

文章编号: 1001-8166(2010)10-1040-11

磷酸盐氧同位素组成的测定方法 及分馏机理研究进展*

陈志刚¹, 黄奕普^{1*}, 刘广山^{1,2}, 蔡毅华¹, 卢阳阳¹, 刘润¹

(1 厦门大学海洋与环境学院, 福建 厦门 361005

2 近海海洋环境科学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘 要: 磷酸盐氧同位素组成在古气候和磷的生物地球化学循环研究中都具有十分重要的意义。测定方法和同位素的分馏机理是该类研究的基础。国际上已开展了一系列磷酸盐氧同位素的测定方法和分馏机理研究。在测定方法上, 由初期的间接法, 经高温还原裂解法到氟化法, 再演化到改进后的高温还原法(包括 TC/EA-IRMS法), 甚至激光原位技术, 样品由实验室纯化学试剂扩展到各种复杂地质样品, 在测量精确度、测量速度、样品用量、安全性和技术要求方面都有巨大改进。在分馏机理上, ①尽管 Longinelli 等建立的关系式已获得了天然样品的验证, 并认为是平衡分馏, 但实验室模拟结果与其还存在较大差异(即没有达到平衡分馏)。②在地表温度和 pH 条件下, 无机过程均不会造成水体中溶解态磷酸盐和水之间的氧同位素交换。在高温(> 70°C)及不同 pH 条件下, 即使没有生物作用也会造成溶解磷酸盐和水分子之间进行氧的同位素交换, 但不同实验室之间结果不一致。③在生物作用存在下, 溶解无机磷酸盐和水之间在地表环境会发生强烈氧同位素交换, 但除了 PPase 外, 其余均没有达到平衡值。④磷灰石的氧同位素组成要比形成它的溶解态磷酸盐的值高 1‰~1.4‰, 因此在把 Longinelli 等关系式用于溶解态磷酸盐和水体系时, 需要考虑该因素。同位素平衡分馏和条件有关, 认为无机条件下的高温(> 70°C)实验结果不一致, 以及有生物参与的培养实验结果偏离平衡值, 都是实验条件不同所致, 包括 pH、磷酸盐浓度、生物种类、生物量等。

关 键 词: 磷酸盐; 氧同位素; 磷循环; 同位素分馏

中图分类号: P595

文献标志码: A

Urey^[1]奠定了稳定同位素地球化学的理论基础。依据统计力学, 他对多种元素的同位素分馏系数进行了计算, 认为这些分馏可以提供有用的地质信息(测定古温度), 并开展了碳酸盐氧同位素古温度计研究^[2-5]。在计算古温度时需要知道古海水的氧同位素组成, 这是很困难的。Urey^[3]指出可以通过联合碳酸盐古温度计和磷酸盐古温度计, 来消除古海水氧同位素组成项来解决该问题。由于磷酸盐

氧同位素测定较碳酸盐困难, 直到 1973 年才建立起较可靠的磷酸盐氧同位素古温度计^[6]。但发现磷酸盐古温度计和碳酸盐古温度计的斜率几乎相同, 因此解决不了古温度计中古海水氧同位素组成问题。由于磷酸岩比碳酸岩稳定, 后期作用对其氧同位素组成的影响较碳酸岩弱, 因此它仍被广泛用来进行古气候研究^[7], *Paleogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 在 1996 年第 126 期还就该领

① 收稿日期: 2010-04-12 修回日期: 2010-08-24

* 基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目“磷酸盐的氧同位素组成对厦门海域磷循环的示踪”(编号: 40706033); 中国大洋协会国际海底区域研究开发“十一五”项目“热液羽状流的化学与同位素特征及其指示意义”(编号: DYXM-115-02-1-12); 厦门大学自选课题“南极普里兹湾及其邻近海域的同位素地球化学”(编号: 2002xk 018)资助。

作者简介: 陈志刚(1974), 男, 陕西商州人, 助理教授, 主要从事同位素海洋学研究, E-mail: chzhg@xmu.edu.cn

* 通讯作者: 黄奕普(1936), 男, 福建南安人, 教授, 主要从事同位素海洋学研究, E-mail: yphuang@xmu.edu.cn

域出版了专辑。

同时, 磷又是一个重要的营养元素, 它在主要的生命过程中都扮演着重要角色。水体中磷的来源及生物地球化学循环过程对海洋化学、环境科学及水产养殖等都具有重要意义。然而由于磷只有一个稳定同位素 (^{31}P), 研究手段比较单一, 因此海洋磷循环研究的广度和深度都无法和碳、氮相比。磷酸根中 1 个磷原子和 4 个氧原子相连, 它们结合很紧密 (键能 359.8 kJ/mol)。研究显示, 在地表无机 (无生命活动) 条件下, 磷酸根和水分子不会发生氧交换^[8-10], 因此很多科学家将目标转移至具有 3 个稳定同位素的氧, 即磷酸盐的氧同位素组成研究。磷酸盐的氧同位素组成可用来示踪水体中磷的来源^[11-12], 同时也可示踪海洋中磷的生物地球化学循环过程^[13-18], 是海洋磷循环研究中一个不可多得的示踪剂。

万德芳等^[19]建立了生物残骸中磷酸盐氧同位素组成的测定方法。Zheng^[20]利用增量法 (increment method) 对不同形态磷灰石 (OH^- 、 Cl^- 和 F^- 磷灰石) 与碳酸钙、石英及水之间的氧同位素分馏进行了计算, 结果说明磷灰石的氧同位素组成可以用来计算古海水温度。Ling 等^[21]利用沉积岩中磷灰石的氧同位素组成对古海水温度进行了估计。测定方法和分馏机理是稳定同位素地球化学研究的基础, 鉴于国内磷酸盐氧同位素研究尚处于初级阶段, 因此本文对磷酸盐氧同位素的测定方法以及分馏机理的研究现状和进展进行介绍, 以期对国内该类研究的开展有所促进。

1 磷酸盐的氧同位素测定方法

1.1 早期 (1937—1960 年) 磷酸盐氧同位素组成的测定方法

该阶段主要是利用富 ^{18}O 的水来示踪 PO_4^{3-} - H_2O 之间的氧交换^[22-23] 以及有机磷的水解机理^[24-25], 研究物质主要是实验室纯的化学试剂。在初期是采用水密度变化法^[22-23]。Cohn 等^[26]首次根据 H_2O - CO_2 平衡法用质谱测定了水的氧同位素组成, 并用该法测定了 KH_2PO_4 的高温释放水, 然后计算出 KH_2PO_4 的氧同位素组成^[25-27]。 H_2O - CO_2 平衡法远较水密度变化法准确, 但由于该方法有同位素稀释效应, 因此样品的需要量比较大, 同时也要求 KH_2PO_4 必须完全脱水。之后 Cohn^[28] 将 PO_4^{3-} 转化为 $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, 并将 C 和 $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ 混合加热到 1350°C , 用质谱测定释放的 CO 。该方法比较直接,

方便, 样品用量也较少, 是磷酸盐氧同位素组成测定方法的一个重大突破, 但空气中 N_2 会对 CO 造成干扰。Williams 等^[29] 将 KH_2PO_4 和 $\text{Hg}(\text{CN})_2$ 在 $240\sim 300^\circ\text{C}$ 之间反应, 用质谱测定生成的 CO_2 , 克服了 N_2 干扰。Anbar 等^[30] 将 PO_4^{3-} 通过高氯酸银转化为 Ag_3PO_4 沉淀, 将 Ag_3PO_4 在 Pt 管中加热至 1000°C , 对释放的 O_2 用质谱直接测定。由此可以看出早期是通过“密度法”和“平衡法”测定水的氧同位素, 然后去计算磷酸盐的氧同位素组成, 是间接法。后来是通过“高温还原-裂解法”, 直接测定释放的 O_2 或把 O_2 转化为 CO/CO_2 测定。

