

磷酸盐氧同位素示踪环境中磷的来源与转化： 原理、方法与应用

杨小红^{1,2}, 张瑞雪¹, 王敬富^{2,3,*}, 贺康康^{1,2}, 陈敬安^{2,3}, 刘勇^{2,3}

(1. 贵州大学资源与环境工程学院, 贵阳 550025; 2. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 磷是地表环境中重要的生命元素。由于研究手段的限制, 目前有关磷生物地球化学循环过程及机制的认识仍然匮乏。作为一种新兴示踪剂, 磷酸盐氧同位素($\delta^{18}\text{O}_p$)成为当前研究磷生物地球化学循环的潜在有效工具。本文综述了 $\delta^{18}\text{O}_p$ 示踪环境中磷来源与循环的基础原理, 不同环境介质中 $\delta^{18}\text{O}_p$ 的分离纯化及测试方法的研究进展, 梳理了近年来 $\delta^{18}\text{O}_p$ 在环境科学领域的应用, 重点是土壤、沉积物和水生生态系统(河流、湖泊和海洋)。在此基础上, 提出了 $\delta^{18}\text{O}_p$ 在未来工作上的展望: 进一步扩展 $\delta^{18}\text{O}_p$ 分析测试技术(如低磷、高溶解有机质的样品), 在藻类、微生物体系中分馏效应的探索。

关键词: 磷酸盐氧同位素($\delta^{18}\text{O}_p$); 来源示踪; 生物地球化学循环; 土壤和沉积物; 水生生态系统

中图分类号: X142 文献标识码: A 文章编号: 1672-9250(2021)03-0325-11 doi: 10.14050/j.cnki.1672-9250.2021.49.066

磷被认为是所有已知生命形式的必要营养素, 参与着生物的代谢过程, 是核酸(DNA、RNA)、三磷酸腺苷(ATP)和磷脂等生物大分子结构和功能的重要组成部分^[1]。在自然界, 磷主要以正磷酸盐的形式广泛分布在土壤、岩石、海洋、湖泊中。随着全球人口的增加和工业的快速发展, 人类对全球磷循环产生了巨大影响, 使磷在地表环境中的流动大大增强^[2]。人为活动会释放出大量的磷, 比如磷矿开采、化肥施用、牲畜养殖、粮食生产、人类消费和排泄物等^[3-4]。磷因在这些过程中大量且持续地释放而过剩, 进而在陆地土壤、河流及海洋沉积物中不断积累。过量磷的输入极易导致地表水的富营养化、低氧区的形成和生态系统的恶化^[5], 磷也是很多河流和湖泊等水体富营养化的限制因子。因此, 了解磷在生态系统中的来源及地球化学循环过程, 是当前全球环境变化研究的关键科学问题之一。

由于地表环境中磷主要以+5价磷酸盐(PO_4^{3-})形式存在, 且只有一种稳定同位素。因此, 无法利用价态变化和磷的稳定同位素来研究磷的地球化学循环, 严重制约了磷循环研究的广度和深度。磷

酸盐氧同位素($\delta^{18}\text{O}_p$)分析测试技术的发展, 为地表磷循环的研究提供了新的、有潜力的同位素工具^[6-7]。本文全面综述了 $\delta^{18}\text{O}_p$ 技术的原理、方法和应用, 并对未来的研究重点进行展望, 旨在促进 $\delta^{18}\text{O}_p$ 技术在地表环境研究中的应用。

1 磷酸盐氧同位素可用性的基础背景

1.1 磷酸盐氧同位素示踪原理

磷共有23种同位素($^{24}\text{P} \sim ^{46}\text{P}$), 但 ^{31}P 是唯一的稳定同位素, 其余均为不稳定的放射性同位素, 如 ^{32}P (半衰期14.3天)。因磷的同位素含量低、半衰期短, 使得研究磷生物地球化学循环的手段十分有限。无法像C、N、S等元素, 利用其稳定同位素组成变化来研究物质来源和生物地球化学循环过程。但在自然界中, 大部分磷酸盐的磷原子通过共价键与四个氧原子紧密结合(P-O键的键能为359.8 kJ/mol)。磷酸盐中氧的稳定同位素 ^{18}O 与 ^{16}O 的比值即为磷酸盐氧同位素, 常用 $\delta^{18}\text{O}_p$ 表示:

$$\delta^{18}\text{O}_p = \left(\frac{R_{\text{sample}}}{R_{\text{VSMOW}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (1)$$

收稿日期: 2020-10-27; 改回日期: 2021-01-15

基金项目: 中国科学院战略先导B类专项(XDB40000000); 国家自然科学基金面上项目(41977296, 41773145)。

第一作者简介: 杨小红(1995-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为湖泊环境。E-mail: yangxiaohong@vip.skleg.cn.

* 通讯作者: 王敬富(1983-), 男, 博士, 研究员, 研究方向为湖泊环境研究。E-mail: wangjingfu@vip.skleg.cn.

式中 R_{sample} 为样品的 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比值, R_{VSMOW} 是维也纳平均海洋水标准的 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比值。

研究表明,在地表非生物作用条件下, P-O 键特别稳定,磷酸盐与周围氧原子交换过程缓慢,和水中氧原子交换的分馏效应可忽略不计^[8]。在沉淀、溶解、解吸等物理过程产生的同位素分馏甚至小于 1‰^[8-11]。因为环境中的磷酸盐非常稳定,可以保留自身的同位素值。很多研究利用 $\delta^{18}\text{O}_p$ 来示踪环境中磷的来源^[12-16]。

1.2 地表磷循环中的氧同位素分馏效应

虽然在无机条件下, $\delta^{18}\text{O}_p$ 的分馏可忽视。但是在地表环境中,生物作用几乎参与了磷循环的所有过程(如无机磷的同化、有机磷的矿化等)。并且生物作用会大大加速磷酸盐和周围水之间的氧交换,带来平衡或动力学同位素分馏^[17]。对于不同来源的 $\delta^{18}\text{O}_p$ 值,会被这种生物媒介作用下的循环过程所改变。当生物作用较强,即达到或接近平衡时, $\delta^{18}\text{O}_p$ 值就不能再反映来源的特征同位素值。相反,可以为不同磷源与微生物之间的代谢程度提供新的见解。因此,利用 $\delta^{18}\text{O}_p$ 示踪磷来源时应充分考虑生物介导下的同位素分馏效应的影响,特别是酶作用下的影响。

磷被生物循环利用的主要过程为:酶将有机磷 (P_{org}) 催化转化为无机磷 (P_{inorg}), P_{inorg} 被生物吸收利用,细胞分泌出 P_{inorg} 以及从腐烂的生物体中释放出 P_{inorg} ^[17]。 $\delta^{18}\text{O}_p$ 的同位素分馏效应主要发生在 3 个生物过程中,即细胞内 P_{inorg} 的代谢过程、细胞外

P_{inorg} 的吸收过程以及细胞外 P_{org} 化合物的酶催化水解过程。图 1 示意了简要的生物过程,其 $\delta^{18}\text{O}_p$ 的同位素分馏特征如下:

