1 前言

1.1 瓮安生物群的發現

李家維於 1998 年在 *Science* 發表了瓮安的胚胎化石(Li et al., 1998),接開了瓮安生物群研究的序幕。貴州瓮安生物化合產出的位置是在距今 5 億 5 千萬到 6 億年前新元古代陡山沱岩層，，該岩層中保存的生物化石有細菌、絲狀和球狀藍藻、多細胞藻類、疑源類、瓶狀化石、海綿骨針、後生動物和動物胚胎化石(Yuan and Hofmann,1998)。其中的生物化石群落有三種：(一)為湖北省的廟河地區陡山沱期的廟河生物群；(二)為安徽省的藍田地區陡山沱期的藍田生物群；(三)為貴洲省瓮安地區的陡山沱期的瓮安生物群。

瓮安生物群是一個以底棲為主的多細胞藻類化石生物群，它還包括絲狀和球狀藍藻化石，細菌化石、浮游的大型帶刺疑源類化石、腔腸動物化石、動物胚胎化石及一些海綿化石(袁訓來，1999)。其中動物胚胎和海綿化石保存地非常精緻，處在卵裂時期的胚胎化石可以清楚地觀察到細胞膜、細胞核或甚至更小的蛋黃顆粒，海綿化石則可以在光學顯微鏡下看見一些細微結構，如骨針、入水孔等(Zhang, 1994; Bengtson et al., 1997; Chen et al., 2000)。另外 2004 年，陳均遠等人在 Science 期刊上發表了最古老的兩側對稱動物的化石，可以在化石切片中觀察到兩側對稱的體形、三胚層結構以及細胞膜的輪廓，體表的周圍有向內凹陷的組織，被認為是感覺器官 (Chen et al., 2004) 。這些在陡山沱岩層中保存的動物化石是如此的精美，尤其是這些化石絕大多是軟組織受到磷酸礦化而形成的，和大多數的生物化石群落有所不同。究竟是什麼特殊地球化學環境造成這些化石的形成，則是我們一直努力想要探究的。

1.2 瓮安陡山沱組地層

在中國南方貴州省瓮安縣發現大量含磷礦床，礦床就座落在北安-高平背斜地層的兩側，新元古代 Banxi 地層就在背斜地層的軸線上，兩側的邊緣則是寒武紀時代的地層。陡山沱地層位於揚子地台的西南側，下有南沱冰磧地層，上有燈

影組地層，它是一個以碳酸鈣為主的一個地層(Sun, 1986)。

在瓮安地區，陡山沱地層由下而上主要可以分為下白雲岩層，下磷礦岩層，中白雲岩層和上磷礦層。下白雲岩層是由大量的薄片石灰岩組成，不超過 10 公尺，岩層內部可以發現零星出現的疊層石(Yang et al., 1997)；下磷礦岩層主要是以碳酸氟磷灰石所組成的，厚度約為 1~5 公尺；中間的白雲岩層約不到 4 公尺，在此岩層的上部，可以發現矽酸化和磷酸化的情形以及零星散佈的疊層石(Yang et al., 1997)；上層的磷酸岩層厚約 6~12 公尺，岩層中含有約 22%-39%的磷灰石，含有四種形式的磷礦：(1)碎礫狀的磷礦，含有密度較高的黑色非晶形磷酸鹽混合物，主要分布在最上層和最下層；(2)混有白雲石的碎礫狀磷礦層，超過 50%的磷灰岩，內部的石灰岩呈現板狀透明結晶，顯示可能在成岩作用的晚期有再結晶的現象。主要位於上部磷灰岩的中下層，是瓮安生物群主要出產的地層；(3)團塊的磷礦混雜著黑色的碎礫磷礦及混合白雲石的碎磷礦，位於上層磷灰岩的上層；(4)磷質角礫岩，混合少量的白雲石，出現在最底層(Chen, 2003) 。

