



生命矿物 响应环境变化的 微观机制

MICRO-MECHANISM
OF BIOMINERAL
RESPONSE TO
ENVIRONMENTAL
VARIATION

李胜荣 冯庆玲 杨良锋◎等著

地质出版社

国家重点基础研究发展计划
国家自然科学基金项目 联合资助
国家科学技术学术著作出版基金

生命矿物响应环境变化的微观机制

李胜荣	冯庆玲	杨良锋
佟景贵	任冬妮	闫丽娜
高永华	马玉菲	张冉冉
罗军燕	杜凤琴	曹 烨

著

地质出版社

· 北 京 ·

内 容 提 要

生命矿物是指赋存于生物体中的功能性和病理性品质固体,它的发生史能较精准地记录生物生活的环境和过程。本书基于成因矿物学和生物矿化理论,系统梳理了环境与生命矿物学的学科体系、研究内容与方法 and 生物矿化的基本原理与基本过程,研究了生命矿物体的分级结构和多种环境因子与有机基质协同作用对生命矿物形核生长和晶型的调控机理,讨论了鲤鱼耳石矿物化学成分对环境变化的响应规律及其代用指标,提取了单颗有孔虫和双壳类贝壳中隐含的环境信息,建立了水环境变迁的水生生物矿化响应模式,归纳了生命矿物响应环境变化研究的主要进展。

本书是地球科学、材料科学与生物科学和环境科学交叉研究的创新性成果,可供相关专业各层次学生、教师、工程师、科研人员和管理者阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

生命矿物响应环境变化的微观机制 / 李胜荣等著.

—北京:地质出版社,2017.8

ISBN 978-7-116-09196-2

I. ①生… II. ①李… III. ①生物—矿物学—研究

IV. ①P57

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第268419号

SHENGMING KUANGWU XIANGYING HUANJING BIANHUA DE WEIGUAN JIZHI

责任编辑:罗军燕 孙春迪

责任校对:王洪强

出版发行:地质出版社

社址邮编:北京海淀区学院路31号,100083

电 话:(010) 66554523; (010) 66554540

天猫旗舰店: <https://zdjtt.tmall.com>

印 刷:北京地大彩印有限公司

开 本:787mm×960mm 1/16

印 张:15.25

字 数:250千字

版 次:2017年8月北京第1版

印 次:2017年8月北京第1次印刷

定 价:86.00元

书 号:ISBN 978-7-116-09196-2

(如对本书有建议或意见,敬请致电本社;如本书有印装问题,本社负责调换)

代序 一

生物体中存在矿物，这是已被科学界所认识的客观事实。但是，生物体中矿物的形成机理及其与生物的生存环境有何关系，根据矿物或生命矿物体的特征揭示生物的生命过程及其伴随的环境变化却是19世纪末至20世纪初才开始被国内外所高度关注的一个十分重要的科学问题。

本书作者依托国家自然科学基金项目和“973”课题，对多种生物体中的矿物响应环境变化的微观机制开展了创新性研究。在系统梳理生物矿化的基本原理、基本过程、生命矿物体的分级结构和生命矿物基础上，作者们在本书中全面展示了他们近年来对大量生命矿物体实物标本研究的成果，包括水生动物矿化产物的晶体学和矿物学，有机基质和环境因子协同作用调控生物矿化的机理，生命矿物体响应环境变化的若干规律，多种响应关系代用指标及其高精度测试和表征方法。在综合研究基础上，作者还从地球系统科学的角度，提出了环境与生命矿物学的学科体系、科学内涵和研究方法。毫无疑问，这些研究是在国际科学界具有显著开创性的矿物学、环境科学与生物矿化材料学科交叉研究的重要成果。

除了理论上的创新，本书所展示的生命矿物体对环境变化的响应关系，还为挖掘古今水环境变化历史的实物档案，研制监测水化学污染和富营养化等环境问题的新手段提供了理论支撑；对生命矿物体响应环境变化的多种代用指标的研究，则为利用不同手段评价古今水环境质量奠定了基础；而对单颗有孔虫锶同位素高精度测定和双壳类贝壳硬质年代学的研究和环境意义的精确标定，则为全球环境变化研究提供了高效节约型新手段。