1.2 氟化法对磷酸盐氧同位素组成的测定 (1960—1995 年)

这一时期的研究对象主要是天然样品。由于天然样品组成比较复杂, 必须先将样品中的 PO_4^{3-} 分离出来, 转化为 BPO_4 或 Ag_3PO_4 , 采用氟化法测定。该方法是 Tudge^[31] 借鉴硅酸盐的方法创立的。他把样品溶解并除有机质后, 将 PO_4^{3-} 先后转化为钼酸铵和磷酸铵镁沉淀来除杂质。溶解沉淀, 并将 PO_4^{3-} 转化为 $\text{BPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 沉淀 (在 $75\sim 175^\circ\text{C}$ 为 $\alpha\text{-BPO}_4$)。用 BF_3 氟化 $\alpha\text{-BPO}_4$, 质谱测定释放的 O_2 。之后 Longinelli 研究组和 Lolodny 研究组在 Tudge^[31] 方法基础上对现代生物骨骼及生物化石中的磷酸盐氧同位素组成进行了大量研究^[32-37]。Longinelli^[32] 方法改进之处是将 O_2 转化为 CO_2 进行测定 (之后其他氟化法均采用该方法)。Kobdny^[35] 与 Tudge^[31] 不同之处是采用 BF_5 氟化。万德芳等^[19] 也是采用 BF_5 进行氟化。Tudge^[31] 方法的主要缺点是: 样品处理步骤麻烦, 样品需要量大 ($20\sim 40 \text{ mg BPO}_4$), $\alpha\text{-BPO}_4$ 很容易吸水。

$\alpha\text{-BPO}_4$ 吸水对结果影响很大。Karhu 等^[38] 将 $\alpha\text{-BPO}_4$ 在高温条件下 (420°C) 转化为 $\beta\text{-BPO}_4$, 后者的吸水性较 $\alpha\text{-BPO}_4$ 弱。用氟化法 (BF_5) 对 $\beta\text{-BPO}_4$ 进行氧同位素测定, 发现 $\alpha\text{-BPO}_4$ 的测值较 $\beta\text{-BPO}_4$ 的测值低, 说明吸附水对 $\alpha\text{-BPO}_4$ 造成了影响。Baxter 等^[39] 很早就发现 Ag_3PO_4 具有纯度高、稳定、不吸水的特征。Firsching^[40] 也建立了从均相溶液中沉淀大晶体 Ag_3PO_4 的简便方法 (氨挥发法), 因此 Ag_3PO_4 是一个很好的选择。

Wright 等^[41] 将正磷酸盐转化为 Ag_3PO_4 , 首次用 BF_5 对 Ag_3PO_4 进行氟化来测定磷酸盐的氧同位素组成。Crowson 等^[42] 沿用并改进了该方法, 也对 Tudge^[31] 的 PO_4^{3-} 分离过程进行了改进, 该方法需要

Ag_3PO_4 的量为 10~25 mg

1.3 高温还原法对磷酸盐氧同位素组成的测定 (1995年至今)

尽管氟化法可以将 Ag_3PO_4 中的氧 100% 的提取出来, 但由于要使用到危险试剂 BF_5 或 BF_3 , 因此不少研究者一直努力寻找替代方法。

O'Neil 等^[43] 改进了 Anbar 等^[30] 建立的 Ag_3PO_4 高温裂解法。将一定量的石墨和 Ag_3PO_4 混合封在石英管中, 在高温 (1 200°C) 下裂解 Ag_3PO_4 , 用质谱测 CO_2 , 与 Anbar 等^[30] 方法不同之处在于 O'Neil 等^[43] 测定的是天然样品, 对化学处理流程也进行了改进, 并将释放的 O_2 转化为 CO_2 进行测定。该方法 Ag_3PO_4 的氧释放率为 2%, Ag_3PO_4 的需要量为 20~30 mg 避开了危险试剂 BF_5 或 BF_3 , 获得广泛应用^[8, 44-46]。与此同时, 部分学者也尝试了其他方法, 如 Stuart Williams 等^[47] 建立的 Ag_3PO_4 和 B_2 加热法, Holmden 等^[48] 建立的负热离子质谱法 (Negative thermal ion mass spectrometry), 这 2 种方法的测量精度较低 (1%), 技术要求较高, 故应用较少。

随着 TC/EA-RMS 技术的问世, 可以实现 O'Neil 等^[43] 方法的自动化。Komexl 等^[49] 首次通过改进的元素分析仪 (EA) 在 1 400°C 高温还原 Ag_3PO_4 , 用同位素比值质谱仪 (RMS) 对形成的 CO 进行了在线同位素测定, 分析精度为 0.2%, 氧的回收率为 87%。Wenzel^[50] 也采用红外 (CO_2 激光 (infrared/ CO_2 laser) 加热 Ag_3PO_4 和石墨的混合物, 对形成的 CO 通过 RMS 测其氧同位素组成。

Vennemann 等^[51] 以 Ag_3PO_4 为对象, 对 BF_5 氟化法、石英管石墨加热还原法^[43] 和 TC/EA-IRMS 3 种方法进行了比较研究。结果显示 BF_5 氟化法具有最好的精密度和准确度, 可以作为评价其他方法的基础。石英管石墨加热还原法具有 BF_5 氟化法类似的准确度, 但需要对石墨的型号、用量以及石英管的型号、尺寸等进行校正。TC/EA-IRMS 的准确度较前面二者低, 但可通过间隔测定标准进行校正, 精密度可以达到 0.3%。TC/EA-RMS 法最大优点是操作简便, 测定速度快, 样品需要量少 (2 mg Ag_3PO_4)。尽管近年来还有少数研究继续采用 BF_5 氟化 Ag_3PO_4 的方法^[9, 52], 但 TC/EA-RMS 将是最有前景的方法。如 Blake 的实验室起初采用 O'Neil 等^[43] 的封闭石英管石墨加热还原法^[44, 45], 在 2005 年之后就改用 TC/EA-IRMS 法^[10, 17, 53]。Paytan 实验室, 先前采用 BF_5 氟化 BPO_4 法^[54], 而在之后的

研究中都采用 TC/EA-RMS 法^[11, 12, 55]。

激光剥蚀法具有快速、样品用量少、不破坏样品、可微区高分辨原位分析、无需化学分离等优点, 特别适合古气候研究的微量固体样品 (如牙釉等)。通常采用 CO_2 激光剥蚀氟化法 (CO_2 -laser fluorination)^[57] 或紫外激光剥蚀氟化法 (Ultraviolet laser fluorination)^[58], Cerling 等^[59] 也通过 CO_2 激光直接加热测试目标来产生 CO_2 , 然后用 IRMS 测定。对目标区含氧杂质的干扰进行准确校正是激光剥蚀法的主要困难。

