4. 討論

4.1 磷鈣沈積情形

在 Martin 和 Briggs 的實驗中，大量的礦物顆粒附著於生物體表面，並未進入生物體內部，只能保留住其外觀樣貌。他們將外部礦化成因指向微生物的作用，並認為內外礦物的來源並不一致，內部以生物體自身作為磷質來源而磷酸礦化。但瓮安磷礦的胚胎化石內部常填滿磷鈣礦物沈積，胚胎自身的磷質可能不足以產生如此大量的磷鈣礦物沈積；同時，實驗表面附著的礦物也不像胚胎化石沿著其外層向內外呈有序的排列（Martin *et al.*, 2003）。

我們假設磷酸鹽沈積的事件本身將生物體磷酸礦化，而非微生物活動使然，據此設計了一連串提供高濃度磷酸鹽環境的沈積實驗。我們成功的以磷鈣礦物沈積保存了石蓴的細胞構造，解決了生物體內部沈積的問題。再從沈積沿著構造發生來看，可預期經過更長的時間後，會出現瓮安化石胚胎外層磷酸鈣結晶向內外有序生長的情形。雖然在以碳酸溶解度及溫度控制 pH 值的磷酸鈣沈積實驗中，磷鈣礦物沈積多集中於胞器，對照於瓮安多細胞藻類的化石中傾向於保留細胞壁構造的情形略有不同，但實驗中仍可看見磷鈣礦物沿著細胞壁發生，大體重現了藻類化石細胞構造保存的完整性。

4.2 鎂的影響

在初步嘗試以尿素及溫度控制 pH 值的磷酸鈣沈積將藻體礦化時，為了容易掌握變因，先排除海水成分的影響，採用二次水中加入磷、鈣離子及尿素的方式，在溫度 60~100℃，鈣、磷濃度 0.025~0.15M 等條件下進行反應，雖然這些條件都可以在數天之內觀察到大量的磷酸鈣沈積於溶液中，但光學顯微鏡及 SEM-EDS 觀察都未發現石蓴內部有磷酸鈣沈積發生的跡象。變更實驗初始條件，改以人工海水加入磷、鈣離子及尿素，保持反應溫度 70℃二星期後進行元素分析，結果石蓴內部出現大量磷和鈣的訊號，顯示人工海水的成分也許能幫助

藻體內部的沈積發生。元素分析結果中同時出現鎂的訊號，顯示鎂也參與了沈積反應，可能跟磷鈣礦物進入藻體內部有關。

由於當人工海水中鈉離子濃度減少，鎂離子濃度不變時，石蓴內部的沈積會大量出現，顯示當鈉離子濃度減少時，鎂似乎會參與沈積反應。因此假設鎂、鈉比例是礦物在石蓴內部沈積的主因之一，而嘗試以不同比例的鈉鎂濃度作為實驗條件，由於實驗結果中沒有鎂存在時石蓴內部不會發生沈積，顯示鎂離子在石蓴內部的磷鈣礦物沈積發生過程中仍扮演重要的輔助角色。另一方面，在鈉鎂比為 4：1 時內部沈積量明顯高於其他實驗組別，初步推論有一引起藻體內部沈積之最適鈉鎂比例接近 4：1。元素分析亦顯示鎂的訊號於藻體外部的沈積團塊不彰顯。根據以上結果可以進一步假設：（a）鎂在實驗中的鈣磷礦物沈積及自然界磷灰石中皆為非結晶結合，而非以白磷鈣礦（$Ca_{18}H_2Mg(PO_4)_{14}$，pyrophosphorite）的形式存在；（b）石蓴內部的沈積可能是因為鎂造成溶液中形成溶解度高的非晶質磷酸鈣（$Ca_9(PO_4)_6 \cdot nH_2O$，amorphous calcium phosphate），使磷酸鈣更容易進入藻體內部並沈積（c）溫度和 pH 值提高的過程促使在酸性溶液中的磷酸鈣轉化為易吸附於生物分子的碳羥磷灰石（$Ca_{40}(PO_4)_{22}(CO_3)_3OH_8$，carbonate hydroxyapatite）沈積在石蓴細胞內部（戴永定等, 1994）。前寒武紀時海水曾發生 Mg^{2+}/Ca^{2+}比例迅速降低的事件，可能反應了當時鎂的濃度改變跟磷礦的沈積有所關聯（Lowenstein *et al.*, 2001）。再從瓮安磷礦中伴隨大量的白雲石看來，也支持鎂在磷礦生成時可能扮演重要的角色。

實驗證明，以添加尿素的方式使 pH 值改變可以使沈積發生於石蓴細胞內，但尿素也許不是自然界 pH 變動的主因。於是設計以碳酸溶解度及溫度控制 pH 的磷酸鈣沈積的實驗。

4.3 以碳酸及溫度控制 pH 的磷酸鈣沈積

前寒武記時自然界海水磷酸鹽濃度提高，使磷酸鹽大量儲存於深水及孔隙水的可能原因有：(a) 微生物的大量活動；(b) 冰期引起低溫使溶於水層的二氧

化碳增加導致海水酸化，提高磷酸鹽溶解度。據此假設低溫使溶於水層的二氧化碳增加導致海水酸化，進而設計出以碳酸及溫度控制 pH 值下磷酸鈣沈積狀況的實驗。隨著 pH 值的升高，鈣磷礦物也隨之沈積於石蓴內部，與之前不同的是，沈積傾向於發生在細胞內胞器的部分，可能是在鎂離子的影響下，環境中大量的 CO_3^{2-}與細胞內部碳羥磷灰石中的 PO_4^{3-}置換，使碳羥磷灰石容易附著於胞器構造的結果（戴永定等, 1994）。若考慮微生物的活動，以那米比亞（Namibian）海岸的微生物為例，其繁盛活動雖然會釋放出大量的磷酸，但在磷酸超過 40μM 時就會產生羥磷灰石的沈積（Schulz and Schulz, 2005），顯示該地區的微生物活動可能並不足以造成高濃度的磷酸鈣溶解於水中。微生物活動或許不是海水磷酸化的直接因素，但有可能是微生物的活動造就了海底磷質沈積，然後海水酸化使大量磷酸鹽溶解並集中於孔隙水或深水中。

