

介壳生物化石矿物组合的热力学分析¹

吴明清 宋云华 欧阳自远

(中国科学院地球化学研究所, 贵阳)

提要 本文应用化学热力学的观点分析讨论了具有正磷酸盐、方解石和文石三种矿物成分的介壳生物化石的形成顺序, 从理论上清楚地解释了在介壳生物的演化过程中, 磷酸盐介壳形成在先, 方解石介壳形成在次, 文石介壳形成在后这一地质事实。在此基础上根据活度—pH图解, 定性分析了具不同矿物组合的介壳生物化石所处地质时代的海水 pH 条件, 指出元古代末磷酸盐介壳发育时, 海水的 pH 可能接近于 6, 而古生代碳酸盐介壳广泛发育时, 海水的 pH 可能已接近或超过 6.45。

关键词 介壳生物化石 矿物组合 化学热力学 相图

第一作者简介 吴明清 男 39岁 助理研究员 稀土和微量元素地球化学

引言

当人们研究介壳生物化石的矿物组成时, 常常会发现这样一个事实, 那就是在寒武纪之前, 所有已知的生物成因矿物都是含钙矿物, 其中有三分之二以上由磷酸钙组成 (Cook *et al.*, 1984; Cloud *et al.*, 1982; Lowenstam *et al.*, 1983.)。随着生物演化进程的不断发展, 海洋生物骨骼成分在显生宙期间发生了明显的变化: 古生代海以分泌方解石的无脊椎动物占优势, 新生代海和现代海以分泌文石和镁方解石骨骼为特征, 而中生代海两者大约等量 (James *et al.*, 1983; Lowenstam, 1963; Milliken *et al.*, 1977; Wilkinson, 1979)。这就自然地提出了一个问题: 在生物演化的漫长岁月中, 为什么生物介壳会出现如此奇特的矿物组合? 又是些什么因素在制约生物介壳的矿化作用呢? 为此, 本文试图从化学热力学的角度来探讨这一问题。

一. 碳酸盐矿物和磷酸盐矿物生成顺序的热力学判据

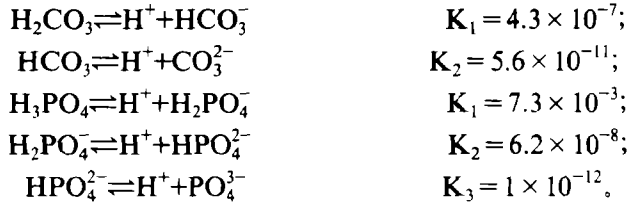
前已述及介壳生物化石的矿物组成, 一类是以磷酸钙为主体的正磷酸盐 (如地质时代较老的三叶虫、软舌螺等化石), 而另一类则是以碳酸钙为主体的方解石和文石, 它们在介壳生物化石中占绝大多数。在海洋环境中, 介壳生物的生物矿化过程必然遵循如下化学反应:



¹中国科学院兰州地质研究所生物气体地球化学开放研究实验室资助课题。

由于古海洋环境的海水样品现在无法获取,因而也就无从准确得知其 pH 值和化学成分。假如从介壳生物出现到现在,海水的 pH 及微量元素成分未发生显著的变化(冯子道, 1980),我们则可以借用现代海水的化学成分来模拟古海洋环境。

在水溶液体系中, H_2CO_3 是一二元弱酸, H_3PO_4 则是中等强度的三元酸,它们分别发生两级和三级离解:



