

海水溶解磷酸盐氧同位素组成的测定

卢阳阳¹⁾, 郑珍珍¹⁾, 尹希杰²⁾, 陈志刚^{1)*}, 蔡毅华¹⁾, 刘广山¹⁾, 黄奕普¹⁾

1)厦门大学海洋与地球学院, 福建厦门 361005;

2)国家海洋局第三海洋研究所, 海洋与海岸地质环境开放实验室, 福建厦门 361005

摘要: 生物磷酸盐和水分子间的氧同位素分馏主要受温度和生物活动控制, 因此磷酸盐氧同位素组成既可以测量古温度又可以示踪磷循环。近年来磷酸盐氧同位素研究受到较多关注, 除了传统的生物体磷灰石古温度测量外, 这些研究大多是关于磷循环的。磷酸盐的氧同位素组成可以示踪海洋中磷的源区和生物对磷的利用效率。由于海水的组成十分复杂, 测量前必须对样品进行富集、分离和纯化处理。目前, 加州大学(Santa Cruz)Paytan 教授和耶鲁大学 Blake 教授的实验室已建立了海水溶解磷酸盐氧同位素的测量方法, 二者各有优缺点。我们结合了这两种方法的优点, 并对一些步骤进行了改进, 建立了海水溶解磷酸盐氧同位素组成的测量方法。通过向海水样品中加入 NaOH, 形成 $Mg(OH)_2$ 来富集海水中的 PO_4^{3-} , 也可同时除去部分杂质离子和溶解有机质; 通过将 PO_4^{3-} 转化为 $CePO_4$ 沉淀来进一步除去杂质离子, 然后用阳离子交换树脂除 Ce^{3+} , 再通过阴离子交换树脂柱来去除溶解有机质。最后将磷酸盐转换为 Ag_3PO_4 沉淀, 在 1350 裂解 Ag_3PO_4 , 产生的 O_2 和石墨反应形成 CO 用 IRMS 测定。结果显示富集、分离和纯化过程可以获得纯的 Ag_3PO_4 颗粒, 不会产生 PO_4^{3-} 的氧同位素分馏。测量 Ag_3PO_4 用量仅为 0.3 mg, 标准偏差在 $\pm 0.2\%$ ~ $\pm 0.3\%$ 之间。

关键词: 海水; 溶解磷酸盐; 氧同位素; 方法

中图分类号: P578.92; P597.2 文献标志码: A doi: 10.3975/cagsb.2012.06.16

The Measurement of Oxygen Isotope Composition of Dissolved Inorganic Phosphate in Seawater

LU Yang-yang¹⁾, ZHENG Zhen-zhen¹⁾, YIN Xi-jie²⁾, CHEN Zhi-gang¹⁾,
CAI Yi-hua¹⁾, LIU Guang-shan¹⁾, HUANG Yi-pu¹⁾

1) College of Oceanography and Earth, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005;

2) Open Laboratory of Coast & Ocean Environmental Geology, Third Institute of Oceanography,
State Oceanic Administration, Xiamen, Fujian 361005

Abstract: The oxygen isotope fractionation between biogenic phosphate and water is primarily controlled by temperature and biological activity, so the oxygen isotope composition of phosphate ($\delta^{18}O_P$) has been used to measure the paleotemperature and trace phosphorus biogeochemical cycles. Recently the study of $\delta^{18}O_P$ has attracted much attention. In addition to traditional biogenic apatite paleotemperature measurements, the studies are mostly concentrated on the phosphorus cycle. $\delta^{18}O_P$ of dissolved inorganic phosphate (DIP) is an effective proxy for tracing sources and biogeochemical cycle of phosphorus. Seawater composition is very complex, so the seawater sample must be separated and purified before the $\delta^{18}O_P$ measurement. Professor Paytan of University of California (Santa Cruz), and Professor Blake of Yale University have established their respective $\delta^{18}O_P$ measurement methods of seawater DIP, but the two method have their respective advantages and disadvantages. The authors combined the advantages of the two methods and modified some procedures to establish an improved $\delta^{18}O_P$ measurement method of seawater DIP. In this method, DIP in water samples is concentrated through

