



## A review of methods in carbon and oxygen isotopic analyses of tooth enamel from small fossil mammals

BAI Bin<sup>1</sup> WANG Xu<sup>2</sup>

- (1 *Key Laboratory of Vertebrate Evolution and Human Origins of Chinese Academy of Sciences, Institute of Vertebrate Paleontology and Paleoanthropology, Chinese Academy of Sciences Beijing 100044* baibin@ivpp.ac.cn)  
(2 *Key Laboratory of Cenozoic Geology and Environment, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences Beijing 100029* xuking@mail.iggcas.ac.cn)

**Abstract** Measurements of carbon and oxygen isotopes in mammalian tooth enamel have been widely used for the paleoenvironmental and paleoclimatic reconstructions. However, previous studies mainly focused on relatively large mammals owing to sample size and technique constraints. As the result of recent developments in laser and ion microprobe techniques, stable isotopic analyses can be also applied to small mammal teeth (e.g. rodents and lagomorphs). Based on the previous reports, three techniques with high accuracy and precision but requiring much smaller quantity of samples are reviewed and compared in the present paper. These techniques include: 1) laser ablation Gas Chromatography/Isotope Ratio Mass Spectrometry (GC/IRMS); 2) Direct Laser Fluorination (DLF); 3) Sensitive High Resolution Ion MicroProbe (SHRIMP II). Compared with large fossil mammals, small ones are characterized by much higher abundance, more rapid evolution and more restricted habitats. Thus, small fossil mammals can be widely used for long-term local paleoenvironment and paleoclimate studies with high-resolution in the Cenozoic era.

**Key words** small fossil mammal, tooth enamel, carbon and oxygen isotopes, laser and ion microprobe technique

## 小哺乳动物化石牙齿釉质碳、氧同位素测试方法 简介及应用前景

白 滨<sup>1</sup> 王 旭<sup>2</sup>

- (1 中国科学院古脊椎动物与古人类研究所, 中国科学院脊椎动物演化与人类起源重点实验室 北京 100044)  
(2 中国科学院地质与地球物理研究所, 中国科学院新生代地质与环境重点实验室 北京 100029)

**摘要:** 探讨古环境和古气候变化与哺乳动物演化之间的关系是目前古生物学研究领域

中的一个热点,而哺乳动物化石牙齿釉质的碳、氧同位素分析是恢复古环境和古气候的一个重要手段。以往的哺乳动物化石牙齿釉质稳定同位素分析多集中在大哺乳动物化石,这主要是受到技术手段的限制,所需的样品量较大所决定的。但最近几年随着激光和离子显微探针技术的应用,对小哺乳动物化石(如啮齿类和兔形类)的牙齿釉质碳、氧同位素的分析和应用日趋成熟和广泛。除了传统的化学处理方法之外,对小哺乳动物化石牙齿釉质碳、氧同位素的分析还有以下三种方法:1)激光剥蚀气相色谱/同位素比值质谱分析;2)直接激光氟化技术;3)离子显微探针技术(SHRIMP II)。这些技术需要的样品量少,对本体的破损小,准确度和精密度高,所以在小哺乳动物化石和一些珍贵标本(如古人类化石)的稳定同位素分析中起到了重要作用。相对于大哺乳动物化石,小哺乳动物化石数量多、演化速度快,更能反映多个层位长时间序列的古环境和气候变化;而且小哺乳动物通常没有长距离迁徙的行为,栖息地局限,所以更能准确反映化石埋藏地点的古环境和气候状况。

