

一、簡介

1-1、埋藏學(Taphonomy)：

化石，一直是古生物學家及考古學家賴以瞭解過去地球的重要線索。但並非所有曾經活在地球上的生物都能成為化石，事實上，絕大多數的生物在死亡後會以不同的方式進入食物鏈中，例如成為其他掠食性生物的食物來源，或是被微生物分解掉，因此只有在很偶然的條件下才有機會經由礦化以形成化石。

埋藏是生產化石的必要條件。不管是動物或植物，死亡之後較柔軟的部分都會先腐化，而由礦物質所組成的堅硬部分，如骨頭、牙齒、硬殼等則得以保存較長的時間。不過無論如何，後者還是會有徹底腐化分解的時候，因此得以保存數百萬年的化石不啻為一項奇蹟，這也只有在物理、化學、生物及力學各方面條件的巧妙配合下才能發生。而這種奇蹟大部分是在海洋中出現，絕大部分的無脊椎動物都是生活海中，這些動物死亡後被沈積層所覆蓋而跟著在海底沈積下來，當沈積層形成的夠快時，這些生物的輪廓才可以被保存下來。陸上生物則由於死亡後極易腐損，所以其化石頗為罕見，因此可以說化石的數量與種類主要以海中生物居多(李中文, 1996)。

埋藏學(Allison and Briggs, 1991; Donovan, 1991)為探討生物死亡與分解、環境沈積作用、生物礦化過程、及影響化石保存因素等課題的一門科學，可再區分為：(1) Necrology，主要討論生物死亡的原因與模式。(2) Biostratonomy，主要討論遺體被埋藏前，外在環境是如何修飾遺體形貌，例如瞭解微生物如何造成生物體的分解，風力與水流等因素又如何造成生物體位置的移動等。(3) Diagenesis，包括埋藏作用與其導致生物礦化的過程，以及埋藏中的物理化學作用。

由於化石的挖掘與採集不容易，以及化石的紀錄並不總是完整，所以埋藏學的成立也非一朝一夕。只有當全球各地不同領域的科學家(如考古、古生物及地質學家)相繼提供他們的研究成果，並突破語言及認知上的差異，歷經數十年時

間才得以彙整而成。所以埋藏學所呈現的資訊相當多元豐富，也很值得作為研究背後的參考基礎。

1-2、化石的種類：

化石依照沈積的成份可分為碳酸鹽(calcite or aragonite)化石、矽酸鹽(silica)化石、黃鐵礦(pyrite)化石及磷酸鹽(apatite)化石。這與當時環境所能提供進行沈積的成分有關：(Allison and Briggs, 1991)

- (1)碳酸鹽化石：主要的成份是 MgO 、 CO_2 及 CaO ，化學式為 $CaCO_3$ 。
- (2)矽酸鹽化石：主要的成份是 SiO_2 、 Al_2O_3 及 K_2O ，化學式為 SiO_4 。
- (3)黃鐵礦化石：主要的成份是二價或三價 Fe 及 H_2S ，化學式為 FeS 或 Fe_3S_4 。
- (4)磷酸鹽化石：主要的成份是 P_2O_5 、 CaO 及 F^- ，化學式為 $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ 。

微生物的參與則間接決定這些成分(Laanbroek, 1982; Seilacher et al., 1985; Coleman, 1985)。由於環境中的某些因素，包括溫度、鹽度、pH 值及含氧量等，會影響微生物族群的分佈，而不同的微生物族群會分解消耗死亡生物體中不同的生物分子，如脂質、醣類或蛋白質，以當作能量來源，並且由於代謝途徑的不同，進而影響最後釋出何種代謝廢物於環境中並且累積下來，因此間接決定參與沈積的成分及化石的種類。所以不同的沈積環境會造就特定的化石種類，菌相的差異亦影響各類化石的保存結果。

1-3、化石形成的模式：

一般可分為：

- (1) unaltered，單純的封埋。如猛瑪象被冷凍於冰原中，肉質仍完整保存。
- (2) carbonization，生物體的有機質在高壓下因蒸餾作用而失去水分，僅留下碳化遺骸。如煤炭裡所發現的生物遺骸(Scott, 1988)。
- (3) permineralization，環境中的礦物質經由水滲入生物遺骸的孔隙中，並與有機質凝結在一起。常見於碳酸鹽化石、矽酸鹽化石及磷酸鹽化石。