本项目由国家自然科学基金(编号: 11075221, 41006072, 40706033)资助。

收稿日期: 2012-09-03; 改回日期: 2012-10-12。责任编辑: 魏乐军。

第一作者简介: 卢阳阳, 男, 1989 年生。硕士研究生。主要从事同位素海洋化学专业研究。E-mail: luyangyang1826@163.com。

*通讯作者: 陈志刚, 1974 年生。讲师, 硕士生导师。主要从事同位素海洋化学专业研究。通讯地址: 361000, 福建省厦门市厦门大学曾呈奎楼 A 栋 509。电话: 0592-2189468。E-mail: chzhg@xmu.edu.cn。

Mg(OH)₂-PO₄ co-precipitation, which can exclude a portion of the dissolved organic material (DOM) and interfering ions; then the resulting solution is converted to CePO₄ precipitate to further separate Pi from dissolved salts, especially Cl⁻, and subsequently the solution is purified through a batch mode cation resin to remove Ce³⁺ from the solution and through anion resin column treatment to remove the dissolved organic material. Phosphate is converted to silver phosphate ultimately, which is in turn pyrolytically decomposed to CO at 1350°C and δ¹⁸O is analyzed with continuous-flow isotope ratio mass spectrometry (IRMS). The results show that this procedure can remove the interfering compounds effectively and preserve the initial oxygen isotope composition. The sample amount needed is 0.3 mg (Ag₃PO₄), with an average standard deviation between 0.2‰ and 0.3‰.

Key words: seawater; dissolved inorganic phosphate; oxygen isotope; method

对于所有生物来说,磷都是一个重要的营养元素。它在基本生化反应中都扮演着关键角色,包括遗传物质、能量传递、有机质结构支撑的膜及骨骼(Ruttenberg, 2003)。磷在许多水生生态系统中都是限制性营养元素,因此对初级生产力有着重要的影响(Karl et al., 2001; Wu et al., 2000; Benitez-Nelson, 2000; Karl et al., 1997)。在地质时间尺度上通常认为磷是海洋生态系统中最终的限制性营养元素(Tyrrell, 1999; Toggweiler, 1999),进而影响生物泵的效率(Föllmi, 1996)。

然而磷只有一个稳定同位素(³¹P),在自然界主要以正五价正磷酸盐形式存在,因此磷循环的研究手段相对单一。常用的方法是测量无机磷含量、总磷含量和有机磷含量(总磷和无机磷之差)。对于沉积物,也可以用不同提取液将磷分为弱吸附态、氧化物吸附态、自生磷灰石态、碎屑磷灰石态和有机磷态(Ruttenberg, 1992)。比较有效的示踪剂是³²P和³³P(Benitez-Nelson et al., 1999),然而由于它们的含量低、半衰期短,限制了它们的应用。

在PO₄³⁻中P-O键长处于单键和双键之间,具有颇高的稳定性(键能为359.8 kJ·mol⁻¹),使PO₄³⁻成为一个很稳定的结构单元。PO₄³⁻呈四面体结构,P位于四面体中心,四个氧分别位于在四面体的四个顶点。多种结合形式的P(V)含氧化合物都是以磷氧四面体为结构基础。研究结果显示,在地表温度和pH范围内,若没有生物或酶的作用,PO₄³⁻和水分子不会发生氧交换(Liang et al., 2007; O'Neil et al., 2003; Lecuyer et al., 1999)。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(Young et al., 2009; Elsbury et al., 2009),同时也可示踪海洋中磷的生物地球化学循环过程(Goldhammer et al., 2011; Jaisi et al., 2010; Paytan et al., 2007; McLaughlin et al., 2006a, b, c; Colman et al., 2005),是海洋磷循环研究中一个不可多得的示踪剂。

