

方庆军, 唐亚东, 王小明, 等. 湖泊沉积物磷形态分级提取及分析方法研究进展[J]. 净水技术, 2023, 42(8):29-37.

FANG Q J, TANG Y D, WANG X M, et al. Research progress on sequential extraction procedure and analysis methods for phosphorus species in lake sediments [J]. Water Purification Technology, 2023, 42(8):29-37.

## 湖泊沉积物磷形态分级提取及分析方法研究进展

方庆军<sup>1,2</sup>, 唐亚东<sup>2,\*</sup>, 王小明<sup>3</sup>, 徐一峰<sup>1</sup>, 彭来<sup>1</sup>, 吴振斌<sup>2</sup>, 张义<sup>2,\*</sup>

(1. 武汉理工大学资源与环境工程学院, 湖北武汉 430070; 2. 中国科学院水生生物研究所淡水生态和生物技术国家重点实验室, 湖北武汉 430072; 3. 华中农业大学资源与环境学院, 湖北武汉 430070)

**摘要** 磷是湖泊富营养化的重要限制性因子, 其在沉积物-水界面的化学形态和迁移转化过程是调控湖泊富营养化问题的关键。文章综述了沉积物磷的化学形态、无机磷和有机磷连续提取方法及发展演变, 分析和总结了各种提取方法的优缺点。最后详细介绍了当前较前沿的沉积物磷分析方法, 如 X 射线吸收光谱、原子配对分布函数和核磁共振光谱等, 总结了各项分析技术的特点和面临的挑战, 指出各种分析技术应与磷连续分级提取方法有机结合, 多种表征手段优势互补, 以期对沉积物中磷素形态表征和转化机制研究提供有效的技术支撑。

**关键词** 沉积物 磷形态 分级提取 磷形态表征 富营养化

**中图分类号:** X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-0177(2023)08-0029-09

**DOI:** 10.15890/j.cnki.jsjs.2023.08.004

## Research Progress on Sequential Extraction Procedure and Analysis Methods for Phosphorus Species in Lake Sediments

FANG Qingjun<sup>1,2</sup>, TANG Yadong<sup>2,\*</sup>, WANG Xiaoming<sup>3</sup>, XU Yifeng<sup>1</sup>, PENG Lai<sup>1</sup>, WU Zhenbin<sup>2</sup>, ZHANG Yi<sup>2,\*</sup>

(1. School of Resource & Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;

2. State Key Laboratory of Freshwater Ecology and Biotechnology, Institute of Hydrobiology, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430072, China;

3. College of Resources and Environment, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

**Abstract** Phosphorus is an important limiting factor for lake eutrophication, and its chemical form changes and migration and transformation processes at the interface between sediments and water are the keys to eutrophic lakes. In this paper, the chemical forms of sediment phosphorus, the sequential extraction procedure and development process of sediment inorganic phosphorus and organic phosphorus are reviewed. The advantages and disadvantages of various extraction methods are analyzed and summarized. Finally, the current frontier sediment phosphorus analysis methods such as X-ray absorption spectroscopy, atomic pairing distribution function and nuclear magnetic resonance spectroscopy are introduced in detail, and the characteristics and challenges of each analytical technique are summarized. The combination of sequential extraction procedure and various characterization methods can provide effective technical support for the study of phosphorus species and transformation mechanism in sediments.

**Keywords** sediment phosphorus species sequential extraction procedure phosphorus species characterization eutrophication

磷是水生环境中的必需营养元素, 也是湖泊初

级生产的限制性营养元素之一<sup>[1-2]</sup>。目前普遍观点认为, 磷等营养元素过剩是湖泊富营养化问题产生的重要原因之一。一般认为, 湖泊中磷元素的来源有外源输入和内源释放两个方面。外源部分主要是含磷的工业废水、农田灌溉污水、生活污水等输入, 内源部分则来自于长期积累在沉积物中磷的释放。相关学者<sup>[3-4]</sup>通过对欧洲和北美 35 个湖泊进行长