(4) replacement，環境中的礦物質經由水滲入生物遺骸的孔隙中，並且部分或完全取代原先的有機質。常見於黃鐵礦化石、矽酸鹽化石及磷酸鹽化石。

(5) recrystallization，埋藏後，生物體內原本的礦物晶體會從新排列，即礦物沒有被取代，只是晶體結構改變。常見於碳酸鹽化石。

1-4、礦化組織的分類：

一般將生物死後會礦化形成化石的組織分為三大類：

(1) well-skeletonized tissue，如動物的牙齒與骨骼、貝殼和珊瑚(Walker and Ward, 1992)等。這些組織在生物還活著的時後即已經由體內酵素合成並礦化，所以在生物死亡後，其形成化石而被保存下來的機會較高(Lowenstam, 1985)。

(2) lightly-skeletonized tissue，如節肢動物的幾丁表層(Butterfield, 1990, 1996)及植物的木質素(Alvin, 1974; Spicer, 1977)。這類組織在生物死亡後就會被分解掉，但在合適的情況仍有機會形成化石。

(3) non-skeletonized tissue，即軟組織(soft tissue)，如動物的肌肉、海參與海綿等動物的軟組織。這類組織由於能提供豐富的蛋白質及其他養分，所以死後即使未遭受其他動物吞食，也會非常快速地被微生物所分解，所以多數只留下其生痕化石。若在特殊的環境下能經由礦物沈積於組織中將之完善的保存下來，則這些化石將能為演化史提供更豐富的訊息。軟組織的保存較常見於碳酸鹽化石及磷酸鹽化石，其中又以磷酸鹽化石(Martill, 1990; Xiao et al., 1998; Li et al., 1998)最能展現驚人的組織細微結構。

1-5、無機礦物如何提高生物巨分子(biopolymers)的保存潛力(preservation potential)：

構成生物體的巨分子包括核酸、蛋白質、醣類、脂類和植物的木質素等，這些不同的巨分子在不同的沈積環境中有其特定的保存結果。從降解的角度來看，

生物本身就含有許多分解性酵素，如 phosphatase、oxidase 等，這些酵素在生物死後，就會開始對巨分子(polymer)進行降解的動作並將其分解成小分子(monomer)，也就是所謂的自體降解(self-destruction)。其中以核酸抗水解的能力最差，所以被認為其保存潛力最低；蛋白質和醣類則有較高的抗水解力，其中又以具有結構功能者有較高的保存潛力，如膠原蛋白(collagen)和纖維素(cellulose)等；相較起來，脂類和木質素抗水解力最強，所以被保存下來的可能性也最高。若是環境中的無機礦物，如方解石(calcite)、石英(quartz)或黏土(clay)利用晶體表面電荷與分解性酵素上所帶的電荷互相吸引，或是利用凡得瓦力及氫鍵與酵素產生交互作用將之吸附住，便可抑制其活性；或者礦物可能以晶體佔據酵素的活性中心(active site)而使其失去活性。如此均可避免生物的組織結構受到分解性酵素的分解而提高保存潛力。

除了抵抗生物體本身之酵素的水解外，如前述，外在環境中不同的微生物族群會針對不同的有機巨分子進行分解以獲得能量，因而造成各種巨分子間有相異的降解途徑，如此亦使巨分子間有相異的保存潛力。藉著和環境中的無機礦物發生交互作用而受到晶體的吸附或包裹，將可避免微生物的分解而提高保存潛力，進而達到保護生物體的組織型態並將其複製下來形成化石(Carter, 1978; Hedges, 1987; Butterfield, 1990)。

1-6、 瓮安磷酸鈣化石：

近幾年來，新興的分子生物學家利用生物分子的異同開始大談演化史。他們大量比較了現生生物的 DNA、RNA 與蛋白質序列後，提出了動物起源於十二億年前的說法，更有人主張現生的所有生物共同源自於二十億年前的細菌祖先。儘管他們的觀點與結論常不一致，卻總是佔據重要期刊的篇幅。在這些爭論中，古生物學家因為手上的化石證據過於薄弱而無置喙的餘地。以動物的起源為例，代表寒武紀開端的小殼動物化石，年代是五億四千四百萬年前，這個數字還不及分子生物學家所說十二億年的一半。不過後來這些生物分子學家的分析方法遭到批

