



生命科学前沿及应用生物技术

生物矿化：从自然到应用

Biom mineralization. From Nature to Application

[瑞] Astrid Sigel, 主编
Helmut Sigel, Roland K. O. Sigel
刘传林 译

兼外借



科学出版社

生命科学前沿及应用生物技术

Biom mineralization. From Nature to Application

生物矿化：从自然到应用

[瑞] Astrid Sigel Helmut Sigel Roland K. O. Sigel 主编

刘传林 译

科学出版社

北京

图字:01-2018-1012 号

内 容 简 介

本书是生物矿化研究领域极为难得的专著,书中涉猎的内容非常广泛,全书共 18 章。以生命与晶体开始,从基因及酶的角度论述它们与矿物矿化、矿化组织生长与发育及生理性病变间的关系,并阐述新材料的仿生合成与控制方法。生物矿化是一个多学科交叉的研究领域,它涉及生物、化学、物理、材料、医药及工程等方面的知识。

本书适合矿物学家、地质学家、生物学家、物理学家、化学家、材料学家,以及医药工程学方面的专家学者、工程人员参考阅读。

Biom mineralization. From Nature to Application, editors Astrid Sigel, Helmut Sigel and Roland K. O. Sigel.

Copyright © 2008 John Wiley & Sons Ltd.

All Rights Reserved. Authorised Translation from the English Language edition published by John Wiley Sons, Limited Responsibility for the accuracy of the translation rests solely with China Science Publishing & Media Ltd. (Science Press) and is not the responsibility of John Wiley Sons Limited. No part of this book may be reproduced in any form the written permission of the original copyright holder, John Wiley Sons Limited.

图书在版编目 (C I P) 数据

生物矿化:从自然到应用 / (瑞士)阿斯特里德·西格尔 (Astrid Sigel), (瑞士)赫尔穆特·西格尔 (Helmut Sigel), (瑞士)罗兰德·K·O·西格尔 (Roland K. O. Sigel) 主编;刘传林译,——北京:科学出版社,2018.9
(生命科学前沿及应用生物技术丛书)

书名原文: *Biom mineralization. From Nature to Application*

ISBN 978-7-03-058772-5

I. ①生… II. ①阿… ②赫… ③罗… ④刘… III. ①生物材料—矿化作用
IV. ①Q81

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 209468 号

责任编辑:李悦 孙青 / 责任校对:郑金红

责任印制:张伟 / 封面设计:刘新新

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京虎彩文化传播有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

2018 年 9 月第 一 版 开本: B5 (720×1000)

2018 年 9 月第一次印刷 印张: 29 1/2

字数: 595 000

定价: 228.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

译者序

本书是一本生物矿化研究领域极为难得的专著，书中涉猎的内容非常广泛，章节多至 18 章。以生命与晶体开始，从基因及酶学的角度论述它们与矿物矿化、矿化组织生长与发育及生理性病变间的关系，并阐述新材料的仿生合成与控制方法。生物矿化是一个多学科交叉的研究领域，它涉及生物、化学、物理、材料、医药及工程等方面的知识。生物矿化研究起步于 20 世纪 60 年代，80 年代末开始引起人们广泛的关注，并逐步有许多研究人员加入进来，从最初的矿物学家、地质学家扩大到如今的生物学家、物理学家、化学家、材料学家及医药工程学方面的专家学者及工程技术人员。随着现代生物学研究领域的不断拓展，以及人们对自身了解的渴望程度加深，对一些生物现象，如生物矿物的生成过程人们越来越想弄清楚，尤其是基因分析技术的迅猛发展，使人们有机会从基因、分子甚至原子水平等更高层次上解开生物矿化之谜。生物矿化无处不在，从原核到真核、从低等到高等，生物体内的矿化过程每时每刻都在进行。众多生物矿物的存在使生命可以多姿多彩。生物矿物无与伦比的分级式精美结构让世界上的能工巧匠们自叹不如。例如，硅藻壳的矿化结构、玻璃海绵的骨架、软体动物壳、人股骨的骨小梁及牙釉质等矿化结构，即使在今天，人们采用现代 3D 打印技术也生产不出结构如此完美的产品。随着材料学家的加入及仿生技术的发展，未来在计算机的帮助下，人们有可能设计并制造出近乎于自然矿化的矿物结构。但前提是人们必须从各个结构层次上对生物矿物或矿化结构有充分的了解，这些层次包括微观水平的分子结构、纳米结构及从中尺度到宏观尺度的结构形态。我相信，未来的某一天，人们通过不懈的努力终将会工程化仿生合成出大量理想的可用于替代的人工矿化产品，为患有各种矿化组织病的患者带来福音。