1.3 磷礦形成的地理環境和機制

陡山沱期的沈積海域是屬於漂浮於古亞洲海中的古揚子板塊上方的揚子淺海，整個沈積海域依岩相可以分為弧後碎屑岩相和弧間碎屑岩相兩種(王荃和劉雪並, 1979)。弧後碎屑岩相呈現環帶狀，分布於沈積域外部，主要由陸源碎屑岩和火山碎屑岩為主，夾雜少量的碳酸岩和微量的磷。沈積域的西部及北緣為石英砂、長石石英砂、碳酸鹽岩及火山碎屑岩，微含磷，厚度較薄且變化大。似乎屬於被夷平的殘餘島弧後緣的濱岸沈積。沈積域東部及南緣，沈積了千餘米厚的淺變質岩內含礫長石石英岩、石英砂岩及火山碎屑岩等，一般不含磷；弧間化學岩相，分布於沈積岩內部。在弧間盆地內部沈積的碳酸鹽岩、黏土岩和磷塊岩，普遍含磷。依附於水下高地的淺海台地相，主要為淺色的碳酸鹽岩、磷塊岩和不等量的黏土岩。內部多含磷質疊層石，富含海綠石、硼、鍶、碘、溴等。淺海盆地相，以黑色黏土岩為主。主要屬於浪基面及氧化還原介面下混濁環境中的懸浮

級碎屑沈積。局部地段富集成薄層劣質的工業磷礦層。弧間化學岩相之淺海台地波浪作用帶的層礁相、淺灘相、台盆相和砂坪相，是磷塊岩的主要聚集帶。其中的藻礁及礁後邊緣地帶是優質、厚層磷塊岩的主要分布區，瓮安磷礦即是其中之一(周茂基和盛章琪, 1981)。

陡山沱期的磷塊岩是由以下三種成礦作用形成：(1)膠體沈積:因為溫度、壓力、pH 值等等變化而形成磷酸鈣過飽和溶液形成膠體狀的磷質；(2)盆地內顆粒再沈積:磷質凝膠或初步固化的顆粒經由海水的擾動與其他不同顆粒混合後再沈積的作用；(3)成岩階段的孔隙間磷質沈澱膠結：在成岩階段，封閉的系統中緩慢地形成化學晶體(周茂基和盛章琪, 1982)。

1.4 埋藏學

大部份的生物死亡後，遺體都會成為其他生物的營養來源，隨即進入食物鏈而消失在地球上，只有非常少的生物遺骸會因為特殊的地理環境進而形成化石被保存下來。研究生物如何經由死亡一直到形成化石的學說稱為 Taphonomy (Allison and Briggs,1991a)，中文譯名為埋藏學。”tapho”是希臘字”死”的意思。

生物化石的形成會經歷過數種化學、物理和生物性分解等的過程，使生物體從有機物質轉換成無機礦物，最後形成在博物館裡陳列的化石。這種過程依照發生的順序可以分成三大階段：

(1)Necrology：生物死亡或是損失身體上的部分組織或器官的過程。絕大部分的生物都是死亡後進入石化的過程，但有少部分的生物是不需要經過死亡的過程，如植物的落葉、蛻皮動物成長後蛻皮的外殼等等。

(2)Biostratonomy：生物遺骸開始從有機物質轉換到無機物質，直到被沈積物埋藏過程中所發生的所有生物、物理、化學間的交互作用。包括如何被微生物、食腐動物分解、天然氣候對生物遺骸的搬運作用等等。

(3)Diagenesis：最終生物遺骸被埋葬在沈積物中，這些沈積物提供極佳生

物遺骸的保存環境，而生物遺骸進入這個環境所經歷的各種生物、化學反應幫助該生物體經石化作用而形成化石的過程稱為 Diagenesis(Efremov, 1940)。

1.5 化石的形成的模式：

化石的形成的模式可以分為：

(1)Unaltered: 單純的封埋，如昆蟲被樹脂包埋、猛瑪象被冷凍於冰原中。

(2)Permineralized: 無機鹽類經由水滲透進入細胞組織，然後因為環境的改變，例如壓力、溫度、pH 等，使得無機物沉澱或是結晶附著在有機物質上。常見的有矽酸鹽、碳酸鹽、磷酸鹽等。