作者通过本书，用较小的篇幅，较全面地归纳、总结和展示了当前环境与生命矿物学研究中具有国际水平的前缘成果。全书内容新颖，结构合理，

文字精练，逻辑严谨，其出版必然使矿物学界、生物地质学界、生物矿化学界和环境科学界得到裨益，将是一件十分有意义的事情。为此，我特别推荐该书申请国家科学技术学术著作出版基金项目资助。

中国科学院地质与地球物理研究所研究员

中国科学院院士

叶大年

2015年9月17日

代序二

地球科学的研究对象不仅包括地壳、地幔和地核等固体圈层，也包括水圈、生物圈和大气圈及地外星系。对不同圈层研究的多学科多手段融合，越来越被证明成为解决不同圈层自然过程科学问题的有效途径。地球系统科学，也开始突破不同分支学科在解决复杂自然科学问题中孤军奋战的壁垒，成为21世纪地球科学发展的主流方向。

中国地质大学（北京）李胜荣教授和清华大学冯庆玲教授主持完成的《生命矿物响应环境变化的微观机制》专著，是矿物学与生物学、环境科学及材料科学高度融合的边缘学科领域研究的创新性成果。本书特色明显，很多内容前人尚未涉猎。环境与生命矿物学学科体系的构建，多种生命矿物体分级结构的识别及其晶体学和矿物学表征，多种环境因子如温度、盐度、碱度及金属浓度与水生动物矿物体中提取的有机基质协同作用对矿物形核生长和晶型的调控，生命矿物化学成分响应环境变化的规律及其代用指标，单颗有孔虫化石和双壳类贝壳中隐含的环境信息的提取，都是令人耳目一新的成果，是对国际矿物学界、生物学界、环境科学和材料科学界的重要贡献。

本书所提供的生命矿物响应环境变化的实际案例，为进一步深入研究、揭示更清晰、更具普适性的规律奠定了基础。这些案例中，多种水生生物生存环境变化的历史被以多种指标精细记录和表达，有关生命矿物体还可以作为生物活动历史的实物档案长期保存，这为利用不同手段评价不同时期环境质量奠定了基础。

李胜荣和冯庆玲两位教授在国际著名刊物发表了大量高水平成果，是国内外本领域知名学者。本书内容丰富、逻辑清晰、文图并茂，反映了环境与

生命矿物学研究的前缘成果，达到当前本领域研究的国际先进水平，部分内容还具有引领作用。为此，我特别推荐该书申请国家科学技术学术著作出版基金项目资助。

中国地质大学（北京）教授

中国科学院院士

Handwritten signature in black ink, reading '钱玉轩' (Qian Yuxuan).

2015年9月20日

代序三

这是一本独具特色，内容新颖的有关生命矿物的著作。本书基于材料科学中的生物矿化理论，以及地质学的成因矿物学理论，系统地研究生命过程中形成的矿物对于环境的响应及其相关机制，重点揭示了水生生物对于环境变化的调控机制，建立了水环境变迁的水生生物响应模式。

本书从一个全新的角度分析了生命矿物具有的丰富多彩的结构和性能，这是由于生命矿物由复杂的生命过程和特殊的生长环境调控而成，充分体现了生命矿物的结构性能适应生长环境的特点。本书在对水生生物研究的基础上，提出了生命矿物响应环境变化的微观机制，揭示了生物矿化的环境控制机理，这是对于天然生物材料进行模仿的基础理论，可以为生物材料科学中相似的控制问题提供思路，并为设计与合成具有特殊形态、结构的功能材料提供新的理论指导和设计依据。

本书是中国地质大学（北京）成因矿物学研究团队与清华大学生物矿化研究团队合作承担国家重点基础研究发展计划（“973”）课题和国家自然科学基金项目过程中完成的，是国家科技部和国家自然科学基金委员会倡导学科交叉和创新研究的一项重要成果，也是材料科学、地质科学、生命与环境科学交叉领域的一项崭新成果。

虽然国内外已有几本有关生物矿化的著作，但是这本书从生命矿物响应环境变化这一全新的角度研究生命矿物，进一步丰富了生命矿化的理论，具有很好的参考价值。该书作者为我国长期从事生物矿化研究和成因矿物学研

究的学者，已取得国内外瞩目的优异的学术成就。我特别推荐这本书申报2016年度《国家科学技术学术著作出版基金》。

华南理工大学教授

中国工程院院士

A handwritten signature in black ink, appearing to read '王逸中' (Wang Yizhong), with a long vertical stroke extending downwards.