磷酸盐氧同位素测量要求把样品中的PO₄³⁻转化为纯的Ag₃PO₄。海水组成十分复杂,必须对样品进行富集、分离和纯化,并要求这些处理过程不会产生氧同位素分馏。目前,国内万德芳等(2001)建立了地质样品磷酸盐氧同位素组成的氟化测量方法,周爱国等(2008)和甘义群等(2005)建立了硫酸盐氧同位素的测量方法,还尚未看到海水溶解磷酸盐氧同位素组成的测量方法(林继军等, 2010; 陈志刚等, 2010)。国际上只有加州大学(Santa Cruz)Paytan和耶鲁大学Blake的实验室建立了海水溶解磷酸盐氧同位素的测量方法(McLaughlin et al., 2004; Colman, 2002)。Paytan实验室的方法是先用氢氧化镁共沉淀法(magnesium-induced co-precipitation, 简称MAGIC)(Karl et al., 1992; Thomson-Bulldis et al., 1998)来富集海水中的溶解磷酸盐,同时也可以去除一些杂质,然后用PO₄³⁻的特征沉淀CePO₄进一步纯化PO₄³⁻,最后用阳离子交换树脂除Ce³⁺,并将PO₄³⁻转化成Ag₃PO₄后,用同位素比值质谱(Isotope-ratio mass spectrometry IRMS)测定同位素组成。而Blake实验室则通过多次MAGIC来去除杂质离子(特别是Cl⁻),然后用阴离子交换树脂来除溶解有机质,最后用阳离子交换树脂除Na和HCO₃²⁻,并将PO₄³⁻转化成Ag₃PO₄用IRMS测定。Paytan方法的优点是用PO₄³⁻的特征沉淀CePO₄对除其他杂质离子具有较好的效果,缺点是没有专门除溶解有机质的步骤;Blake教授方法的优点是阴离子交换树脂能有效地去除海水中大部分溶解有机质,缺点是多次MAGIC会降低磷的回收率,也可能造成有机磷的水解。本研究结合了两个实验室方法的优点,即用阴离子树脂除溶解有机质,用CePO₄去除杂质离子,并对一些步骤进行了改进,建立了海水溶解磷酸盐氧同位素的准确测量方法。

1 实验方法

1.1 试剂与仪器

器皿: 250 mL 聚乙烯塑料瓶, 100 mL, 50 mL

聚碳酸酯离心管, 50 mL 玻璃烧杯, 带砂芯的层析柱, 所用器皿均在 10%(体积分数)的硝酸中浸泡, 使用前用 Milli-Q 水洗涤干净;

试剂: BIO-RAD AG-50X8 阳离子交换树脂 (Biotechnology Grade, H⁺型, 100~200 目); BIO-RAD AG1-X8 阴离子交换树脂 (Biotechnology Grade, OH⁻型, 200~400 目); KH₂PO₄(AR); AgNO₃(AR); Ag₃PO₄; 高纯氮气; Milli-Q 水;

仪器: 多管架自动平衡离心机(XiangYi L-530); pH 计(Thermo orion Model 868); 百万分之一电子天平 (Sartorius ME36S); 热燃烧 / 元素分析仪 (Thermo-Chemical Element Analyzer TC/EA) (Thermo Finnigan); 连续流系统(Thermo Finnigan ConFlo); 同位素比值质谱仪 IRMS(Thermo Finnigan Delta V)。

1.2 方法与步骤

1.2.1 海水中PO₄³⁻的富集和纯化

采用 MAGIC 法富集海水中的溶解无机磷 (Dissolved Inorganic Phosphate, 简称 DIP), 流程见图 1。按与海水体积比为 1%的比例向海水样品中加入 1 mol/L 的 NaOH 溶液, 形成 Mg(OH)₂ 白色沉淀, 充分搅拌后静置 6 h。虹吸弃去上清液, 将沉淀转移至 100 mL 聚碳酸酯离心管中, 以 3500 r/min 的转速离心 5 min, 弃去上清液。

用 5 mL 冰醋酸和 15~20 mL 3 mol/L 的 HNO₃ 溶液, 将离心后的 Mg(OH)₂ 沉淀全部溶解, 接着加入 1 mol/L 的 CH₃COONa 溶液, 调节 pH 到 5.5~6 之间。加入 3 mL 0.4 mol/L 的 Ce(NO₃)₃ 溶液, 搅拌均匀后静置 5 h。离心分离 CePO₄ 磷酸铈沉淀 (3500 r/min, 5 min)。用 0.5 mol/L 的 CH₃COONa 溶液, 反复洗涤沉淀并离心, 直至完全去除上清液中的 Cl⁻(Cl⁻会干扰 Ag₃PO₄ 沉淀的形成)。用 1 mol/L 的 HNO₃ 溶解 CePO₄ 沉淀, 加入 4 mL BIO-RAD AG-50 × 8 阳离子交换树脂, 在摇床上振荡 10 h, 用带砂芯的层析柱将溶液与树脂分离。该步骤未采用传统的离子交换树脂柱, 是因为实际海水样品处理中, CePO₄ 沉淀加酸不会马上完全溶解, 采用摇床的物理振荡破碎, 以及阳离子交换树脂在吸附交换 Ce³⁺ 的同时会释放出 H⁺, 都会促进沉淀的溶解。