关键词:小哺乳动物化石,牙齿釉质,碳、氧同位素,激光和离子显微探针技术

中国法分类号:Q91-3 文献标识码:A 文章编号:1000-3118(2013)03-0242-10

## 1 前言

目前在古生物学研究领域中,对古环境和古气候的研究是一个热点,而哺乳动物化石牙齿釉质的碳、氧同位素分析是恢复古环境和古气候的一个重要手段(Zanazzi et al., 2007; Secord et al., 2008, 2012; Clementz, 2012)。这一方法主要基于以下原理:哺乳动物取食的物质(如食物和水)因来源差异而具有不同的同位素组成,这种同位素的差异是这些物质来源的天然标记,当这些物质被哺乳动物摄取并吸收时这些同位素信息便被记录到它们的组织中(Clementz, 2012)。脊椎动物的软体组织如皮肤、肌肉、毛发和羽毛含有蛋白质和脂类,在特殊环境下可以保存1~10 ka (Koch, 2007)。脊椎动物的矿化组织如骨骼、牙齿釉质和齿质主要由生物磷灰石矿物组成,还包括蛋白质和脂类;生物磷灰石(bioapatite或biogenic apatite)是羟基磷灰石( $\text{Ca}_{10}[\text{PO}_4]_6[\text{OH}]_2$ )的高度置换形式,其在牙齿釉质和齿质中保存的时间可以长达100 Ma (Koch, 2007)。在矿化组织形成的过程中,生物磷灰石中有一定比例的碳酸盐置换了羟基和磷酸根,并有一些阳离子(如Sr和Pb)置换了钙,在生物磷灰石中存在的这些碳酸盐称作结构碳酸盐(structural carbonate)(Bryant et al., 1996; 董军社、邓涛, 1998; Koch, 2007)。在脊椎动物的矿化组织中,牙齿釉质相对于齿质和骨骼具有空隙度较小、有机质含量少、晶体结构更大等特点,所以它受后期成岩作用的影响较小,因此牙齿釉质被更广泛地用在稳定同位素分析中(Koch, 2007)。

稳定同位素的组成可以用 $\delta$ 值来表示:

$$\delta(\text{‰}) = \left( \frac{R_{\text{样品}}}{R_{\text{标准}}} - 1 \right) \times 1000$$

其中R代表重同位素和轻同位素的比值,如 $R = {}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}$ 和 ${}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}$ ,相应的 $\delta$ 标记分别为 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$  (Ben-David and Flaherty, 2012)。“同位素的分馏是指在一系统中,某元素的同位素以不同的比值分配到两种物质或两相中的现象,是同位素效应的表现”(郑永飞、陈江峰, 2000:10)。

海洋、大气和陆地之间的碳储存体相互关联(Koch et al., 1992, 1995; Koch, 1998), 陆生植物和植食性动物都记录了大气CO<sub>2</sub>的 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化, 而后者变化则由海洋驱动(Koch et al., 1992)。研究表明新生代哺乳动物化石牙齿釉质中结构碳酸盐所含稳定碳同位素组成保留了新生代植被的同位素组成特点(Quade et al., 1992; Wang et al., 1994; Clementz, 2012)。

生物磷灰石中氧同位素存在于磷酸、碳酸和羟基中, 其中磷酸中的氧最能抵挡后期成岩作用的影响, 所以磷酸中的氧同位素通常用在古气候的恢复中(Grimes et al., 2008)。生物磷灰石和动物体液的氧同位素分馏是一种平衡的过程, 体液是摄入水(包括饮用水和植物中的水分)和代谢水(通过食物氧化而来)的混合(Luz et al., 1984; Koch, 1998)。由于大多数真兽类哺乳动物的体温在36~38°C(Vaughan et al., 2011:423), 生物磷灰石的氧同位素组成和摄入水、代谢水有关, 而和环境温度无关。不同大小和生理特征的哺乳动物, 摄入水和体液的 $\delta^{18}\text{O}$ 值之间有不同的线性关系(Bryant and Froelich, 1995; Grimes et al., 2008)。如果哺乳动物牙齿中的氧同位素主要来源于饮用的大气降水(meteoric water), 而在中、高纬度大气降水的氧同位素值和年平均气温具有相关性, 所以哺乳动物牙齿釉质 $\delta^{18}\text{O}$ 值在一定程度上能够反映温度的高低(Luz et al., 1984; Bryant and Froelich, 1995; Wang et al., 2008)。Bryant和Froelich (1995)认为哺乳动物的体型越大, 氧同位素从饮用水中获取的比例就越高, 由此获得的大气降水 $\delta^{18}\text{O}$ 值越准确, 所以在化石动物群中需要选择个体最大的化石类群进行古气候重建。但根据对现生啮齿类的研究, 小哺乳动物牙齿釉质磷酸盐氧同位素也同样可以用于古大气降水氧同位素以及古温度的恢复(Lindars et al., 2001; Royer et al., 2013)。