1.4 海水中溶解磷酸盐的氧同位素测定

海水的组成十分复杂, 因此海水中溶解磷酸盐的氧同位素测定方法和地质样品很不相同。海水样品首先需要将磷酸盐进行富集, 然后将磷酸盐和海水中的其他离子以及溶解有机质进行分离。早期是将分离纯化后的磷酸盐转化为 $\alpha\text{-BPO}_4$ 用氟化法测定^[60], 现在都是将磷酸盐转化为 Ag_3PO_4 用 TC/EA-RMS 法测定^[17, 55, 61]。

Longinelli 等^[60] 首次对海水中溶解磷酸盐的氧同位素进行测定。他用附着 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的聚丙烯纤维吸附 PO_4^{3-} 。将 PO_4^{3-} 先后转化为钼酸铵和磷酸铵镁沉淀来除杂质, 然后按 Longinelli^[32] 测定地质样品的方法进行。他们发现尽管太平洋和大西洋中磷酸盐的氧同位素组成有所不同, 分别为 20.6‰ 和 19.7‰, 但没有发现其随深度和纬度发生变化, 这个结果在某种程度上造成人们对水体及有机质中磷酸盐氧同位素组成研究的忽视。但 Longinelli 等^[60] 采用附着 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的聚丙烯纤维也可能会吸附部分溶解有机磷及颗粒有机磷, 之后对有机物的数次氧化会使得这些有机磷水解成 PO_4^{3-} 。Blake 等^[46] 研究显示聚丙烯纤维上吸附的磷可被生物利用, 若没有特别保存处理, 也会造成氧同位素组成的变化。

随着测试水平的提高, 水体及有机质中磷酸盐氧同位素组成的研究, 近几年来又重获重视。国际上该方面的研究主要集中在加州大学 (Santa Cruz) Paytan 的实验室^[11-16, 54-56] 和耶鲁大学 Blake 的实验室^[10, 17, 44-46, 53, 61, 62]。

耶鲁大学的 Colman^[61] 首次对 Longinelli 等^[60] 的方法进行了改进。他先通过 3~4 次的 MAGC (氢氧化镁共沉淀) 来富集、纯化海水中的 PO_4^{3-} 。再先后通过阴离子交换树脂柱和阳离子交换树脂分别除溶解有机质和 NaHCO_3 。最后将磷酸盐转换为 Ag_3PO_4 沉淀, 用 TC/EA-IRMS 测定。Liang^[62] 在该

方法的基础上测定了沉积物间隙水中溶解态磷酸盐的氧同位素组成。

McLaughlin 等^[55]也是通过 MAGIC 法来富集 PO_4^{3-} , 但是她通过将 PO_4^{3-} 转化为 $CePO_4$ 沉淀来除杂质, 然后用阳离子交换树脂除 Ce^{3+} , 再将磷酸盐转换为 Ag_3PO_4 沉淀用 EA-RMS 测定。该方法需要 Ag_3PO_4 的量为 0.7 mg 平均标准偏差为 0.3‰。

Liang^[62]对有机磷化合物及沉积物中的无机磷的氧同位素组成进行了研究。对于有机磷, 他采用不同方式将不同组分有机磷水解, 形成无机磷酸盐, 对于沉积物, 他用硝酸提取无机磷酸盐, 然后将 PO_4^{3-} 先后转化为磷钼酸铵和磷酸铵镁沉淀进行纯化, 最后转化为 Ag_3PO_4 用 TC/EA-RMS 测定。

可以看出 Cohnan^[61]方法可以成功地去除溶解有机质, 而阴离子杂质的去除 (特别是 Cl^-) 主要是通过数次 MAGIC 共沉淀来实现, 这样会造成回收率降低, 同时也会增大溶解有机物的水解, 操作流程也比较复杂, 费时费力。McLaughlin 等^[55]在 MAGIC 共沉淀之后用 $CePO_4$ 沉淀将大部分杂质 (特别是 Cl^-) 除去, 用阳离子树脂除去 Ce^{3+} 后就可以进行 Ag_3PO_4 沉淀, 该方法流程相对简单, 对阴离子的去除效果较好, 但没有讨论溶解有机质的影响。因此将 Cohnan^[61]和 McLaughlin 等^[55]方法结合使用应该还是比较理想的方案。磷钼酸铵和磷酸铵镁沉淀是经典的磷酸盐纯化方法, 若样品中磷酸盐的含量较高, 可尝试采用该方法来分离纯化磷酸盐。

2 水分子—溶解态磷酸盐—磷灰石之间的氧同位素分馏

生物通过吸收和代谢水体中的溶解态磷酸盐, 造成水分子和溶解态磷酸盐之间氧同位素的分馏, 它是磷酸盐氧同位素示踪水体磷循环的基础。同样通过生物作用, 水体中的溶解态磷酸盐可以形成磷灰石, 造成水分子和磷灰石之间氧同位素的分馏, 这又是磷酸盐氧同位素在古气候研究中的基础。图 1 为地球表层天然条件下 (温度、pH) 这些过程及其同位素效应的示意图。表 1 对该领域的主要研究进行了总结。

2.1 水分子和磷灰石之间的氧同位素分馏

Longinelli 等^[6]首次通过对生活在不同温度范围的活生物壳体、海洋生物化石及海洋磷酸岩的氧同位素进行测定, 结合水样的氧同位素组成及温度数据, 给出了磷酸盐氧同位素古温度计:

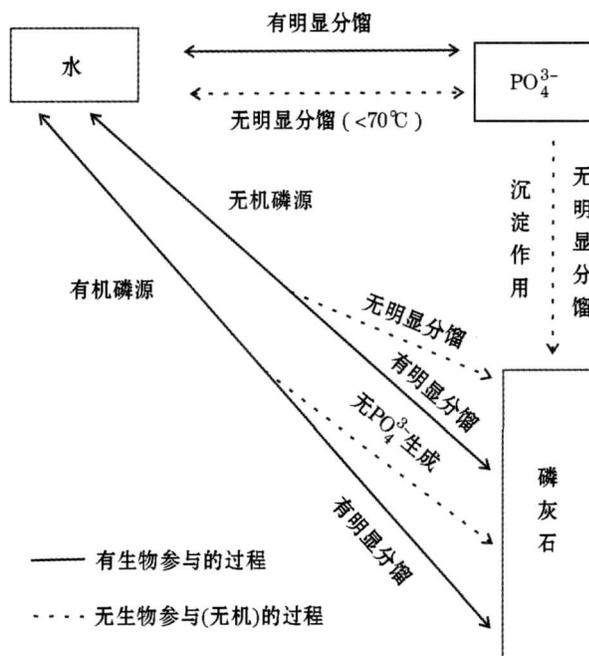


图 1 水分子、溶解态磷酸盐和磷灰石之间的氧同位素分馏示意图

Fig 1 Diagram of oxygen isotope fraction between water, dissolved phosphate and apatite

$$T(^{\circ}C) = 111.4 - 4.3 (\delta^{18}O_P - \delta^{18}O_W)$$

T 代表海水温度, $\delta^{18}O_P$ 和 $\delta^{18}O_W$ 分别代表磷灰石中磷酸盐和磷灰石形成时周围水分子的氧同位素组成。

Kobdny 等^[35]和 Lecuyer 等^[63]分别用活鱼骨头、牙齿和 Lingulide 的壳体中磷灰石的磷酸盐氧同位素组成验证了 Longinelli 等^[6]关系式, 一般认为该式代表平衡分馏^[9]。本文其他地方所提到的平衡分馏均指测量值与该式计算的理论值相吻合的情况。