(3)Recrystallization: 常見於鈣質化石中。生物體內的鈣鹽重新排列成長，晶形的改變會破壞原本生物體的構造及形態。

(4)Replacement: 環境中的礦物質經由水滲透進入細胞組織，和原本存在於細胞內的無機物質進行取代的反應。例如結合在有機物質上的鈣可以被鈾取代。常見於黃鐵礦、矽酸鹽、磷酸鹽的化石中。

(5)Carbonization: 有機物質在高壓高溫下聚合碳化，其餘的水因為高溫而被蒸發掉。常見於煤炭裡所發現的生物遺骸(Scott, 1988)。

化石的形成常常在不同的時間點經歷了 permineralized, recrystallization, replacement 等其中兩三個過程，即使是相同種類的化石，在不同地層所形成的過程都有所不同。

1.6 礦化組織的分類

生物死亡被礦化形成的組織可分為三大類：

(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時就已經被生物體內的酵素合成礦化的組織，所以在生物死亡後，形成化石的機會比較高。

(2)lightly-skeletonized tissue：如節肢動物的幾丁表層(Butterfield,

1990)及植物的木質素(Alvin, 1974; Spicer, 1997)。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以及其他的養分，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分解，所以多數只留下生痕化石。僅在特殊的環境下能經由礦物沈積於軟組織中，進而將其完善地保存下來 (Martill, 1990)。這類的化石可以為生物的演化史提供非常豐富的訊息，而貴州瓮安生物群化石，就是最著名的磷酸鹽類軟組織化石(Li et al.; 1998, Xial et al., 1998)。

1.7 軟組織的礦化

生物軟組織由於富含營養的有機物質，在生物體死亡後會優先地被分解。因此有別於生物體其他的組織，更難形成化石。因此必須要有一些特殊的地理環境因素和條件才能被保存下來形成化石，以下是一些影響軟組織形成化石的因素：

(1)移動：生物體死亡後，會因為氣象或海洋的流體運動而被移動。移動的過程中軟組織就有可能會因滾動、震動而崩解及斷裂。剛死的動物可以承受大自然的輕微搬遷(Allison, 1986)，但是已經被微生物分解到一定程度的屍體，只要輕微的震動就足夠破壞屍體的完整性(Kidwell and Baumiller, 1990)。

(2)厭氧環境：生物遺骸會受到細菌以及腐食生物的分解，細菌分解生物遺骸是一種氧化還原的反應，因此氧氣的有無，扮演了一個很重要的角色，此外厭氧的環境下可以減少腐食生物對於屍體的破壞。Hecht(1993)把魚屍分別放在含氧的環境和充滿硫化氫的環境中，結果發現魚屍在含氧的環境只需要四週的時間就被分解完畢；而在充滿硫化氫的環境中要歷時 1 年的時間才行。後來又有其他研究結果發現環境中若含有其他的氧化物質如二氧化錳、硫酸等，可提供細菌氧化物去分解生物遺骸(Redfield, 1958; Berner, 1981; Coleman, 1985)。因此厭氧氣環境並不完全抑制微生物的分解，但可抑制腐食者的分解。

(3)快速地埋葬：災難性地快速掩埋，可以提供生物遺骸厭氧的環境(Seilacher, 1970; Seilacher et al., 1985)，掩埋的深淺度也會影響生物遺骸是否被在地層表面土壤內活動的腐食生物分解，取決於腐食生物的種類、多寡和其所活動的範圍(Seilacher, 1977)。當然深度愈深，就愈不容易被地層內活動的腐食生物所分解。

(4)快速地礦化：軟組織的結構會被無機鹽類或是金屬離子形成礦物複製保存下來(Allison, 1988)，這種過程被認為是細菌分解生物遺骸時，釋放的化學物質與環境中的離子作用而沈澱附著在組織或細胞的結構上，主要有三種不同的礦化物，即硫化鐵、碳酸鈣和磷酸鈣(Berner, 1970; Berner, 1981; Benmore et al., 1983)。