4.4 碳酸、鎂與鈣離子間的交互影響

同時討論碳酸、鎂、鈣，情況將變得複雜許多。

（a） 當 Mg^{2+}/Ca^{2+}大於 0.2 時，溶液中磷灰石晶體生長受到抑制，並轉化為白磷鈣礦的形成。在更高 Mg^{2+}/Ca^{2+}比值時則形成非晶質鈣鎂磷酸鹽。

（b） 當 CO_3^{2-}和 F^-存在時，Mg^{2+}/Ca^{2+}比值增加的影響會被抵消，此時會形成碳羥磷灰石。另外，以 Na^+及 Mg^{2+}取代 Ca^{2+}時，會引起 CO_3^{2-}對 PO_4^{3-}的置換，易形成碳羥磷灰石。此磷灰石具較大的反應表面，能吸附或鍵接生物大分子和 CO_3^{2-}。如硬骨中的碳羥磷灰便具有極大的高度特化結晶表面表面積。

（c） 若溶液中存在 CO_3^{2-}、Mg^{2+}或 $P^2O_7^{2-}$時，碳羥磷灰石溶解可引起非晶質磷酸鈣形成；若 $P^2O_7^{4-}$濃度特別高，則會引起焦磷酸鈣（$Ca_2P_2O_7 \cdot 2H_2O$ ）晶體形成。環境中含有 F^-時，碳羥磷灰石將轉化為更穩定的碳氟磷灰石沈澱（戴永定等, 1994）。

在海底沈積的鈣、鎂常以 $CaCO_3$和 $MgCO_3$的形式存在，假設瓮安磷礦的磷

來源是海底富磷生物沈積轉化作用，當海水酸化後，海底碳酸鎂、碳酸鈣及磷酸鈣可能會同時溶解，集中於深水或孔隙水之中，爾後由洋流或火山活動帶出，經過上述的過程成為後來的瓮安磷礦沈積。

4.5 結語

在 Briggs 和 Martin 的文章裡，結論傾向於主張微生物的活動是軟組織被磷酸礦化的主因，而礦化的材料來源則來自於被礦化的生物體本身，並未考慮地層背景也存在大量的磷質礦物。雖然生物體本身為磷的富集體，但這些礦物沈積的量顯然遠大於生物群落所能提供。如此看來，可能是一個富磷的外在環境將生物屍骸磷酸化，磷質化石才得以形成。此外，Briggs 和 Martin 的實驗無法使生物體內部發生磷酸礦化，與自然界中發現化石的狀況明顯不一致。將環境變動造成生物體內部發生磷酸鹽沈積的可能性加入考慮後，我們設計的實驗可以讓磷鈣礦物沈積於石蓴內部，並讓礦物顆粒確實的沈積於細胞內外的構造上，初步的將細胞細微結構保留下來。由於觀察中未見微生物同時沈積，而採集石蓴的地區應不會有一般認為跟磷酸沈積有關的硫化菌存在，同時實驗條件控制在 70℃，遠比採集地區的環境溫度高，不利於該地區存在的微生物活動，因此認為沈積的發生應非微生物作用的結果。

由目前研究推動的方向與結果，我們大膽的假設磷礦形成之初發生的事件及順序：(1) 富磷生物，如藻類、藍綠菌，大量繁衍並在適合的條件下聚集海底，引起磷的沈積轉移作用；(2) 全球冰期引起低溫使溶於水層的二氧化碳增加導致海水酸化，造成高濃度的磷酸鹽溶解於水中，大部分磷酸鹽集中於深水或孔隙水之中；(3) 當氣候變暖，瓮安生物群出現；(4) 海底熱泉活動造成生物大量死亡，並帶出深水或孔隙水之中大量磷酸鹽，同時海水溫度升高，引起磷酸鹽的沈積；(5) 生物屍骸在磷酸鹽的沈積轉化過程中形態被保留，形成化石。如此推論，還有賴更加嚴謹的實驗設計及數據觀察做為討論及修正的依據：(a) 尋找 pH 值變化過程中內部沈積發生的確切時間點；(b) 分別在酸、鹼條件下固定 pH 值觀

察在不同溫度下的結果，了解 pH 值及溫度的改變對內部沈積是否有決定性影響，若內部沈積依舊發生，也許可摒除造成 pH 值反覆改變的環境因素，修正研究及推論方向。如內部沈積能在高溫低 pH 值底下發生，可能夾帶大量硫化物的海底熱泉噴發事件就足以造成生物體的磷酸礦化；(c) 鎂離子在酵素生化反應中常扮演重要的角色，雖然我們認為非微生物的作用造成內部沈積，但本篇論文的實驗設計上無法完全排除其可能，只確認了鎂的存在直接影響內部沈積的有無。因此鎂可能是直接參與無機的化學反應，也可能是活化微生物的酵素活性而造就藻體內部的磷酸礦化，又或者兩者兼有之。這可嘗試在無菌系統下操作實驗或加入與磷質沈積相關的微生物於實驗系統中做驗證；(d) 尋找更多未經風化的化石，觀察其形態、礦物結晶、元素分佈等特徵，以得到更多訊息，跟實驗結果相互印證，以期重建整個事件的全貌。

TSING HUA UNIVERSITY