評，在重新分析他們所選用的基因，並加上其他十二個比較保守的基因後，得出新的結論，認為動物的分化應該是發生在六億七千萬年前。大部分的古生物學家對於後者的說法較為認同，因為至少不會比他們所找到最古老的動物化石年代早太多。不過仍有些發育生物學家依然直言早期的動物既微小又脆弱，不可能被保存為化石。然而，根據台灣、中國大陸與美國學者分別於 1998 年的英國 *Nature* 期刊(Xiao et al., 1998)及美國 *Science* 期刊(Li et al., 1998)上所發表的兩篇文章內容，發現在中國大陸貴州省瓮安縣的陡山頭磷礦層中，有結構保存良好的海綿成體化石與可能為某種動物的胚胎(embryos)化石(Zhang, 1994; Bengtson et al., 1997; Chen et al., 2000)。這些生物生活於前寒武紀的淺海中，化石年齡至今約有五億八千萬年之久。在光學顯微鏡下，可清楚觀察到內部的細微結構，如海綿裡的矽質骨針 (spicules)、入水孔等，難得的是海綿中一些造骨針細胞的細胞膜及表皮細胞的細胞核(nuclei)、以及胚胎細胞內的蛋黃顆粒(yolk granules)都清晰可見。分析發現，這些細微的結構之所以能被保存下來，是因為其內充滿大量的磷酸鈣(calcium phosphate)，磷酸鈣晶體沿著細胞的內外結構排列填充，進而達到複製生物體身形並將之保存下來。當然，這樣的發現不僅賦予演化史新的意義，也就是將動物的出現推至比寒武紀更早的四、五千萬年前，也可以說這個方圓五十七平方公里的磷礦層封埋了五億八千萬年前的海洋生態體系。

就胚胎化石而言，當其一開始伴隨著海綿化石被挖掘出時，並沒有被進一步的研究。後來當科學家們開始對其型態作詳細的比較與觀察後，便開始有信心認為是遠古動物的胚胎化石，然而受限於專業知識，並不是很有把握。當時來自加州理工學院著名的發育生物學家，Eric H. Davidson，主動尋求合作並希望能共同解開迷團。Davidson 教授的實驗室為了研究海膽胚胎於不同發育時期的基因表現，累積了許多胚胎發育的豐富經驗。經過日以繼夜的比對及研究後，便同意那些是許多不同種類動物的胚胎化石。為求慎重起見，還另外找了加州理工學院裡的地質學家，James W. Hagadorn，一同分析這些化石。Hagadorn 一開始並不

相信它們是胚胎化石，只認為是一般普通的礦物而已。然而在大家鍥而不捨地把化石拿至偏光顯微鏡觀察後，即發現化石裡的礦物晶體排列方向和細胞的排列方向呈現一致性，才終於說服 Hagadorn 而發表此項研究成果，並宣稱動物的多樣性早在前寒武紀的海洋就已出現。

此後，各國的古生物學家紛紛遠赴貴州並組成數個跨國團隊，為要探究這些磷酸礦化的生物歧異情形。研究的另一個重要目標，就是要瞭解兩側對稱動物在當時是否已現身其中，因為動物的兩側對稱結構是演化史中的關鍵之一，其代表動物由底棲固著生活發展出可以活動身軀、並具有主動探索環境的能力。此時，於瓮安磷礦層中發現了一個可能的祖先。在觀察數以萬計的化石薄片後，古生物學家挑出了十隻外觀一致的小化石生物，並將之命名為「貴州小春蟲」(Chen et al., 2004; 龐中培, 2004)。貴州小春蟲的身體兩側對稱，在體腔的消化道中央膨大，並有口、咽喉及肛門等結構。在被磨成五十微米厚度的岩石薄片，不只細胞外型清晰可見，部分的細胞內似乎還可以看到細胞核。由化石推測，貴州小春蟲的外型扁平、橢圓，身長不超過一百八十微米，在海底爬行，並以前端腹面的開口來覓食。貴州小春蟲的發現的確令古生物學界起了一系列的漣漪，科學家們紛紛發表意見，而加拿大女皇大學的諾本(Guy Narbonne)則更是指出這些小春蟲的型態，和最近以分子生物學與發育生物學推論出的最早期兩側對稱動物亦非常吻合。