2015年9月22日

前言

“生命矿物” (biomineral或vita-mineral) 是指赋存于生物体中的功能性和病理性晶质固体。在不少中文文献中, 这一类矿物也被称为“生物矿物”。由于此类矿物的发生发展过程与其生物载体的生命过程息息相关, 生物的生命过程结束了, 其中矿物的生长过程也就结束了, 矿物的发生史能较精准地记录生物生活的环境和过程, 因此我们用“生命矿物”来命名此类矿物。在一些非地质类文献中, 生命矿物及与其紧密共生的有机基质一起, 被称为“生物矿物”, 例如鱼耳石、珍珠、海绵骨针等。根据“矿物”作为一种自然作用的产物, 是具有一定化学成分和一定晶体结构的固体的理解, 我们把生命矿物及与其紧密共生的有机基质构成的集合体, 称为生命矿物的载体, 如鱼耳石是文石、球霏石等矿物载体。生命矿物载体简称生命矿物体。

生命矿物与生命起源有着同样悠久的历史。但是人类对它的认识一直以来并不很深入, 特别是关于生命矿物对环境的响应和响应机制人们几乎不了解。20世纪, 矿物学家与生物学家共同研究了生物化石和骨骼中的矿物, 矿物学家和医学家共同研究了人体中的病理性硬组织的矿物组成。20世纪末21世纪初, 随着成因矿物学科的发展, 矿物学家和生物学家及生物矿化材料学家开始较系统地研究生命矿物对环境的响应和响应机制。我们对鱼耳石的生物矿化及环境响应机制研究, 就得益于与美国莫卡渔业研究所 (Makah Fisheries Management, WA, USA) 高永文研究员的交流, 它对海洋鱼类耳石的氧、碳同位素作为海水温度、海洋环境和鱼类迁徙等生境变化指纹的研究, 对我们深入开展生命矿物与环境关系的探索给予莫大启示。

本书是中国地质大学 (北京) 成因矿物学研究团队与清华大学生物矿化研究团队合作承担国家重点基础研究发展计划“973”课题 (2007CB815604) 和国家自然科学基金项目 (50772052, 40473044, 50672044, 50772052, 51072090) 过程中完成的, 是国家科技部和国家自然

科学基金委员会倡导学科交叉和创新研究的一项重要成果，也是成因矿物学理论从地质找矿方向的应用向生命与环境领域延伸的一项崭新成果。研究工作得到“973”计划首席科学家、北京大学鲁安怀教授及项目专家组的各位专家，特别是中国科学院地质与地球物理研究所叶大年院士、中国地质大学（北京）莫宣学院士、华南理工大学王迎军院士、国家自然科学基金委员会地球科学部姚玉鹏研究员的大力支持和指导。三位院士为本书申报“国家科学技术学术著作出版基金”予以推荐并为本书撰写了序言。部分研究工作还得到国家海洋局第二海洋研究所承担的国家“908”专项经费支持和项目首席科学家初凤友研究员的指导，德国美因茨大学（University of Mainz）承担的德国研究协会（DFG）项目（SCHO 793/4）对双壳类贝壳响应古环境的研究提供了部分经费支持，项目负责人Bernd R. Schöne教授给予了热心指导。部分研究工作得到国家自然科学基金委员会与法国国家科研署共同资助合作研究项目（51061130554）的支持以及法国奥尔良大学Xavier Bourrat教授的指导。本书的出版得到“国家科学技术学术著作出版基金”的资助。“973”课题承担单位，中国地质大学（北京）和清华大学的有关领导和科技与财务管理人员对课题的运行给予有力支持并提供了很多方便。本书作者谨此对所有给予我们研究工作关心、支持和指导的领导和专家及管理人员致以衷心的感谢！

