

4. 討論

4.1 酸與磷的來源：

要形成磷酸鈣的化石最重要的因素之一，就是大量的磷酸來源，磷塊岩層的形成總是和冰河時期相關，這種情形可能是氣候由冷變暖的轉變過程中形成的。當氣候寒冷時，冰川活動將大量陸源物質帶到沈積盆地或造成大量的生物死亡，各種物質在海盆地中被分解，由於磷酸鹽的溶解度隨 pH 值和溫度的降低而增加，而使大部份磷酸鹽以游離的方式存在較深層的海水中。當氣候轉暖後，促使海洋發生對流而引起洋流循環作用，將海盆深處的磷質帶到較淺的海域中(Wang, 1984)；另外一個可能的原因則是冰河時期結束後，生物開始大量繁衍導致海相磷質的富集(Wang, 1984)，而這些大量繁衍的生物可能因為環境的劇變而死亡並釋放出大量的磷酸。

磷酸鈣在低 pH 值的情況之下可以大量地溶解在水溶液中，但當時海水的 pH 值呈現弱鹼性(pH7.6~pH8.4)(Knauth, 2004)，因此磷酸鈣若要溶解到海水中，再沈積到細胞內部必須要有額外的酸源提供。當時的地理環境是淺海海域，而且有造山運動的地質變化，地理環境和目前台灣東岸的龜山島(有海底熱泉)類似，因此我們推測當時可能是有淺海的海底熱泉，海底噴泉的噴發物含有大量的硫和硫化氫使得噴發出來的物質呈現極高的酸性，此極高的酸性約為 pH1.75 到 pH4.6 (Jeng et al., 2004)。

綜合上述的兩個因素，我們所調配的 pH 值為 3.9 過飽和磷酸鈣溶液，在當時的環境下是可以發生的。在未來的工作裡，我們甚至可以將 pH 值降地更低，看看是否能夠有更好沈積效果發生。

除此之外在我們的實驗結果裡發現重覆礦化可以大大地提高礦化的程度，可能是珊瑚礦化形成化石的重要因素之一，而海底熱泉的噴發剛好可以解釋這個現象，因為海底熱泉有週期性噴發的特性，因此只要它的噴發週期適合磷酸鈣礦化形成的機制，就很有可能提供重覆礦化的地理環境。

4.2 實驗結果比較：

Briggs 和 Martin 在 1993 年以及 2003 年、2004 年、2005 年分別發表了四篇和細胞礦化實驗相關的文章，Briggs 和 Martin 認為是細菌的活動造成局部環境的變化使得磷酸鈣沈積下來，反應初期的 pH 值是 7.2 下降到 5~6.5 之間，由於酸性的提高會使得磷酸鈣和碳酸鈣的溶解度提升，於是不易形成磷酸鈣的沈積，大都是碳酸鈣的沈積包覆在細胞的外部，只有在 1993 年 Briggs 的蝦肌肉的礦化實驗中看到較多的磷酸鈣沈積於細胞的表面，而且這幾篇文章的共通特性是細胞礦化的情形都只發生在細胞的外部，但細胞的內部並沒有發現磷酸鈣的礦物沈積，這和陡山沱期岩層中所發現保存精美的胚胎化石還有段差距。在本實驗中排除微生物的作用這個因素，在礦化的溶液中添加了殺菌劑，希望能夠在不受微生物的影響之下也能造成磷酸鈣的沈積，因此採用磷酸鈣的溶解度隨著 pH 值變化的特性，在礦化緩衝溶液中添加了尿素，藉由它受熱後會緩慢分解的特性去釋放氨和二氧化碳，氨的溶解度很高會使得 pH 值上升導致磷酸鈣礦物的沈積。從實驗結果來看，我們突破了只能在細胞外部形成礦物顆粒的限制，進而將礦物顆粒沈積的範圍深入細胞內部。

4.3 使用尿素作為提升 pH 值的原因：

五億八千萬年前當時海水的 pH 值約 7.6~8.4，是一個弱鹼環境(Knauth, 2004)，假設當海底噴發出大量低 pH 值的硫化氫後使得周糟的環境呈現極酸的狀態時，這個環境會受到大量呈弱鹼的海水中和進而使得溶解在海水中的磷酸鈣沈積下來。尿素遇熱後會分解形成二氧化碳和氨，氨在水溶液的溶解度極高，容易溶解在水溶液中形成弱鹼環境，因此我們選用尿素作為我們提升 pH 值的化學物質。

