

第三章、研究方法

3.1 化石薄片製作

選取適合的腕足化石標本，以 Buehler Epoxicure 灌膠固定後，自喙部往前端依最長殼長切開製成薄片，詳細步驟如圖 3.1 所示。

I) 將 Buehler Epoxicure 樹脂與硬化劑以 5 比 1 的比例調勻，並於真空皿中抽氣 3~5 分鐘以減少樹脂中所含氣泡。

II) 將樹脂緩緩倒入擺放腕足標本的紙盒中，視標本大小決定灌膠次數，每次不超過 1 公分，避免樹脂凝固過程因放熱太過劇烈而破壞標本或容器。

III) 將完成固定的標本依最長殼長切開，使用 #600 金剛砂磨平切面；用紫外線膠貼於玻璃片上並照射紫外線一天。

IV) 將貼附於玻片上的標本切為薄片，用 #600、#1000 金剛砂磨平之後，再用 Buehler Micropolish 1.0、0.3micron 氧化鋁粉拋光。

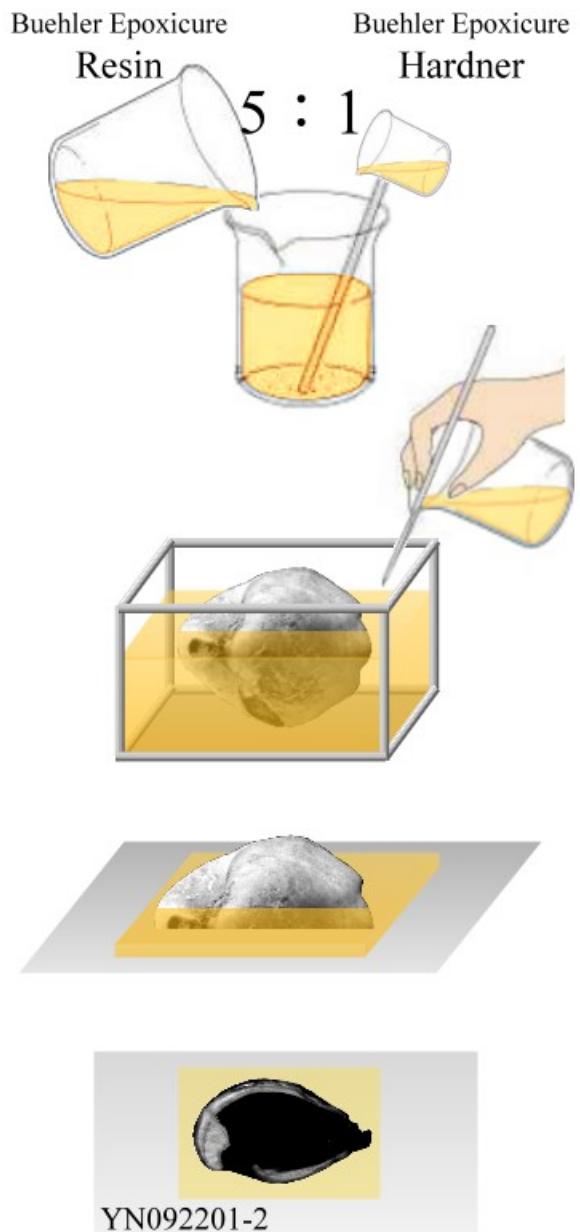


圖 3.1 化石薄片製作流程圖。

3.2 透射光與陰極射線顯微鏡

以正常海洋環境中的腕足標本為例，原始殼體主要由方解石組成，同時帶有 Sr^{2+} 及少量的 Mg^{2+} 離子，而正常海洋中 Mn^{2+} 含量極少僅約 0.2ppb 左右，這樣的殼體組成受到陰極射線照射時並不會產生發光的現象；因此保存良好的腕足化石殼體除了在透射光顯微鏡下可以辨識出不同的殼層及其結構外，使用陰極射線檢視保存良好的殼體時，也應呈現不發光的現象。但如果殼體埋藏後保存在地層中受到成岩作用（如天水等）影響，以致於部分殼體被溶解並重新結晶，原始殼體的分層及微細構造就會模糊而無法辨識（Williams, 1968；Popp et al., 1986），同時陸源為主的 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 離子就有可能會富集在殼體中，受到改變的殼體在陰極射線顯微鏡下檢視將會看到因 Mn^{2+} 富集（>100ppm）而發出的橘紅色光芒； Fe^{2+} 離子含量同樣也會影響陰極射線檢視的結果，不過與 Mn^{2+} 相反，當 Fe^{2+} 含量增加可能會造成抑制發光的現象（Meyers, 1974; Pierson, 1981; Machel, 1985）。但 Popp et al. (1986) 則認為僅少數腕足殼體的 Fe^{2+} 含量足以抑制發光，根據 Brand et al. (2003) 分析現生腕足殼體的元素組成結果，其中 Fe^{2+} (1~610ppm) 含量就比 Mn^{2+} 含量 (1~199ppm) 來得高且變化較大；同時在保存良好的古生代腕足化石殼體中，通常 Fe^{2+} (1~405ppm) 也較 Mn^{2+} (1~250ppm) 含量來得高 (e.g. Popp et al., 1986; Bruckschen et al., 1999)。另外 Popp et al. (1986) 也認為由於腕足化石殼體中的 Fe^{2+} 含量本身變化較大，仍不能算是可信的成岩作用指標；若以今日正常海水環境而言，水體中的 Mn (0.1~8.0ppb)、Fe (1.7~150ppb) 含量本身就相差 10 倍以上 (Ross, 1995)，因此形成於其中的碳酸鈣物質（如腕足殼體）也反映了此二元素間的含量差異。