用 1 mol/L 的 NaOH 溶液调节溶液 pH 值至 4~6, 将溶液通过 BIO-RAD AG1-X8 阴离子交换树脂柱, 流速控制在 0.5 mL/min。用 35 mL 0.2 mol/L 的 NaHCO₃ 溶液洗脱, 控制流速 0.5 mL/min。将洗脱液接在 50 mL 的带盖玻璃管中, 加入 2 mL 7 mol/L 的 HNO₃ 溶液来除 HCO₃⁻。

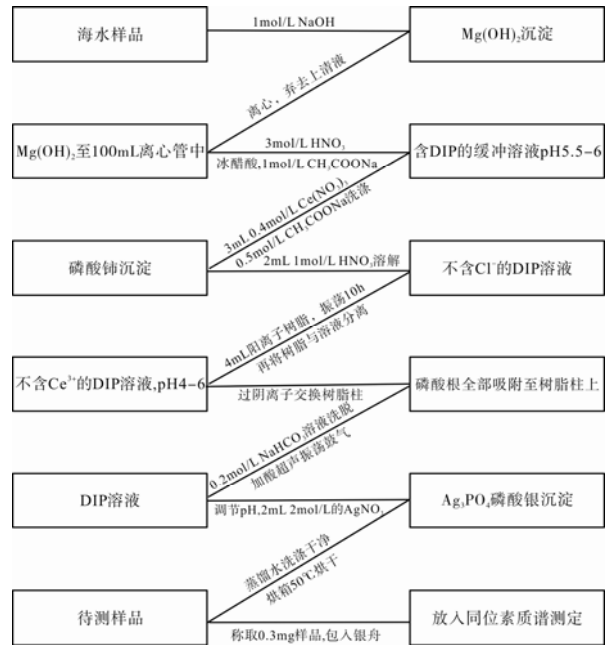


图 1 海水中溶解无机磷纯化流程

Fig. 1 Procedure for purification of dissolved inorganic phosphate from seawater

加入 2 滴溴百里酚蓝指示剂和 1 mL 浓氨水, 溶液由亮黄色变为蓝色, 再用 3 mol/L 的 HNO₃ 调节溶液至蓝绿色, 此时溶液 pH 值约为 8.0。加入 2 mL 2 mol/L 的 AgNO₃ 溶液, 形成亮黄色的 Ag₃PO₄ 沉淀, 静置过夜。分离 Ag₃PO₄ 沉淀并在 60 °C 烘干待测。

1.2.2 测量

样品采用 IRMS 测量。将 Ag₃PO₄ 样品(300 μg) 包入银舟(3.5 mm, Thermo), 通过自动进样器进入 TC/EA。Ag₃PO₄ 在 1350 °C 的条件下裂解, 释放的氧和石墨反应形成 CO。CO 气体样品通过水阱(H₂O trap)和 GC(气相色谱)柱纯化后, 通过连续流系统载入质谱测量。用仪器所带软件(Isodat NT version 3.0)对数据进行处理, δ¹⁸O 值均是相对于 VSMOW(Vienna Standard Mean Ocean Water 维也纳标准平均海水)。实验室标准用美国地质调查局提供的 Ag₃PO₄ 标准(MR-2, δ¹⁸O=1.6‰)刻度。

2 结果与讨论

2.1 试剂空白

向无磷含镁溶液中加入实际样品处理过程中所用到的试剂, 然后采用 2 次 MAGIC 方法对磷进行浓缩, 测其磷含量。无磷含镁溶液为向 1 L Milli-Q 水中加入 20 g MgCl₂·6H₂O 配成。试剂的加入量都数倍于实际样品处理时的用量: NH₄NO₃(AR, 4 倍), CH₃COONa(AR, 2 倍), NaOH(AR, 3 倍), 乙酸(AR, 10 倍), 氨水(AR, 10 倍)。试剂用量及结果见表 1。

表 1 试剂量及其磷空白值
Table 1 Reagent amount and corresponding phosphorus blank

样品号	无磷含镁溶液 体积 V/mL	NH ₄ NO ₃ 质量/g	CH ₃ COONa 质量/g	乙酸体积 V /mL	氨水体积 V /mL	第一次 NaOH 质量/g	第二次 NaOH 质量/g	含磷量 n /μmol
1	1000	1.0	20	10	10	12	1.40	0.053
2	1000	1.0	22	10	10	12	1.52	0.049
3	1000	1.0	33*	10	10	12	1.20	0.043
4	1000	1.0	33*	10	10	12	1.20	0.040
5	1000	1.0	33*	10	10	12	1.20	0.045
6	1000	1.0	33*	10	10	12	1.20	0.034
7	1000	1.0	20	10	10	12	1.12	0.043