本书翻译前后历经 2 年多时间，书中很多内容涉及化学、晶体学及材料学方面的知识，尤其是晶体学方面的内容，对于我这样一名从事生物方面研究的人员而言，尽管从事矿化领域的研究也有 20 年的时间，但由于以往研究对象只限于软体动物中的多板纲和腹足纲动物，且研究较为基础，很少接触这样多的内容，所以翻译起来非常困难。书中涉猎的内容非常广泛，从矿物的矿化机制到矿物的人工仿生合成，甚至包括仿生合成分子的设计等，以前几乎不曾接触，因此，对于本人而言，这本专著的翻译工作可谓困难重重，为准确表达专业术语或原文的中文含义，有时一天下来只翻译了几行，甚至为一个词翻译到位斟酌很长时间。在整个翻译过程中，我得到了烟台大学生命科学学院孙力教授、陈世华老师、赵振军博士及邬旭然教授的大力帮助，他们不仅耐心讲解，还提

出一些建议，对于他们给予的帮助在此一并感谢。同时，还要感谢已退休多年的陆瑶华先生，是她最初把我引领至矿化研究领域，从事皱纹盘鲍齿舌发育的相关研究，从此开始真正接触生物矿化这一领域。随后又对多板纲动物——石鳖齿舌中的齿片铁矿化进行了前后近 20 年的研究，因此，可以说是陆老先生将我带上科学研究之路。最后，感谢烟台大学及生命科学学院，大学宽容而严谨的教学、科研氛围给了我很大的帮助，使我从一个 20 世纪 80 年代刚刚踏出校园的青年逐步成长为一名高等教育战线的工作者，同时对于烟台大学生物学学科特区计划、国家自然科学基金项目（课题号：21575122）、泰山学者种业人才团队支撑计划（课题号：035-07113）及友人给予图书出版资金上的资助表示衷心的感谢。

由于本人学识不深，译文难免有不足之处，读者阅读过程中如有发现，请予以赐教指正。

本书的翻译过程使我深有体会，只要坚定目标，哪怕每天只前进一小步，几个月甚至几年下来就会前进一大步。目标已定就要勇敢前行，学习如此，科研如此，人生也如此。通过此次翻译，真正体会到学无止境，一个人要不断地学习，要了解多学科，只有这样一旦需要时才可以从容面对。

刘传林

2018 年 2 月 24 日于烟台大学

前 言

本书将主要论述当今充满着活力的研究领域——生物矿化。本书之所以将“生命与晶体”列为首章，是因为生物矿化研究的是生命与生物矿物间的关系，即研究生物矿物的生物形成过程。生物矿化中的“生物”一词本身就意味着通常由无机反应方式进行的矿物形成过程可在生物参与的生理条件下完成。无机反应方式的矿物形成通常涉及高温高压，而生物矿物的形成则在常温常压下完成。生物矿化之所以能在生理条件下进行是因为生物多聚物的参与改变了矿物的结晶反应途径。硅酸盐是自然界中最丰富的一类矿物，从某种意义上讲，硅生物化学及硅质生物矿物多发生于海洋中。然而，对于地球表面上的陆地而言，碳酸盐及磷酸盐循环可能更为重要，也更突出，因此，书中有多个章节专门对其进行阐述。

以碳酸钙为例，基因或基因组与生物矿化间的关系及酶在生物矿化过程中的作用分列第 2 章及第 3 章。自然界中无处不在的原核生物（细菌及古细菌）被列为第 4 章。这些非凡的微小生命代谢的极端可塑性与可耐性大大超过任何其他形式的生命体，因此，它们几乎能在陆地上不可想象的任何一种环境下繁荣兴旺。它们可生成生物被膜等，由基质包裹的细菌群落展现出更为复杂的理化及生理特点，其特性完全不同于浮于水中的浮游态细菌细胞，尽管多数情况下人们对其视而不见，但这些微小生命的生物矿化力却是全球性的，影响巨大。因为地球的繁荣离不开它们的贡献。