(1) 细胞内 P_{inorg} 的代谢过程: P_{inorg} 能够跨胞质膜扩散,是生物最优先利用的磷形态。焦磷酸酶普遍存在于生物活体细胞内,其可催化焦磷酸盐的水解。整个反应过程迅速,磷酸盐内的氧原子可在短时间内与周边水体中的氧原子充分交换,因此细胞内 P_{inorg} 的代谢通常被认为是平衡分馏^[18-19]。该平衡受热力学控制, $\delta^{18}\text{O}_p$ 比值是水体温度的函数,可以利用水分子氧同位素比值和温度计算获得。Longinelli 等^[20] 在 1973 年发表了该同位素分馏方程:

$$T(^{\circ}\text{C}) = 111.4 - 4.3 \times (\delta^{18}\text{O}_p - \delta^{18}\text{O}_w) \quad (2)$$

式中, T 为水体温度, $\delta^{18}\text{O}_p$ 为溶解磷酸盐的 $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{18}\text{O}_w$ 为周围水分子的 $\delta^{18}\text{O}$ 。

(2) 细胞外 P_{inorg} 的吸收过程:许多生物吸收过程会造成同位素的动力学分馏效应。在实验室条件下大肠杆菌的生长会优先利用 $^{31}\text{P}^{16}\text{O}_4^{3-}$,导致 $^{31}\text{P}^{18}\text{O}_4^{3-}$ 在细胞外环境富集^[19]。并且,聚胞菌在摄取 PO_4^{3-} 的过程中也会优先吸收同位素较轻的 $\text{P}^{16}\text{O}_4^{3-}$ ^[21]。

(3) 细胞外 P_{org} 化合物的酶催化水解过程:在水生生态系统中,有机物的细胞外水解是 P_{inorg} 再生的重要途径^[22]。 P_{org} 化合物不能被生物体直接利用^[23],当生物可利用 P_{inorg} 浓度较低时,生物体往往通过向细胞外分泌磷酸酶将 P_{org} 化合物水解成

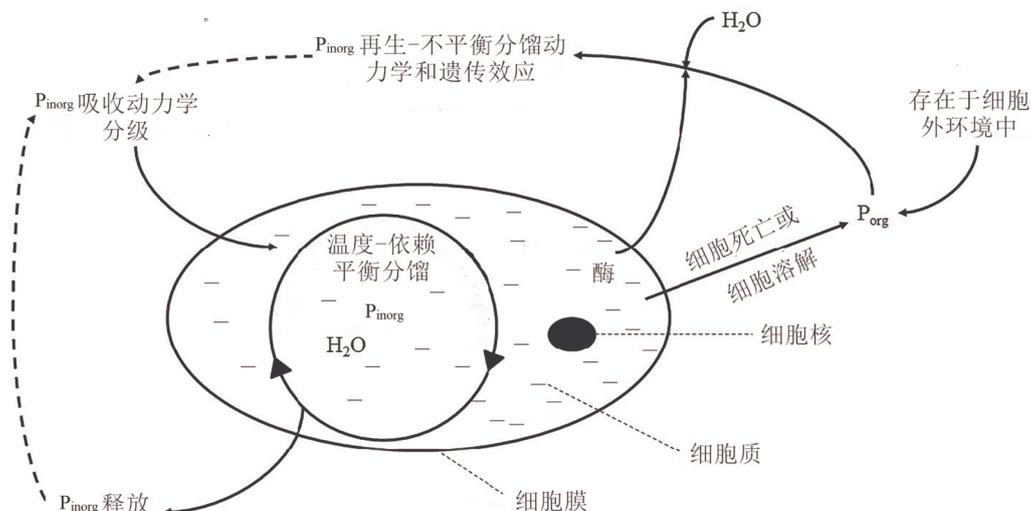


图 1 代谢过程在细胞内或细胞外环境中可能发生的同位素分馏效应示意图(改自文献 [7])

Fig.1 Schematic diagram describing the major isotope effects that can occur within the intracellular or extracellular environment due to metabolic processes (from ref. [7])

P_{inorg} 再用于生物的生长和新陈代谢。在 P_{org} 酶催化水解过程中, $P-O$ 键被裂解, P_{org} 中的氧原子被周围水分子中的氧原子替换, 生成 P_{inorg} , 造成同位素分馏^[19]。同时, 不同种类的磷酸酶以及相关的水解路径将直接影响氧同位素交换的比例, 造成不同的 $\delta^{18}O_p$ 分馏效应, 如磷酸单酯在酸性磷酸酶作用下的同位分馏为 5‰~7.5‰, 而在碱性磷酸酶作用下同位分馏则可高达 30‰^[24]。

2 磷酸盐氧同位素前处理方法研究进展

自磷酸盐氧同位素被应用以来, 对其的分析技术一直是研究的重点和难点。分析技术又分为两部分, 前处理和测试。前处理主要指去除各种介质中的杂质, 将磷酸盐分离和纯化, 以生成便于测试的稳定物质。早期研究者是利用 $BiPO_4$ 作为 $\delta^{18}O_p$ 的最终沉淀物, 但由于 $BiPO_4$ 吸水性高, 随后的研究者利用 Ag_3PO_4 代替 $BiPO_4$ 进行氧同位素分析。此后, 从不同物质中分离、纯化和沉淀磷酸盐的方法逐渐得到发展。

2.1 水生系统前处理方法的进展

当前, 水生生态系统中 $\delta^{18}O_p$ 前处理方法的简要流程为: 1) 通过共沉淀的方式富集和浓缩水体样品的 P_{inorg} ; 2) 在酸性条件下溶解沉淀物; 3) 用阴离子交换树脂/顺序沉淀去除潜在的氧源; 4) 用阳离子交换树脂去除具有干扰性的阳离子; 5) 沉淀生成 Ag_3PO_4 。

水生生态系统的前处理方法最初应用于海水, 而后应用于淡水及孔隙水^[25-27]。表 1 总结了水生生态系统主要 $\delta^{18}O_p$ 前处理方法。方法的最初是由 Longinelli 等^[20]通过附着 $Fe(OH)_3$ 的聚丙烯纤维从未过滤的水中提取和富集磷, 然后再通过将磷酸盐转化为磷钼酸铵和磷酸铵镁, 最后再通过转化为高纯度的 $BiPO_4$ 固体进行 $\delta^{18}O_p$ 测试。但这个方法会吸附部分颗粒态磷和溶解态有机磷, 最终导致同位素值偏低。而后前处理方法不断发展, 但具有各自的优缺点(表 1)。然而, 对于磷浓度太低的样品, 可能无法获得可靠的 $\delta^{18}O_p$ 值。通常, 加大样品量来增多最终产物。但, Goldhammer 等^[26]通过 $Mg(OH)_2$ 共沉淀以及微萃取的方法来富集纯化海水沉积物孔隙水中的磷酸盐, 对提取含量低的磷酸盐样品具有优势。随后 Tcacici 等^[25]针对低磷淡水提出一种 Twist Spinning Mode(TSM) 方案, 即将水样通过阴离子交换树脂以富集磷酸盐, 而后参照

Mclaughlin 等^[28]法处理。在国内, 中科院地化所陈敬安课题组围绕淡水环境介质样品 $\delta^{18}O_p$ 前处理方法进行了系统研究和技术开发^[29-31]。薛珂等^[31]在参照 Mclaughlin 的基础上, 对前处理方法进行了优化处理。通过使用 $Mg(NO_3)_2$ 、避光、调节 pH 等操作, 提高样品的纯度, 减少杂质生成。Liu 等^[30]建立了原位富集、洗脱和纯化的淡水水体前处理方法, 新方法基于 Zr-Oxide 膜原位富集水体磷酸盐、同步去除多种杂质的特点, 大幅简化了前处理操作步骤, 最终获取的高纯度的 Ag_3PO_4 固体和准确可靠 $\delta^{18}O_p$ 组成。周威^[32]建立了通过强碱性阴离子树脂吸附水体 PO_4^{3-} 的方法, 此方法减少了前处理的工作量, 并提高了效率。