以往的哺乳动物化石牙齿釉质稳定同位素分析多集中在大哺乳动物, 这主要是因为大哺乳动物化石取样相对容易, 分析所需的样品量较大所决定的; 小哺乳动物化石(如啮齿类和兔形类)由于个体较小和技术手段的限制, 在稳定同位素分析中少有涉及。最近几年随着新技术的发展(如激光熔蚀和离子显微探针技术), 小哺乳动物牙齿釉质碳、氧同位素的分析和应用也日趋成熟和广泛(Grimes et al., 2008; Hynek et al., 2012)。这些技术需要的样品量少, 对标本的破损小, 准确度(accuracy)和精密度(precision)高, 在小哺乳动物化石和一些珍贵标本(如古人类化石)的稳定同位素分析中有重要作用。本文对最近几年小哺乳动物化石牙齿釉质碳、氧同位素的测试方法进行简单介绍, 并对其应用前景进行展望。

## 2 小哺乳动物牙齿釉质碳、氧同位素的测量方法

传统的哺乳动物牙齿釉质中碳酸盐的碳、氧同位素分析采用磷酸溶解法(Quade et al., 1992; Wang and Cerling, 1994; Wang et al., 1994; Cerling and Sharp, 1996; 邓涛、薛祥煦, 1999), 而对于磷酸盐中的氧同位素分析则通常先将磷酸根重新沉淀为磷酸银, 之后用氟化法(BrF<sub>5</sub>)或石墨还原法等方法来分析氧同位素(Crowson et al., 1991; O'Neil et al., 1994; Lécuyer et al., 1998; Vennemann et al., 2002; Grimes et al., 2008)。由于传统的化学测试方法对样品的需求量较大(需要15 mg甚至更多的样品, 详见表1), 处理过程复杂, 所以很难适用于小哺乳动物牙齿釉质的稳定同位素分析。最近, 随着仪器技术的进步,

表1 小哺乳动物化石牙齿釉质稳定同位素测试方法的比较

Table 1 Comparison of some methods for stable isotopic analyses of tooth enamel from small fossil mammals

样品类型	生物磷灰石中结构碳酸盐碳、氧同位素				生物磷灰石中磷酸盐氧同位素			
分析方法	传统磷酸溶解法	气体自动制备装置/同位素比值质谱分析	微量碳酸盐装置/同位素比值质谱分析	激光剥蚀气相色谱/同位素比值质谱分析	传统氟化法	传统石墨还原法	高温裂解元素分析仪/同位素比值质谱分析	直接激光氟化法
样品量 (mg)	30~50	~2	0.1~0.2	~0.01	20~30	~15	~0.5	1~2
优点	分析精度高, 样品更具代表性	自动完成样品制备和分析测试, 所需样品量较小	自动完成样品制备和分析测试, 所需样品量很少	不需化学前处理, 破坏性小, 用量极少	分析精度高, 样品更具代表性	分析精度高, 样品更具代表性	自动完成样品制备和分析测试, 所需样品量较小	准确度高
缺点	需要化学前处理和离线气体制备, 所需样品量较大	需要化学前处理	需要化学前处理	氧同位素组成复杂(包括磷酸盐、碳酸盐和羟基); 不适用于大哺乳动物化石	需要化学前处理和离线气体制备, 所需样品量较大, BrF <sub>3</sub> 危险性大	需要化学前处理和人工离线制备, 所需样品量较大	需要化学前处理	需要前期处理
参考文献	Wang and Cerling, 1994; Wang et al., 1994	Amiot et al., 2010	Blaise and Balasse, 2011; Frémondeau et al., 2012	Sharp and Cerling, 1996; Passey and Cerling, 2006	Crowson et al., 1991; Grimes et al., 2008	O'Neil et al., 1994; Lécuyer et al., 1998	Lécuyer et al., 2007	Lindars et al., 2001; Grimes et al., 2004

已经出现了一些自动化的在线<sup>1)</sup>分析方法, 如应用气体自动制备装置/同位素比值质谱分析(GasBench II/IRMS)和微量碳酸盐装置/同位素比值质谱分析(Kiel IV/IRMS)等手段来