因此,天然水中 CO_3^{2-} 和 PO_4^{3-} 的浓度取决于溶液本身的 pH 值。以现代海水为例,当 pH=8, 碳的总浓度(写作 $\sum[C]$)为 $1.2 \times 10^{-3}M$, 磷的总浓度(写作 $\sum[P]$)为 $2 \times 10^{-6}M$ 时^①。理论计算表明,此时 CO_3^{2-} 的浓度为 $4.69 \times 10^{-4}M$, PO_4^{3-} 的浓度为 $1.81 \times 10^{-7}M$ 。考虑到海水是含有若干种高浓度离子的强电解质溶液,海水中的生物作用、离子间的缔合作用相当强烈,因此各种离子的实际有效浓度(即活度)将比它们的浓度低得多,为此有必要用 CO_3^{2-} 和 PO_4^{3-} 离子的活度系数对它们的浓度分别进行校正。根据文献记载和理论计算(饶纪龙, 1979; Garrels *et al.*, 1962; Broeker *et al.*, 1971), CO_3^{2-} 的活度系数 $r_{CO_3^{2-}} = 1.8 \times 10^{-2}$, PO_4^{3-} 的活度系数 $r_{PO_4^{3-}} = 1.94 \times 10^{-2}$, 因而这两种离子在现代海水中的活度分别为: $a_{CO_3^{2-}} = 8.44 \times 10^{-6}M$, $a_{PO_4^{3-}} = 3.51 \times 10^{-9}M$ 。现在计算, Ca^{2+} 应达到多大活度时才会形成 $CaCO_3$ 沉淀和 $Ca_3(PO_4)_2$ 沉淀。从上述反应式(1)和(2),可知它们的反应平衡常数应分别为:

$$K_1 = \frac{a_{CaCO_3}}{a_{Ca^{2+}} \cdot a_{CO_3^{2-}}}; \quad K_2 = \frac{a_{Ca_3(PO_4)_2}}{a_{Ca^{2+}}^3 \cdot a_{PO_4^{3-}}^2}$$

式中固体的活度均为 1。根据能斯特方程:

$$\Delta G_r^0 = -RT \ln K$$

式中 ΔG_r^0 可由反应方程式中各组分的生成自由能计算求得, R 为常数, T = 298.15K (25°C), 于是得到:

$$\Delta G_{r1}^0 = RT (\ln a_{Ca^{2+}} + \ln a_{CO_3^{2-}}) \quad (3)$$

$$\Delta G_{r2}^0 = RT (3 \ln a_{Ca^{2+}} + 2 \ln a_{PO_4^{3-}}) \quad (4)$$

按照热力学数据手册提供的有关数据(林传仙等, 1985), 计算结果如下:

对于碳酸盐 方解石 $a_{Ca^{2+}} = 10^{-3.28}M$,

文石 $a_{Ca^{2+}} = 10^{-3.06}M$;

对于磷酸盐 $a_{Ca^{2+}} = 10^{-3.93}M$ 。

同理, 当固定海水中的 Ca^{2+} 离子浓度为 $1.02 \times 10^{-2}M$ 时, 由方程式(3)和(4)计算

^① 山东海洋学院化学系, 海水化学讲义, 1982 (内部)

求得的 CO_3^{2-} 和 PO_4^{3-} 的活度分别为:

$$\text{方解石} \quad a_{\text{CO}_3^{2-}} = 10^{-7.36} \text{M},$$

$$\text{文石} \quad a_{\text{CO}_3^{2-}} = 10^{-7.14} \text{M};$$

$$\text{磷酸钙} \quad a_{\text{PO}_4^{3-}} = 10^{-13.53} \text{M}.$$

上述计算结果清楚表明, 在现代海水条件下, 当 $\text{pH} = 8$, $\sum [\text{C}] = 1.2 \times 10^{-3} \text{M}$, $\sum [\text{P}] = 2 \times 10^{-6} \text{M}$ 时, Ca^{2+} 活度只要达到 $10^{-3.93} \text{M}$ 时, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 就可沉淀出来, 至于碳酸盐, 只有当 Ca^{2+} 活度分别增大到 $10^{-3.28} \text{M}$ 和 $10^{-3.06} \text{M}$ 时, 方解石和文石才相继发生沉淀。同理, 当固定 $[\text{Ca}^{2+}] = 1.02 \times 10^{-2} \text{M}$ 时, PO_4^{3-} 活度只需达到 $10^{-13.53} \text{M}$, 即会有 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 沉淀生成, 而要出现方解石和文石, CO_3^{2-} 的活度则必须满足 $10^{-7.36} \text{M}$ 和 $10^{-7.14} \text{M}$ 。