生命有机体对其体内的生物矿物有着高度的控制能力。迄今为止，生物五界至少生成了 60 种以上的生物矿物，其中钙盐占大部分。第 5~7 章的内容主要讲述碳酸盐、硫酸盐及草酸盐生物矿物的一些特点。第 8 章则重点阐述硅藻中的生物硅化过程。这些单细胞真核微藻是研究有机材料及纳米结构硅成分的最好模式生物。第 9 章则主要讲述含大量重金属的无脊椎动物牙组织的结构意义。例如，铁矿化的软体动物牙齿，含有铜、锌的海洋蠕虫颚片或含锌、镁的节肢动物下颚。第 10、第 11 两章则分别讨论铁蛋白中由水合铁氧化物构成的生物矿物及趋磁细菌磁小体中用以指引其沿地磁场方向迁移和排列的磁铁矿或胶黄铁矿，磁小体的存在使每个细菌细胞拥有了自我驱动的指南针。第 12 章主要讨论人们更为关心的生物矿物遗迹。到目前为止，这仍是一个存有争议的问题，因为细菌在远古地质环境（如条状铁建造）形成中的作用很难说清楚，之所以如此，是因为有机模板几乎没有一个能保存下来。尽管目前无模板证据证明，但一旦发现保存下来的模板，就表明远古时期矿物遗迹的形成与细菌有关联。

生物矿化及生物去矿化的动力学问题在第 13 章中有所概述，生物去矿化反应

主要以牙釉质及骨骼展开讨论。哺乳动物及其他脊椎动物的骨骼由矿物相（地质矿物——羟基磷灰石类似物）及有机相（主要是胶原）构成。第 14 章则主要论述胶原基结缔组织的矿化机制。第 15 章则重点处理哺乳动物牙釉质形成问题。牙釉质为一种硬性生物陶瓷，覆于牙齿的最外层。

矿化组织，如骨骼、牙齿、壳或玻璃海绵的骨骼均起着支持或保护性的机械功能。由此，这些材料必须具备相当的抗断裂能力，因此，它们自然而然地成为了仿生材料研究领域中的理想对象，有关这方面的问题主要在第 16 章讨论。同样地，仿生性矿化组织生长等组织工程方面的内容则放在第 17 章中讲述，组织工程学是一个刚刚起步的学科，其主要研究内容是如何结合细胞、生物分子及材料生产组织替代品。本书的最后一章重点解决具有特定大小、形状和方向性等无机晶体或有机-无机杂合材料的合成控制问题，并将这些特征贯穿于各层次的结构之中。通过这样一些结构模块的设计与建造，一些有着潜在应用前景的新兴材料及装置将被人们不断地设计出来，并广泛用于催化、医药、电子、陶瓷或化妆品行业。

Astrid Sigel

Helmut Sigel

Roland K. O. Sigel

目 录

1	生命与晶体	1
1.1	前言	1
1.2	整体效应	1
1.3	生命系统内的矿物	9
1.4	小结	21
	参考文献	23
2	碳酸钙矿化的基因及基因组调控	26
2.1	前言	26
2.2	一个基因——一个蛋白	26
2.3	多个基因——一种结构	34
2.4	小结	44
	参考文献	45
3	酶在矿化中的作用	49
3.1	前言	49
3.2	酶途径：由离子到矿物	73
3.3	固体“演化”：复杂的调控网络	83
3.4	模拟自然：矿化酶设计	87
3.5	小结	90
	参考文献	90
4	浮游生物及生物被膜水平的金属-细菌作用	98
4.1	前言	98
4.2	浮游性细菌	99
4.3	金属-微生物间的关系	104
4.4	微生物被膜群落	111
4.5	生物被膜的微环境及其对地球化学特性的影响	113
4.6	小结	120
	参考文献	121
5	碳酸钙生物矿化及与生物基底的交互作用	125
5.1	前言	125
5.2	生物矿化的控制	129
5.3	有关矿化策略的最新进展	130

5.4	碳酸钙的限制性生长	134
5.5	晶体的自组装	136
5.6	碳酸钙体外矿化研究	137
5.7	人工基质上的碳酸钙成核与生长	143
5.8	总结与展望	147
	参考文献	148
6	含硫酸基的生物矿物	152
6.1	含硫酸基生物矿物概况	152
6.2	石膏与熟石膏	152
6.3	天青石——硫酸锶	156
6.4	重晶石——硫酸钡	156
6.5	黄钾铁矾(硫酸铁钾水化物)	157
6.6	小结	157
	参考文献	158
7	草酸盐矿物	160
7.1	前言	160
7.2	草酸盐的理化及结构特征	160
7.3	植物中的草酸钙	164
7.4	其他生命中的草酸钙	168
7.5	其他草酸盐矿物	170
7.6	病理性草酸盐	174
7.7	环境中的草酸盐	176
7.8	草酸盐降解体系	177
7.9	总结与展望	178
	参考文献	179
8	硅藻中生物硅化的分子过程	186
8.1	前言	186
8.2	硅元素的转运	190
8.3	硅结构的形成	196
8.4	结构的生成调节	204
8.5	硅藻硅结构的控制	206
8.6	小结	209
	参考文献	209
9	无脊椎动物颚中的重金属	214
9.1	前言	214
9.2	石鳖及帽贝中的铁矿物	215