1) 指样品制备和分析测试能够通过仪器自动完成, 与“离线”相对应。

自动测定哺乳动物牙齿釉质中碳酸盐的碳、氧同位素组成(Amiot et al., 2010; Blaise and Balasse, 2011; Frémondeau et al., 2012), 以及应用高温裂解元素分析仪/同位素比值质谱分析(EA-pyrolysis-IRMS)手段来测定哺乳动物牙齿釉质中磷酸盐的氧同位素组成(Lécuyer et al., 2007)。虽然这些分析手段显著地降低了对样品量的需求(如最低只需0.1 mg样品, 见表1), 但是仍需要使用化学方法对样品进行前期处理(如去除次生碳酸盐)和提取(如沉淀磷酸银), 而为了保证这些化学前处理方法的回收率和可靠性, 仍需要至少几毫克的样品, 这样就限制了这些分析手段在小哺乳动物牙齿釉质分析方面的应用。目前, 对小哺乳动物牙齿釉质碳、氧同位素的分析主要有两种方法: 激光剥蚀气相色谱/同位素比值质谱分析(Cerling and Sharp, 1996; Sharp and Cerling, 1996; Passey and Cerling, 2006)和直接激光氟化技术(Lindars et al., 2001; Grimes et al., 2004)。此外, 还有一种最近刚报道的利用离子显微探针技术(SHRIMP II)对哺乳动物牙齿釉质的氧同位素进行分析(Aubert et al., 2012)。

## 2.1 激光剥蚀气相色谱/同位素比值质谱分析(laser ablation GC/IRMS: Gas Chromatography/Isotope Ratio Mass Spectrometry)

在20世纪80年代末到90年代初, 就有许多基于激光的方法来分析碳酸盐的同位素, 但这些方法大部分操作困难, 耗时长, 且准确度差(Sharp and Cerling, 1996)。Sharp and Cerling (1996)报道了一种新的激光脱碳技术, 该方法的测试步骤如下: 通过激光热脱碳作用产生的CO<sub>2</sub>气体在氦气载气的带动下, 通过色谱柱, 直接进入同位素比值质谱仪进行分析。因为CO<sub>2</sub>气体是通过氦气载气进入到质谱分析仪, 所以仅需要非常小的样品来定量传输(< 0.03 μmol CO<sub>2</sub>), 杂质气体则通过气相色谱进行了分离。在整个设备中, 没有真空系统和冷阱。该方法的特点是准确度高、处理迅速、对样品几乎不需要前期处理, 适用于所有碳酸盐, 而且原位空间分辨率可以达到直径几百微米(Sharp and Cerling, 1996)。Cerling and Sharp (1996)利用该方法对马类(还包括一些熊、犀牛和长鼻类)化石牙齿釉质进行了碳、氧同位素分析, 并且和常规的磷酸溶解法和氟化法(BrF<sub>3</sub>)所得结果进行了比较。结果表明通过激光剥蚀法得到的牙齿釉质δ<sup>13</sup>C值和用常规磷酸法得到的值相同; 激光熔蚀法测得的δ<sup>18</sup>O值和磷酸盐的δ<sup>18</sup>O值几乎相同, 但比碳酸盐的δ<sup>18</sup>O值大约小7‰。对δ<sup>13</sup>C和δ<sup>18</sup>O分析的精密密度为0.5‰, 较高的值可能受样品的异质性影响, 对于同质样品碳、氧同位素分析的精密密度分别达到0.1‰和0.2‰ (Sharp and Cerling, 1996)。所以, 用激光熔蚀法测量牙齿釉质碳、氧同位素是可靠的。同时, 因为该方法所需的样品量少, 剥蚀坑(ablation pits)的直径大约在200~250 μm, 所以可以运用在小哺乳化石和一些珍贵标本(如人类化石)的碳、氧同位素测试上。

Passey and Cerling (2006)对Sharp and Cerling (1996)的方法进行了改进, 其关键的一点是使激光剥蚀坑尺寸缩小, 尤其是在深度上变小, 所以可以用来分析牙齿釉质厚度小至100 μm的标本。该技术通过以下手段实现: 采用具有非常短持续时间(~8.5 ms)和低能量(5~15 W)的CO<sub>2</sub>激光(波长10.6 μm)进行剥蚀, 并且将多次剥蚀产生的气体合并在一起进行一次同位素测定。通过和传统磷酸法的比较, Passey and Cerling (2006)改进的激光剥蚀法在准确度和精密密度上, 都可以用来测量δ<sup>13</sup>C值并进行哺乳动物食性的重建;

但激光剥蚀法测得的 $\delta^{18}\text{O}$ 值准确度要比传统方法和其他激光方法低,所以在高准确度和精密度的氧同位素分析中并不适用,但该方法可以解决 $\delta^{18}\text{O}$ 值在大尺度上的差异性。同时, Passey and Cerling (2006)的激光剥蚀法并不适合大哺乳动物(如有蹄类)牙齿釉质的分析,这主要是因为 $\text{CO}_2$ 背景值过高,导致 $\text{CO}_2$ 和样品表面间的相互反应。