值得指出的是, 虽然古海洋在 pH 条件和化学成分上与现代海洋存在一定差别, 生物矿化作用与无机沉淀反应之间也许有某些差异。但从生物矿化作用所产生的矿物晶体与普通非生物形成的对应矿物晶体既无物质成分上的区别, 亦无结晶学特性的差异。生物矿化作用同样必须遵循自然界普遍适用的化学热力学规则。因此, 上述理论计算结果清楚地说明了这样一个地质事实: 在介壳生物演变过程中, 磷酸盐矿物的生物矿化作用在先, 碳酸盐矿物的生物矿化作用在后; 而在碳酸盐的生物矿化作用阶段, 方解石矿化作用在先, 文石矿化作用在后。

二、碳酸盐和磷酸盐的活度— pH 图解

从介壳生物化石中经常存在的碳酸盐 (方解石和文石) 和磷酸盐这两种矿物组合出发, 我们考虑的主要化学元素有 C、P、Ca 三种, 由于它们都不是变价元素, 因而与环境的 Eh 条件无关。如上所述, 由于 H_2CO_3 和 H_3PO_4 均为多元酸, 它们在水溶液中发生不完全的多级电离, 溶液中 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 和 $[\text{PO}_4^{3-}]$ 均受到 pH 条件限制, 因此, 我们可以作出碳酸盐 (方解石和文石) 和磷酸盐的 $\log a_{\text{Ca}^{2+}} - \text{pH}$ 图解。在整个计算过程中, 以质量作用定律为基础。假定海水中的碳主要以三种溶解类型存在: H_2CO_3 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} , 磷以四种类型存在: H_3PO_4 、 H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} (这里暂不考虑海水中大量机化合物内所含有的碳和磷)。那么, 海水中的碳、磷总浓度可分别看作:

$$\sum [\text{C}] = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$$

$$\sum [\text{P}] = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}]$$

这里仍按上文的条件, 假定 $\sum [\text{C}] = 1.2 \times 10^{-3} \text{M}$, $\sum [\text{P}] = 2 \times 10^{-6} \text{M}$ 。根据质量作用定律可以分别列出如下两组线性方程组: 对于 H_2CO_3 :

$$\log K_1 = \log [\text{HCO}_3^-] - \log [\text{H}_2\text{CO}_3] - \text{pH}$$

$$\log K_2 = \log [\text{CO}_3^{2-}] - \log [\text{HCO}_3^-] - \text{pH}$$

$$\sum [\text{C}] = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$$

式中 K_1 、 K_2 、 $\sum [\text{C}]$ 都是已知的; 对于 H_3PO_4

$$\log K_1 = \log [\text{H}_2\text{PO}_4^-] - \log [\text{H}_3\text{PO}_4] - \text{pH}$$

$$\log K_2 = \log [\text{HPO}_4^{2-}] - \log [\text{H}_2\text{PO}_4^-] - \text{pH}$$

$$\log K_3 = \log [\text{PO}_4^{3-}] - \log [\text{HPO}_4^{2-}] - \text{pH}$$

$$\sum (P) = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}]$$

式中 K_1 、 K_2 、 K_3 、 $\sum (P)$ 同样也是已知的。只要任意给定一个 pH 值，就可求出溶液中各溶解类型的浓度来。计算结果表明，当 pH=6.45 时， H_2CO_3 的一级离解达平衡，pH=10.5 时，二级离解达平衡；对于 H_3PO_4 ，pH=2.2 时，一级离解达平衡，pH=7.4 时，二级离解达平衡，pH=12 时，三级离解达平衡。在此基础上，我们可以根据不同 pH 条件下溶液中不同活度的 CO_3^{2-} 和 PO_4^{3-} ，求出相应 pH 条件下满足 $CaCO_3$ 和 $Ca_3(PO_4)_2$ 沉淀的最低 Ca^{2+} 离子活度，于是就可作图（图 1）。值得指出的是，上述计算是在 25°C (298.15K)、1atm 的标准状况下完成的，未作温度和压力的校正，它们仅代表表层海水的理论值。另外，图中的虚线部分为碳酸盐和磷酸盐的亚稳曲线，实线部分则为稳定曲线。