2.2 土壤/沉积物前处理方法的进展

由于土壤/沉积物本身的复杂性, 其杂质含量远超水体样品, 对土壤/沉积物不同磷形态的定量提取和 $\delta^{18}O_p$ 测试往往具有挑战性。根据研究目标或特定磷形态, 研究者们开发了多种土壤和沉积物磷的化学提取方法。如单一提取法和顺序提取法。目前只有少数土壤/沉积物不同磷形态的提取技术用于研究 $\delta^{18}O_p$ 组成, 主要以提取土壤/沉积物中无机磷为主要的目标。目前, 在国际上, 土壤常用 Hedley 法^[36]提取不同磷形态, 并分析含磷提取液的 $\delta^{18}O_p$ 。对于沉积物, 其方法多样。Jaisi 和 Blake^[37]采用了由 Ruttenberg 开发的 SEDEX 法^[38]来测定不同形态磷的 $\delta^{18}O_p$ 。国内, 研究者针对方法也做了许多完善与改进。如张秀梅等^[39]建立了适合湖泊沉积物的 $\delta^{18}O_p$ 前处理方法(表 2)。Liu 等^[29]也在 Mclaughlin 等^[28]和 Zohar 等^[40]的基础上, 建立了一套淡水沉积物不同磷形态的 $\delta^{18}O_p$ 分离纯化前处理方法。该方法提出利用“无磷活性炭”快速脱色、去除沉积物 $NaHCO_3-P$ 和 $NaOH-P$ 提取液中有有机质和大部分金属杂质, 在 $HCl-P$ 提取液 $pH \sim 4$ 条件下形成 $Fe(OH)_3-PO_4$ 共沉淀、预去除大量金属阳离子和 Cl^- 等措施, 大幅简化了操作步骤和避免了有机质、 Cl^- 等杂质干扰。同时, 对于同一样品, Lei 等^[41]对比了 Hedley 法(土壤)和 SEDEX 法(沉积物)的磷形态提取方法: Hedley 法和 SEDEX 法提取的 $\delta^{18}O_p$ 值在不同磷形态之间存在较大差异。并指出 Hedley 法对于分离土壤样品不同磷形态的同位素(不同来源/生物有效性)具有很好的效率。而 SEDEX 法更适用于沉积物。因此, 对于不同样品我们应该选择合适的磷形态提取方法。具体见表 2。

表1 水生生态系统主要 $\delta^{18}\text{O}_p$ 前处理方法Table 1 Main pretreatment methods of $\delta^{18}\text{O}_p$ in aquatic ecosystem

方法	研究对象	关键步骤	优缺点
Longinelli 法 ^[20]	海水	聚丙烯纤维- $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 富集磷酸盐 $\rightarrow\text{HNO}_3$ 洗脱 $\rightarrow\text{H}_2\text{O}_2/\text{KMnO}_4$ 氧化有机质 \rightarrow 多次磷钼酸铵/磷酸铵镁沉淀 $\rightarrow\text{BiPO}_4$ 沉淀	富集效果好,但对水体磷含量要求高;聚丙烯纤维- $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 吸附的磷酸盐易在生物作用下造成氧同位素分馏,造成测试值偏低;形成的 BiPO_4 沉淀易潮解。
Gruau 法 ^[27]	淡水	样品过滤 \rightarrow 活性炭去除有机质 $\rightarrow\text{Fe}(\text{OH})_3$ 富集磷酸盐 \rightarrow 震荡解离磷酸盐 \rightarrow 阴离子交换树脂 $\rightarrow\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 沉淀	改进了 Longinelli 方法,利用 Ag_3PO_4 沉淀替换了 BiPO_4 沉淀,同时利用活性炭去除有机碳,成本低。
Colman 法 ^[33]	海水	多次 MAGIC 法沉淀 $\rightarrow\text{HNO}_3$ 溶解 \rightarrow HLB 固相萃取柱去除大分子有机质 \rightarrow 阴/阳离子交换树脂去除有机质/ $\text{Na}^+/\text{HCO}_3^-$ $\rightarrow 80^\circ\text{C}/\text{N}_2$ 条件下浓缩,形成 Ag_3PO_4 沉淀	多次 MAGIC 法实验操作繁琐、费时,易造成有机质水解;HLB 固相萃取柱去除大分子有机质效果好但其价格高且不能二次利用,实验成本较高。
Liang 法 ^[34]	海水	2 次 MAGIC 法沉淀 $\rightarrow\text{HNO}_3$ 溶解 \rightarrow 阴/阳离子交换树脂去除有机质/ HCO_3^- \rightarrow 紫外照射进一步去除有机物 $\rightarrow\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 沉淀	紫外照射法造成温度较高,可能引起氧同位素的分馏。
Mclaughlin 法 ^[28]	海水	$\text{Mg}(\text{OH})_2$ 共沉淀 $\rightarrow\text{HNO}_3$ 溶解 \rightarrow 调节 pH 生成 CePO_4 沉淀 \rightarrow 多次洗涤除 Cl^- $\rightarrow\text{HNO}_3$ 溶解 $\rightarrow\text{AG50X8}$ 阳离子交换树脂 $\rightarrow\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 沉淀	缺乏专门针对有机质的去除步骤。但 MAGIC (1 次) 法缩短了处理流程,形成 CePO_4 沉淀并多次洗涤可较好地去除 Cl^- 等干扰离子。
Goldhammer 法 ^[26]	孔隙水	样品 $\rightarrow\text{Mg}(\text{OH})_2$ 共沉淀 $\rightarrow\text{HNO}_3$ 溶解 \rightarrow 微萃取 $\rightarrow\text{AG50X8}$ 阳离子交换树脂 $\rightarrow\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 沉淀	实验操作繁琐,费时,但对于提取低含量的磷酸盐样品具有优势,且开发用于孔隙水。
Teaci 法 ^[25]	淡水	样品 \rightarrow Dowex 1X8-200 阴离子交换树脂 $\rightarrow\text{KCl}$ 洗脱 $\rightarrow\text{DAX-8}$ 树脂 $\rightarrow\text{MeL}$ 法	设计既便宜又简单,允许在现场部署,而不需要将大量样品运输到实验室进行处理。
卢阳阳法 ^[35]	海水	$\text{Mg}(\text{OH})_2$ 共沉淀 \rightarrow 硝酸+冰醋酸溶解 \rightarrow 调节 pH 生成 CePO_4 沉淀 $\rightarrow\text{AG50X8}$ 阳离子交换树脂 $\rightarrow\text{AG1-X8}$ 阴离子交换树脂去除有机质 \rightarrow 加酸超声鼓 N_2 $\rightarrow\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 沉淀	通过增加阴离子树脂去除溶解有机物,但对有机物含量特别高的样品,去除效果仍较差。
Liu 法 ^[30]	淡水	Zr-Oxide 膜原位富集 PO_4 $\rightarrow\text{NaOH}$ 洗脱 \rightarrow 调节 pH 生成 CePO_4 沉淀 $\rightarrow\text{HNO}_3$ 溶解 $\rightarrow\text{AG50X8}$ 阳离子交换树脂 $\rightarrow\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 沉淀 $\rightarrow 15\% \text{H}_2\text{O}_2$ 去除有机质 \rightarrow 干燥	有效避免了大体积采样,大大降低了过滤和杂质去除等步骤的难度(预富集步骤中即去除了绝大部分阴离子、阳离子、DOC 等杂质),节约了时间与经济成本。但该方法仅适用于碱性水体。