(5)無菌環境：細菌無法生活在冰原、樹脂裡，因此類似這樣的環境提供軟組織極佳的保存環境(Brothwell, 1987; Poinar, 1988)。

(6)微生物層：大量的微生物在生物遺骸外部生長形成一個保護層，這個保護層可以讓生物遺骸抵抗水流或是其他生物對於生物遺骸的破壞(Seilacher et al., 1985)。

1.8 磷酸鈣沈積的形式：

無機鹽類在水中達到過飽和濃度，便會沈澱下來形成礦物結晶。影響無機鹽類在水中溶解的因素包括溫度、壓力、pH 值、共同離子效應。自然界的磷酸鈣沈積主要受到 pH 值和碳酸鹽對鈣離子的同離子效應所影響，同時也間接受到溫度的影響。

(1)pH 值：磷酸鈣的溶解度隨著 pH 值的升高而降低。

(2)碳酸根離子：磷酸根離子和碳酸根離子會互相競爭鈣離子，因此當溶液中的碳酸根離子濃度過高時，沈澱下來的礦物便是碳酸鈣。

(3)溫度：溫度會影響二氧化碳在水中溶解度。溫度愈高時溶解度愈低，溫度愈低時溶解度愈高。因此溫度由低升高時，會減少碳酸根離子在水溶液中的濃

度，進而減緩它與磷酸根離子的共同離子效應，有助於磷酸鈣的沉澱。

1.9 海底熱泉

1977 年人類第一次發現海底熱泉，它是位於南美洲加拉巴哥群島附近 2500 公尺深的中洋脊裂谷中(Lonsdale, 1977)，噴口處的岩漿可以達到攝氏 1400℃，噴口的水溫仍然高達攝氏 400℃高溫，但在噴口附近溫度就迅速地降到攝氏 2℃，壓力約為 300 大氣壓。噴出的物質包含大量硫化氫和一些重金屬。高濃度的硫化氫使得 pH 值降到 2.8。環境雖然極度惡劣，但仍有 300 種以上的物種被發現，其中硫化菌扮演最重要生產者的角色，藉由氧化硫化氫所產生的能量為生，當然也包括其他生物如管蟲、貝類和螃蟹等。近來台灣東部海域的龜山島也有類似的熱泉被發現，不同的是它是淺海的熱泉，這五、六十處的噴泉所噴發的物質以元素硫為主，噴口的溫度約為 65 到 116℃，pH 值為 1.75 到 4.6(Jeng et al., 2004)。

磷酸鈣的溶解度隨著 pH 值的降低而升高，但海水的 pH 值為弱鹼，因此必須有一些其他的因素使得 pH 值降低，讓磷酸鈣再度溶解於水中，擁有極強酸性的海底噴泉被我們認為是可能的原因之一。

1.10 文獻探討

1993 年 Kear 和 Briggs 以龍蝦及蝦卵進行軟組織礦化實驗，實驗過程中在人工海水添加酵母菌萃取物以及 Tay 河口的沈積物反應 4 到 8 週。共有四種不同的實驗條件，在不提供氧氣的兩組實驗可看到明顯的礦化情形，肌肉組織的表面有 40%(體積)礦化物質，礦化物質裡有超過 80%以上的磷酸鈣成份；而蝦卵的表面則有 17%礦化物質，礦化物質裡約有 40%的磷酸鈣成分(Briggs and Kear, 1993)。礦化的情形很顯著，但僅在細胞的外部形成礦物顆粒，細胞內並未發現礦化的情形。

2003 年 Briggs 提出無機礦物質進入軟組織而將其礦化形成化石的說法有下

述兩種機制，分別為:(1)permineralization：無機鹽類先以滲透地方式進入細胞內，在細胞內部沈積下來(Schopf, 1975) 。(2)authgenetic mineralization:微生物在分解細胞殘骸時，造成局部的環境變化，如 pH 值、離子濃度等，這些變化導致無機鹽類沈積附著在生物體上(Briggs, 2003)。兩者最主要的差別在於有無細菌的作用。