激光剥蚀法测氧同位素存在着一些潜在的问题,因为所测的目标包括了生物磷灰石结构中所有成分(磷酸盐、碳酸盐和氢氧化物)的氧元素。在定量的古气候研究中,研究者认为由碳酸盐和氢氧化物所产生的氧元素相互抵消,所以全岩的 $\delta^{18}\text{O}$ 值就是磷酸盐的 $\delta^{18}\text{O}$ 值(Grimes et al., 2008)。虽然这种假设在现生类群的研究中是可信的,但由于化石类群的碳酸盐和氢氧化物容易受到成岩作用的改变,所以它们的氧元素可能并不能完全抵消(Grimes et al., 2008)。

## 2.2 直接激光氟化法(DLF: Direct Laser Fluorination)

该方法最初由Lindars et al. (2001)介绍, Grimes et al. (2004)对该方法进行了改进。与其他激光氟化技术不同, DLF通过对样品的前期处理,只对生物磷灰石中磷酸盐的氧同位素进行分析,需要的样品量仅约1~2 mg。DLF包括两个步骤:首先将牙齿样品在 $400^\circ\text{C}$ 加热1 h,去除水结合的氧元素,并氧化去除有机质中氧元素;第二步,当样品放置在联机样品容器之上后,通过25 W  $\text{CO}_2$ 激光在连续抽高真空环境下剥蚀样品,去除碳酸盐中的氧元素,最后用激光氟化法来分析残余的磷酸钙的氧同位素,即在 $\text{BrF}_3$ 的存在下,用激光对样品进行加热和反应,磷酸盐中的氧元素被完全释放生成氧气,然后直接测定氧气的同位素组成。通过对现生两种啮齿类牙齿(包括釉质和齿质)磷酸盐 $\delta^{18}\text{O}$ 的分析, Lindars et al. (2001)认为啮齿类下颌之间和内部的差异性表明单个牙齿并不能用于古温度的恢复,但总体的标准差低,说明可以用多个样品(>5)的均值来进行古气候恢复;通过牙齿 $\delta^{18}\text{O}$ 值推算的饮用水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值比实际值仅低1.3‰,说明啮齿类牙齿磷酸盐 $\delta^{18}\text{O}$ 值可以作为古温度恢复的一个工具。Lindars et al. (2001)同时指出,乳齿、M1和M2的 $\delta^{18}\text{O}$ 值容易受到哺乳期的影响,在分析中应选取M3或P4等在断奶之后萌发的牙齿。Grimes et al. (2003)通过对DLF方法的有效性进行验证,认为前处理和DLF技术对牙齿釉质磷酸盐氧同位素的分析是可信赖的,但并不适用于对牙齿齿质和骨骼的分析。Grimes et al. (2004)通过对样品托盘和剥蚀方法的一些改动,提高了DLF技术的测试效率,使以前运行一次DLF只能测一个生物磷灰石样品和两个非磷灰石标样提升到一次测8个釉质样和4个标样。

DLF技术也存在一定的局限性,比如需要对样品进行前期处理,只能测氧同位素,而无法测量碳同位素。

## 2.3 高灵敏、高分辨离子显微探针(SHRIMP II)技术

Aubert et al. (2012)通过离子显微探针技术开展了原位氧同位素的分析,该技术对样品处理迅速,微尺度同位素分析的精密度小于1‰,而且不需要化学预处理。Aubert et al. (2012)利用SHRIMP II型离子探针仪器,沿抛光切面对动物化石材料进行磷酸盐氧同位素组成分析,剥蚀坑直径约25  $\mu\text{m}$ ,深度2~3  $\mu\text{m}$ 。根据该方法, Aubert et al. (2012)分析了化石有蹄类和尼安德特人牙齿釉质,并且和传统质谱方法所得数据进行了比较,结果表

明新方法测得的 $\delta^{18}\text{O}$ 均值能够反映出传统质谱方法所测的氧同位素组成变化趋势,而且由于取样分辨率很高,该结果可以显示牙齿内部在同位素组成上更复杂和细微的变化,这些变化可能和季节更替有关;同时,Aubert et al. (2012)用该技术分析了鱼耳石的氧同位素组成,显示出了 $\delta^{18}\text{O}$ 值在动物生存时期内明显的变化。周丽芹等(2012)报道了利用SHRIMP离子探针建立牙形石微区原位氧同位素分析的方法,并对采自西藏文布当桑二叠—三叠系剖面上的牙形石样品进行了初步的氧同位素分析,该结果可以很好地指示古温度的变化。离子显微探针技术提供了一种迅速、微尺度、高准确度的生物磷灰石同位素分析手段,而且不需要对样品进行化学预处理。但该方法尚处于起步阶段,并没有在古生物学领域得到广泛应用,还需要更多的相关实验来对其进行检验。