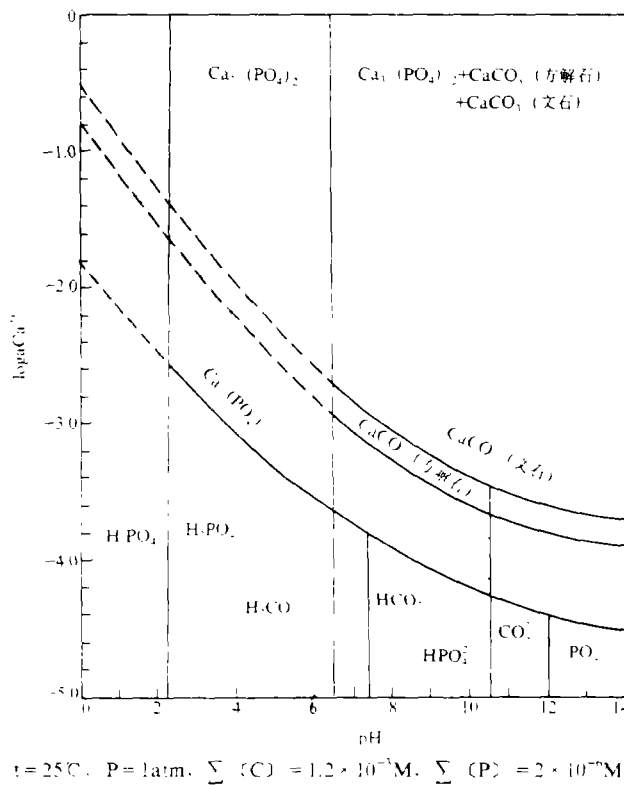
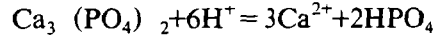


图 1 方解石、文石及磷酸钙的 $\log a_{Ca^{2+}} - pH$ 图

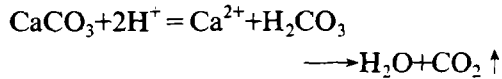
Fig. 1 Activity—pH diagram of carbonate and phosphate minerals.

从图 1 可以看出，当溶液中 Ca^{2+} 的离子活度很大时，在 pH 值很低的情况下，碳酸盐和磷酸盐也有可能沉淀析出（如图中的虚线部分）。然而无论是在古海洋的演化过程中，还是在现代的自然环境中，这都是不可能发生的。因为，不论是现代海水还是古海水，它们的 Ca^{2+} 活度都不可达到如此高度（古海水尤其如此）；此外，对于 H_3PO_4 来说，pH=2.2 时，一级离解达平衡，即 pH<2.2 为 H_3PO_4 的优势场，在此 pH 条件下，当有 $Ca_3(PO_4)_2$ 沉

淀生成时, 必然会发生如下反应:



同样对于 H_2CO_3 来说, $\text{pH} = 6.45$ 时, 一级离解达平衡, 即 $\text{pH} < 6.45$ 为 H_2CO_3 的优势场, 此时如有 CaCO_3 沉淀生成, 亦会发生如下反应:



因此, 在天然环境中, 磷酸盐只有在 $\text{pH} > 2.2$ 时, 才能沉淀析出, 而碳酸盐只有当 $\text{pH} > 6.45$ 时才能沉淀析出 (图中的实线部分)。这一理论分析表明, 在古海洋的演化过程中, 随着海水中 Ca^{2+} 浓度的逐渐增大和海水 pH 值由酸性向中性、甚至弱碱性 (现代海水的 $\text{pH} = 8.1$) 演变, 磷酸盐矿物先沉淀出来, 而后才是碳酸盐沉淀。因而图 1 从另一个侧面, 同样清晰直观地解释了在介壳生物的演化过程中, 磷酸盐介壳形成在先, 方解石介壳形成在次, 文石介壳形成在后这一地质事实。

