

1. 前言

1.1 埋藏學

化石是過去生物所留下之遺體或活動的痕跡，也是生命演化的證據，提供一個讓我們與遠古生命對話最直接的窗口。

探討化石形成的生物、物理、化學過程，涉及多方面的科學知識，因此需參考的資料範圍相當廣泛。從化石的發現、地層資料、礦物的形成及晶相轉變、腐食生物的食腐速度、植物對地表岩屑的分解速度、環境微生物作用及有機碳循環、到遠古大陸分佈及海洋環境等等古生物學、海洋學、礦物學、環境化學、地球科學相關文獻內容，都是研究時重要的參考因素。有鑑於此，俄羅斯古生物學家 Efremov 於 1940 年美國期刊 *Pan-American Geologist* 上發表了一篇文章，將化石的埋藏過程從古生物學獨立出來，並給予一個新名稱 Taphonomy (Allison and Briggs, 1991a; Cadée, 1991)，中文譯為埋藏學。

埋藏學相關工作其實早在考古學及古生物學的研究發展之初就持續在進行，只是缺乏有系統的整合。其內容主要可分為幾個部分：(a) Tanatolgy：生物體死亡的過程的因果。(b) Comidology：生物殘骸如何轉變成礦物或如何被礦物填充。(c) Biostratonomy：生物體被掩埋的過程。(d) Necrology：生物殘骸在成岩過程中被微生分解或因其他物理、化學因素而被破壞原本的面貌 (Efremov, 1940)。埋藏學希望能提供一套方法及通則，重建當時的環境，讓我們了解化石如何變成眼前的模樣，至今過了半個多世紀，由各方科學家的努力，埋藏學的研究也漸漸被有系統地建立起來。

1.2 化石的型態

化石的型態一般分為：

- (1) Unaltered: 簡單的掩埋，可能經歷輕微風化，通常生物較堅硬不易被分解部分如脊椎動物的骨頭或貝殼，較可能以這樣的方式保存下來。

(2)Permineralized: 孔隙水中溶解的礦物成分在微生物作用或 pH 值改變等情況下，沈澱下來，並將生物體礦化形成化石。常見的有矽酸鹽、碳酸鹽、磷酸鹽等。

(3)Recrystallization: 常見於含鈣質化石中。在被掩埋後，鈣鹽結晶在生物體內重新排列生長，但生物體構造及形態會被破壞。

(4)Replacement: 原來的礦物部份或全部被取代成另一種，可能是硬質部分和孔隙水中溶解的鹽類之間的取代反應。例如磷酸羥鈣質的骨頭可被鈾礦取代。一般常見的有矽酸鹽、磷酸鹽及黃鐵礦的取代反應。

(5)Carbonization: 有機物質在高壓下”蒸餾”，大部分的水變成氣體揮發，剩餘物質被壓成薄層有機碳，以泥碳的形式被保留下來。

化石的形成有時非上述單一模式的結果，可能會在不同時間點經歷了 premineralized、recrystallization、replacement 其中兩三個過程，即使是相同種類種類礦物的化石，在不同地層形成的過程都有所不同。

1.3 特異埋藏點 (Konsevat-Lagerstätten)

通常生物體死亡後，馬上會被其他生物作為豐富的營養源而吃掉、消化、分解，就算沒有被其他生物利用，也會因其他自然因素破壞，不易被再利用的礦化組織或幾丁質外殼等部分才較有機會成為化石。因此，一些大量保存完整化石的地點在探討化石形成過程中扮演重要的角色。這些地點稱之為特異埋藏點：Konsevat -Lagerstätten、fossils-Lagerstätten 或 exceptional preservation (Allison and Briggs, 1991b; Allison and Briggs, 1991c)。以最著名的加拿大伯吉斯頁岩來說，生物體被封存在由鈣矽酸鋁黏土礦物，即雲母和高嶺石所組成的緻密泥板裡。出土數以萬計的化石標本中，98%的個體是僅由軟組織構成卻也保存下完整的軀體，如一些環節動物，連體側的剛毛都歷歷可數。在伯吉斯頁岩中，人們首次看到數億年前的生物多樣性，也是寒武紀大爆發的濫觴 (Briggs *et al.*, 1994)。