9.3	海洋蠕虫颚片中的锌和铜	217
9.4	节肢动物中的锌和锰	222
9.5	重金属与颚的机械性能	227
9.6	小结	232
	参考文献	234
10	铁蛋白及铁的生物矿化	238
10.1	前言	238
10.2	铁蛋白的纳米笼结构	238
10.3	铁蛋白中的铁嵌入: 蛋白铁氧化酶位点	239
10.4	矿物前体的移位成核剂矿物化	242
10.5	铁蛋白去矿化及纳米笼的出入孔	243
10.6	总结与展望	245
	参考文献	246
11	细菌中铁磁矿物的磁性及其分子生物学基础	249
11.1	磁细菌	249
11.2	磁小体链形成的分子生物学基础	255
11.3	磁小体的磁学性能	260
11.4	小结	268
	参考文献	269
12	往事记录, 生物矿物	273
12.1	前言	273
12.2	什么是生物矿物?	274
12.3	生物特征性矿物	280
12.4	研究生命迹象的一些工具	288
12.5	小结	293
	参考文献	293
13	生物矿化及去矿化动力学	298
13.1	前言	298
13.2	成核及晶体生长	298
13.3	溶解	316
13.4	总结及未来研究方向	325
	参考文献	326
14	胶原基结缔组织的矿化机制	331
14.1	前言	331
14.2	脊椎动物生物矿化中的胶原调控作用	340
14.3	胶原性矿化组织的有机成分	342

14.4	脊椎动物的矿化是否有统一理论·····	353
	参考文献·····	355
15	哺乳动物牙釉质的形成 ·····	366
15.1	前言·····	366
15.2	胞外空间的界定·····	367
15.3	离子及其转运·····	369
15.4	有机基质的成分·····	372
15.5	有机基质在牙釉质形成过程中的作用·····	379
15.6	基质的降解·····	383
15.7	小结·····	385
	参考文献·····	386
16	骨骼及其他分层级生物矿化结构材料的机械设计 ·····	394
16.1	前言·····	394
16.2	生长自修复及结构分级·····	395
16.3	骨骼的分级结构·····	396
16.4	硅质海绵体骨架的分级结构·····	403
16.5	与机械性能有关的一些结构因素·····	404
16.6	小结·····	409
	参考文献·····	409
17	矿化组织的仿生式生长 ·····	414
17.1	前言·····	414
17.2	骨骼的自然发育·····	415
17.3	结缔组织的祖细胞·····	418
17.4	可溶性诱导因子·····	422
17.5	骨的结构特征·····	425
17.6	矿化组织材料的仿生架构·····	426
17.7	小结·····	431
	参考文献·····	431
18	新型可控仿生无机矿化材料 ·····	436
18.1	前言·····	436
18.2	结晶模式与修饰方式·····	437
18.3	聚物控制下的结晶·····	441
18.4	小结·····	454
18.5	当今趋势及未来展望·····	456
	参考文献·····	457

1 生命与晶体

1.1 前 言

当今，人类活动对环境的影响及由此导致的全球化温室效应成为人们热议的话题，与此同时却忽视了这样的一个事实，在脊椎动物出现以前很长的时间里，其他形式的生命对地壳的物质组成与结构已产生了重大影响。现在也是如此，生活在空气、土壤及海洋中的生命对生物圈的结构特征及调节机制起着压倒性的作用，这样的过程还会持续很长一段时间，其时间跨度将超过任何一种生命形式或物种在地球上的生存时间。因此，人类需要静下心来好好思考这样一个问题，生物圈内的一切生命是如何存在于环境中的？

从化学或生物化学角度严格地说，任何形式的生命体无非是一个始终处于自由能需求不平衡下的吸能机器，从外界不断地汲取营养物质，将其中蕴藏的化学能转化为生物合成反应所需的能量，并将部分能量储存于体内高能物质中，以用于运动及繁殖所需。生命与非生命物质间的差别就在于温和环境条件下前者能进行其固有的生物合成反应，在反应过程中形成结构复杂的多聚物，用于储存信息、分化及调节生命的一切活动。越是高级生物，其结构复杂程度越高，功能也越多，一些低级生物无需进化也可成功地存活于地球之上。