Blake 等^[41]首次对此进行了实验室模拟研究, 她将磷源分为有机磷 (可溶 RNA) 和无机磷 (KH_2PO_4)。实验分为 2 组, 一组有生物 (细菌) 参与, 另一组无生物参与 (控制实验), 对形成的磷灰石和水分子的氧同位素组成进行测定。结果显示, 对于有机磷实验, 生物活动可以有效分解利用 RNA, 使水体中溶解无机磷含量大幅增高。当水分子氧同位素组成在 $-5.5\text{‰} \sim -6.6\text{‰}$ 之间时, 形成的磷灰石和水分子之间的氧同位素属于平衡分馏, 但当水分子氧同位素组成不在该范围时, 则偏离平衡分馏。她认为在 RNA 水解产生无机磷酸盐的过程中, 有 50% 左右的有机磷结合氧被保留了下来。没有生物活动时水体中溶解无机磷酸盐含量几乎没

有增加(即 RNA 没有被水解),也没有形成磷灰石。对于无机磷酸盐实验,有生物参与条件下形成的磷灰石的氧同位素组成变化较大,说明生物活动可以使磷灰石和水分子之间发生强烈氧交换,但仍没有达到平衡分馏。而没有生物参与条件下形成的磷灰石的氧同位素组成比较稳定,但均比加入的 KH_2PO_4 的值高 2%左右,水分子的氧同位素和温度的变化对其没有影响。Blake 等^[45]也采用葡萄糖-1-磷酸酯(glucose-1-phosphate)作为磷源用细菌做培养实

验,发现磷灰石的氧同位素组成也和平衡分馏预测值不一致。当她采用碱性磷酸酶(APase)对磷酸单脂(phosphamonoester)进行水解研究时^[53],发现磷灰石和水之间的氧同位素分馏远没有达到平衡值,通过计算认为和有机磷结合的氧有 75%左右被保留了下来。

可以看出,尽管 Longinelli等^[6]关系式已获得了天然样品的验证,并认为是平衡分馏,但实验室模拟结果与其还存在较大差异(即没有达到平衡分馏)。

表 1 磷灰石、溶解态磷酸盐和水之间氧同位素分馏研究统计表

Table 1 The studies of oxygen isotope fraction between apatite, dissolved phosphate and water

体系	磷源	生物	温度范围 / $^{\circ}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}_w$ 范围	溶解态 $\delta^{18}\text{O}_p$ (初始)	溶解态 $\delta^{18}\text{O}_p$ (终了)	磷灰石 $\delta^{18}\text{O}_p$	SRP [†]	持续时间	主要结论	文献
水 溶解态磷酸盐	无机	无生物活动	50~135	-28.3 ~ 14.7	11.60 ~ 11.82	-16.07 ~ 26.83			183 d	50 $^{\circ}\text{C}$ 时,磷酸盐的氧同位素组成没有变化,而在 75~135 $^{\circ}\text{C}$ 范围内,磷酸盐的氧同位素组成发生明显变化,并认为属于平衡分馏,而生物参与的磷酸或磷灰石体系可能属于动力分馏	[8]
	无机	无生物活动	70~180	-10.9 ~ 16.8	12.8	-4.2 ~ 32.9			1~20 040 h	交换程度高温大于低温,低 pH 大于高 pH,低磷酸盐浓度大于高磷酸盐浓度,重水大于轻水,低 pH 磷酸盐形态较高 pH 磷酸盐形态富集 ^{18}O	[9]
	无机	无生物活动	20~45	-21.21 ~ 99.07	10.6	11.1 ~ 13.2			4~24 min	溶解磷酸盐和水分子之间的氧同位素交换很弱 (< 2‰)。	[10]
	无机	PPase	5.7~22	-19.5 ~ 14	9.7	2.0 ~ 36.6		5~20 mol/L	0~417 h	溶解磷酸盐和水分子之间氧交换快速、充分,达到平衡分馏	[53]
无机	<i>Escherichia coli</i>	37	-6		13.5 ~ 15.6		60 ~ 1 050 $\mu\text{mol/L}$	0~539 h	随着生物量的增加,溶解磷酸盐的含量由 1 050 $\mu\text{mol/L}$ 下降到 600 $\mu\text{mol/L}$ 左右,然后再增高并维持在 900 $\mu\text{mol/L}$ 左右。磷酸盐氧同位素和溶解磷酸盐含量呈反相关,在磷酸盐含量趋于稳定时氧同位素也趋于稳定。机理尚不清楚,或许是生物动力分馏	[53]	
天然海水 + 鱼饲料	各类生物	16.8~22.5	1.3		17.6 ~ 21.2		3~7.5 $\mu\text{mol/L}$	5 min	较平衡值低,并且和温度没有相关性	[54]	
无机	<i>A. arcuatum</i> , 等	5.7~35	-18.8 ~ 99.0	13.5	10.7 ~ 74.8		5 mol/L	7~68 d	溶解态磷酸盐氧同位素有少量变化,但和平衡值相差甚远	[45]	
溶解磷酸盐 磷灰石	无机	无生物活动	20~45	-21.21 ~ 99.07	10.6~11.0	11.1~13.2	11.1~12.3		14d ~ 4a	溶液水分子的氧同位素组成和温度变化对磷灰石氧同位素影响很小。新形成的磷灰石倾向吸收轻同位素,而随时间增长及经过重结晶,磷灰石又倾向吸收重同位素,磷灰石与溶解态磷酸盐氧同位素值的差在 -2‰ ~ +1‰ 之间	[10]
无机	无生物活动	10~45	-19.8 ~ 10.2	11.6		13.4 ~ 13.9			1 week	磷灰石氧同位素组成比较稳定,比原始加入的 KH_2PO_4 高 2%左右,不受温度和水的氧同位素影响	[44]
天然海水 + 鱼饲料	各类生物	18.5~21.0	1.3		17.6 ~ 21.2	21.0 ~ 22.3	3~7.5 $\mu\text{mol/L}$	5 min	鱼骨和 <i>Clan shell</i> 中磷灰石的值较海水中溶解态磷酸盐高 ~ 1.4‰,低于平衡值,与温度的关系不明显	[54]	

续表

体系	磷源	生物	温度范围 / $^{\circ}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}_w$ 范围	溶解态 $\delta^{18}\text{O}_p$ (初始)	溶解态 $\delta^{18}\text{O}_p$ (终了)	磷灰石 $\delta^{18}\text{O}_p$	SRP [*]	持续时间	主要结论	文献
水 磷灰石	天然水体	有壳类	3.5~27.3	-7.7~ -1.0			14.7~24.4			利用天然样品, 建立了水生生物壳体中磷酸盐氧同位素与温度、水分子氧同位素之间的关系	[6]
	天然水体	鱼	3.5~25	-15.9~ -1.9			6.0~25.2			利用鱼的骨头和牙齿中磷灰石氧同位素组成, 验证了 Longinelli等 (1973) 关系式	[35]
	天然水体	<i>Lingulide</i>	12~28	-1~1			19.5~23.1			利用 <i>Lingulide</i> 壳中的磷灰石氧同位素组成, 验证了 Longinelli等 (1973) 关系式	[63]
	无机	细菌, 未分类	25	-17.7~ -12.6	11.6		9.3~33.9	10 mol/L	68 d	磷灰石和水分子之间发生强烈氧同位素分馏, 但没有达到平衡分馏	[44]
	RNA	细菌	15~35	-19.5~ -10.4			7.2~21.8		1~68 d	生物分解利用 RNA, 使溶液中无机磷含量大幅增高, $\delta^{18}\text{O}_w$ 在 -5.5%~-6.6% 之间时, 磷灰石和水分子之间氧同位素分馏接近平衡分馏。在该范围之外, 则偏离平衡分馏。没有生物的控制实验显示溶解磷酸盐的含量几乎没变化, 出没有磷灰石形成	[44]
	Glucose-1-phosphate	<i>K. aerogenes</i>	25	-18.2~ -42.2			6.5~53.3		125 h	生物活动可以有效分解利用有机质, 使水体中溶解无机磷含量大幅增高, 磷灰石和水分子之间发生强烈氧同位素分馏, 但没有达到平衡分馏	[45]
Phosphomonoester	APase	35~37	-19~ -44			-6.9~ -13		几天~几周	偏离平衡分馏。认为水解产生的无机磷酸盐有 75% 左右的氧原子来源于原有机分子。	[53]	