1.4 陡山沱組地層 (Doushantuo Formation)

1.4.1 瓮安生物群

瓮安生物群在 1986 年首次被報載，地處中國貴州腹地的瓮安縣北斗山，發生於前寒武紀，即約 5 億 8 仟萬年前，全球雪球事件結束之後 (Hoffman *et al.*, 1998)。大量遠古動物的卵、胚胎、幼蟲、微型成體及多細胞藻類化石，在含磷地段裡以 3 維的形式被保存，胚胎卵裂的各時期樣貌，幼體腔腸動物的胚層構造等皆十分完整 (Li *et al.*, 1998; Xiao *et al.*, 1998; Chen *et al.*, 2000; Chen *et al.*, 2002; Xiao *et al.*, 2004)。另外，目前最古老兩側對稱動物化石貴州小春蟲也在這裡被發現 (Chen *et al.*, 2004)。

1.4.2 地層背景

陡山沱組地層由下而上可分為：

- (1) 下段白雲岩 ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, Dolomite)，約 10 公尺厚，由一層層白雲岩板堆疊，有少許藍綠菌生成的疊層石夾雜其中。
- (2) 下段磷塊岩，地層厚度為 1-5 公尺，偶爾會在偏南方發現約略小於 1 公尺厚的地層，由數公分厚條帶層與壓疊成數公厘厚的薄板交疊而成。其中條帶層中有 50% 由磷灰石所構成，混雜白雲石和石英結晶；薄板有 90% 皆為磷灰石。兩者之中的磷灰石大部分皆形成直徑約 0.5 公厘橢球形顆粒。
- (3) 中段含砂白雲岩，厚度小於 4 公尺，在頂部有磷酸化及矽酸化的情形，偶爾可發現疊層石。
- (4) 上段磷塊岩，6-12 公尺厚，其中 P_2O_5 的含量為 22-39%。含有四種形式的磷礦，(a) 碎礫狀的磷塊及高密度灰黑色隱晶磷質混合物，主要分布在磷段的最上層及最下層。(b) 與白雲石混合的碎礫狀磷塊，碎礫中有超過 50% 的磷塊。白雲石呈板狀透明結晶，顯示可能在成岩晚期有重結的情形。這些磷礦與白雲石混合的部分出現於上段磷塊的中下層，是瓮安生物群主要的產出層位。(c) 團塊的磷礦混雜著灰黑色碎礫磷塊及混合白雲石的碎磷塊，屬上段磷塊岩的上

層。(d) 磷質角礫岩，混合少量的白雲石，出現在上段磷塊岩最底層 (Chen *et al.*, 2003)。

1.5 磷礦的形成

磷灰礦一般以 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ 的形式存在，常見 Mg^{2+} 、 Na^+ 等正離子會部分取代 Ca^{2+} ，在未經風化的海相磷酸鈣沈積中 CO_3^{2-} 會取代 PO_4^{3-} ，並有 F^- 離子參與以平衡電荷形成碳氟磷灰石 (carbonate-fluorapatite)。

磷酸鹽沈積可作為磷肥，具有極高的經濟利用價值而受到重視。其沈積可能是發生在一個封閉、含大量有機物的孔隙水環境中，先有高濃度的磷，加上酸性條件使碳酸鈣或磷酸鹽溶解度提高。之後因抑制磷酸鹽沈澱的鎂的移除，或 pH 值及溫度等條件變動使磷酸鈣沈澱下來，平衡穩定後變成更容易被保留下來的氟磷鈣礦 (Föllmi, 1996)。

上述磷灰石形成過程的推測，不管是經由直接的化學沈積或是對碳酸鹽的取代反應，都是在有機物大量沈積於孔隙的前提下產生的結果。另一方面，大量的磷不被生物循環利用而沈積下來則反應了微生物活動的失衡，如華潮 (bloom) 的污染會造成極端厭氧環境，使生物大量死亡，死亡的生物遭厭氧菌分解產生大量磷質，同時因環境厭氧無法為其他生物利用而沈積。前述磷灰石的沈積微觀環境也可以延伸解釋自然界中整體的觀察結果。自然界的大量磷灰石沈積可能都是通過微生物作用做為媒介，經由相似的沈積機制形成 (Lucas and Prévôt, 1991)。

