚、水螅、钙质海绵、硬海绵和海素面藻目等。方解石主要见于有铗纲腕足类、浮游抱球虫类和淡水轮藻藏卵器,以及陆生四足动物的蛋壳和耳石。草酸钙主要见于高等植物中呈 60—150 μm 大小的矿物集合体。

4 生物矿物在个体发生过程中形成顺序

生物矿物体主要由单矿物组成,有时有双矿物组成,但也常处于不同壳层中,很少由 3 种矿物组成,因而可以说明矿物生成顺序的接触关系极少。根据目前资料,下列事实值得注意。

4.1 文石晚于方解石 双壳类、腹足类和头足类的方解石外层,如夜光蝶螺文石柱层纤维结构外层局部方解石晶粒结构。鸟类蛋壳的方解石柱状层中具文石柱层纤维结构残余,厚壳牡蛎壳幼年期为文石,成年期为方解石。

4.2 文石晚于镁方解石 纤维海绵目内骨壳包裹镁方解石平面四射骨针,鸚鵡螺的镁方解石牙齿与有机底质接触处有一薄层文石。

4.3 镁方解石晚于磷酸钙 芋海鞘科某些属中,鹿角形骨针多由碳羟磷灰石组成,较大的星形或刺球形生物矿物体由镁方解石组成。但布拉德利芋海鞘 (*Pyura bradleyi*) 的鹿角形骨针的内核由非晶质磷酸钙组成,外层由非晶质碳酸钙组成。它们为体内生物矿物体,内核生成早,外层生成晚。蓝鲨耳石胚胎期为非晶质磷酸钙,成年期为文石。

4.4 镁方解石晚于钙白云石 海胆牙齿由镁

方解石组成,牙齿中央石带由钙白云石组成。海胆牙齿在体腔内两边分泌,故中央早于两边。

4.5 碳酸钙晚于非晶硅 硬海绵和串管海绵的文石或镁方解石内骨壳中包裹有单轴非晶硅骨针,文石或镁方解石还交代非晶硅。

4.6 碳羟磷灰石晚于非晶质磷酸铁和非晶硅,后两者晚于铁氧化物和氢氧化物,纤铁矿晚于磁铁矿。多板纲石鳖类牙齿主要由碳羟磷灰石组成,生成最晚;表层由磁铁矿组成,生成最早;薄中层由纤铁矿组成生成稍早。但在某些冷水或温水种属,如隐石鳖,中内层由非晶质磷酸铁和非晶硅组成,代替纤铁矿和碳羟磷灰石,故前两者介于后两者间。腹足类贻贝牙齿中非晶硅充填于纤铁矿晶体间也说明非晶硅比纤铁矿晚。

4.7 非晶硅晚于硫酸盐 放射虫胞壳和骨针由非晶硅组成,其同形孢子液泡中含有天青石晶体。同形孢子在个体发生阶段中早于放射虫本身。天青石在棘骨虫中仅组成骨针,不组成壳,比非晶硅原始。

由于硫化物仅见于还原硫细菌胞内外,在其他生物中未见,故生成最早。其中嗜热嗜酸的还原硫细菌属古细菌纲,为最古老的一种矿化细菌,由上述可以看到一个清晰的生成顺序,由新到老:方解石→文石→镁方解石→碳磷灰石→钙白云石→非晶硅→铁氧化物和氢氧化物→硫酸盐→硫化物。其中钙白云石与碳磷灰石和非晶硅的关系,硫化物与铁氧化物和氢氧化物之间的关系还需进一步证实。

5 生物矿物在地质历史发展中的演化趋势

5.1 硫化物 古细菌纲中的嗜热嗜酸硫细菌为最古老的生物矿化细菌,它们可能现于冥生代(46—38 亿年前)的热泉海中,主要利用还原硫酸盐为硫化物获取能量,已发现的生物黄铁矿最老年龄为 20—24 亿年。嗜热嗜酸硫细菌中也有少量细菌利用 CO_2 氧化自然硫或硫化物为硫酸盐获取能量。但最早大量产生硫酸盐矿物为不产氧光能硫细菌,现已发现其最老年龄为 35 亿年。生物硫酸盐矿物在震旦纪前尚未发现。

5.2 铁氧化物 铁细菌广泛发育于晚太古代

至早元古代(31—16 亿年前)硅铁建造中。他们利用产氧光能细菌放出的氧气,氧化二价铁为三价铁获取能量,形成赤铁矿或磁铁矿,并与蓝细菌一起形成叠层石和核形石铁矿床。