* 溶解活性磷酸盐浓度

这可能是由于模拟实验中磷含量比较高, 生物没有对磷进行充分代谢造成的^[53]。一般认为生物对磷酸盐的吸收代谢, 会造成 PO_4^{3-} 中的 O-P 键不断地断裂和形成, 因此会造成 PO_4^{3-} 和周围水分子发生氧交换^[27]。因此生物对磷的吸收代谢越充分 (磷含量低), 磷被循环利用次数越多, 磷酸盐与水之间的氧同位素分馏越接近平衡分馏。而实验室模拟研究由于测量上的限制, 所采用的磷酸盐浓度远大于天然浓度^[53]。

2.2 无机条件下溶解态磷酸盐—水分子之间的氧同位素分馏

基于对生物代谢磷酸盐的机理研究的兴趣, 溶解态磷酸盐与水分子之间的氧同位素分馏很早就被关注^[22, 23, 31], 这些研究显示在无机条件下 (没有生物参与), 溶解态磷酸盐与水分子之间的氧同位素没有分馏或分馏很小, 近年来一系列相关研究验证了该结论。

Lecuyer 等^[8]将已知氧同位素组成的去离子水和 KH_2PO_4 在 50~135 $^{\circ}\text{C}$ 范围内混合并密封 ($\text{pH} = 5$), 定时测定 (最长 183 天) 磷酸盐的氧同位素组成。实验结果显示在 50 $^{\circ}\text{C}$ 时, 磷酸盐的氧同位素组

成没有变化, 而在 75~135 $^{\circ}\text{C}$ 范围内, 磷酸盐的氧同位素组成发生了明显变化, 并且反应速度很快, 他认为属于平衡分馏, 并计算了分馏系数。通过图 2 可以看出他的分馏系数—温度关系线位于生物成因磷灰石关系线的上方。他认为这可能是由于生物活动优先利用轻同位素造成的, 即生物成因磷灰石和水分子之间的氧同位素分馏可能是动力分馏。若真是这样则动摇了磷酸盐氧同位素古温度计的基础。

为此, O'Neil 等^[9]专门设计了一组实验来研究不同形态磷酸盐的同位素效应。研究发现, 在 70 $^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 9$ 的溶液中溶解态磷酸盐和水之间没有氧同位素交换, 而在 $\text{pH} = 1$ 溶液中则有明显交换。在温度为 115 和 150 $^{\circ}\text{C}$ 时, 各种条件下都有明显交换, 交换规律是高温大于低温、低 pH 大于高 pH 、低磷酸盐浓度大于高磷酸盐浓度、重水大于轻水。同时他也发现低 pH 的磷酸盐形态 (含 H 离子多, 如 H_3PO_4 等) 比高 pH 的磷酸盐形态 (含 H 离子少, 如 PO_4^{3-}) 富集 ^{18}O (图 3), 富集程度随着分子中 H 离子的减少而减小。该现象在碳酸盐、硫酸盐等多元酸中都存在。O'Neil 等^[9]认为 Lecuyer 等^[8]实验中 pH 为 5 磷酸盐形态以 H_2PO_4^- 为主, 而生物一般是

利用 NaHPO_4^- 形成壳体, 因此造成 Lecuyer 等^[8] 实验值高于生物成因磷灰石 (图 2), 即它是由于磷酸盐的形态不同造成的, 而不是 Lecuyer 等^[8] 认为的生物优先利用轻同位素造成的。

Liang 等^[10] 在 20~45°C 进行了 4~24 个月实验, 结果显示在无生物活动条件下, 溶解磷酸盐和水分子之间的氧同位素交换很弱 (< 2‰)。

可以看出, 在地表温度和 pH 条件下, 无机过程

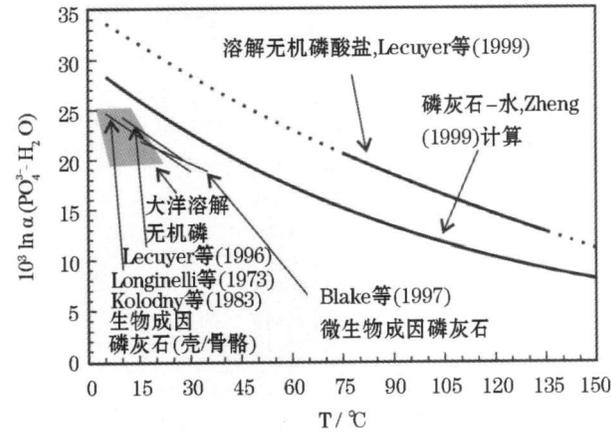


图 2 磷酸盐-水之间氧同位素分馏曲线 (引自文献[8], 增加了近几年大洋溶解无机磷数据^[14-17])

Fig. 2 Fraction curve of oxygen isotope for $\text{PO}_4^{3-} - \text{H}_2\text{O}$, modified (after reference [8] some new datum of marine dissolved phosphate were added^[14-17])

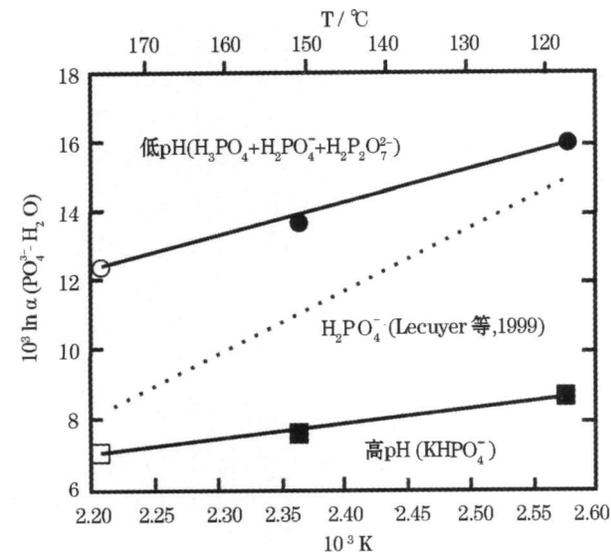


图 3 115~180°C 之间高、低 pH 条件下的溶解磷酸盐-水体系氧同位素分馏曲线^[9]

Fig. 3 Oxygen isotope fractions between aqueous phosphate and water at low and high