注: 带*号的为 CH₃COONa·3H₂O, 其余皆为 CH₃COONa。

结果显示磷含量在 0.034 ~ 0.053 μmol 之间。这些试剂的加入量是实际样品处理时用量的 2 ~ 10 倍。实际样品磷含量一般大于 30 μmol, 因此可认为该实验所用试剂造成的影响可以忽略不计。

2.2 纯化效果

对分离纯化后形成的 Ag₃PO₄ 用 X³pert PRO X 射线衍射(X-ray diffraction XRD)进行测定。一份样品是用 20 L 厦门湾表层海水按图 1 流程处理后得到的 Ag₃PO₄ 沉淀(厦门湾表层海水)(见图 2a)。第二份样品是 5 L 海水经 MAGIC 共沉淀后的上清液(无磷海水)外加 KH₂PO₄ 溶液按图 1 流程处理后得到的 Ag₃PO₄ 沉淀(无磷海水+KH₂PO₄)(见图 2b)。第三份样品是用 KH₂PO₄ 溶液和 AgNO₃ 溶液直接形成 Ag₃PO₄ 沉淀(去离子水+KH₂PO₄)(见图 2c)。

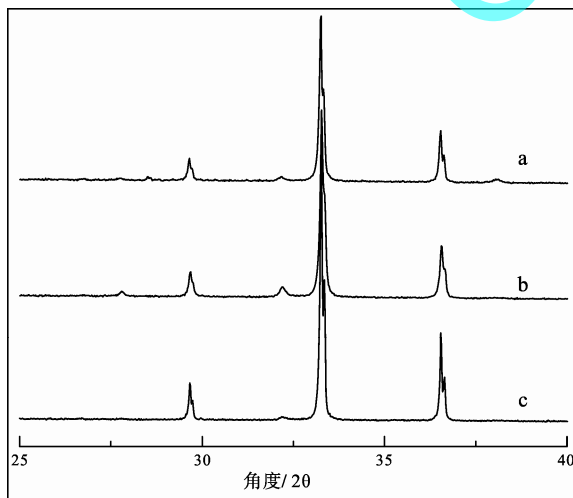


图 2 Ag₃PO₄ 的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of Ag₃PO₄

a-厦门湾表层海水合成; b-磷空白海水加 KH₂PO₄ 试剂合成;
c-Milli-Q 水加 KH₂PO₄ 试剂合成

a-synthesized from Xiamen bay surface seawater; b-synthesized from KH₂PO₄ reagent in phosphate blank seawater; c-synthesized from KH₂PO₄ reagent in Milli-Q water

图 2 显示 3 个图谱吻合得十分好, 和 Ag₃PO₄ 标准图谱(JCPDS, card no.: 6-505)也吻合得很好, 说明分离纯化效果很好。

2.3 判断由 PO₄³⁻ 形成 Ag₃PO₄ 时氧同位素是否分馏
称取 16 mg Ag₃PO₄ 试剂, 用 2 mL 1 mol/L 的 HNO₃ 溶解, 然后再用溴百里酚蓝指示剂调节 pH 值至 8.0 左右, 加入过量 AgNO₃ 溶液, 形成 Ag₃PO₄ 沉淀, 洗涤后烘干测量其 δ¹⁸O(Ag₃PO₄ 试剂溶解再沉淀)。同时也用相同的 Ag₃PO₄ 试剂不经处理直接测其 δ¹⁸O(Ag₃PO₄ 试剂)。结果如图 3 所示。

结果显示, Ag₃PO₄ 试剂直接测量 δ¹⁸O 的平均值为 8.7‰, 标准偏差为 ±0.2‰(n=15); 将 Ag₃PO₄ 试剂溶解加入过量 AgNO₃ 溶液重新形成 Ag₃PO₄ 的 δ¹⁸O 测量平均值为 8.8‰, 标准偏差为 ±0.2‰(n=7)。二者在误差范围内一致, 说明在由 PO₄³⁻ 形成 Ag₃PO₄ 时不会产生氧同位素分馏。

