

第三章、研究方法與原理

為了探究新疆西段天山地區於早石炭紀晚期的環境，本論文研究伊犁盆地內的五隻石炭紀晚期巨大長身貝屬腕足殼體，以分析其碳氧同位素的方式來探討巨大長身貝屬腕足生長期間周圍的環境變化，然而，在利用其重建古環境的同時，必須考慮其是否與當時的環境達成平衡，或是其化學成份是否已遭受成岩作用影響而改變，故本論文的步驟如下所列：

1、薄片製作

首先將已鑑定完成（中國科學院南京地質及古生物研究所廖卓庭教授鑑定）的五隻巨大長身貝屬腕足化石，以 Buehler 樹脂包裹，其目的是為了避免在切割化石時造成標本破裂損毀。利用大切片機沿標本喙部至腹部縱切，將兩個對等的切面分別製作成薄片。一般認為，在兩個對等切面的相同位置所取的穩定同位素與化學元素組成大致相同。因此本研究將此對等切面分別製成薄片，一片作為穩定碳氧同位素分析研究之標本，另一片則作為微量元素含量分析標本，以供本研究比對探討之用。

2、透射光顯微鏡及陰極射線顯微鏡觀察

若是海洋性碳酸鈣受到天水成岩作用影響而改變化學組成，除了其中的氧同位素數值會降低之外， Mn^{2+} 的含量亦可能會增加，因此我們將標本置於陰極射線顯微鏡下觀察，來檢視

碳酸鈣化學組成中 Mn^{2+} 含量的多寡，以辨別是否受到成岩作用的影響 (Meyers, 1974; Pierson, 1981; Tucker, 1988)。

將全數化石薄片一一置於透射光顯微鏡下，分別觀察五隻標本薄片的微細構造，再置於陰極射線顯微鏡下觀察標本薄片是否有發光現象，用以判斷殼體的保存狀況是否良好 (Grossman et al., 1993)。本研究所分析的標本必須採用保存良好、可反應原始環境訊號的部份，因此我們利用拍照的方式紀錄殼體微細構造的保存狀況以及陰極射線下所觀察到的結果。拍照留下的紀錄作為殼體微取樣的主要依據。

3、穩定碳氧同位素分析

如同之前提過的，現生腕足動物研究顯示保存良好的纖維層殼體與稜柱層殼體，在殼體分泌時是與周圍的海水達到平衡的 (Lowenstam, 1961; Carpenter and Lohmann, 1995)。另一方面，生機效應可能會影響第一層殼體及其他殼體特殊構造的 $\delta^{18}O$ 值，通常在第一層殼體會得到較輕的 $\delta^{18}O$ 值 (Carpenter and Lohmann, 1995)，因此在我們的研究中，都將分析的採樣點限制在與周圍水體達到平衡的稜柱狀殼層中，避免所取到的殼體碳酸鈣成份沒有與周圍水體氧同位素達到平衡的可能性。

將巨大長身貝化石薄片置於顯微鏡下，利用不鏽鋼電鑽沿巨大長身貝殼體生長方向（垂直生長紋方向）進行微取樣的工作。主要是以點狀方式鑽取微細構造保存良好且陰極射線下不發光部份的稜柱狀殼體粉末，目的是為了取得保有原始環境訊號的化學組成。在殼體發光部份與圍岩部份亦鑽取少數標本粉末，作為與保存良好部份的殼體碳酸鈣粉末比對之用。將鑽取出的殼體碳

酸鈣粉末分別置於碳氧同位素分析的反應瓶內，封瓶後將反應瓶置於 Gilson 自動分析儀 (Multicarb Sample Preparation System) 中。反應瓶中的碳酸鈣粉末在 90°C 恆溫下與 100% 的磷酸反應，產生的 CO₂ 氣體以 Micromass IsoPrime 質譜儀分析其穩定碳氧同位素的組成。本研究採用國際標準試樣 NBS-19 ($\delta^{18}\text{O} = -2.20\text{‰}$; $\delta^{13}\text{C} = 1.95\text{‰}$) 做為實驗校正用的標準樣品， $\delta^{18}\text{O}$ 與 $\delta^{13}\text{C}$ 的精確值均優於 0.1‰ (N=400)。

4、微量元素分析

因為利用陰極射線觀察的方法，並不能完全的保證不發光部份殼體是保存良好的。根據 Rush 與 Chafetz (1990) 的研究指出，即使是有些受到成岩作用影響的殼體，也可能會呈現不發光現象。同樣的，有些現生的種類，其殼體即使是在未受到成岩作用影響的狀況下，也會產生發光的現象。所以我們必須進一步使用電子微探針的技術來測量殼體的微量元素含量，用來確定殼體標本的保存狀態是否良好。

電子微探分析 (EPMA: Electron Probe MicroAnalysis) 技術屬於一種顯微分析技術，可以定性與定量分析標本的化學組成。主要是利用電子束入射於標本表面，電子束會引發一系列的碰撞，可以激發標本內各種元素的電子。內層電子接收到能量被激發到外層，內層電子的位置因而產生空缺，此時原子處於不穩定狀態，因此外層的電子必須由外層回填內層電子空缺的位置，使原子回到穩定的狀態，這個過程中，由外層軌域回到內層軌域的電子會放出兩能階差的能量，產生特定波長的譜線。然而，不同的元素會產生不同的全程光譜，其中包含多種由不同外層軌域回

填到內層軌域產生的特性譜線，因此我們可以藉由觀察得到的全程光譜得知元素種類。標本若含有多種元素，則必須先將其中的光譜分析成多組光譜組，以便經由不同的譜線辨別出不同的元素種類。不同元素產生不同的譜線，可經由波長散佈分析儀(WDS: Wavelength Dispersive Spectrometer)以及能量散佈分析儀(EDS: Energy Dispersive Spectrometer)來分析標本的成份。一般而言，波長散佈分析儀常用來做定量分析，優點是能獲得高解析度及精確度；而能量散佈分析儀則以定性分析為主，具有快速且多元化的特性。

我們將巨大長身貝腕足化石薄片委託美國德州農工大學(Texas A&M University)地質及地球物理學系，進行電子微探分析的工作，量測薄片中對應事先標定之穩定同位素分析點處，以波長散佈分析方式測量微量元素含量。我們共測量鈣、鎂、鈉、鋁、硫、鐵、錳、鋁、矽等九種元素，各元素的測定時間(counting time)以及最低偵測值(detection limit)如表 3.1 所示。

表 3.1：電子微探分析中各元素的測定時間及最低偵測值。

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