均不会造成水体中溶解态磷酸盐和水之间的氧同位素交换。在高温 (> 70°C) 及不同 pH 条件下, 即使没有生物作用也会造成溶解磷酸盐和水分子之间进行氧的同位素交换, 但不同实验室实验结果有所不同。这些实验都是在封闭体系, 没有发生相变, 没有生物参与, 反应进行的也较快, 因此这些反应可能都代表平衡分馏。结果的不一致可能是由于实验条件的差异造成的。同位素的平衡分馏要求是在特定的物理、化学条件下, 若实验条件不一致, 结果不一致就不难理解了。

2.3 生物或酶作用下溶解态磷酸盐-水分子之间的氧同位素分馏

生物作用几乎参与了磷循环的每个过程。既然已证明在地表自然条件下, 无机过程不会造成溶解态磷酸盐和水之间氧同位素的交换, 这使得有生物或酶作用下溶解态磷酸盐-水之间氧同位素交换研究变的单纯且更有意义。一般认为生物或酶的作用会大大加速磷酸盐和水之间氧的交换。

Blake 等^[45] 采用 5 mmol/L KH_2PO_4 作为磷源, 水分子的氧同位素组成在 -18.8‰~99.0‰ 之间, 在 5~35°C 范围内用细菌培养实验 7~68 天, 发现溶解态磷酸盐的氧同位素组成与原始加入的 KH_2PO_4 的值 (13.5‰) 相差不大, 与理论计算的平衡值不一致, 有的高于平衡值, 有的低于平衡值。尽管在 25°C、水分子值最高 (99.0‰)、培养时间最长 (68 天) 的条件下有较大交换 (值为 74.8‰), 但仍与计算的理论平衡值 (119.1‰) 相差甚远。

Paytan 等^[54] 的实验比较接近自然条件。她对鱼池中溶解态磷酸盐的氧同位素进行了 5 个月的监测, 温度在 16.8~22.5°C, 但发现测定值较平衡值低, 并且和温度之间也没有相关性。

Blake 等^[53] 发现无机焦磷酸酯酶 (PPase) 会大大增强溶解无机磷和水之间的氧同位素交换, 使反应在 5.7~22°C 范围内, 不到 500 小时就可以达到平衡。她也研究了大肠杆菌 (*Escherichia coli*) 对溶解无机磷利用过程中的同位素效应。发现随着生物量的增加, 溶解磷酸盐的含量由 1050 $\mu\text{mol/L}$ 下降到 600 $\mu\text{mol/L}$ 左右, 接着又增高并维持在 900 $\mu\text{mol/L}$ 左右。在溶解磷酸盐含量的下降及增高过程中, 磷酸盐氧同位素组成与其呈反相关关系, 在磷酸盐含量趋于稳定时 (900 $\mu\text{mol/L}$) 氧同位素组成也趋于稳定, 但一直高于平衡值, 她认为这可能是生物动力分馏造成的^[53]。

通过上述实验可以看出, 尽管在生物作用存在

下, 溶解无机磷酸盐和水之间在地表环境会发生大量氧同位素交换, 但除了 PPase 外, 其余均没有达到平衡值, 暗示溶解无机磷酸盐和水之间的氧交换可能和生物种类、生物量以及磷酸盐浓度有关。

2.4 磷灰石—溶解态磷酸盐之间的氧同位素分馏

近年来用磷酸盐氧同位素组成对现代海洋磷循环的示踪研究也普遍采用 Longinelli 等^[6]关系式。理论上只要溶解态磷酸盐在形成磷灰石的过程中没有发生氧同位素分馏, 该式可以用于溶解磷酸盐和水分子之间的氧同位素分馏研究。

Blake 等^[44]发现若没有生物活动, 由溶解磷酸盐形成的磷灰石的氧同位素组成比较稳定, 不受温度和水的同位素组成影响, 但均比加入的原始 KH_2PO_4 的氧同位素值高 2% 左右。Liang 等^[10]首次专门就该问题进行了研究, 他在 20~45°C 无生物活动条件下, 向 KH_2PO_4 和 NaF 混合溶液中加入碳酸钙粉末, 形成自生磷灰石。结果显示磷灰石及其平衡溶液中溶解无机磷酸盐的氧同位素值均较初始磷酸盐的氧同位素值高, 水分子的氧同位素组成和温度变化对其影响很小, 和 Blake 等^[44]的结果一致。他也发现新形成的磷灰石倾向吸收轻同位素, 而随时间增长及重结晶作用, 磷灰石又倾向吸收重同位素, 磷灰石与溶解态磷酸盐氧同位素值的差在 -2% ~ +1% 之间变化。因此在长时间尺度, 磷灰石较溶解磷酸盐氧同位素值高大约 +1%。Paytan 等^[54]也发现鱼池中鱼骨与生物壳体中磷灰石的氧同位素值较溶解态磷酸盐的高 1.4% 左右。

可以看出磷灰石的氧同位素组成要比形成它的溶解态磷酸盐的值高 1% ~ 1.4%, 因此在把 Longinelli 等^[6]关系式用于溶解态磷酸盐和水体系时, 需要考虑该因素。当然最好的方法是直接建立海水中溶解态磷酸盐、水分子氧同位素及温度之间的关系式。

3 展 望

磷酸盐氧同位素在古气候和现代磷循环方面都有巨大的应用前景。当前还有很多基础问题需要研究。如: ①直接建立海水中溶解态磷酸盐和水分子间氧同位素平衡分馏关系式是磷酸盐氧同位素示踪水体磷循环的基础。②分馏机理研究。生物优先吸收碳、氮的轻同位素并固定在组织内, 因此生物的代谢会对水柱中碳、氮产生明显的动力分馏。而磷酸根所含的氧不同, 首先, 生物组织所固定的磷量相对较少, 并且由于 ATP 是重要的能量载体, 因此生物

代谢磷酸盐速度较快, 即生物在不停地吸收和排放磷酸盐, 在该过程中磷酸盐和水分子之间氧同位素也在不断发生交换, 因此对于磷酸盐氧同位素, 生物活动可能不会造成动力分馏或可以忽略, 有生物参与的溶解态磷酸盐和水分子之间氧同位素属于平衡分馏。但需要更详细的研究来验证。③在有机质分解和生物代谢磷酸盐过程中, 磷酸盐和周围水分子间氧同位素的具体交换方式仍不清楚。

4 结 论

(1) 磷酸盐氧同位素测定方法由初期的间接法, 经高温还原/裂解法到氟化法, 再演化到改进后的高温还原法 (包括 TC/EA-IRMS), 甚至激光原位技术, 样品由实验室纯化学试剂扩展到各种复杂地质样品, 在测量精确度、测量速度、样品用量、安全性和技术要求方面都有巨大改进。

(2) 尽管 Longinelli 等^[6]关系式已获得了天然样品的验证, 并认为是平衡分馏, 但实验室模拟结果与其还存在较大差异 (即没有达到平衡分馏)。这可能是由于模拟实验中磷含量比较高, 生物没有对磷进行充分代谢造成的。

(3) 在地表温度和 pH 条件下, 无机过程均不会造成水体中溶解态磷酸盐和水之间的氧同位素交换。在高温 (>70°C) 及不同 pH 条件下, 即使没有生物作用也会造成溶解磷酸盐和水分子之间进行氧的同位素交换。

(4) 在生物作用存在下, 溶解无机磷酸盐和水之间在地表环境会发生大量氧同位素交换, 但除了 PPase 外, 其余均没有达到平衡值。

(5) 同位素平衡分馏是和条件有关的, 无机条件下的高温 (>70°C) 实验结果不一致, 以及有生物参与的培养实验结果偏离平衡值, 都说明环境的重要性, 环境包括 pH、磷酸盐浓度、生物种类、生物量等。

(6) 磷灰石的氧同位素组成要比形成它的溶解态磷酸盐的值高 1% ~ 1.4%, 因此在把 Longinelli 等^[6]关系式用于溶解态磷酸盐和水体系时, 需要考虑该因素。

参考文献 (References):

- [1] Urey H C. The thermodynamic properties of isotopic substances [J]. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 1947, 5: 562-581.
- [2] Urey H C. Oxygen isotopes in nature and in the laboratory [J]. *Science*, 1948, 108(2 810): 489-496.