岩石圈内，生命形式以外界获取的无机成分变化而在不断地演化，环境及生物聚合物大分子中无处不在的矿物离子以必需因子的形式参与催化活动、代谢反应，以及被生命体用做支持、保护和代谢调节作用的矿化沉积物及组织的形成上。生物矿物的前缀“生物”暗示着这些物质是在严苛的温度、压力及浓度条件下，由生物大分子干预及调控，通过改变其结晶途径方式而形成。因此，可以毫无疑问地说，矿物离子是以反应离子、结构及存储元素形式，作为生命的一部分参与至生命的发生、发育，并最终通过生命死亡而又重新回到环境中。

数亿年来矿物元素通过生命形式演替而不断地在岩石圈内循环，但具体到某一生命个体上，这个过程却是如此短暂。对研究者而言，生物矿化研究范围涉及某生命体内某种生物矿物所在的位置、晶体的结构及其稳定性，矿化物如何形成，又起何种作用。书中各个章节均围绕着这些问题展开，本节就从整体效应说起。

1.2 整体效应

1.2.1 生物矿物及其地质学上的作用

生命起源以前，表面上看地球很少有变化，但内外层面间却有着显著的温度

差别，一些较轻的元素不断地从地球表面被喷射到外层空间，随着地球表面温度的下降，这些物质慢慢沉落下来，最终形成了岩石圈。这个非均匀的冷却过程导致岩石密度出现差异，密度小的深成岩上升至地球表面，成为陆地的主要成分。在此期间，密度大的玄武岩浆也时不时地从地壳深层喷发出来，密度略小些的花岗岩浮动在由玄武岩构成的地幔上。地球表面的雨蚀和风化使矿物成分溶解、流动并再分配，在地球表面、海底间不断交换，最终沉淀下来形成沉积岩，后经板块运动重新没入地幔中。

这是一个非常漫长的循环过程，循环中矿物质的理化性能随之改变，岩层结构也有所变化。在这个过程中，地核内放射性物质不断地向外辐射，太阳能透过大气层不断地进入地球表面，较轻物质被不断地喷射到大气层中，所有的这些变化均能引起地球发生不可逆转性改变，在历史长河中，就地球而言，数百上千年可忽略不计，可以看作地球毫无变化。

地球约有 45 亿年的生命史，地表层在 1 亿年（即 44 亿年前）才逐渐形成。随着风化无氧表面的还原条件形成，及地表岩石或大气中碳酸盐源源不断地向海底输送含碳分子，含碳的大分子开始出现，使得地球在 38 亿年前开始有了生命的迹象。起初，所有的碳、氧元素均被锁于岩石中，但随着含碳大分子的出现、浓缩、组织，最终化能自养型生命第一次出现于地球上，经其自我不断繁殖，随后地球上开始呈现生命系统。经过近 5 亿年的发展，到上太古时期，单细胞及藻样生物开始形成，随后在前寒武纪时期，多细胞的原生生物出现。

化石记录的 6 亿年前寒武纪，地球上突然间涌现出各种各样的具有复杂结构的生物，有些甚至体内已具有了矿化结构。这一时期生物体内的无机离子已开始参与到新陈代谢和结构的形成中，矿物质的参与不仅影响了其自身在生物圈的分布情况，还最终影响到岩石圈的成分构成。最新证据发现，澳大利亚的一个金矿附近，一种名为 *Ralstonia metallidurans* 的微生物能利用可溶性氯化金废液矿化生成金颗粒^[1]。室内实验显示，土壤中微生物可在 45 天内将土壤中 80% 的含金颗粒溶解，而 *R. metallidurans* 能通过代谢将其重新还原，并在其体内生成由膜包裹的金颗粒。

从图 1-1 中我们可以看到，岩石圈与地表环境间是如何相互作用的，以及其长期和短期间的关系^[2]。在漫长的无生命世界里，由于脱气、水热效应，及不间断挤入与挤出的岩浆运动，使释放至环境中的矿物成分长期暴露于此时地表已处于风化温度的大气中，水中开始出现不同溶解度的新型化合物，而这些化合物随水流运动被带至海底，在不同温度和压力作用下，经过沉淀逐渐形成了不同于先前岩浆岩形式的各种沉积岩。此时的地壳运动还在持续进行，俯冲带循环往复地出入地幔深层。各个水平上的因素在不断地调节着地壳表面的结构与组成，直至一个无限变化而复杂的无生命世界诞生，而所有的这些变化均在为生命世界的到来做准备。