2.3 前处理过程中的注意事项

$\delta^{18}\text{O}_p$ 的前处理过程十分重要,这关系到能否获得准确的 $\delta^{18}\text{O}_p$ 值。分析过程中的氧源必须全部来源于磷酸盐,否则将影响数据的准确性。这要求处理过程中完全去除所有含氧污染物。包括有机物或其他含氧物质(例如 AgNO_3 、 AgO)。溶解有机物中含有高达 45% 的氧,已被证明会影响 Ag_3PO_4 的纯度^[40]。这是天然样品前处理的一大难点。研究者针对这一问题,探索了一系列解决该问题的方法。例如:无磷活性炭吸附^[27,29],紫外辐射^[34],添加树脂^[42],腐殖酸沉淀^[40]和过氧化氢氧化^[29,40]。同时公布的数据表明,这些方法不会改变磷酸盐氧同位

素的原始值。这就要求我们在处理样品的过程中确保每一步都精确的去除样品所含的杂质。例如: CePO_4 沉淀对 pH 的要求较高,其最佳的 pH 为 5.5, $\text{pH} \leq 3$ 时 CePO_4 会溶解, $\text{pH} \geq 8$ 时会产生 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 沉淀^[44]。有机磷的水解也是纯化过程中需要注意的, P_{org} 的水解可产生 P_{inorg} 。在操作过程中,使用强氧化性酸大幅度调节 pH 值或高温处理条件可能造成 P_{org} 氧化水解, P_{org} 水解产生的 P_{inorg} 会并入 Ag_3PO_4 中,从而改变了原始的 $\delta^{18}\text{O}_p$ 值。自然界存在的有机磷化合物种类繁多,不同样品之间的浓度差异也很大,所以具有很多的不确定性。因此这一方面的研究还需进一步的加强。

表2 土壤/沉积物样品 $\delta^{18}\text{O}_p$ 前处理方法Table 2 Pretreatment methods of $\delta^{18}\text{O}_p$ for soil / sediment samples

介质	样品量	样品提取	主要处理过程	有机质的去除	引文
土壤	20~25 g	1 mol/L HCl 提取	提取液→DAX-8 树脂→沉淀→BioRadAG50X8 阳离子交换树脂→ Ag_3PO_4 沉淀→15% H_2O_2 浸泡→干燥	DAX-8树脂; 15% H_2O_2	[42]
	3.3 g	采用 Hedley 法对土壤不同形态磷酸盐分级提取($\text{NaHCO}_3\text{-P}$ 、 NaOH-P 、 HCl-P)	提取液→ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 共沉淀→醋酸、硝酸溶解沉淀→调节 pH 去除有机质→ CePO_4 沉淀→BioRadAG50X8 阳离子交换树脂→ Ag_3PO_4 沉淀→15% H_2O_2 浸泡→干燥	调节 pH < 1, 使腐殖酸沉淀; DAX-8 树脂吸附; 15% H_2O_2	[40]
	—	阳离子交换膜富集无机态有效磷	样品→阴离子交换膜(BDH-551642S) → HNO_3 洗脱→DAX-8 树脂→ CePO_4 沉淀→BioRadAG50X8 阳离子交换树脂→ Ag_3PO_4 沉淀→40 °C 烘箱内烘干	DAX-8 树脂	[43]
	30 g	1 mol/L HCl 提取	提取液→DAX-8 树脂→沉淀→沉淀→BioRad AG50X8 阳离子交换树脂→氨水重结晶去除无机质→ Ag_3PO_4 沉淀→50 °C 烘干	DAX-8 树脂	[10]
沉积物	0.5 g	SEDEX 法	提取液→沉淀→阳离子交换树脂→ Ag_3PO_4 沉淀	—	[37]
	3.3 g	采用 Hedley 对不同形态磷酸盐分级提取($\text{NaHCO}_3\text{-P}$ 、 NaOH-P 、 HCl-P)	提取液($\text{NaHCO}_3\text{-P}$ 、 NaOH-P) →无磷活性炭粉去除有机质→ CePO_4 沉淀→BioRadAG50X8 阳离子交换树脂→ Ag_3PO_4 沉淀→15% H_2O_2 浸泡→冷干或 50 °C 烘箱内烘干 提取液(HCl-P) → $\text{Fe}(\text{OH})_3\text{-PO}_4^{3-}$ 共沉淀→BioRad-AG50X8 阳离子交换树脂→ CePO_4 沉淀→BioRad-AG50X8 阳离子交换树脂→ Ag_3PO_4 沉淀→15% H_2O_2 浸泡→冷干或 50 °C 烘干	活性炭; 15% H_2O_2	[29]
	—	1 mol/L HCl 提取	2.5% NaClO 除碳预处理→1 mol/L HCl 提取→氢氧化镁共沉淀、磷钼酸铵+磷酸铵镁沉淀→BioRad-AG50X8 阳离子交换树脂处理→ Ag_3PO_4 沉淀	—	[39]

注: —表示无数据

3 磷酸盐氧同位素测试方法研究进展

早期 $\delta^{18}\text{O}_p$ 组成的测定主要通过“密度法”和“平衡法”等间接法,多针对实验室的纯化学试剂^[45],这些方法不适于实际情况。随后研究者把注意力转移到天然样品。Tudge^[46]借鉴硅酸盐的方法提出了 BiPO_4 氟化法。样品溶解并去除有机质后,通过钼酸铵和磷酸铵镁沉淀将 PO_4^{3-} 转化为 $\text{BiPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (75~175 °C 为 $\alpha\text{-BiPO}_4$),然后用 BrF_3 氟化 $\alpha\text{-BiPO}_4$,用质谱测定释放的 O_2 。但该方法存在一定的缺陷,例如:样品处理步骤复杂,样品需求量大(20~40 mg BiPO_4),且 $\alpha\text{-BiPO}_4$ 极易吸水。随后发现 Ag_3PO_4 具有纯度高、稳定性好、不吸水等特征,Wright 和 Hoering^[47]首次将正磷酸盐转化为 Ag_3PO_4 ,并用 BiF_5 对其进行氟化来测定磷酸盐的氧同位素组成。尽管 Ag_3PO_4 中的氧通过氟化法可以被完全提取,但其中涉及到危险物质 BrF_5 或 BrF_3 ,这违背了绿色发展的信念。

之后,O'Neil 等^[48]建立了一种替代方法,将一定量的石墨和 Ag_3PO_4 密封在石英管中,在高温(1200 °C)下裂解 Ag_3PO_4 产生用于同位素分析的 CO_2 。尽管该方法更有效,但需要更多的样本量(10~20 mg)。随着热裂解元素分析仪-同位素质谱(TC/EA-IRMS)技术的提出和发展,极大便利了 $\delta^{18}\text{O}_p$ 的测试,并实现了 O'Neil 等方法的自动化。现今,由于 TC/EA-IRMS 具有操作简单、测定速度快、样品用量少(2 mg)等优势,目前被广泛用于 $\delta^{18}\text{O}_p$ 值的测定。该部分内容 陈志刚等^[49]进行了详细的总结与描述,本文不再详细赘述。