本书前言、第1、9章及各章小结由李胜荣、冯庆玲执笔，第2、3、4章由冯庆玲、任冬妮、马玉菲、张冉冉、杨良锋执笔，第5、6章由杨良锋执笔，第7、8章分别由佟景贵、闫丽娜执笔。高永华、罗军燕、杜凤琴、曹烨、闫丽娜参加了第5、6章相关内容的研究。申俊峰、许虹参与了第1、9章的讨论和对第5、6章相关研究工作的学术指导。全书由李胜荣、冯庆玲和杨良锋修订定稿。我们深知，本书作为矿物学和生物矿化交叉学科领域的一项前缘性成果，涉及的很多工作还处在探索阶段，所得出的一些认识还需要更深入的研究加以提高和修正。为此，我们深切希望广大读者热心指出本书的不当或错误之处，以提升我们的研究水平。此外，本书尚未涉及人体和植物中生命矿物对环境的响应。在大数据时代，人体中生命矿物的环境响应研究将有望拓展开来，更精细的观测手段也将会使植物中生命矿物的环境响应得到研究，从而更准确地认识生命矿物与环境的相互作用，并为之服务于人类社会创造新的途径。

目录

代序一

代序二

代序三

前言

1 环境与生命矿物学的科学内涵	1
1.1 环境与生命矿物学是地球系统科学的重要组成部分	1
1.1.1 系统化是21世纪地球科学的发展方向	1
1.1.2 环境与生命矿物学研究方向的提出	2
1.1.3 环境与生命矿物学的主要研究内容	3
1.1.4 环境与生命矿物学的核心是生命科学与地球科学的融合	4
1.2 生命矿物对环境变化的特殊敏感性	5
1.2.1 地域变迁	5
1.2.2 气候变化	6
1.2.3 重金属污染	6
1.2.4 有机污染	7
1.3 生命矿物响应环境变化的研究方法	8
1.3.1 生命体和生命矿物的选择原则	8
1.3.2 响应地域变迁的研究方法	10
1.3.3 响应气候变化的研究方法	11
1.3.4 响应生态系统污染的研究方法	12
1.4 水生动物矿化及其环境响应机制研究的重要意义	12
1.5 小结	14
参考文献	14

2 生物矿化与生命矿物	17
2.1 生物矿化及其研究简史	17
2.2 生物矿化的基本原理	18
2.2.1 有机基质诱导成核	19
2.2.2 生物矿化所处环境的影响	19
2.3 生物矿化的基本过程	20
2.3.1 晶体的成核和生长	21
2.3.2 有机基质的调控作用	21
2.4 有机基质对生物矿化的调控机理	22
2.4.1 可溶有机基质的调控作用	24
2.4.2 不可溶有机基质的调控作用	25
2.5 生命矿物体的分级结构	25
2.5.1 贝壳珍珠层	26
2.5.2 斑马鱼脊椎骨	27
2.5.3 牙釉质	27
2.5.4 鱼耳石	29
2.5.5 鱼鳞	31
2.5.6 海绵骨针	32
2.6 水生动物矿化产物及其矿物	33
2.6.1 贝壳—方解石和文石	33
2.6.2 珍珠—文石和球霏石	38
2.6.3 鱼耳石—文石及球霏石	39
2.6.4 鱼鳞—羟基磷灰石	41
2.6.5 海绵骨针—生物硅	42
2.7 主要的生命矿物种类	43
2.8 小结	46
参考文献	46

3 水生动物矿化的晶体学与矿物学	50
3.1 鲤鱼耳石	50
3.1.1 鲤鱼耳石微观结构及生长机理	50
3.1.2 鲤鱼耳石中 CaCO_3 晶体学特征	52
3.1.3 鲤鱼耳石中 CaCO_3 矿物学特征	52
3.2 珍珠	63
3.2.1 珍珠与珍珠层	63
3.2.2 珍珠层的生长机制	65
3.2.3 珍珠的微观结构	71
3.3 海绵骨针	77
3.3.1 海绵骨针的成分与结构	78
3.3.2 海绵骨针中的硅蛋白	80
3.3.3 海绵骨针的生长过程与机制	81
3.4 小结	84
参考文献	85
 4 体外模拟有机基质对矿物晶体的调控	 90
4.1 鲤鱼耳石中可溶有机基质对碳酸钙矿化的体外调控	90
4.1.1 可溶基质的影响	91
4.1.2 水可溶基质浓度的影响	92
4.1.3 水可溶基质和环境温度的协同作用	94
4.1.4 水可溶基质和溶液pH值的协同作用	94
4.1.5 水可溶基质和镁离子浓度的协同作用	94
4.2 珍珠中有机基质对体外碳酸钙矿化的调控	98
4.2.1 生物大分子的调控	98
4.2.2 珍珠层和氨基酸层作为基底对体外矿化的调控	100
4.3 小结	103
参考文献	104