2003 年 Martin 等人針對 Briggs 提出來的 authgenetic mineralization 進行了一些實驗。他將龍蝦卵放置在添加 Tamar 河口附近的沈積物於人工海水中，保持在 15℃，36 天後將龍蝦卵取出，pH 值從 7.2 下降到 6.3，結果可以在卵表面觀察到厚度 50 μm 的礦物沈積，針對這些棒狀以及球狀的礦物顆粒進行 EDX 分析(Energy Dispersive X-ray Analysis)發現是碳酸鈣的結晶，沒有磷的訊號(Martin et al., 2003)。2004 年 Martin 改變實驗條件，將礦化的環境改成 4ml 的人工海水加上 4ml 的沈積物，並將龍蝦卵埋藏在沈積物中進行為期 31 天的礦化反應，結果 pH 下降到 6.9，沈積物的顏色轉黑，被認為是硫化菌作用形成黑色的硫化鐵，龍蝦卵的周圍有少量的礦物顆粒沈積。另外一組持續 10 個月礦化反應的龍蝦卵則可以在周圍觀察到更多的的礦物顆粒，經由 EDX 的分析發現都是黏土礦物(矽酸鋁)的成份，同樣沒有磷礦的訊號(Martin et al., 2004)。

2005 年 Martin 等人以添加不同離子來改變不同的實驗條件，這些離子包括鈣離子、碳酸根離子、磷酸根離子、鐵離子、還有另外一組是添加酵母菌萃取物。大部份實驗的結果並沒有特別的差異，只有在細胞的表面上看到棒狀、球狀和絲狀的碳酸鈣沈積，但在額外添加磷酸根的實驗組可以看到非結晶相的磷酸鈣顆粒沈積。蝦卵的內部依然未觀察到礦物顆粒的沈積(Martin et al., 2005)。

2003年Rodriguez-Navarro發表了一篇關於細菌活性引起的礦物沈積反應，他在土壤裡頭挑出了一種特別的菌種(*Myxococcus xanthus*)，這種細菌會經由硝酸根離子的還原反應和蛋白質代謝的去氨反應產生大量氨。氨提升pH值使得培養液中的碳酸鈣、磷酸鈣達到過飽和的狀態進而以礦物的形式沈積下來(Rodriguez-Navarro et al., 2003)。這種礦物沈積的形式有可能和Briggs所提

出的authgenetic mineralization相似。

由Briggs, Martin, Rodriguez-Navarro的實驗結果來看，細菌所引發的authigenic mineralization可在軟組織的外部形成礦物沈積，但卻不能在細胞內部沈積下來。

1.11研究方向

在本論文主要的目的在於探討是什麼特殊的地理環境造成磷酸鈣的礦物沈積於古生物的軟組織中。從前的實驗結果都傾向於authigenic mineralization，但並沒有顯著的成效，只在軟組織細胞的外部有礦化的情形產生。因此我們以”磷酸鈣沈積於細胞內為非細菌性的沈積反應”這個假設來設計實驗。影響無機礦物溶解度的原因有溫度、pH值、同離子效應、壓力等，其中pH值的變動對於磷酸鈣溶解度的效應最為顯著，此外當時在揚子地台有造山運動(羅志立,1979;1980)，造山運動有可能會引地海底火山的噴發和海底熱泉的活動，這些地熱活動會提供局部極酸的環境，是導致揚子淺海pH值變動的可能原因，因此我們選用pH值的震盪作為讓磷酸鈣沈積的方法。為了排除細菌的作用以及改變礦化溶液的pH值，我們在礦化溶液中加入殺菌劑和尿素，尿素遇熱分解釋放出氨和二氧化碳，氨溶解於礦化溶液中導致pH值的上升，使得磷酸鈣改變飽和溶解度而沈積在細胞內部。