磷礦生物化石的出土不僅使古生物學家得以拼湊出演化史上曾經失落的一角，其細胞內部結構被栩栩如生地保存下來，更是令人嘆為觀止。但至目前為止，還是有些科學家抱持懷疑的態度，瑞典自然史博物館的班森(Stefen Bengtson)便懷疑貴州小春蟲的化石並非生物體(Bengtson, 2004)，而只是堆積於腐敗生物體表的層狀礦物。由於生物體如何被磷酸礦化成為化石的條件並不十分清楚，相關的文獻記載亦相當有限，如果能進一步瞭解石化的原因與過程，將有助於古生物學家解釋磷酸礦化為何足以保護生物體的軟組織，並且利用手上的化石推論地球生命起源，與當時環境中可能發生的不尋常事件。

1-7、瓮安磷礦層的介绍：

瓮安磷礦的形成時間約是在五億五千一百萬年前至六億三千五百萬年前之間，約是在全球大冰期結束之後(Condon et al., 2005)。在 33 到 55 公尺厚的沈積層裡還可再細分成許多岩層，由下而上分別為下層石灰岩(lower dolomite member, LD)、下層磷礦岩(lower phosphorite bed, LPB)、中層石灰岩(middle dolomite member, MD)、上層磷礦岩(upper phosphorite bed, UPB)，顯示沈積事件可能發生過很多次。然而大量保存精美的化石均是出現於上層磷礦岩中，卻未在下層磷礦岩裡發現任何生物化石。上層磷礦岩厚度約 0.2~6 公尺，磷的含量大於 30%，並以氟磷灰石[Ca₁₀(PO₄)₆F₂]的形式存在，其中岩屑顆粒大小約 1~5mm。對沈積層中的稀土元素(Rare-earth element)進行分析後發現，下層磷礦岩是在較缺氧(anoxic)的情況下進行沈積作用，當時並沒有生物居住於此環境中；而上層磷礦岩發生沈積時，環境中的氧氣較為充足(oxic)，此時已有大量的生物聚集生活。因此推論當上層磷礦岩發生沈積時，不管是動物演化或海中環境，均已出現相當大的變異(Chen et al., 2003)。

由於當時的地球表面開始升溫，陸地表面的冰川開始融化而導致海平面大幅上升，沈積的地點在當時是溫暖的淺海並且孕育著大批生物，直到環境中突然發生大規模的沈積事件，將這些生物也封存其中。此淺海區域之所以利於成礦的原因在於：(1)其位於台地邊緣地帶，活躍的洋流或海流循環帶來不斷的磷質補給；(2)陽光充足、營養豐富，致使大量的藻類繁衍，藻類藉由進行光合作用增加海水中的含氧量，使更多生物聚集於此。生物成長過程會大量吸收環境裡的磷質，因此生物體本身便成為磷質的富集體；(3)生物死亡後沈聚於海底，經微生物分解後所產生的磷以無機磷的方式累積於海底的沈積層或孔隙水中，直至受到其他事件擾動而大舉釋出高濃度的磷，可能因此成為磷礦沈積時的磷來源，並將生活其中的生物一併礦化埋藏。(肖金凱等人，1997)

基於對當時環境的多方推測，如能利用實驗對當時生物遭磷酸礦化的機制加

以模擬，將有助於這些論點的佐證與澄清許多疑慮，故也成為本論文著手研究的動機。

1-8、Briggs 提出可能的磷酸礦化機制：

Derek E. G. Briggs 在 1993 年的 *Science* 期刊上(Briggs, 1993)，發表了一篇關於在實驗室中以蝦子模擬軟組織磷酸礦化過程的文章。實驗方法是將新鮮的蝦子屍體置於 20°C 海水中，在不額外提供鈣、磷離子的情況下，觀察系統中含氧量的差異對組織礦化的影響為何。結果發現在氧氣充足的情況下，肌肉組織很快就崩解且沒有出現任何礦化現象；在氧氣受限或無氧的環境中，蝦子的部分肌肉組織於兩週後開始出現礦化現象，四到八週後被礦化的肌肉組織明顯增加。對這些礦化組織加以分析後，發現其中礦物的成份有 80% 為磷酸鈣，這些磷酸鈣晶體沿著肌肉組織排列並將其型態給複製下來。他們將此礦化結果，與巴西白堊紀時期之 Santana Formation 中魚類化石的肌肉組織進行比較，發現兩者的組織礦化特徵有顯著的相似之處，因此他們推論生物體被磷酸礦化時的磷來源，即是生物體本身。這與一般認為外在環境中因故被大量釋放出的無機磷，才是礦化時之磷來源的論點明顯不同。