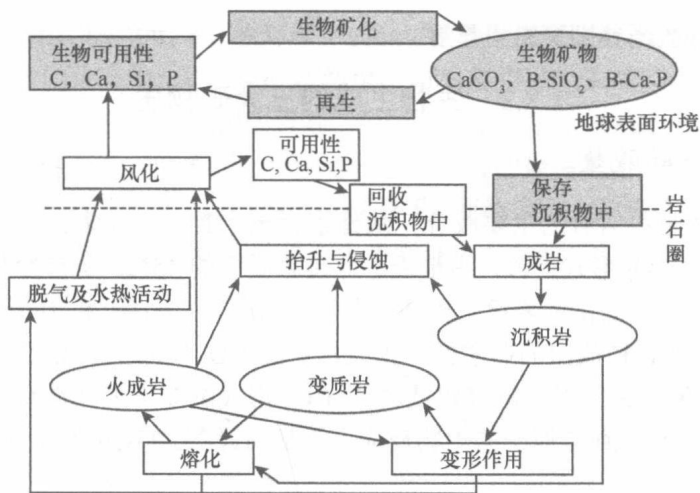


图 1-1 生物、非生物对岩石循环的影响。在非生物岩石循环中排气和升举作用形成了矿物元素。开放框中描述的是风蚀及回收沉积物表面改变。生物圈的出现引起风化速度及灰框中所示效应的加快与增长，并大大地扩展了存储于地表上的化合物和矿物的复杂性，加大了环境的多样性，同时也改变了海洋回收沉积物的自然面貌。生物圈引导的变化时间较岩石循环引起的改变要短得多。图由 Van Cappellen^[2]提供。

上太古时期，一些简单的单细胞生物的出现进一步改变了地表环境，如图 1-1 所示。在寒武纪生命大爆发前 6 亿年的时间里，地球生物化学环境的改变及缓慢的地质板块漂移均不同程度地影响着各种各样生物分布。在这个生物大发展时期，出现了众多具有矿化结构的硬体动物，其死后遗骸也随之存留于环境中。此类生物矿物的遗骸大量沉积，大大加快了沉积岩的形成，并由此改变了地球的地质结构。在地球生命世界漫长的演化过程中，一个关键要素是源于地核的矿物元素经生物的矿化而消耗，进而转为生物本身新陈代谢所需的离子并成为支持、保护及运动结构的组成成分。

很显然，一切生物的矿物成分均来自于上述地球初始形成时期，包括生物体内发现的大多数稀有或微量元素。由于深度和成分构成变化很大，尽管很难，一些研究还是明确地给出了地表的成分^[3]。对生命和矿化而言，C、O、Si、S、P、Ca、Mg 是极为重要的元素，碳酸盐、磷酸盐及硅酸盐是生物体内的三大重要矿化物质^[4, 5]。其中硅酸盐在地球上的储量非常丰富，但主要存在于海洋中。因为硅酸盐多由生活在海洋中的生物矿化而成。相对于硅酸盐来说，碳酸盐和磷酸盐作为构成成分多分布于陆地表面。

当人们考虑这些矿物质在岩石圈与生物圈间各自不停循环时，不要忘记的是，地表层还在迅速风化，海洋深处及地幔内也在缓慢地变化着。矿物所含的碳酸根、硅酸根及磷酸根也处在不停的循环中，硅酸盐矿物虽最为丰富，但在某种意义上，硅生物化学及生物成因的硅质矿物均发生于海洋中，因此，地球表面陆地部分的

碳酸盐、磷酸盐循环则变得更重要。

1.2.2 生物生成的三大矿物质

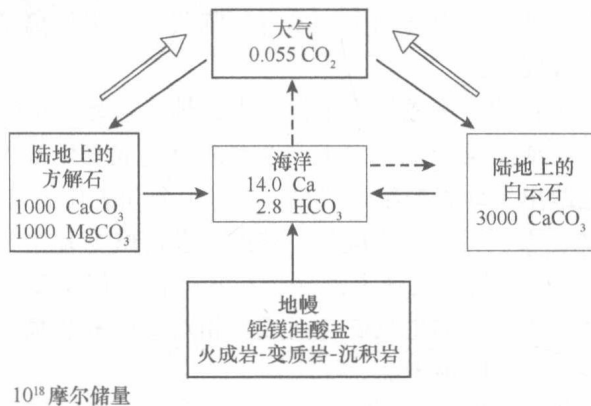
1.2.2.1 硅酸盐

硅质矿物是花岗岩的主要成分，从元素含量上看，硅元素约占地幔、地壳质量的 22%，以 SiO₂ 形式计算，占地壳、地幔总质量的 45%。所有参与生物代谢反应的可溶性硅酸盐均由地表风化而成。如 Berner^[6]、Garrels 和 Berner^[7]指出的那样，由风化从地表释放出的硅酸钙与大气层中的 CO₂ 反应生成 CaCO₃ 和 SiO₂。来自 CaSiO₃ 的风化钙又以溶解度较低的 CaCO₃ 形式沉淀下来并重新回到海洋。海洋中的 SiO₂ 可参与到其他一些生物反应中。从海洋-大气风化及循环体系方面看，反应如下：