4 磷酸盐氧同位素方法在环境中的应用

利用溶解无机磷的 $\delta^{18}\text{O}_p$ 研究生态系统中磷的来源与循环是最新的一项工具,其研究主要集中在国外,国内处于起始阶段。自 Longinelli 和 Nuti^[20]发起的开创性工作以来, $\delta^{18}\text{O}_p$ 主要用于古环境研究。近年来, $\delta^{18}\text{O}_p$ 在环境科学领域发展十分迅速。

$\delta^{18}\text{O}_p$ 已被应用到陆地和水生生态系统等多种环境介质中磷的来源解析和地球化学循环研究^[12-13, 16, 50-52] 如图2所示。采用 $\delta^{18}\text{O}_p$ 示踪磷来源和循环过程时,必须满足以下两个条件: 1) 不同来源(端元)的 $\delta^{18}\text{O}_p$ 值存在显著差异; 2) 磷酸盐与周围环境水分子之间不发生氧交换,即无同位素分馏。不同来源的 $\delta^{18}\text{O}_p$ 值组成不同,田丽艳等^[53] 详细的总结了不同自然体系中的 $\delta^{18}\text{O}_p$ 组成,为后面的研究提供了数据参考。

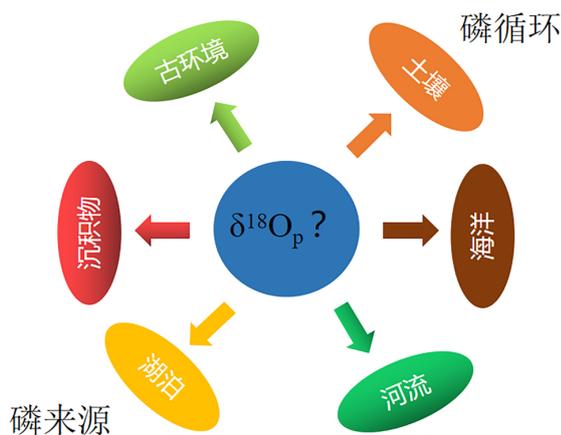


图2 磷酸盐氧同位素在环境体系应用范围示意图
Fig.2 Application range of phosphate oxygen isotope in environmental system

4.1 磷酸盐氧同位素在水生生态系统中的应用

在海洋生态系统中,地表水 P_{inorg} 含量相对较低,被认为是限制或共同限制了海洋的初级生产力。Colman 等^[33] 对太平洋和大西洋海域的研究发现:海水的 $\delta^{18}\text{O}_p$ 值受海水温度影响,温跃层以上的 $\delta^{18}\text{O}_p$ 值与海水温度成正比,而温跃层以下则变化很小,这意味着深层海水的磷矿化作用产生的 $\delta^{18}\text{O}_p$ 值与周围海水的氧同位素达到分馏平衡。 $\delta^{18}\text{O}_p$ 分馏程度与海洋生产力强弱有着较为密切的关系,而通过 $\delta^{18}\text{O}_p$ 技术可以了解海洋生态系统中磷的生物转化程度。

在河口生态系统中 $\delta^{18}\text{O}_p$ 特征已被说明能探索磷源^[18, 52]。河流中常见的磷来源主要包括支流、污水废水处理、农业土壤径流(化肥)、粪便、天然岩石和土壤的风化等。只要源同位素特征没有被微生物过度分解导致平衡同位素分馏,可根据 $\delta^{18}\text{O}_p$ 值区分河流中磷的潜在来源^[13-15]。Yasu 河^[12] 具有较宽的 $\delta^{18}\text{O}_p$ 范围(10.3‰~17.6‰),表明是来自各种磷源的同位素特征。大部分支流的溶解 P_{inorg} 的

$\delta^{18}\text{O}_p$ 值与平衡值相差很大(偏轻为主),表明河水中的磷酸盐没有被生物充分吸收,说明支流可用于识别流域磷源。Granger 等^[14] 系统地研究了 Taw 河流(英国),发现周围的潜在来源包括污水处理厂出水(16.4‰~19.7‰)、乳制品厂最终废水(16.5‰~17.8‰)、自来水(17.8‰~18.4‰)、农业肥料(13.3‰~25.9‰)、动物废物(12‰~15‰)、家庭化粪池(20.5‰~21.1‰)、河床沉积物(16.7‰~17.6‰)、支流(17.1‰~18.8‰)。可见不同物质 $\delta^{18}\text{O}_p$ 值具有自身特征以区分来源。然而,一些研究发现不同源的同位素范围有重叠。Young 等^[15] 在先前的研究中就表明虽然不同种类的样品之间的 $\delta^{18}\text{O}_p$ 值存在重叠,但测量的大范围表明,该技术可能有助于区分个别磷酸盐来源和某些一般磷酸盐来源。大多数水样的 $\delta^{18}\text{O}_p$ 值未达到平衡同位素,表明河流内的源特征不会被轻易地叠加。这可能是由于磷的停留时间短,以至于无法完成河流内微生物磷的转化,增加了源 $\delta^{18}\text{O}_p$ 信号保留的可能性。这间接验证了水体流量对 $\delta^{18}\text{O}_p$ 值有显著影响^[18]。

磷被认为是淡水湖泊富营养化的限制性因子,因此导致湖泊水体底部缺氧、蓝藻泛滥等不利影响。Elsbury 等^[16] 首次将磷酸盐氧同位素技术引入湖泊水环境。其对北美 Erie 湖 $\delta^{18}\text{O}_p$ 的时空分布研究发现,湖水 $\delta^{18}\text{O}_p$ 值与周围环境基本不平衡,表明可以识别源特征。同时在其研究中还发现湖水 $\delta^{18}\text{O}_p$ 值总比河流的高,存在一个或多个 $\delta^{18}\text{O}_p$ 值较高的磷酸盐未特征化来源。这可能是由沉积物在还原条件下释放磷酸盐所导致^[18]。计永雪^[54] 通过研究中国西南深水湖泊红枫湖湖泊水体及沉积物孔隙水的 $\delta^{18}\text{O}_p$ 组成及同位素混合模型估算内源磷释放贡献。目前,实验已证实磷循环过程中生物代谢产生显著的 $\delta^{18}\text{O}_p$ 动力学分馏,而湖泊生态系统是否存在显著的分馏效应尚不清楚。

4.2 磷酸盐氧同位素在土壤磷循环中的应用

土壤/沉积物不同形态磷的含量与分布特征包含大量的生物地球化学信息。对土壤/沉积物不同形态磷的 $\delta^{18}\text{O}_p$ 组成进行研究,可揭示土壤/沉积物磷循环的丰富信息。但由于土壤/沉积物组成成分复杂,含有大量的有机质和其他含氧化合物。并且,土壤/沉积物中磷的含量、形态和转化过程受施肥、生物过程、植物吸收等因素的影响,使得土壤/沉积物磷酸盐氧同位素的研究较水环境困难。同时,不同实验室采用的土壤/沉积物磷形态提取方