三、形成介壳生物化石的古环境分析

依上所述, 我们以图 1 为基础, 定性分析具有不同矿物组合的介壳化石所处地质时代的古海洋环境。

从图 1 可以看出, 当 $\text{pH} > 2.2$ 时, 磷酸盐就可以沉淀析出, 但这并不说明在古海洋演化的早期海水 pH 较低的情况下, 就有磷酸盐介壳发育。因为生物介壳的发育, 不仅是海水 pH 值由低向高逐渐演化的结果, 也是海水中 Ca^{2+} 离子浓度逐渐升高的结果。我们知道, 自原始水圈形成以来, 大约已有 35 亿年的历史了, 在古海洋的演化过程中, 海水的 pH 值是随着大气圈中二氧化碳分压的逐渐降低和海水中碱金属及碱土金属等阳离子浓度的逐渐增加而逐步升高的 (饶纪龙, 1979)。元古代以前, 尽管曾发生过一些磷酸盐沉积, 但规模较小, 影响不大, 直到震旦纪 (那时海洋大约已存在 20—25 亿年了!), 才出现了全球性的大规模磷块岩沉积, 并伴随有磷酸盐质的生物介壳 (如三叶虫、软舌螺及腕足类无铰纲等) 广泛发育。根据发生全球性的磷块岩沉积和磷酸盐质介壳发育过后不久, 即出现碳酸盐介壳的广泛发育这一地质事实来推断, 元古代时海水的 pH 值不会太低, 可能已接近 6。此后, 随着海水 pH 值的逐渐升高, 达到或超过 6.45 这一界限时, HCO_3^- 变为优势场, 海水中 CO_3^{2-} 的浓度增大, 加之由于全球性磷块岩的广泛沉积而大大消耗和降低了海水中 PO_4^{3-} 的浓度。从而, 使介壳生物从海水中吸收 CO_3^{2-} 作为介壳矿物组分比吸收低浓度的 PO_4^{3-} 来得容易。因而到了寒武纪, 碳酸钙介壳, 尤其是溶解度较低的方解石型介壳广泛发育。中生代以后海水的 pH 继续上升, 此时, 文石和方解石介壳同时发育。进入新生代以后, 海水的 pH 进一步缓慢上升, 一直达到今日 pH 大约 8.1, 在这期间主要是文石介壳发育。

在本文的编写过程中, 曾得到谭成忠同志的热心帮助和有益讨论, 全文又经林传仙研究员审阅, 并提出修改意见, 作者谨致谢忱。

参 考 文 献

- (1) 冯子道, 1980, 生命元素地球化学与生命起源和演化, 地质地球化学, 7期, 1—13页。
- (2) 林传仙、白正华、张哲儒, 1985, 矿物及有关化合物热力学数据手册, 科学出版社。
- (3) 饶纪龙, 1979, 地球化学中的热力学, 科学出版社。
- (4) Broecker W. S. and Oversby V. M., 1971, Chemical equilibrium in the Earth, New York, McGraw-hill.
- (5) Cook P. J. and Shergold J. H., 1984, Phosphorus, Phosphorites and Skeletal Evolution at the Precambrian-Cambrian Boundary, Nature, V.308, No.5956: p.231—236.
- (6) Cloud P. E. and Martin F. G., 1982, The Ediacarian Period and System: Metazoa Inherit the Earth, Science, V.217, No.4562: p.783—792.
- (7) Garrels R.M. and Thompson M.E., 1962., A Chemical Model for Seawater, Am.J.Sci., V.260, p.57—66.
- (8) James N.P. and Choquette P.E., 1983, Diagenesis 6: Limestones—The sea Floor Diagenetic Environment, Geosci.Canada, V.10, No.4: p.159—179.
- (9) Lowenstam, H.A., 1963, Biologic problems relating to the composition and diagenesis of sediments: in T.W.Donnely, Chicago, p.137—195.
- (10) Lowenstam, H.A. and Weiner, S., 1983, in Biomineralization and Biological Metal Accumulation (eds Westbrook, P. and de Jong, E.W.), Reidel, Dordrecht, p.191—203.
- (11) Milliken, K.L. and Pigott, J.D., 1977, Variation of oceanic Mg/Ca ratio through time—implications for the calcite sea, geological Society of America South-central Meeting, Abstract, p.64—65.
- (12) Wilkinson, B.H., 1979, Biomineralization, Palaeoceanography and the evolution of calcareous marine organisms. Geology, V.7, p.524—527.