中國南方震旦—寒武系的磷礦生成則與冰河運動有密切關係。磷礦慣常出現於冰磧層之上，一般認為這種對應關係並非偶然，磷塊岩可能是在氣候由冷變暖的轉變過程中形成。推測其過程為：(a) 冰河活動造成大量生物死亡並將大量陸源物質帶到沈積盆地 (陳從雲, 1984)；(b) 回暖之際富磷生物 (如藻類、藍綠菌、硫還原菌等) 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 (楊衛東等, 1997)。以陡山沱組地層的白雲岩中時可發現疊層石來看，瓮安磷礦生成可能屬於後者。然而，當溫度逼近冰點時，海水密度受到鹽度變化的影響會大於溫度變化；因此，在冰河時期容易因降水、蒸發多寡及海冰的消長，導致鹽

度改變而造成海水分層；結果將使水層中二氧化碳無法重回大氣，造成大氣中的二氧化碳濃度下降，溶於水層的二氧化碳則導致海水酸化（Francois, 2004），由於磷酸鹽的溶解度隨 pH 值和溫度的降低而增加，使大部分磷酸鹽集中於深水或孔隙水之中。氣候變暖後的洋流或海底火山活動再帶出大量磷酸鹽，使磷酸鹽得以沈積。

1.6 實驗埋藏學（Experimental Taphonomy）

根據地層資料，可以大略描述化石形成的可能經過，但過了數億年的物換星移，很多訊息的解讀難免失真，若能在實驗室中模擬自然界化石形成過程，也許更有助於重建地球遠古的記憶。雖然化石的年代都有數百萬至數億年之久，成岩作用也動輒數萬至數百萬年，但生物體死亡後極易腐化或作為其他生物的營養源，風化等自然界因素也會使生物體屍骸分解消失，所以一般相信生物體在形成化石之初，尤其是如特異埋藏點發現的軟組織化石，必經歷一相對於地質年代極快速的過程，可能是數小時、數天或數月，而保留生物體的形態。此一假設亦使我們可以在實驗室中模擬化石的形成過程（Briggs, 1996）。

1.7 軟組織礦化機制的討論與實驗

1993 年，Briggs 和 Kear 將明蝦屍體置於 20°C 的人工海水中，添加少量酵母菌萃取物和天然沈積物，嘗試在實驗室中模擬生物死亡後的礦化過程。實驗結果發現，在氧氣充足的條件下，明蝦逐漸腐化，4-8 周之後便完全腐朽崩解，只剩碎屑。反之在氧氣受限或無氧的條件下，2 星期後明蝦只有部分腐化，未腐化的卵、肌肉等柔軟組織則發生磷酸礦化，8 個星期後部分肌肉組織礦化程度可達 80% 以上，但卵的礦化程度只有 17% 左右。因系統中未提供額外的磷、鈣來源，又氧氣受限與否似乎直接決定了礦化結果，所以 Briggs 等人推測在磷酸礦化過程礦物來源可能是生物體本身，而礦化的發生跟微生物的作用應該有直接的關聯。他們將實驗結果和巴西石灰質地層 Santana Formation 出土的魚類化石做比

較，發現魚類化石的肌肉組織跟實驗結果有明顯相似的特徵，因此推論實驗中礦化發生過程與自然界的磷酸礦化過程應該相去不遠。唯實驗中明蝦需要 2 個星期後才發生礦化，礦化程度在 4-8 周後才明顯增至 60-70%，能否及時保留住精細生物體構造仍有待商榷，但必定有初步的礦化過程才得以複製保留組織形態是無庸置疑的 (Briggs and Kear, 1993)。