法也往往不同(详见2.2节)。近几年,学者改进了土壤/沉积物不同形态磷前处理方法和 $\delta^{18}\text{O}_p$ 测试技术,为研究奠定了基础。

近年来,利用 $\delta^{18}\text{O}_p$ 研究农业环境和沉积物中磷的循环,引起了学者的广泛兴趣^[55-59]。研究发现,微生物在土壤磷循环上起着重要的作用。Larsen等^[60]研究证实,在微生物的生化作用下,土壤中的 ^{18}O 被替换为 ^{16}O 。Melby等^[61]通过室内培养 ^{18}O 标记的磷酸盐来示踪磷在土壤中的生物转化速率,发现,灭菌土壤中的 ^{18}O 没有发生明显变化。足见微生物对磷酸盐氧同位素的分馏具有很大的影响。Gross和Angert^[55]的研究也表明,在没有微生物影响下,土壤不同磷形态之间没有发生氧同位素交换。生物活性可显著改变土壤不同形态磷的同位素值,即使是通常认为更稳定的磷形态(NaOH-P 、 HCl-P)^[59]。土壤磷会被微生物快速循环,而微生物对磷的转化受土壤养分的影响。当土壤中无机磷的含量较少时,微生物会将有机磷转化为无机磷。这个过程发生了强烈的分馏作用,无机磷含量越少,越容易被微生物所利用。

对不同形态磷的研究中也有重大发现,不同形态磷的 $\delta^{18}\text{O}_p$ 值组成差异较大^[62],可为土壤磷的有效利用提供重要信息。在土壤磷形态之间的 $\delta^{18}\text{O}_p$ 值不同的情况下,不同形态之间的磷酸盐分子交换可导致其同位素组成发生变化。Kathryn等^[63]的研究发现: HCl-P 的 $\delta^{18}\text{O}_p$ 最初反应的是母岩的信号。随时间发生缓慢改变, $\text{H}_2\text{O-P}$ 和 $\text{NaHCO}_3\text{-P}$ 的 $\delta^{18}\text{O}_p$ 是不断发生变化的,最终达到平衡状态,而 NaOH-P 的 $\delta^{18}\text{O}_p$ 值由成土早期开始慢慢下降。这些结果与海洋沉积物不同形态磷的 $\delta^{18}\text{O}_p$ 结果相似^[37]。可见,不同土壤/沉积物的不同形态磷的生物循环程度存在明显差异。

近年来, $\delta^{18}\text{O}_p$ 的相对丰度被用于追踪土壤-植物系统中的磷循环。结果发现,植物叶片中含有较高浓度的 $\delta^{18}\text{O}_w$ ^[64],由于蒸发作用这部分 ^{18}O 会传输到土壤中,但目前尚不清楚 $\delta^{18}\text{O}_w$ 在植物或植物不同部位是如何变化的。Hacker等^[65]在其研究中确定了植物多样性对磷酸盐和土壤水分 $\delta^{18}\text{O}_w$ 值以及 O 融入过程的影响。然而,植物和微生物在土壤磷循环上的相对贡献,还需进一步的研究。

4.3 磷酸盐氧同位素在沉积物磷循环中的应用

$\delta^{18}\text{O}_p$ 被用作湖泊生态系统中沉积物磷源和汇的示踪物。沉积物是湖泊中磷的重要“汇”,但也可

能成为重要的“源”,特别是在重污染湖泊。同土壤磷一样,沉积物磷也可划分为不同的形态,这些形态具有不同的生物有效性^[66]。沉积物不同形态磷的来源解析和迁移转化过程一直都是湖泊磷地球化学循环研究的热点和难点。直到1990年代,磷酸盐氧同位素作为新兴工具才应用到湖泊磷的来源及其循环。Markel等^[67]应用磷酸盐氧同位素技术研究Kinemet湖的沉积物和悬浮颗粒物,进而追踪磷的来源和迁移过程。结果表明,沉积物三个磷形态的 $\delta^{18}\text{O}_p$ 差异显著,同时初步研究得出不同磷源具有明显不同的 $\delta^{18}\text{O}_p$ 。

由于沉积物复杂的地球化学行为,不同磷形态的 $\delta^{18}\text{O}_p$ 值可能叠加或趋向同位素平衡。例如,沉积物的成岩作用可能导致矿物溶解释放磷并吸附到其他矿物表面^[11]。同时,不同形态磷展现不同的地球化学信息。铁氧化物结合磷的同位素组成在溶解和沉淀过程中基本保持其原始同位素特征^[68],而自生和碎屑等磷形态,除非被细菌利用,否则不会改变其同位素组成^[69]。国内,Yuan等^[12]利用 $\delta^{18}\text{O}_p$ 示踪沉积物磷的来源及其循环过程。不同来源的 $\delta^{18}\text{O}_p$ 组成具有明显差异,中国太湖磷的来源主要包括潜在的碎屑磷源(9.76‰~14.62‰),自生磷源(15.28‰±0.56‰),铝氧化物结合态(18.9‰~23.35‰)和铁氧化物结合态(18.7‰~20.8‰)。不同磷形态具有不同的同位素信号,不同形态提取方法具有不同的含义,具体各个形态之间的同位素值能代表何种地球环境信息,哪种磷形态更能代表磷来源信息。这些都需要在未来的工作中重点讨论。

5 总结与展望

$\delta^{18}\text{O}_p$ 已经作为一种地球化学环境示踪剂被应用到古环境、土壤/沉积物、水环境等系统中,成为研究磷生物地球化学循环的有效手段。上个世纪起,国外许多实验室对自然样品的分离纯化手段和氧同位素的测试做了不断的改进,为本领域奠定了基础。但总体来说,国内磷酸盐氧同位素分析技术还处于一个初始阶段。在未来,可重点从以下几个方面完善 $\delta^{18}\text{O}_p$ 地球化学的研究:

- 1) 进一步完善 $\delta^{18}\text{O}_p$ 的分析测试技术。尽管前人对 $\delta^{18}\text{O}_p$ 的前处理方法已开展了较多研究,但这些方法仍存在操作繁琐、费时费力等问题。特别是,对于低磷、高溶解有机质浓度样品的 $\delta^{18}\text{O}_p$ 分析测试仍然是一个挑战。不同环境介质样品中杂质

的高效去除,以及样品前处理过程中 $\delta^{18}\text{O}_p$ 分馏效应的评估,还需进一步开展系统研究。此外,研制 Ag_3PO_4 国际标准是推广应用 $\delta^{18}\text{O}_p$ 的紧迫任务。

2) 磷在生物作用下的 $\delta^{18}\text{O}_p$ 分馏效应研究仍然匮乏。例如,在水生生态系统中,水体有机磷可通过酶解或矿化作用转化成无机磷,供藻类生长利用,成为藻类生长所需的潜在磷源^[70]。某些情况

下,即使水体无机磷相对丰富,藻类也可以吸收利用有机磷^[71],导致 $\delta^{18}\text{O}_p$ 同位素的分馏。当前,对于水生生态系统有机磷的酶降解、光降解有关的 $\delta^{18}\text{O}_p$ 分馏机制研究较少。藻类、细菌等微生物利用有机磷过程中的 $\delta^{18}\text{O}_p$ 分馏效应及其关键途径,将是未来 $\delta^{18}\text{O}_p$ 环境地球化学研究的重要方向。