5 鱼耳石矿物化学与水化学的响应关系 106

5.1 研究现状.....106

5.1.1 元素进入耳石的途径、环带结构及影响因素..... 107

5.1.2 鱼耳石生命矿物化学分析测试技术 108

5.1.3 鱼类生态学领域的应用研究..... 110

5.1.4 调控养殖实验 113

5.1.5 古生物学与古环境领域的耳石应用研究 116

5.2 北京周边鲤鱼耳石矿物化学对水化学的响应.....117

5.2.1 微量元素..... 118

5.2.2 鲤鱼生活史与水化学事件..... 128

5.2.3 鲤鱼耳石矿物化学与水化学响应模型 130

5.3 黑龙江地区鲤鱼耳石矿物化学与水化学的响应.....132

5.3.1 水体概况..... 133

5.3.2 元素相关性..... 133

5.4 太湖小溪港鲤鱼耳石矿物化学对水体富营养化的响应.....135

5.4.1 重金属元素..... 136

5.4.2 营养元素..... 137

5.5 小结.....139

参考文献.....142

6 鱼耳石矿物响应水环境的代用指标..... 147

6.1 研究意义.....147

6.2 热释光.....147

6.2.1 热释光曲线峰特征及解释..... 148

6.2.2 热释光参数标型特征及环境指示意义 150

6.3 晶胞参数.....151

6.3.1 矿物晶相及晶胞参数特征分析..... 152

6.3.2 晶胞参数特征及环境指示意义..... 156

6.4 Micro-CT参数.....163

6.4.1 Micro-CT参数特征及其解释..... 164

6.4.2 Micro-CT参数标型特征及环境指示意义 165

6.5 小结.....167

参考文献.....168

7	有孔虫化石中的矿物与古海洋环境	171
7.1	研究现状	171
7.1.1	有孔虫矿物与地层定年	171
7.1.2	重建古海洋温度	172
7.1.3	重建表层生产力	173
7.1.4	重建表层海水pH	174
7.1.5	海洋动力及溶解力的有孔虫矿物指标	174
7.2	单颗有孔虫Sr同位素高精度测定及定年	174
7.2.1	样品准备	175
7.2.2	化学处理及测试	176
7.2.3	结果和讨论	176
7.3	重建西太平洋古海表温度	178
7.3.1	样品准备	179
7.3.2	LA-ICP-MS测试	180
7.3.3	结果与讨论	180
7.4	小结	181
	参考文献	182
8	双壳类贝壳矿物对环境的响应	186
8.1	双壳类贝壳的研究现状	186
8.1.1	环境意义	186
8.1.2	碳氧同位素	187
8.2	研究方法 with 样品制备	188
8.2.1	硬质骨骼年代学	188
8.2.2	样品准备	189
8.3	中国南海环境概况及 <i>Paphia undulata</i> 贝壳的研究意义	191
8.3.1	研究意义及研究内容	191
8.3.2	贝壳样品采集与器测环境数据	192
8.4	<i>Paphia undulata</i> 贝壳的生长模式及其同位素结果	194
8.4.1	<i>Paphia undulata</i> 贝壳的矿物成分	194

8.4.2 贝壳生长模式 195

8.4.3 稳定碳氧同位素 195

8.4.4 由 $\delta^{18}\text{O}_{\text{贝壳}}$ 计算的水体温度及重建的贝壳生长率 196

8.5 *Paphia undulata*生长历史追踪及其贝壳的环境意义 198

8.5.1 生长历史追踪 198

8.5.2 环境因素与贝壳生长的关系 198

8.5.3 贝壳反演季风相对强度 200

8.5.4 全新世古季风气候 200

8.6 小结 205

参考文献 205

9 生命矿物响应环境变化研究的主要进展 210

9.1 突出进展 210

9.2 创新点 214

基于本研究发表的学术论文 216