### 3 应用前景

和大哺乳动物化石相比,利用小哺乳动物化石生物磷灰石的碳、氧同位素分析来恢复古环境和古气候有其自身的优势(Grimes et al., 2008; Gehler et al., 2012): 1) 小哺乳动物化石数量多,演化速度快,利用筛洗法,可以在地层序列中较为连续地获取,这使得采用小哺乳动物化石的稳定同位素分析来探讨长时间序列、高分辨率的古环境和气候重建成为可能; 2) 大哺乳动物的迁徙范围较大,而大多数小哺乳动物的栖息地局限,且没有长距离迁徙的行为,所以更能准确反映化石埋藏地点的古环境状况。但和大哺乳动物相比,小哺乳动物的碳、氧同位素分析也存在着一些局限,比如在小哺乳动物生物磷灰石氧同位素的组成中,饮用水所占的比例可能很小,小哺乳动物的生理特征变化更大(比如体温),而且更易受到后期成岩作用的影响(Gehler et al., 2012)。所以,在利用小哺乳动物来确定大气降水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值以恢复古温度之前,需要保证小哺乳动物的摄入水大部分来自饮用水而不是食物,并且牙齿釉质中磷酸盐的 $\delta^{18}\text{O}$ 值没有受到成岩作用的改变(Grimes et al., 2008)。如Grimes et al. (2003)通过生境恢复和运动功能分析两个方面的证据表明灭绝的啮齿类兽鼠*Thalerimys*和*Isoptychus*主要通过地表水,而不是食物来摄入水;并通过对白齿Ca/P和F/P的比值分析,确定了牙齿釉质中的磷酸盐并没有受到成岩作用的改变。目前,国际上利用现生或化石小哺乳动物牙齿釉质碳、氧同位素来探讨环境和气候变化的技术和应用已经日趋成熟和广泛(如, Grimes et al., 2008; Gehler et al., 2012; Royer et al., 2013)。例如,Hynek et al. (2012)通过激光剥蚀GC/IRMS技术分析了阿根廷西北部Puerta de Corral Quemado地点小哺乳动物牙齿釉质碳同位素值在3.5~9.0 Ma之间的变化趋势,并讨论了 $\text{C}_4$ 植物在南美洲扩张的时间;Héran et al. (2010)利用传统方法对啮齿类门齿的全牙(bulk teeth)进行了氧同位素分析,探讨了德国南部从晚始新世到中中新世时期的气候变化,并认为这一时期的年平均气温波动在12和25°C之间。此外,Grimes et al. (2008)对小哺乳动物牙齿釉质的同位素分析进行了很好的总结。在古人类学研究中,利用激光剥蚀对样品进行分析成为恢复古人类食谱的一个重要手段。Henry et al. (2012)利用激光剥蚀GC/IRMS技术,结合牙齿微痕磨蚀特征和保存在牙齿结石中的植物化石,分析了源泉南方古猿(*Australopithecus sediba*)的食性。相比而言,国内对于哺乳动物牙齿釉质的碳、氧同位素研究大都集中在大哺乳动物化石(如,邓涛、薛祥熙, 1999; Passey et al., 2007; Wang et al., 2008),利用小哺乳动物化石牙齿釉质的稳