参 考 文 献

- [1] Karl D M. Aquatic ecology: Phosphorus, the staff of life[J]. *Nature*, 2000, 406(6791): 31-33.
- [2] Yuan Z W, Jiang S Y, Sheng H, et al. Human perturbation of the global phosphorus cycle: Changes and consequences[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(5): 2438-2450.
- [3] Harrison J A, Beusen A H, Fink G, et al. Modeling phosphorus in rivers at the global scale: Recent successes, remaining challenges, and near-term opportunities[J]. *Current Opinion in Environmental Sustainability*, 2019, 36: 68-77.
- [4] Macintosh K A, Mayer B K, McDowell R W, et al. Managing diffuse phosphorus at the source versus at the sink[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(21): 11995-12009.
- [5] 秦伯强. 浅水湖泊湖沼学与太湖富营养化控制研究[J]. *湖泊科学*, 2020, 32(5): 1229-1243.
- [6] 张金流, 鲍祥. 溶解磷酸盐氧同位素示踪剂研究进展及展望[J]. *环境科学与技术*, 2015, 38(11): 21-26.
- [7] Davies C L, Surridge B W J, Gooddy C D. Phosphate oxygen isotopes within aquatic ecosystems: Global data synthesis and future research priorities[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 496: 563-575.
- [8] Liang Y, Blake R E. Oxygen isotope fractionation between apatite and aqueous-phase phosphate: 20-45°C[J]. *Chemical Geology*, 2007, 238(1-2): 121-133.
- [9] Zheng Y F. Oxygen isotope fractionations involving apatites: Application to paleotemperature determination[J]. *Chemical Geology*, 1996, 127(1-3): 177-187.
- [10] Zheng Y F. Oxygen isotope fractionation in phosphates: The role of dissolved complex anions in isotope exchange[J]. *Isotopes in Environmental & Health Studies*, 2015, 52(1-2): 47-60.
- [11] Jaisi D P, Blake R E, Kukkadapu R K. Fractionation of oxygen isotopes in phosphate during its interactions with iron oxides[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(4): 1309-1319.
- [12] Yuan H, Li Q, Kukkadapu R K, et al. Identifying sources and cycling of phosphorus in the sediment of a shallow freshwater lake in China using phosphate oxygen isotopes[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 676: 823-833.
- [13] Ishida T, Uehara Y, Iwata T, et al. Identification of phosphorus sources in a watershed using a phosphate oxygen isoscape approach[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53: 4707-4716.
- [14] Granger S J, Heaton T H E, Pfahler V, et al. The oxygen isotopic composition of phosphate in river water and its potential sources in the Upper River Taw catchment, UK[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 574: 680-690.
- [15] 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): 5190-5196.
- [16] Elsbury K E, 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.
- [17] Blake R E. Biogeochemical cycling of phosphorus: Insights from oxygen isotope effects of phosphoenzyme-es[J]. *American Journal of Science*, 2005, 305(6-8): 596-620.
- [18] 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(G3): G03003.
- [19] 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(20): 4411-4422.
- [20] Longinelli A, Nuti S. Revised phosphate-water isotopic temperature scale[J]. *Earth & Planetary Science Letters*, 1973, 19(3): 373-376.
- [21] Lis H, Weiner T, Pitt F D, et al. Phosphate uptake by cyanobacteria is associated with kinetic fractionation of phosphate oxygen isotopes[J]. *Ac*

- Earth & Space Chemistry , 2019 , 3(2) : 233–239.
- [22] Goldhammer T , Brunner B , Bernasconi S M , et al. Phosphate oxygen isotopes: Insights into sedimentary phosphorus cycling from the Benguela upwelling system[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 2011 , 75(13) : 3741–3756.
- [23] Liang Y , Blake R E. Oxygen isotope composition of phosphate in organic compounds: Isotope effects of extraction methods[J]. *Organic Geochemistry* , 2006 , 10(37) : 1263–1277.
- [24] Von Sperber C , Kries H , Tamburini F , et al. The effect of phosphomonoesterases on the oxygen isotope composition of phosphate[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 2014 , 125(1) : 519–527.
- [25] Tcaci M , Barbecot F , Helie J , et al. A New technique to determine the phosphate oxygen isotope composition of freshwater samples at low ambient phosphate concentration[J]. *Environmental Science & Technology* , 2019 , 53(17) : 10288–10294.
- [26] Goldhammer T , Max T , Brunner B E A , et al. Marine sediment pore-water profiles of phosphate $\delta^{18}\text{O}$ using are fined micro-extraction[J]. *Limnology & Oceanography Methods* , 2011 , 9(4) : 110–120.
- [27] Gruau G , Legeas M , Riou C , et al. The oxygen isotope composition of dissolved anthropogenic phosphates: A new tool for eutrophication research? [J]. *Water Research* , 2005 , 39(1) : 232–238.
- [28] 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 & Oceanography Methods* , 2004 , 2(7) : 202–212.
- [29] Liu Y , Wang J F , Chen J A , et al. Pretreatment method for the analysis of phosphate oxygen isotope ($\delta^{18}\text{O}_\text{P}$) of different phosphorus fractions in freshwater sediments[J]. *Science of the Total Environment* , 2019 , 685: 229–238.
- [30] Liu Y , Wang J F , Chen J A , et al. Method for phosphate oxygen isotopes analysis in water based on in situ enrichment , elution , and purification [J]. *Journal of Environmental Management* , 2020 , 279: 111618.
- [31] 薛珂, 张润宇, 安宁, 等. 淡水磷酸盐氧同位素前处理方法的优化[J]. *湖泊科学*, 2021 , 33(1) . DOI: 10. 18 307/2021. 0127.
- [32] 周威. 淡水水体磷酸盐中磷氧同位素分析方法及应用[D]. 安徽: 安徽理工大学, 2015.
- [33] Colman A S , Blake R E , Karl D M , et al. Marine phosphate oxygen isotopes and organic matter remineralization in the oceans[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences* , 2005 , 102(37) : 13023–13028.
- [34] Liang Y L. Oxygen isotope studies of biogeochemical cycling of phosphorus[D]. New Haven: Yale University , 2005.
- [35] 卢阳阳, 郑珍珠, 尹希杰, 等. 海水溶解磷酸盐氧同位素组成的测定[J]. *地球学报*, 2012 , 33(6) : 961–966.
- [36] Hedley M J , Stewart J W B , Chauhan B S. Changes in inorganic and organic soil phosphorus fractions induced by cultivation practices and by laboratory incubations[J]. *Soil Science Society of America Journal* , 1982 , 46(5) : 970–976.
- [37] Jaisi D P , Blake R E. Tracing sources and cycling of phosphorus in Peru Margin sediments using oxygen isotopes in authigenic and detrital phosphates[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 2010 , 74(11) : 3199–3212.
- [38] Rittenberg K C. Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sediments[J]. *Limnology and Oceanography* , 1992 , 37(7) : 1460–1482.
- [39] 张秀梅, 王亚蕊, 马书占, 等. 湖泊沉积物中磷酸盐氧同位素前处理方法对比[J]. *湖泊科学* , 2017 , 29(2) : 512–520.
- [40] Zohar I , Shaviv A , Klass T , et al. Method for the analysis of oxygen isotopic composition of soil phosphate fractions[J]. *Environmental Science & Technology* , 2010 , 44(19) : 7583–7588.
- [41] Lei X T , Zhang H , Chen M , et al. The efficiency of sequential extraction of phosphorus in soil and sediment: insights from the oxygen isotope ratio of phosphate[J]. *Journal of Soil & Sediments* , 2020 , 20(3) : 1332–1343.
- [42] Tamburini F , Bernasconi S M , Angert A , et al. A method for the analysis of the $\delta^{18}\text{O}$ of inorganic phosphate extracted from soils with HCl[J]. *European Journal of Soil Science* , 2010 , 61: 1025–1032.
- [43] Weiner T , Mazeh S , Tamburini F , et al. A method for analyzing the $\delta^{18}\text{O}$ of resin extractable soil inorganic phosphate[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* , 2011 , 25(5) : 624–628.
- [44] Cid-Andres , Abigail P. A review on useful concepts for stable isotope of oxygen in phosphate ($\delta^{18}\text{O}_\text{P}$) extraction , purification and analysis of freshwater samples and other potential phosphate sources[J]. *Microchemical Journal* , 2015 , 123: 105–110.
- [45] 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* , 1940 , 10(8) : 63–74.
- [46] 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(1–2) : 81–93.