从反应式上看，2 分子的 CO₂ 参与了反应，其中 1 分子的 CO₂ 转为 CaCO₃ 沉入海底，另外 1 分子的 CO₂ 则重新返回到大气中。当然，反应式是一种理想情况，硅酸钙及碳酸钙只是其中的一部分。

从元素含量上讲，镁仅次于硅，以 MgO 计算，其约占地壳、地幔总质量的 38%。白云石 MgCa(CO₃)₂ 的含量同样丰富。据报道，含 MgSiO₃ 的玄武岩及陶土也参与了硅酸盐和碳酸盐的风化与交织循环，见 Garrels 和 Berner^[7]绘制的图 1-2。从图 1-2 中可以看到，大气中、海洋及陆地上分别约有 5.5 × 10¹⁶ 摩尔、2.8 × 10¹⁸ 摩尔、5 × 10²¹ 摩尔的碳原子，如把存于沉积岩、火成岩及变质岩中的 Ca、Mg、Si 元素的总量计算在内，这个量会远远超过图 1-2 中标注的数字，仅就 C、Ca 两元素总量而言，其含量之丰富已大大高于生物圈内生物代谢所用的量。



10¹⁸ 摩尔储量

图 1-2 碳酸盐在大气、海洋、陆地白云母及方解石中的相对分布。地幔混合物中的火成性、变质性及沉积性碳酸盐总量已远远超出地表中的存量。方框中数字代表每种储量 CO₂ 摩尔数的单位为 1 × 10¹⁸ 摩尔。各区划间的流出由箭头指向代表。注意，海洋中碳酸盐有部分因蒸发回到大气中，还有部分以 CaCO₃ 形式沉淀下来。风化——→；变质——▷；方解石沉积——→。

pH 中性条件、4~40℃下, 水环境中的硅可溶解生成原硅酸 H_4SiO_4 , 是一种非常活跃的四官能团化合物, 在 ppm^①级浓度下可与硅烷发生浓缩反应形成以 O-Si-O-Si-O 为骨架的线性和网状结构低聚物。当这些网状聚物大小达到一定限度时就会以纳米粒形式沉淀下来, 但表面上仍留有一些无键合的羟基基团 (OH)。反应速度非常之快, 以至于生物体内很难发现原硅酸分子, 而纳米大小的聚物却随处可见^[8]。实际上, 上述水性硅的化学反应只存在于生物体内, 生物通过这样的一种机制将环境中的 SiO_2 溶解成硅酸 (1~500 $\mu\text{mol/L}$)^[9], 并吸至体内, 组织成各式各样的重要结构物。

令人奇怪的是陆生植物储存了大量的生物硅^[10], 尤其是存于树叶、木材及青草中的生物硅使植物结构更坚挺。可能是因为温度-溶解度间的关系, 比起温带植物, 北极高山植物体内的硅含量要低得多。总的说来, 陆生植物体内硅含量比海生植物要高许多, 这可能是因为陆生植物能活跃地从当地硅含量丰富的土壤中汲取更多的硅, 相反, 因为海洋环境中硅酸浓度很低, 海生植物吸收得就少。

陆地上没有被植物固定而由雨蚀排放系统流至海洋中的硅酸盐浓度相当大, 有 13ppm 之高, 比起海水中 1~2ppm 水平的硅酸盐浓度要高一个数量级^[11]。海水中可溶性二氧化硅浓度非常低, 远低于其在水中的溶解度, 之所以如此, 是因为海水中生活着很多体内具有硅质结构的浮游硅藻和放射虫, 而这些生物体从海水中吸收并积累了大量的硅于体内。海水中放射虫化石可追溯到 6 亿年前, 从化石年代上看, 硅藻则晚许多, 只有 1.25 亿~2 亿年的历史^[12]。造成这种现象的原因是硅藻中的硅质结构比放射虫的更易溶解, 但这个结论还远没有得到充分证明。因为一些研究^[12]表明, 位置、盐度、水温及水深均影响着硅藻种群的数量, 没有大范围统计数据, 其说服力非常有限。海水中可溶性 SiO_2 浓度远没有达到饱和, 物种间对硅存在着竞争性需求。只是在当前环境下, 似乎硅藻在竞争中赢得了胜利, 而使放射虫种群数量明显下降。