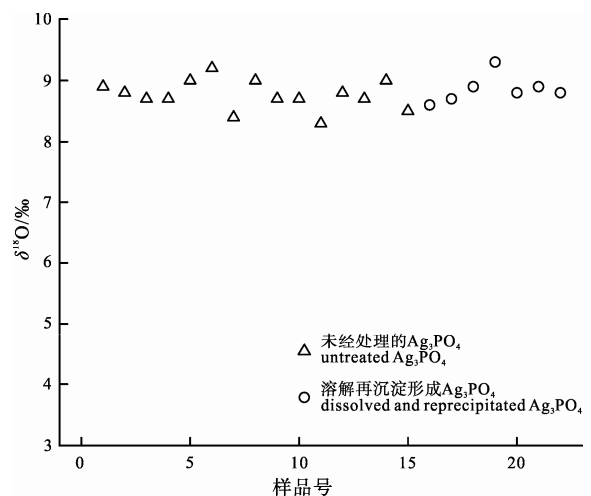


图 3 未经处理的 Ag₃PO₄ 与将其溶解再沉淀形成 Ag₃PO₄ 之间 δ¹⁸O 测量值的比较

Fig. 3 Comparison in δ¹⁸O between untreated Ag₃PO₄ and dissolved and reprecipitated Ag₃PO₄

2.4 判断全流程氧同位素是否分馏

用移液枪移取 5 mL 8000 $\mu\text{mol/L}$ 的 KH_2PO_4 溶液, 调 pH 为 8.0 左右, 加入过量 AgNO_3 形成 Ag_3PO_4 沉淀, 洗涤、烘干后测量其 $\delta^{18}\text{O}(\text{KH}_2\text{PO}_4$ 直接形成 Ag_3PO_4 沉淀)。由本文 2.3 节可知 PO_4^{3-} 形成 Ag_3PO_4 时不会产生氧同位素分馏, 因此该值即为 KH_2PO_4 试剂的 $\delta^{18}\text{O}$ 。

用移液枪移取 5 mL 相同的 KH_2PO_4 溶液, 按图 1 的流程处理后形成 Ag_3PO_4 沉淀, 洗涤、烘干后测量其 $\delta^{18}\text{O}(\text{KH}_2\text{PO}_4$ 经过全流程后形成 Ag_3PO_4 沉淀)。测量结果如图 4 所示。

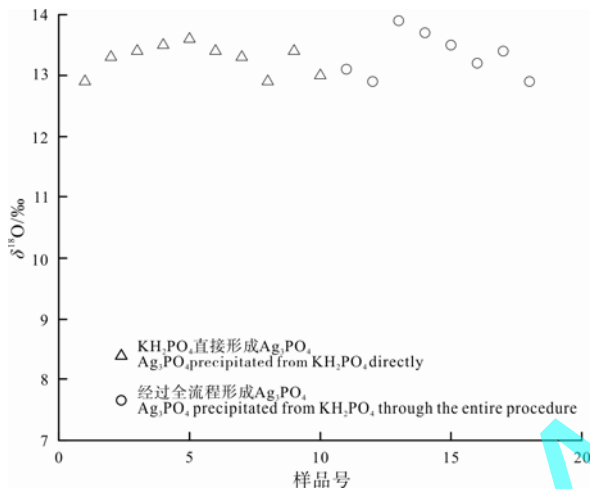


图 4 KH_2PO_4 直接形成 Ag_3PO_4 与其经过全流程形成 Ag_3PO_4 之间 $\delta^{18}\text{O}$ 测量值的比较

Fig. 4 Comparison in $\delta^{18}\text{O}$ between Ag_3PO_4 precipitated from KH_2PO_4 directly and Ag_3PO_4 precipitated from KH_2PO_4 through the entire procedure

结果显示 KH_2PO_4 溶液加 AgNO_3 直接形成 Ag_3PO_4 的 $\delta^{18}\text{O}$ 平均值为 13.3‰, 标准偏差为 $\pm 0.3\%$ ($n=8$); KH_2PO_4 经过全流程形成 Ag_3PO_4 的 $\delta^{18}\text{O}$ 平均值为 13.3‰, 标准偏差为 $\pm 0.2\%$ ($n=10$)。可以看出二者在误差范围内一致, 说明本研究所采用的富集、分离流程不会产生 PO_4^{3-} 的氧同位素分馏。