然而 Briggs 在文章中也指出，實驗中的肌肉組織需在兩星期後才開始出現部分礦化現象，在四到八個星期後，被礦化的範圍才明顯增加至 60~67%，且整個過程均伴隨著其他組織的崩解。一般認為 Santana Formation 中魚類化石的肌肉組織是在生物體還活著時即被礦物入侵，或者至少是在死後幾個小時內即開始礦化過程。因此 Briggs 的實驗是否就是軟組織能被完好且精細地保存下來的可能機制，仍有些爭議。

但無論如何，根據 Briggs 的實驗與相關的化石記錄，可以確定軟組織的礦化，的確需要初步的礦物沈積其中以先穩定並複製組織型態，再由後續埋藏過程中的物理化學作用來提高整體的保存潛力。

1-9、有利於磷酸鈣化石形成的條件：

根據現有對瓮安磷礦的分析與瞭解，及數量相當的化石紀錄，整理出一些有助於磷酸鈣化石形成的條件，以下做簡要敘述(Donovan, 1991)：

第一，意外致死。生物死亡有不同的形式，如因老化、疾病，或被掠食致死等。但這些因素都會使生物本身的組織變得脆弱或遭受破壞，如此便增加死亡後微生物分解的速度，也降低其形成化石的機率。生物如果因某些環境中的意外事件突然致死，則各部位組織的新鮮度會較高，因而提高形成化石的可能性。

第二，大量的磷來源。瓮安磷礦層是屬於海像沈積，根據磷的地球化學循環，海洋中的磷有以下三種來源：(Föllmi, 1996; 肖金凱等人, 1997)

(1)陸源：陸地藉由地表河流、地下水流、冰川及海水侵蝕向海洋提供磷。

(2)空源：來自大氣中的塵埃和宇宙物質掉落海中。

(3)火山源：即海底火山所噴發出的氣液體和碎屑物質中夾帶的磷。

這三種來源的相對比例為 5.5：0.4：1。其中來自陸源與空源的磷質雖然加起來占的量較多，但多是以懸浮形式存在，而海底火山所噴發出的磷質容易以溶解狀態存在，也只有溶解狀態的磷才可能在一定條件下聚集沈積成磷礦。

除此之外，海洋生物本身也是不容忽視的磷來源。磷是重要的生命元素之一，它除了以磷酸鈣方式組成生物體的骨頭及硬殼外，也會以有機化合物的方式參與各種生物化學反應，並且存在於酵素、核酸(DNA、RNA)及細胞膜的磷脂質(phospholipids)上，當生物死亡後經由微生物分解便會釋出這些有機磷。尤其在深海裡，因為沈積層與海水交界處的含氧量較低，細菌在此厭氧的環境中吸收磷的能力較差，當生物體死亡後沈聚到這樣的環境中，被分解出的有機磷才有機會進入沈積層中或空隙水中，並以無機磷的形式長期累積儲存。當海底環境發生規模較大的事故時，如板塊移動或海底火山爆發，則沈積層可能因受擾動而得以釋出大量的磷，如此亦成為磷礦沈積時豐富的磷來源。

第三，迅速的掩埋(rapid burial)。這種情形因為能快速造成生物意外死亡，也使生物體在被埋藏後足以避開其他生物的干擾(bioturbation)而有較高的

保存機會。另外，由於快速的掩埋可就地造成厭氧環境，以短時間來看可以減緩生物體被細菌分解的速度，而更能維持其型態的良好性(Seilacher et al., 1985)。這樣的條件不只造就磷酸鈣化石，就連琥珀內的昆蟲、冰層中的猛瑪象等都是這類例子。

第四，迅速且大量的礦化(rapid mineralization)：尤其是對軟組織而言，除了上述的條件有利其形成化石外，更重要的是，組織如何在形成化石的初期(也許是幾小時或是幾天內)即被大量的礦物入侵沈積而快速礦化，其機制被認為是決定軟組織能否得以保存下來的重要關鍵。

我們在瓮安的胚胎化石中發現這些胚胎分別處於不同的卵裂時期，即有分裂成2、4、8、16……等不同細胞數目的狀態，這些胚胎似乎是在突然的情況下被快速礦化而「凍結」(freezing)住。事實上，也只有磷酸鈣能展現如此驚人的3D立體保存能力。據此，我們著手利用 *Xenopus laevis* 的卵細胞模擬可能引導磷酸鈣礦化細胞的條件。