- [47] Wright E K, Hoering T C. Separation and purification of phosphates for oxygen isotope analysis[J]. Annual Report of the Geophysical Laboratory, 1989, 2150: 137-141.
- [48] 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(3): 203-212.
- [49] 陈志刚, 黄奕普, 刘广山, 等. 磷酸盐氧同位素组成的测定方法及分馏机理研究进展[J]. 地球科学进展, 2010, 25(10): 1040-1050.
- [50] Bi Q F, Zheng B X, Lin X Y, et al. The microbial cycling of phosphorus on long-term fertilized soil: Insights from phosphate oxygen isotope ratios[J]. Chemical Geology, 2018, 483: 56-64.
- [51] 郑珍珠. 水体中溶解磷酸盐氧同位素的准确测定及其在九龙江口、台湾海峡磷循环中的应用[D]. 厦门: 厦门大学, 2013.
- [52] 雷学铁. 九龙江河口溶解磷酸盐及沉积物中不同形态磷酸盐的氧同位素分布特征及意义[D]. 厦门: 厦门大学, 2014.
- [53] 田丽艳, 郭庆军, 何会军, 等. 磷酸盐氧同位素技术在环境科学中的研究进展[J]. 生态学杂志, 2016, 35(7): 1947-1956.
- [54] 计永雪. 山区深水型湖泊沉积物内源磷释放的磷酸盐氧同位素示踪——以红枫湖为例[D]. 北京: 中国科学院大学, 2017.
- [55] Gross A, Angert A. What processes control the oxygen isotopes of soil bio-available phosphate? [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2015, 159: 100-111.
- [56] Tamburini F, Pfahler V, Biinemann E K, et al. Oxygen isotopes unravel the role of microorganisms in phosphate cycling in soils[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(11): 5956-5962.
- [57] Angert A, Weiner T, Mazeh S, et al. Soil phosphate stable oxygen isotopes across rainfall and bedrock gradients[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(4): 2156-2162.
- [58] Angert A, Weiner T, Mazeh S, et al. Seasonal variability of soil phosphate stable oxygen isotopes in rainfall manipulation experiments[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2011, 75(15): 4216-4227.
- [59] Zohar I, Shaviv A, Young M, et al. Phosphorus dynamics in soils irrigated with reclaimed waste water or fresh water — A study using oxygen isotopic composition of phosphate[J]. Geoderma, 2010, 159(1-2): 109-121.
- [60] Larsen S, Middelboe V, Johansen H S. The fate of ^{18}O labelled phosphate in soil/plant systems[J]. Plant & Soil, 1989, 117: 143-145.
- [61] Melby E S, Soldat D J, Barak P. Biological decay of ^{18}O -labeled phosphate in soils[J]. Soil Biology & Biochemistry, 2013, 63: 124-128.
- [62] Jiang Z H, Zhang H, Jaisi D P, et al. The effect of sample treatments on the oxygen isotopic composition of phosphate pools in soils[J]. Chemical Geology, 2017, 474: 9-16.
- [63] Kathryn R, Delphine D, Benjamin L T, et al. Oxygen isotopes of phosphate and soil phosphorus cycling across a 6500 years chronosequence under lowland temperate rainforest[J]. Geoderma, 2015, 257-258: 14-21.
- [64] Pfahler V, Dürr-Auster T, Tamburini F, et al. ^{18}O enrichment in phosphorus pools extracted from soybean leaves[J]. New Phytologist, 2013, 197(1): 186-193.
- [65] Hacker N, Wilcke W, Oelmann Y. The oxygen isotope composition of bioavailable phosphate in soil reflects the oxygen isotope composition in soil water driven by plant diversity effects on evaporation[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2019, 248: 387-399.
- [66] Cavalcante H, Araújo F, Noyma N P, et al. Phosphorus fractionation in sediments of tropical semiarid reservoirs[J]. Science of the Total Environment, 2018, 619-620: 1022-1029.
- [67] Markel D, Kolodny 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(3): 165-178.
- [68] Jaisi D P, Kukkadapu R K, Stout L M, et al. Biotic and abiotic pathways of phosphorus cycling in minerals and sediments: Insights from oxygen isotope ratios in phosphate[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(15): 6254-6261.
- [69] Joshi S R, Kukkadapu R K, Burdige D J, et al. Organic matter remineralization predominates phosphorus cycling in the mid-bay sediments in the Chesapeake Bay[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(10): 5887-5896.
- [70] Ren L, Wang P, Wang C, et al. Algal growth and utilization of phosphorus studied by combined mono-culture and co-culture experiments[J]. Environmental Pollution, 2017, 220: 274-285.
- [71] Björkman K M, Duhamel S, Church M J, et al. Spatial and temporal dynamics of inorganic phosphate and adenosine-5'-triphosphate in the North Pacific Ocean[J]. Frontiers in Marine Science, 2018, 5: 235.

Tracing the Source and Transformation of Phosphorus in the Environment Using Phosphate Oxygen Isotope: Principle , Method and Application

YANG Xiaohong^{1 2} , ZHANG Ruixue¹ , WANG Jingfu^{2 3} , HE Kangkang^{1 2} ,
CHEN Jingan^{2 3} , LIU Yong^{2 3}

(1. College of Resource and Environmental Engineering , Guizhou University , Guiyang 550025 , China; 2.State Key Laboratory of Environmental Geochemistry , Institute of Geochemistry , Chinese Academy of Sciences , Guiyang 550081 , China;
3.University of Chinese Academy of Sciences , Beijing 100049 , China)

Abstract: Phosphorus is an important life element in the earth surface environment. Due to the limitation of research methods , the understanding of phosphorus biogeochemical cycle process and mechanism is still lacking. Phosphate oxygen isotope ($\delta^{18}\text{O}_p$) , as a new tracer , has become a potential effective tool for studying the phosphorus biogeochemical cycle. In this study , the basic principle of $\delta^{18}\text{O}_p$ tracing the source and circulation of phosphorus in the environment , the separation and purification of different media and the research progress of testing methods are summarized. Its application in the biogeochemical cycle of phosphorus in environmental science is reviewed. This paper focuses on the application of $\delta^{18}\text{O}_p$ technology in soil / sediment and aquatic ecosystem (rivers , lakes , oceans) in recent years. On this basis , the prospect of $\delta^{18}\text{O}_p$ in the future work is put forward: the further improvement and expansion of $\delta^{18}\text{O}_p$ technology (such as low phosphorus , high dissolved organic matter samples) ; the exploration of fractionation effect in algae and microbial system.

Key words: phosphate oxygen isotope ($\delta^{18}\text{O}_p$) ; source tracing; biogeochemical cycle; soil and sediment; aquatic ecosystem