3 结论

本研究建立了海水中溶解磷酸盐氧同位素的测量方法。XRD 结果显示所采用的分离、纯化流程可以获得纯的 Ag_3PO_4 沉淀。用 KH_2PO_4 试剂经过全流程处理, 结果显示整个富集、分离和纯化流程不会产生氧同位素分馏。测量 Ag_3PO_4 用量仅为 0.3 mg, 标准偏差在 $\pm 0.2\%$ ~ $\pm 0.3\%$ 之间。

参考文献:

陈志刚, 黄奕普, 刘广山, 蔡毅华, 卢阳阳, 刘润. 2010. 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, 25(10): 1040-1050.

甘义群, 周爱国, 刘存富. 2006. 硫酸盐 $\delta^{17}\text{O}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 同时测试新技术: CO_2 -激光氟化法[J]. 地球学报, 26(S1): 48-50.

林继军, 陈志刚, 刘广山. 2010. 应用于磷酸盐氧同位素测定的海水中溶解态磷酸盐的富集, 分离与纯化[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 49(2): 238-241.

万德芳, 丁梯平. 2001. 磷酸盐中的氧同位素测定[J]. 矿物岩石地球化学通报, 20(4): 448-450.

周爱国, 刘存富, 蔡鹤生, 甘义群, 李小倩, 余婷婷, 刘运德. 2008. 硫酸盐三氧同位素测试制样新技术—— Ag_2SO_4 热解法[J]. 地球学报, 29(6): 673-676.

References:

BENITEZ-NELSON C R, BUESSELER K O. 1999. Variability of inorganic and organic phosphorus turnover rates in the coastal ocean[J]. Nature, 398(6727): 502-505.

BENITEZ-NELSON C R. 2000. The biogeochemical cycling of phosphorus in marine systems[J]. Earth-Science Reviews, 51(1-4): 109-135.

CHEN Zhi-gang, HUANG Yi-pu, LIU Guang-shan, CAI Yi-hua, LU Yang-yang, LIU Run. 2010. Advances in the measurement methods and fractionation mechanism of the oxygen isotope composition of phosphate[J]. Advances in Earth Science, 25(10): 1040-1050(in Chinese with English abstract).

COLMAN A S, BLAKE R E, KARL D M, FOGEL M L, TUREKIAN K K. 2005. Marine phosphate oxygen isotopes and organic matter remineralization in the oceans[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 102(37): 13023-13028.

COLMAN A S. 2002. The oxygen isotope composition of dissolved inorganic phosphate and the marine phosphorus cycle[D]. Connecticut: Yale University.

ELSBURY K E, PAYTAN A, OSTROM N E, KENDALL C, YOUNG M B, MCLAUGHLIN K, ROLLOG M E, WATSON S. 2009. Using oxygen isotopes of phosphate to trace phosphorus sources and cycling in Lake Erie[J]. Environmental Science & Technology, 43(9): 3108-3114.

FÖLLMI K. 1996. The phosphorus cycle, phosphogenesis and marine phosphate-rich deposits[J]. Earth-Science Reviews, 40(1-2): 55-124.

GAN Yi-qun, ZHOU Ai-guo, LIU Cun-fu. 2006. The CO_2 -Laser Fluorination Method: A New Technique for Simultaneous Determination of $\delta^{17}\text{O}$ and $\delta^{18}\text{O}$ in Sulfates[J]. Acta Geoscientica Sinica, 26(S1): 48-50(in Chinese with English abstract).