定同位素分析来恢复古气候环境则几乎是空白,所以加强这一方面的研究无疑具有重要意义和研究潜力。

**致谢** 感谢中国科学院古脊椎动物与古人类研究所王元青、邓涛和张兆群在论文写作过程中给予的帮助和启发,毛方园和李茜对论文提出了很好的建议,中国科学院地质与地球物理研究所的崔琳琳在实验室提供了帮助。

## References

- Amiot R, Wang X, Lécuyer C et al., 2010. Oxygen and carbon isotope compositions of Middle Cretaceous vertebrates from North Africa and Brazil: ecological and environmental significance. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*, **297**: 439–451
- Aubert M, Williams I S, Boljkovac K et al., 2012. *In situ* oxygen isotope micro-analysis of faunal material and human teeth using a SHRIMP II: a new tool for palaeo-ecology and archaeology. *J Archaeol Sci*, **39**: 3184–3194
- Ben-David M, Flaherty E A, 2012. Stable isotopes in mammalian research: a beginner's guide. *J Mammal*, **93**: 312–328
- Blaise E, Balasse M, 2011. Seasonality and season of birth of modern and late Neolithic sheep from south-eastern France using tooth enamel delta O-18 analysis. *J Archaeol Sci*, **38**: 3085–3093
- Bryant J D, Froelich P N, 1995. A model of oxygen-isotope fractionation in body-water of large mammals. *Geochim Cosmochim Acta*, **59**: 4523–4537
- Bryant J D, Koch P L, Froelich P N et al., 1996. Oxygen isotope partitioning between phosphate and carbonate in mammalian apatite. *Geochim Cosmochim Acta*, **60**: 5145–5148
- Cerling T E, Sharp Z D, 1996. Stable carbon and oxygen isotope analysis of fossil tooth enamel using laser ablation. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*, **126**: 173–186
- Clementz M T, 2012. New insight from old bones: stable isotope analysis of fossil mammals. *J Mammal*, **93**: 368–380
- Crowson R A, Showers W J, Wright E K et al., 1991. Preparation of phosphate samples for oxygen isotope analysis. *Anal Chem*, **63**: 2397–2400
- Deng T(邓涛), Xue X X(薛祥煦), 1999. Chinese Fossil Horses of *Equus* and Their Environment. Beijing: China Ocean Press. 1–158(in Chinese with English summary)
- Dong J S(董军社), Deng T(邓涛), 1998. Paleoclimatic reconstruction using carbon and oxygen isotopes of tooth enamel from mammalian fossils. *Vert Palasiat(古脊椎动物学报)*, **36**(4): 330–337(in Chinese with English abstract)
- Frémondeau D, Cucchi T, Casabianca F et al., 2012. Seasonality of birth and diet of pigs from stable isotope analyses of tooth enamel (delta O-18, delta C-13): a modern reference data set from Corsica, France. *J Archaeol Sci*, **39**: 2023–2035
- Gehler A, Tutken T, Pack A, 2012. Oxygen and carbon isotope variations in a modern rodent community — implications for palaeoenvironmental reconstructions. *Plos One*, **7**(11): e49531, doi: 10.1371/journal.pone.0049531
- Grimes S T, Collinson M E, Hooker J J et al., 2008. Is small beautiful? A review of the advantages and limitations of using small mammal teeth and the direct laser fluorination analysis technique in the isotope reconstruction of past continental climate change. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*, **266**: 39–50
- Grimes S T, Matthey D P, Collinson M E et al., 2004. Using mammal tooth phosphate with freshwater carbonate and