一般而言腕足動物的低鎂方解石質殼體在礦物學原理中，比鎂方解石或霏石成分穩定且較能抵抗成岩作用；但即使如此，在漫長的埋藏過程中，不同殼層的腕足化石殼體保存狀況仍有所差異，一般來說處於外

側的薄稜柱層相對內側較厚的纖維層較容易受到成岩作用的影響；另外前人研究腕足生態時也發現即使是保存良好的薄稜柱層，也通常無法避免腕足自身生機效應的影響（Grossman et al., 1996；Brand et al., 2003）。因此一般認為能與周圍水體達成同位素平衡且保存度較好的第二層纖維層殼體就成為主要的分析來源（Lowenstam, 1961；Carpenter and Lohmann, 1995；Brand et al., 2003）。

將製作完成的化石薄片置於 Leica DMLP 岩石薄片顯微鏡下，經透射光觀察殼體的微細構造是否清晰以確認標本的保存情形；再利用真空載物艙與 CAMBRIDGE CLmk3A 產生陰極射線照射標本（8~12kv；250 μ A），觀察所有腕足化石薄片同時拍照記錄（Kodak TMAX400 黑白負片，透射光下採自動測光、陰極射線下手動曝光 4mins），初步鑑別殼體是否受過成岩作用影響。

3.3 穩定碳氧同位素分析

根據透射光與陰極射線檢視腕足化石薄片的結果，分別選取微細構造清楚且不發光的殼體、不同發光程度的殼體與圍岩部分，用牙科不銹鋼電鑽進行微取樣並在照片上標記取樣位置，分別以 NL 代表不發光殼體、SL 代表輕微發光、L 代表發光殼體、LM 代表發光圍岩部分，若鑽取部分涵蓋上述兩種區域，則視比例標記為 NL+L 或 NL+LM。將殼體碳酸鈣粉末裝於標本反應瓶中，放在全自動微量多樣品前處理製備系統的烘烤加熱器中，在恆溫 90°C 條件下抽真空後滴入 100%磷酸與碳酸鈣粉末完全反應產生 CO₂ 氣體，經過低溫（約-170°C）二次純化後進入 Micromass IsoPrime 質譜儀分析穩定碳氧同位素比例，並轉換分析數值相對於 PDB 標準試樣，以 VPDB 表示。實驗校正則採用國際通用標準試樣 NBS-19（ $\delta^{13}\text{C}=1.95\text{‰}$ 、 $\delta^{18}\text{O}=-2.20\text{‰}$ ），截至目前儀器分析碳氧同位素的精確度分別優於 0.03‰、0.05‰（N=177）。

3.4 電子微探針分析

使用陰極射線檢驗腕足殼體是否受到成岩作用改變僅屬於半定量的工具，同時成岩作用也可能使抑制發光的 Fe^{2+} 濃度上升而造成發光不明顯的現象，如前人研究指出即使受到成岩作用影響的腕足殼體在陰極射線檢視下仍呈現不發光狀態 (Rush and Chafetz, 1990)；另外在現生腕足研究中也發現即使是原始殼體仍有機會看到發光的現象，可能與種屬和特殊海水環境有關 (Graybeal and Heath, 1984; Barbin and Gaspard, 1995)。

若要進一步確認化石標本的保存狀態，能定性並定量分析各元素含量的電子微探針 (Electron Probe Micro-Analysis; EPMA) 就成為良好的工具，其原理是利用細電子束作為激發源，打在欲分析標本的區域，由於外加能量使得原子內部的電子脫離，而外層電子則落入內層並以 X-ray 的形式釋放能量，透過「波長散佈分析儀 Wavelength Dispersive Spectrometer (WDS)」分析 X-ray 的波長，就可以得到所分析的標本殼體中各元素的含量。

本研究共挑選 7 個不同種屬的腕足標本進行電子微探針分析，主要用於確認不同保存程度的殼體在微量元素分析方面是否和陰極射線檢驗結果一致。首先依照穩定碳氧同位素分析所用的薄片，製作相對應的另一片薄片，規劃並標記分析點，委託美國德州農工大學地質與地球物理學系 (Department of Geology and Geophysics, Texas A&M University) 進行元素分析，於薄片表層鍍碳後，使用 Cameca SX50 電子微探針 (50nA; 15Kv; ϕ 30 μm) 配合 WDS 偵測 Si、Al、Ca、S、Sr、Mn、Fe、Na、Mg 等元素含量；Fe 及 Mn 可作為成岩作用的指標，Si、Al 則可作為矽化程度的判斷，各元素的測定時間與最低偵測值分別如表 3.1 所示。

表 3.1 電子微探針分析各元素的偵測時間及最低偵測值 (Mii and Grossman, 1994)

元素	測定時間 (sec)	最低偵測值	
		ppm	mmol/mol Ca
Si	20	100	0.3
Al	20	90	0.3
Ca	20	220	
S	60	80	0.2
Sr	60	310	0.3
Mn	70	190	0.3
Fe	70	190	0.3
Na	120	70	0.3
Mg	120	50	0.2