GOLDHAMMER T, BRUNNER B, BERNASCONI S M,

- FERDELMAN T G, ZABEL M. 2011. Phosphate oxygen isotopes: Insights into sedimentary phosphorus cycling from the Benguela upwelling system[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(13): 3741-3756.
- J AISI D P, BLAKE R E. 2010. Tracing sources and cycling of phosphorus in Peru Margin sediments using oxygen isotopes in authigenic and detrital phosphates[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(11): 3199-3212.
- KARL D M, BIDIGARE R R, LIDIGARE R M. 2001. Long-term changes in plankton community structure and productivity in the North Pacific Subtropical Gyre: the domain shift hypothesis[J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 48(8-9): 1449-1470.
- KARL D M, TIEN G. 1992. MAGIC: A sensitive and precise method for measuring dissolved phosphorus in aquatic environments[J]. *Limnology and Oceanography*, 37(1): 105-116.
- KARL D M, TIEN G. 1997. Temporal variability in dissolved phosphorus concentrations in the subtropical North Pacific Ocean[J]. *Marine Chemistry*, 56(1-2): 77-96.
- LECUYER C, GRANDJEAN P, SHEPPARD S M F. 1999. Oxygen isotope exchange between dissolved phosphate and water at temperatures $\leq 135^{\circ}\text{C}$: inorganic versus biological fractionations[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(6): 855-862.
- LIANG Y H, BLAKE R E. 2007. Oxygen isotope fractionation between apatite and aqueous-phase phosphate: $20-45^{\circ}\text{C}$ [J]. *Chemical Geology*, 238(1-2): 121-133.
- LIN Ji-jun, CHEN Zhi-gang, LIU Guang-shan. 2010. The Preconcentration, Separation and Purification of Phosphate for the Seawater Dissolved Phosphate Oxygen Isotope Composition Analysis[J]. *Journal of Xiamen University (Natural Science)*, 49(2): 238-241(in Chinese with English abstract).
- MCLAUGHLIN K, CADE-MENUN B J, PAYTAN A. 2006a. The oxygen isotopic composition of phosphate in Elkhorn Slough, California: A tracer for phosphate sources[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 70(3): 499-506.
- MCLAUGHLIN K, CHAVEZ F, PENNINGTON J T, PAYTAN A. 2006b. A time series investigation of the oxygen isotopic composition of dissolved inorganic phosphate in Monterey Bay, California[J]. *Limnology and oceanography*, 51(5): 2370-2379.
- MCLAUGHLIN K, KENDALL C, SILVA S R, YOUNG M, PAYTAN A. 2006c. Phosphate oxygen isotope ratios as a tracer for sources and cycling of phosphate in North San Francisco Bay, California[J]. *Journal of Geophysical Research*, 111: G03003, doi: 10.1029/2005JG000079.
- MCLAUGHLIN K, SILVA S, KENDALL C, STUART-WILLIAMS H, PAYTAN A. 2004. A precise method for the analysis of $\delta^{18}\text{O}$ of dissolved inorganic phosphate in seawater[J]. *Limnol Oceanogr: Methods*, 2: 202-212.
- O'NEIL J R, VENNEMANN T W, MCKENZIE W F. 2003. 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*, 67(17): 3135-3144.
- PAYTAN A, MCLAUGHLIN K. 2007. The oceanic phosphorus cycle[J]. *Chemical Reviews*, 107(2): 563-576.
- RUTTENBERG K C. 1992. Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sediments[J]. *Limnology and Oceanography*, 37(7): 1460-1482.
- RUTTENBERG K C. 2003. The Global Phosphorus Cycle[M]// HEINRICH D H, KARL K T, eds. *Treatise on geochemistry*[M]. Oxford: Pergamon.
- THOMSON-BULLDIS A, KARL D. 1998. Application of a novel method for phosphorus determinations in the oligotrophic North Pacific Ocean[J]. *Limnology and Oceanography*, 43(7): 1565-1577.
- TOGGWEILER J R. 1999. An ultimate limiting nutrient[J]. *Nature*, 400(6744): 511-512.
- TYRRELL T. 1999. The relative influences of nitrogen and phosphorus on oceanic primary production[J]. *Nature*, 400(6744): 525-531.
- WAN De-fang, DING Ti-ping. 2001. Determination of Oxygen Isotopes in the Phosphate[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 20(4): 448-450(in Chinese with English abstract).
- WU J F, SUNDA W, BOYLE E A, KARL D M. 2000. Phosphate depletion in the western North Atlantic Ocean[J]. *Science*, 289(5480): 759-762.
- YOUNG M B, MCLAUGHLIN K, KENDALL C, STRINGFELLOW W, ROLLOG M, ELSBURY K, DONALD E, PAYTAN A. 2009. Characterizing the oxygen isotopic composition of phosphate sources to aquatic ecosystems[J]. *Environmental Science & Technology*, 43(14): 5190-5196.
- ZHOU Ai-guo, LIU Cun-fu, CAI He-sheng, GAN Yi-qun, LI Xiao-qian, YU Ting-ting, LIU Yun-de. 2008. A New Sample Preparation Technology for Determining Tri-oxygen Isotopes in Sulfate by Ag_2SO_4 Pyrolysis[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 29(6): 673-676(in Chinese with English abstract).