礦化過程中礦物材料的來源仍爭論不休。Gabbott 於 1998 時提出，南非磷質地層 Soom Shale 的化石形成之初，應該是直接吸收泥土中的礦物顆粒而礦化，初步保留了生物體的形態才變成化石 (Gabbott, 1998)。Orr 認為伯吉斯頁岩的化石可能也是以類似的機制被保存下來 (Orr *et al.*, 1998)，現代海洋沈積物的研究也顯示礦物的確會吸附於有機物上 (Keil *et al.*, 1994)。但 Petrovich 於 2001 年發表的文章裡反駁吸附說，認為伯吉斯頁岩化石中的礦物結晶是有序排列，顯非吸附沈積物中礦物顆粒的結果 (Petrovich, 2001)；Gabbott 也於 2001 年發表的文章中，傾向於相信是因環境 pH 值偏低使礦物以溶解狀態進入組織內，讓軟組織有機會被礦物取代形成化石 (Gabbott *et al.*, 2001)。

2003 年 Martin 等人改以龍蝦卵為材料，置於加入含大量硫化菌之天然沈積物的人工海水中，觀察 36 天後，發現有大量的碳酸鈣沈積龍蝦卵表面，並發現疑似細菌殘骸同時沈積的痕跡。與瓮安的胚胎化石比較後發現，雖然實驗中碳酸鈣的礦化只發生在表面，但這可能是微生物作用使軟組織礦化的初步過程，經過夠長的時間，內部也許會如 1993 年的明蝦實驗一樣產生磷酸礦化反應 (Martin *et al.*, 2003)。

2004 年 Martin 等人將沈積物與海水的比例提高為 1:1，以溫度 1°C 和 15°C 及天然沈積物經滅菌與否作為控制條件，在 1 個月及 10 個月後觀察。實驗結果發現龍蝦卵表面出現大量的鋁矽酸鹽，且未發現礦化的細菌殘骸；在比對沈積物和龍蝦卵表面的鋁矽酸鹽礦物顆粒後，認為晶形及大小彼此相符，因表面吸附不發生於低溫或無菌的環境，故推測是微生物的作用使龍蝦卵表面吸附礦物顆粒的結果 (Martin *et al.*, 2004)。

Martin 等人(2004)未對 2003 年發表的結果再做說明，若比較兩次的實驗，似乎微生物對所吸附礦物顆粒的種類並無專一性，各種不同礦物化石都可以由這樣的機制發生初步礦化。但仔細檢查這些實驗結果，仍有幾個顯而易見的疑點：(a) 龍蝦卵在經過 10 個月之後內部仍無礦化跡象；(b) 2004 年 Martin 的文章中提到，以在表面附著礦物後有 pH 值降低的情況做為判別有微生物作用的依據之一，但隨時間拉長，表面礦物覆蓋面積增大時，pH 卻未持續降低；(c) 不同種類礦物的礦化結果是否能直接比較。如此看來，明蝦與龍蝦卵的礦化實驗結果是否能用於解釋軟組織化石的形成，還有很大的討論空間。再者，瓮安磷礦的大量生物屍骸掩埋及大量磷酸鹽沈積，可能是環境的大變動所造成，也許考慮洋流或火山活動造成生物群落的滅亡並帶出大量磷酸鹽直接形成磷礦化石，是一個可行的研究方向。

1.8 本篇論文的研究方向與成果

軟組織的化石成因主要有兩造說法：(a) 微生物的酵素活化位與礦物分子結合，引起礦物顆粒吸附於生物體的有機構造，初步保留其形態；(b) 自生性礦物(authigenic minerals)沈積直接取代生物體有機構造(Martin *et al.*, 2004)。Briggs 等人從前者的角度切入，由研究結果推測微生物的作用也許能初步保留住生物體的外貌，但未見有生物體內部沈積的發生，在此機制下內部能否發生礦化而保留其結構仍有疑問。在本篇論文中，我們從後者的角度思考，企圖了解磷灰石地層形成的事件本身是否足以造成磷質化石形成，因此設計模擬前寒武紀磷酸鹽沈積環境之實驗系統，嘗試使生物體於系統內遭受磷酸礦化。在實驗結果中，發現生物體內有磷鈣礦物沈積沿著細胞構造發生，顯示磷酸鹽的沈積事件也可能促使生物體磷酸礦化，並保留其內外細部構造，為軟組織化石形成的研究工作開闢了一條嶄新道路。