- [3] Urey H C, Lowenstan H A, Epstein S, *et al*. Measurement of paleotemperatures and temperatures of the upper Cretaceous of England, Denmark, and the southeastern United States[J]. *Geological Society of America Bulletin*, 1951, 62(4): 399-416.
- [4] McKinney C R, McCreath J M, Epstein S, *et al*. Improvements in mass spectrometers for the measurement of small differences in isotope abundance ratios[J]. *Review of Scientific Instruments*, 1950, 21(8): 724-730.
- [5] Epstein S, Buchsbaum R, Lowenstan H A, *et al*. Revised carbonate-water isotopic temperature scale[J]. *Geological Society of America Bulletin*, 1953, 64(11): 1315-1325.
- [6] Longinelli A, Nuti S. Revised phosphate-water isotopic temperature scale[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1973, 19: 373-376.
- [7] Blake R E, Chang S J, Leland A. Phosphate oxygen isotopic evidence for a temperate and biologically active Archean ocean[J]. *Nature*, 2010, 464: 1029-1032.
- [8] Lecuyer C, Grandjean P, Sheppard S M F. Oxygen isotope exchange between dissolved phosphate and water at temperatures $\leq 135^{\circ}\text{C}$: Inorganic versus biological fractionations[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63(6): 855-862.
- [9] O'Neil J R, Vennemann T W, McKenzie W F. Effects of speciation on equilibrium fractionations and rates of oxygen isotope exchange between $(\text{PO}_4)_{\text{aq}}$ and H_2O [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67(17): 3135-3144.
- [10] Liang Y H, Blake R E. Oxygen isotope fractionation between apatite and aqueous-phase phosphate 20-45°C[J]. *Chemical Geology*, 2007, 238(1/2): 121-133.
- [11] Young M B, McLaughlin K, Kendall C, *et al*. Characterizing the oxygen isotopic composition of phosphate sources to aquatic ecosystems[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(14): 559-568.
- [12] Elsbury K, Paytan A, Ostrom N E, *et al*. Using oxygen isotopes of phosphate to trace phosphorus sources and cycling in lake Erie[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(9): 3108-3114.
- [13] Paytan A, McLaughlin K. The oceanic phosphorus cycle[J]. *Chemical Reviews*, 2007, 107(2): 563-576.
- [14] McLaughlin K, Cademenu B J, Paytan A. The oxygen isotopic composition of phosphate in Ekholm Slough, California: A tracer for phosphate sources[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2006, 70(3): 499-506.
- [15] McLaughlin K, Kendall C, Silva S R, *et al*. Phosphate oxygen isotope ratios as a tracer for sources and cycling of phosphate in north San Francisco bay, California[J]. *Journal of Geophysical Research (Biogeosciences)*, 2006, 111, G03003. doi: 10.1029/2005JG000079.
- [16] McLaughlin K, Chavez F, Pennington J T, *et al*. A time series investigation of the oxygen isotopic composition of dissolved inorganic phosphate in Monterey bay, California[J]. *Limnology and Oceanography*, 2006, 51(5): 2370-2379.
- [17] Colman A S, Blake R E, Karid M, *et al*. Marine phosphate oxygen isotopes and organic matter mineralization in the oceans[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2005, 102(37): 13023-13028.
- [18] Markel D, Kobdny Y, Luz B, *et al*. Phosphorus cycling and phosphorus sources in lake Kinneret: Tracing by oxygen isotopes in phosphate[J]. *Israel Journal of Earth Sciences*, 1994, 43: 165-178.
- [19] Wan Defang, Ding Tiping. Determination of oxygen isotopes in the phosphate[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2001, 20(4): 448-450. [万德芳, 丁梯平. 磷酸盐中的氧同位素测定[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2001, 20(4): 448-450.]
- [20] Zheng Y F. Oxygen isotope fractionations involving apatites: Application to paleotemperature determination[J]. *Chemical Geology*, 1996, 127: 177-187.
- [21] Ling Hongfei, Jiang Shaoyong, Feng Hongzhen, *et al*. Oxygen isotope geochemistry of phosphorite and dolomite and palaeocean temperature estimation: A case study from the Neoproterozoic Doushan tuo formation, Guizhou province, south China[J]. *Progress in Natural Science*, 2004, 14(1): 77-84.
- [22] Blumenthal E, Herbert J B M. Interchange reactions of oxygen 1. Interchange of oxygen between water and potassium phosphate in solution[J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1937, 33: 849-852.
- [23] Winter E R S, Carlton M, Briscoe H V A. The interchange of heavy oxygen between water and inorganic oxy-anions[J]. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 1940: 131-138.
- [24] Herbert J B M, Blumenthal E. Mechanism of hydrolysis of inorganic esters[J]. *Nature*, 1939, 144: 248-248.
- [25] Cohn M. Mechanisms of cleavage of glucose-1-phosphate[J]. *The Journal of Biological Chemistry*, 1949, 180: 771-781.
- [26] Cohn M, Urey H C. Oxygen isotope exchange reactions of organic compounds and water[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1938, 60: 679-682.
- [27] Cohn M. A study of oxidative phosphorylation with ^{18}O -labeled inorganic phosphate[J]. *Journal of Biological Chemistry*, 1953, 201: 735-750.
- [28] Cohn M, Darysdale G R. A study with O^{18} of adenosine triphosphate formation in oxidative phosphorylation[J]. *Journal of Biological Chemistry*, 1955, 216(2): 831-846.
- [29] Williams F R, Hager L P. Method for determination of oxygen-18 content of inorganic phosphate[J]. *Science*, 1958, 128(3336): 1434.
- [30] Anbar M, Hahn M, Silver B. Determination of oxygen-18 in phosphate ion[J]. *Analytical Chemistry*, 1960, 32(7): 841-842.
- [31] Tudge A P. A method of analysis of oxygen isotopes in orthophosphate: Its use in the measurement of paleotemperatures[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1960, 18: 81-93.
- [32] Longinelli A. Oxygen isotopic composition of orthophosphate from shells of living marine organisms[J]. *Nature*, 1965, 207: 716-719.