尽管放射虫和硅藻为单细胞生物, 但其组织结构复杂且高度隔室化。其外观和内部结构均由沉积的硅质骨架组织而成, 每个硅结构单位均由一层可调节硅结构溶解度的蛋白性鞘包裹。毫无疑问, 蛋白质组分在将无晶态硅化物组装成复杂而精致且具物种差异的结构过程中起着极为关键的作用^[13]。在这个过程中, 包括硅吸收在内均由生物本身控制。

多细胞生物中海绵动物虽较为原始, 但从矿化角度而言, 却令人更感兴趣。因为其体内有大量由硅化物、钙化物及有机成分构成的骨针, 多孔动物中 90% 的物种属寻常海绵纲, 其体内均能生成硅质性骨针, 如放射虫和硅藻一样, 骨针生成过程也是由细胞控制的, 细胞分泌的胞外生物大分子则参与调节。就寻常海绵纲的 *Suberites domuncula* 而言, 在其骨针沉积和定向排列过程中, 胶原蛋白和半凝集素

① 1ppm=1×10⁻⁶mol/L, 下同。

是两种最重要的生物大分子^[14]。化石显示，硅质海绵可追溯到寒武纪早期，但这一证据不如钙质骨骼那样十分肯定，这是因为生物硅质矿化物有很高的溶解性。

此次讨论重点要强调的是从进化角度看，无论是复杂生命体还是单细胞生物，最早于晚古生代时期才开始利用硅及硅酸盐，更重要的是，硅的利用需要一个精致的生物化学反应控制体系控制，这个体系中有一些生物酶，如硅蛋白、硅化酶^[15,16]，通过酶来控制硅的摄入，并在某种胞外基质聚物的作用下组装成各种形式的骨针，最后沉积。

1.2.2.2 碳酸盐

早期初生生物、古细菌、细菌及真核生物在利用周围环境中的碳酸盐、碳化合物及充沛的二氧化碳方面不断地发展进化，同硅酸盐的利用一样，如单细胞生物颗石藻、多细胞生物真菌等均能利用环境中丰富的碳酸盐作为原料来构建其自身高度不溶的结构物质，在这个过程中，许多多价态阳离子尤其是钙离子参与了反应。高度钙化的颗石藻分布广泛，就碳酸盐的存储而言，其重要性不言而喻，它们如硅藻矿化积累硅化物一样，将碳酸盐转化为结构物质，并在死后以沉积物形式沉于海底。因为碳酸盐化合物的化学稳定性远高于硅化物，因此，颗石藻等化石年限远比硅藻早，可追溯到元古时期^[17]。正是由于钙化物在生物体内的存在，使具硬质结构的生物在海洋中和陆地上得以大发展，生物多样性更加丰富，生物体内的钙化物不仅可作为结构支持物质，而且，还可作为钙库用于新陈代谢。

如 Lucas 和 Knapp^[18]所示，*Leptogorgia virgulata* 体内骨片或骨针中的碳 67%来自于海水中溶解了的无机碳，33%则来源于糖酵解中的 CO_2 。碳酸钙的沉积及以何种钙化物，如非晶态碳酸钙 (ACC)、球霏石、文石、方解石沉积均受制于 pH、离子强度及其他一些矿物离子的影响，如镁、锶等离子。例如，文石和方解石水中溶解度之比为 1.2 : 1 ($K_{s,Ar,W}/K_{s,C,W}$)，而海水 (35%盐度，pH8.3) 中这一比值则变为 1.9 : 1 ($K_{s,Ar,O}/K_{s,C,O}$)，对每种矿化物而言，其水、海水中溶解度之比是不同的，如文石 ($K_{s,Ar,W}/K_{s,Ar,O}$) 为 300，方解石 ($K_{s,C,W}/K_{s,C,O}$) 为 470^[19]。

水的成分对溶解度影响非常大，在有镁离子存在的情况下，方解石更容易溶解。不同生物或同一生物的不同部位能选择性地沉积某些矿物，多数情况下会选择溶解度小且稳定性更好的方解石，有时是文石。生物物种可通过晶形调节以应对苛刻的周围环境因素带来的影响，如 pH、离子浓度等。生物至少可采用两种以上的方式解决这个问题。无论采用哪种方式，生物成因的矿物沉积或成核均发生于一种或多种生物大分子聚物存在的条件下，这些大分子影响着晶体的结晶形式和组成。

多数情况下，生物大分子聚物由生物自身直接合成，其体内的生物矿物也由自身合成大分子聚物指导形成，但有些时候，如在珊瑚虫和藻类体内，其共生生