Thermodynamic Analysis of the Mineral Assemblages of Shell Fossils

Wu Mingqing Song Yunhua Ouyang Ziyuan

(Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences)

Abstract

Based on the mineral compositions of shell fossils formed in prior to Cambrian period, it has been found that all the known biogenic minerals were calcium-minerals, and two third of them are composed of calcium phosphate. With the evolution of biota, the composition of marine skeletons had changed greatly during the Phanerozoic. In the Palaeozoic it was dominated calcite-secreting invertebrate; the Cenozoic and modern seas were characterised by organisms which secreted aragonite and Mg-calcite skeletons, and the Mesozoic seas contained roughly equal numbers of each. This paper, therefore, aims to discuss these problems thermodynamically.

1. Thermodynamic analysis of the forming sequence of carbonate and phosphate minerals.

Under the condition of modern seawater, i.e. assumed $\text{pH} = 8$, the total concentration of carbon ($\sum [\text{C}]$) is $1.2 \times 10^{-3} \text{M}$, and that of phosphorus ($\sum [\text{P}]$) is $2 \times 10^{-6} \text{M}$. The calculation indicates that $\alpha_{\text{CO}_3^{2-}}$ is $8.44 \times 10^{-6} \text{M}$, and $\alpha_{\text{PO}_4^{3-}}$ is $3.5 \times 10^{-9} \text{M}$. According to the mass-action rule and the Ernst's equation $\Delta G_f^\circ = -RT \cdot \ln k$, the calculated results of $\alpha_{\text{Ca}^{2+}}$ which make the CaCO_3 and $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ precipitated are:

For carbonates $\alpha_{\text{Ca}^{2+}} = 10^{-3.28} \text{M}$ (calcite); $\alpha_{\text{Ca}^{2+}} = 10^{-3.06} \text{M}$ (aragonite)

For phosphate $\alpha_{\text{Ca}^{2+}} = 10^{-3.93} \text{M}$.

It shows that the precipitation of phosphate took place first followed by the calcite, and the last was the aragonite.

2. Activity—pH diagram of carbonate and phosphate minerals

Based on the fact that there are two types of mineral associations—carbonate (calcite and aragonite) and phosphate minerals in shell fossils, the elements, i.e. carbon, phosphorus, and calcium, are taken into account. They are not related to the Eh condition of environment, because they are not variable-valence elements. As H_2CO_3 and H_3PO_4 are polyhydric acids, the incomplete multistage ionization will take place and the $\alpha_{\text{CO}_3^{2-}}$ and $\alpha_{\text{PO}_4^{3-}}$ will be controlled by the pH of solutions. Thus, the lowest activity of Ca^{2+} under which CaCO_3 and $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ precipitations take place can be calculated by means of the $\alpha_{\text{CO}_3^{2-}}$ and $\alpha_{\text{PO}_4^{3-}}$ present in solution at various pH. The $\log \alpha_{\text{Ca}^{2+}}$ —pH diagram (Fig. 1) can be constructed by using these results.

3. Palaeoenvironment analysis of formation of shell fossils

Also it can be seen clearly from Fig. 1, that the precipitation of phosphate minerals take place at $\text{pH} > 2.2$, but it does not mean that the phosphate shell can be formed at the early stage of palaeo-ocean evolution under which the pH values were very low in palaeo-seawater. It can be considered that the formation of shells not only depends on the increase of pH values, but also the increase of Ca^{2+} concentrations in seawater. It has been revealed from some geological history information that before the Proterozoic the phosphate deposition took place in local areas on small scale. In Sinian period (by that time the palaeo-ocean had been formed 2000—2500m · a) the whole earth deposition of phosphates began on large scale followed by the formation of phosphate shells. It was not before long that the carbonate shells formed widely, it indicated that the pH values of seawater were close to 6 at the end of Proterozoic period. With the increase of pH values reached to 6.45 in Cambrian period, carbonate shells, particularly calcite shells with lower solubility, were widely developed. From Mesozoic period the formation of aragonite and calcite shells was the result of pH values' increase of the seawater. From Cenozoic to present the pH values of seawater increased gradually up to about 8.1. During this period the aragonite shells were dominant too.