- [33] Longinelli A, Nuti S. Oxygen isotopic ratios in phosphate from fossil marine organisms [J]. *Science*, 1968, 32: 879-884
- [34] Longinelli A, Nuti S. Oxygen isotope measurements of phosphate from fish teeth and bones [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1973, 20: 337-340
- [35] Kolodny Y, Luz B, Navon O. Oxygen isotope variations in phosphate of biogenic apatites I. Fish bone apatite: rechecking the rules of the game [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1983, 64: 398-404
- [36] Shemesh A, Kolodny Y, Luz B. Isotope geochemistry of oxygen and carbon in phosphate and carbonate of phosphorite francolite [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1988, 52: 2565-2572
- [37] Shemesh A, Kolodny Y, Luz B. Oxygen isotope variations in phosphate of biogenic apatites II. Phosphorite rocks [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1983, 64: 405-416
- [38] Karhu J, Epstein S. The implication of the oxygen isotope records in coexisting cherts and phosphates [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1986, 50: 1745-1756
- [39] Baxter G, Jones G. A revision of the atomic weight of phosphorus. First paper: the analysis of silver phosphate [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1910, 32(3): 298-318
- [40] Firsching F H. Precipitation of silver phosphate from homogeneous solution [J]. *Analytical Chemistry*, 1961, 33: 873-874
- [41] Wright E K, Hoering T C. Separation and purification of phosphates for oxygen isotope analysis [J]. *Annual Report of the Geophysical Laboratory, Carnegie Institute, Washington DC*, 1988—1989, 1989, 2: 150-137-141
- [42] Crowson R A, Showers W J, Wright E K, et al. Preparation of phosphate samples for oxygen isotope analysis [J]. *Analytical Chemistry*, 1991, 63: 2397-2400
- [43] O'Neil J R, Roe L J, Reinhard E, et al. A rapid and precise method of oxygen isotope analysis of biogenic phosphate [J]. *Israel Journal of Earth Sciences*, 1994, 43: 203-212
- [44] Blake R E, O'Neil J R, Garcia G A. Oxygen isotope systematics of biologically mediated reactions of phosphate I. Microbial degradation of organophosphorus compounds [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61: 4411-4422
- [45] Blake R E, O'Neil J R, Garcia G A. Effects of microbial activity on the $\delta^{18}\text{O}$ of dissolved inorganic phosphate and textural features of synthetic apatite [J]. *American Mineralogist*, 1998, 83: 1516-1531
- [46] Blake R E, Alt J C, Martini A M. Oxygen isotope ratios of PO_4 : An inorganic indicator of enzymatic activity and P metabolism and a new biomarker in the search for life [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2001, 98(5): 2148-2153
- [47] Stuart Williams H L Q, Swarczew H P. Oxygen isotopic analysis of silver orthophosphate using a reaction with bromine [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59: 3837-3841
- [48] Holden C, Papanastassiou D A, Wasserburg G J. Negative thermal ion mass spectrometry of oxygen in phosphates [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61: 2253-2263
- [49] Komexl B E, Gehre M, Hofling R, et al. On-line $\delta^{18}\text{O}$ measurement of organic and inorganic substances [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 1999, 13: 1685-1693
- [50] Wenzel B, Lecuyer C, Joachimski M. Comparing oxygen isotope records of silurian calcite and phosphate $\delta^{18}\text{O}$ compositions of brachiopods and conodonts [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64(11): 1859-1872
- [51] Vennemann T W, Fricke H C, Blake R E, et al. Oxygen isotope analysis of phosphates: A comparison of techniques for analysis of Ag_3PO_4 [J]. *Chemical Geology*, 2002, 185: 321-336
- [52] Grunau G, Legras M, Riou C, et al. The oxygen isotopic composition of dissolved anthropogenic phosphates: A new tool for eutrophication research? [J]. *Water Research*, 2005, 39(1): 232-238
- [53] Blake R E, O'Neil J R, Surkov A. Biogeochemical cycling of phosphorus: Insights from oxygen isotope effects of phosphoenzymes [J]. *American Journal of Science*, 2005, 305(6/8): 596-620
- [54] Paytan A, Kolodny Y, Neori A, et al. Rapid biologically mediated oxygen isotope exchange between water and phosphate [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2002, 16(1): 8
- [55] McLaughlin K, Silva S, Kendall C, et al. A precise method for the analysis of $\delta^{18}\text{O}$ of dissolved inorganic phosphate in seawater [J]. *Limnology and Oceanography: Methods*, 2004, 2: 202-212
- [56] McLaughlin K. The Oxygen Isotopic Composition of Phosphate in Marine and Estuarine Systems: A Tracer for Phosphate Sources and Cycling [D]. Stanford University, Stanford, California, 2005.
- [57] Kohn M J, Schoeninger M J, Valley J W. Herbivore tooth oxygen isotope compositions: Effects of diet and physiology [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60: 3889-3896
- [58] Jones A M, Jacum P, Young E D. High-resolution $\delta^{18}\text{O}$ analysis of tooth enamel phosphate by isotope ratio monitoring gas chromatography mass spectrometry and ultraviolet laser fluorination [J]. *Chemical Geology*, 1999, 153: 241-248
- [59] Cerling T E, Sharp Z D. Stable carbon and oxygen isotope analysis of fossil tooth enamel using laser ablation [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 1996, 126: 173-186
- [60] Longinelli A, Barteloni M, Cortecchi G. The isotopic cycle of oceanic phosphate [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1976, 32: 392-398
- [61] Colman A S. The Oxygen Isotope Composition of Dissolved Inorganic Phosphate and the Marine Phosphorus Cycle [D]. Yale University, 2002
- [62] Liang Y. Oxygen Isotope Studies of Biogeochemical Cycling of Phosphorus [D]. Yale University, New Haven, 2005
- [63] Lecuyer C, Grandjean P, Emig C C. Determination of oxygen isotope fractionation between water and phosphate from living limnuli: Potential application to paleoenvironmental studies [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 1996, 126: 101-108

Advances in the Measurement Methods and Fractionation Mechanism of the Oxygen Isotope Composition of Phosphate

CHEN Zhigang¹, HUANG Yipu¹, LIU Guangshan^{1,2}, CAI Yihua¹,
LU Yangyang¹, LIU Run¹

(1 College of Oceanography and Environment, Xiamen University, Xiamen 361005 China;

2 State Key Laboratory of Marine Environment Science, Xiamen 361005 China)

Abstract Oxygen isotope composition of phosphate is an important tracer for paleoclimatology and phosphorus cycle studies. The measurement methods and the fractionation mechanism are the basis of this kind of study. There have been a lot of these kinds of research. The measurement methods are enveloped from the indirectly methods to high temperature reduction or pyrolyze, then to fluorination, to improved high temperature reduction, at last to TC/EA-RMS and even to the laser in situ technology. The samples are extended from pure chemical reagents to the geology samples. The measurement precision, sample amount, data output, safety and technical requirement are all improved greatly. For the isotope fractionation mechanism, ① Although Longinelli's formula was confirmed by nature samples, and was regarded as equilibrium fractionation, but the results of culture experiments did not agree with the formula (not equilibrium). ② For the nature temperature and pH of the earth surface, non-biological processes can not make the oxygen exchange between the phosphate and water. But at high temperature ($> 70^{\circ}\text{C}$), phosphate and water can exchange oxygen intensively at different pH, even without biological activity. And the results of different laboratory disagree with each other. ③ The phosphate can exchange oxygen water intensively under biological process. But all are away from equilibrium fractionation except the PPase. ④ The oxygen isotope of apatite was higher than the dissolved phosphate by 1‰ ~ 1.4‰. Therefore, when the Longinelli's formula was used to the dissolved phosphate attention should be paid to this. The equilibrium fractionation is condition depended, so the disagreement of non-biological experiment results at high temperature ($> 70^{\circ}\text{C}$), and the non-equilibrium fractionation of the biological culture experiments are all the results of condition change including pH, concentration of phosphate, kinds of organism, biomass and so on.

Key words Phosphate; Oxygen isotope; Phosphorus cycle; Isotope fractionation