- phosphate palaeoproxies to obtain mean paleotemperatures. *Quaternary Sci Rev*, **23**: 967–976
- Grimes S T, Matthey D P, Hooker J J et al., 2003. Paleogene paleoclimate reconstruction using oxygen isotopes from land and freshwater organisms: the use of multiple paleoproxies. *Geochim Cosmochim Acta*, **67**: 4033–4047
- Henry A G, Ungar P S, Passey B H et al., 2012. The diet of *Australopithecus sediba*. *Nature*, **487**: 90–93
- Héran M A, Lecuyer C, Legendre S, 2010. Cenozoic long-term terrestrial climatic evolution in Germany tracked by  $\delta^{18}\text{O}$  of rodent tooth phosphate. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*, **285**: 331–342
- Hynek S A, Passey B H, Prado J L et al., 2012. Small mammal carbon isotope ecology across the Miocene-Pliocene boundary, northwestern Argentina. *Earth Planet Sci Lett*, **321–322**: 177–188
- Koch P L, 1998. Isotopic reconstruction of past continental environments. *Annu Rev Earth Pl Sc*, **26**: 573–613
- Koch P L, 2007. Isotopic study of the biology of modern and fossil vertebrates. In: Michener R H, Lajtha K eds. *Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science*. 2<sup>nd</sup> ed. Boston: Blackwell Publishing. 99–154
- Koch P L, Zachos J C, Dettman D L, 1995. Stable-isotope stratigraphy and paleoclimatology of the Paleogene Bighorn Basin (Wyoming, USA). *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*, **115**: 61–89
- Koch P L, Zachos J C, Gingerich P D, 1992. Correlation between isotope records in marine and continental carbon reservoirs near the Paleocene-Eocene boundary. *Nature*, **358**: 319–322
- Lécuyer C, Grandjean P, Barrat J et al., 1998.  $\delta^{18}\text{O}$  and REE contents of phosphatic brachiopods: a comparison between modern and lower Paleozoic populations. *Geochim Cosmochim Acta*, **62**: 2429–2436
- Lécuyer C, Fourel F, Martineau F et al., 2007. High-precision determination of  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  ratios of silver phosphate by EA-pyrolysis-IRMS continuous flow technique. *J Mass Spectrom*, **42**: 36–41
- Lindars E S, Grimes S T, Matthey D P et al., 2001. Phosphate  $\delta^{18}\text{O}$  determination of modern rodent teeth by direct laser fluorination: an appraisal of methodology and potential application to palaeoclimate reconstruction. *Geochim Cosmochim Acta*, **65**: 2535–2548
- Luz B, Kolodny Y, Horowitz M, 1984. Fractionation of oxygen isotopes between mammalian bone phosphate and environmental drinking-water. *Geochim Cosmochim Acta*, **48**: 1689–1693
- O'Neil J R, Roe L J, Reinhard E et al., 1994. A rapid and precise method of oxygen isotope analysis of biogenic phosphate. *Isr J Earth Sci*, **43**: 203–212
- Passey B H, Cerling T E, 2006. *In situ* stable isotope analysis ( $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ) of very small teeth using laser ablation GC/IRMS. *Chem Geol*, **235**: 238–249
- Passey B H, Eronen J T, Fortelius M et al., 2007. Paleodiets and paleoenvironments of Late Miocene gazelles from North China: evidence from stable carbon isotopes. *Vert PalAsiat(古脊椎动物学报)*, **45(2)**: 118–127
- Quade J, Cerling T E, Barry J C et al., 1992. A 16-Ma record of paleodiet using carbon and oxygen isotopes in fossil teeth from Pakistan. *Chem Geol*, **94**: 183–192
- Royer A, Lécuyer C, Montuire S et al., 2013. What does the oxygen isotope composition of rodent teeth record? *Earth Planet Sci Lett*, **361**: 258–271
- Secord R, Wing S L, Chew A, 2008. Stable isotopes in Early Eocene mammals as indicators of forest canopy structure and resource partitioning. *Paleobiology*, **34**: 282–300
- Secord R, Bloch J I, Chester S G B et al., 2012. Evolution of the earliest horses driven by climate change in the Paleocene-Eocene Thermal Maximum. *Science*, **335**: 959–962
- Sharp Z D, Cerling T E, 1996. A laser GC-IRMS technique for *in situ* stable isotope analyses of carbonates and phosphates.

*Geochim Cosmochim Acta*, **60**: 2909–2916

Vaughan T A, Ryan J M, Czaplewski N J, 2011. *Mammalogy*. 5<sup>th</sup> ed. Sudbury: Jones and Bartlett Publishers. 1–750

Vennemann T W, Fricke H C, Blake R E et al., 2002. Oxygen isotope analysis of phosphates: a comparison of techniques for analysis of  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ . *Chem Geol*, **185**: 321–336

Wang Y, Cerling T E, 1994. A model of fossil tooth and bone diagenesis — implications for paleodiet reconstruction from stable isotopes. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*, **107**: 281–289

Wang Y, Cerling T E, MacFadden B J, 1994. Fossil horses and carbon isotopes — new evidence for Cenozoic dietary, habitat, and ecosystem changes in North-America. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*, **107**: 269–279

Wang Y, Kromhout E, Zhang C F et al., 2008. Stable isotopic variations in modern herbivore tooth enamel, plants and water on the Tibetan Plateau: implications for paleoclimate and paleoelevation reconstructions. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*, **260**: 359–374

Zanazzi A, Kohn M J, MacFadden B J et al., 2007. Large temperature drop across the Eocene-Oligocene transition in central North America. *Nature*, **445**: 639–642

Zheng Y F(郑永飞), Chen J F(陈江峰), 2000. *Stable Isotope Geochemistry*. Beijing: Science Press. 1–316(in Chinese)

Zhou L Q(周丽芹), Williams I S, Liu J H(刘建辉) et al., 2012. Methodology of SHRIMP *in-situ* O isotopes analysis on conodont. *Acta Geol Sin(地质学报)*, **86**(4): 611–618(in Chinese with English abstract)