4.4 細菌是否參與

本實驗為了排除細菌參與礦化的原因有二：(一)為從前的實驗結果無法彰顯

礦化的情形；(二)為當時的細菌可能種類繁多，無法以現生種模擬。所以採用第二種不受細菌所影響的礦化機制。實驗中使用尿素遇熱分解的特性來提升 pH 值，產生了大量的氨。有一種土壤細菌在生長的代謝過程中可產生大量的氨 (Rodriguez -Navarro, 2003)，因此當時大量的氨可能是由細菌活動所產生，所以細菌的活動可能在軟組織礦化的後期大量發生，使得 pH 值得以提升，導致磷酸礦化。

4.5 最佳礦化條件

我們想要找尋最佳的礦化條件，分別改變了不同的實驗條件如礦化的時間、礦化的次數和添加不同的金屬離子去進行反應，我們發現時間的長短會影響礦化的程度，但時間超過 8 天後就沒有明顯的礦化情形產生，而且一般的細胞組織在一般的環境中本來就會受到微生物的分解以及本身自體酵素的分解而被破壞，於是我們排除長時間礦化的這個因素，我們把礦化的時間定在 7 天去進行重覆礦化的反應並且得到 3.4 章節裡令人驚喜的結果。

瓮安的礦床裡頭夾雜了許多白雲母石，白雲母石除了鈣元素之外還有另一種二價的金屬元素鎂離子，鎂離子和鈣離同屬第二族金屬元素，其化學性質極為接近。如同碳酸鈣，碳酸鎂也會受到環境 pH 值的下降而溶解在海水裡頭，因此我們想知道當鎂離子的存在是否會影響磷酸鈣的礦化反應，就添加了不同濃度的鎂離子於礦化溶液中，實驗結果發現在鎂離子的濃度大於 0.15M 的時候，礦化的效應有顯著的增加，大約是低濃度時的兩倍左右。尤其是在鎂離子濃度為 0.15M 時有最好礦化情形產生。

4.6 礦化顆粒與有機成份：

一次礦化的結果中可見礦物顆粒絕大部份沈積在海葵細胞的有機物質上，這種沈積的現象稱為非均勻相沈積。即在固相與液相的交介面，物質達到超飽和狀態時，物質沈積在固相的表面。因此礦物顆粒得已沿著細胞內部的有機物

表面沈積下來，將有機物質的輪廓複製保存下來。

4.7 還原當時的地理環境：

五億八千萬前揚子地台上的揚子淺海孕育著許許多多的古老生命，這些生命包括了疑源類、後生動物以及大量的藻類，大量的生物活動使得磷礦被富集在這個區域裡頭，當海底噴泉或是火山噴發出具有致命毒性的硫化氫和一些重金屬元素，絕大部份的生物就被這樣的地質事件殺死，原本存在於海底的磷礦因為 pH 值的提升而再度溶解到海水裡頭，然後經由化學滲透作用進入到生物體的細胞內，接下來 pH 值因為生物活動或海水的中和而導致 pH 值的上升，於是磷酸鈣沿著細胞內胞器的表面沈積下來，這種沈積的模式也許會發生數次，使得細胞的輪廓得到初步的保存，最後再經歷一連串的複雜的地質活動而石化形成我們現在所看到的化石結構。



4.8 未來的工作

除了使用尿素做為提升 pH 值的方法之外，我曾經使用過逐日添加碳酸鈣粉末於礦化溶液做為提升 pH 值來幫助磷酸鈣的沈積的方法，但從實驗結果來看，在細胞內部並沒有觀察到顯著的沈積，只會在反應的瓶子中沈積。雖然陳玉菁(陳玉菁, 2005)的實驗方法和我的礦化實驗有所不同，但是在她的礦化溶液中同樣存在大量銨離子，在她的實驗結果中同樣地可以看到磷酸鈣的沈積，因此我認為銨離子的有無，可能和磷酸鈣的沈積有所關係。而銨離子在磷酸鈣的沈積反應中可能扮演的角色還需要更多實驗去證明。

在本實驗中，我們排除了細菌對於細胞的分解的控制變因來進行實驗，這些控制變因會減緩軟組織被分解的速率，但是在當時的海洋環境中一定是存在了許多分裂生物遺骸的細菌，因此我們必須盡可能地減短礦化反應的時間，增加礦化的效率。降低反應初期的 pH 值或許是個不錯的辦法，因為愈低的 pH 值可以溶解愈多磷酸鈣在海水裡頭，因此在允許的範圍內，我們可以試著將 pH 值降地更低，

來看磷酸鈣在細胞內部的沈積能否有所提升。