5.3 二氧化硅 放射虫硅质壳已发现的最老年龄为 7.29 亿年,海绵硅质骨针已发现的最老年龄为 6.5—7 亿年,但细菌形成的硅质微球体在早元古代(25—16 亿年)已经出现。

5.4 钙白云石 目前认为生物钙白云石是在厌氧光能细菌生物化学和生物矿化作用下形成,不产氧光能细菌在 35 亿年前已经出现,但产氧者出现稍晚。白云石叠层石在太古代较少,至元古代大量发育。

5.5 碳磷灰石 多毛纲的磷质栖管在震旦纪末期(6 亿年前)出现,磷质叠层石及磷质小壳动物化石在晚震旦纪早期(6.5—7 亿年前)也已出现。磷质叠层石中的放线菌类具碳羟磷灰石胞内矿化能力。

5.6 镁方解石 有孔虫类的原瓶虫(*Protolagena*) 镁方解石微粒壳在 6—6.5 亿年前已经出现,镁灰岩组成的叠层石广泛发育于 10.5 亿年前左右,但镁方解石生物矿物大规模生成于早寒武世初(近 6 亿年前),并一直占据统治地位。

5.7 文石 虽然多毛纲文石栖管在 6—6.5 亿年前也已出现,但除软体动物和绿藻在早寒武世初就出现文石壳外,其他生物文石生物矿物体到上古生代才逐渐发育。

5.8 方解石 最早出现在早寒武纪中期,为有铍纲腕足类,但发展迟缓。在 4 亿年前一次造陆运动前后,双壳类翼形亚纲和腹足类前鳃亚纲有些种属外壳层由文石变为方解石,轮藻藏卵器出现方解石壳。由于海水淡化、大陆增生和生物登陆,方解石生物矿物才逐步增加。

自洛温斯坦(Lowenstam, 1981)提出生物矿物概念以来,生物矿物研究日益引起生物

界和地学界的注意。生物矿物的主要阳离子为 2 价碱土元素 Ca、Mg、Sr、Ba 和 4 价元素 Si,以及变价元素 Fe;主要阴离子为 CO₃、PO₄、OH、O、SO₄、S 和 C₂O₄。生物矿物在生物系统中的主要功能为形成骨骼、骨壳、骨针、牙齿、鳞片、蛋壳、平衡石、耳石、眼透镜、磁畴和离子储藏等。在沉积岩石中形成生物化石、生物岩石和生物矿床等。磷、锰、镁、硫、铀、钒、铜、铅、锌、石灰岩、白云岩和硅藻土等沉积矿产主要由生物矿物组成。生物矿物也可作为医药原料,如珍珠粉和龙骨齿;高级矿物材料,如稻谷皮中的硅石微米级颗粒和磁性细菌中的磁铁矿纳米级晶体。根据生物矿物在生物门类中的分布,在个体发育过程中生成顺序和在地质历史发展过程中的演化,说明存在着一种趋势,即从硫化化合物→氧化物→含氧盐,阳离子从铁(锰)→镁→钙,反映了大气圈氧气含量增加和水圈逐渐由酸性变为碱性。

参 考 文 献

- 1 戴永定等. 生物矿物学. 北京石油工业出版社, 1994, 572.
- 2 Frankel R B., R P. Blackmore. *Tron Biominerals*. N. Y.: Plenum Press, 1991, 453.
- 3 Lowenstam H A. Minerals formed by organisms. *Science*, 1981, 211(4487): 1126—1131.
- 4 Lowenstam H A., S. Weiner. *On Biomineralization*. New York: Oxford Univ. Press, 1989, 324.
- 5 Mann S., J. Webb, R J P. Williams. *Biomineralization: Chemical and Biochemical Perspectives*. Weinheim: VCH Publishers, 1989, 541.
- 6 Miller A., S D. Phillips, R J P Williams. (ed). *Mineral Phases in Biology*. *Phil Trans Roy Soc*. London. Ser. B, 1984, 304(1121): 591.
- 7 Nriagu J.O., P B Moore. (ed). *Phosphate Minerals*. Berlin: Springer-Verlag, 1984, 422
- 8 Pamplin B R. (ed). *Inorganic Biological Crystal Growth*. Oxford: Pergamon, 1981, 187.
- 9 Simpson T L., B E Volcani. (ed). *Silicon and Siliceous Structure in Biological Systems*. New York: Springer-Verlag, 1981, 728.