[收稿日期] 2022-06-15

[基金项目] 国家自然科学基金(51709254); 湖北省自然科学基金(2020CFB555)

[作者简介] 方庆军(1998—), 男, 硕士, 研究方向为富营养化湖泊水生态修复, E-mail: fangqingjun@whut.edu.cn。

[通信作者] 唐亚东, E-mail: ydtang@ihb.ac.cn。  
张义, E-mail: zhangyi@ihb.ac.cn。

时间的检测发现,湖泊内源磷在外源输入得到有效控制之后的 10~15 年内仍会发生持续释放,在个别湖泊中可达到 20 年。沉积物内源磷在外部条件发生变化时,更容易通过间隙水交换进入上覆水中,提高了湖泊水生态系统初级生产力<sup>[5-6]</sup>。磷素在沉积物与和上覆水之间循环时,沉积物在“源”和“汇”角色之间转化。磷素在汇集到沉积物颗粒表面后,与发生吸附与解吸过程密切相关<sup>[7]</sup>。近年来出现的湖泊水体富营养化问题中,由外源输入引起的情况相对减少,更多则是沉积物内源磷持续释放引起较为严重的水华。因此,对沉积物磷内源释放的控制是解决水体持续性富营养化问题的关键。

研究沉积物磷的关键是准确进行沉积物磷的提取及测定。本文综述了磷分级提取方法的起源与发展,对磷连续提取方法做了较为详细介绍,分析提取方法优缺点,同时介绍了目前在分子水平上的磷形态主流分析方法,最后对未来的磷分级提取与分析方法进行了展望,以期对湖泊沉积物磷的变化规律研究提供一定的指导。

## 1 磷分级的生态学意义

在湖泊水环境中,磷的分布和赋存形态会直接或间接地影响到水体初级生产力及浮游生物的分布情况。湖泊通常被认为是污染源的“汇”,外源磷进入湖泊后会转变成不同形态。

不同赋存形态的磷,生物有效性和释放风险存在差异。例如,磷酸盐被吸附到沉积物表面形成的可交换态磷(exchangeable P, ex-P),可直接被浮游植物利用,在胶州湾的沉积物研究<sup>[8]</sup>显示,总磷(TP)中 ex-P 的占比会限制浮游植物的生长。铁结合态磷(Fe-P)在磷酸盐和铁氧化物或氢氧化物的共沉淀时形成,在还原条件下容易解吸,进入上覆水体<sup>[9]</sup>。钙结合态磷(Ca-P)则主要是生物磷灰石、碳酸钙配合磷酸盐或自生碳酸盐氟磷灰石等物质组成<sup>[10]</sup>,其形成需要很长的时间,通常在深海沉积物中存在。

研究<sup>[11-12]</sup>表明,不同形态的磷生物活性及其在水环境迁移转化和循环路径不同,仅仅依靠 TP 含量来判断富营养化情况的传统方法已不能揭示水华暴发的过程与机制。因此,研究磷赋存形态,发展分级提取的方法有利于研究磷素行为,针对性解决水体富营养化问题,尤其对沉积物中磷内源释放的研

究和治理具有重要意义。

## 2 沉积物磷的赋存形态

沉积物中的磷可分为有机磷(OP)和无机磷(IP)。IP 主要包括正磷酸盐、焦磷酸盐和多聚磷酸盐。在大多数沉积物 pH 下,正磷酸盐主要以  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  或  $\text{HPO}_4^{2-}$  的形式存在。多聚磷酸盐是正磷酸盐链,其长度从 2~(>100)个正磷酸盐基团(焦磷酸盐)<sup>[13]</sup>。沉积物磷的有机形式与无机形式的区别在于它们通常含有酯键(即通过氧原子与碳原子,包含至少一个共价键)。大多数 OP 的转化,特别是向 IP 的转化,都需要打破该共价键,且沉淀、溶解和吸附也会影响 OP 的形态<sup>[14]</sup>。根据磷与碳的键合方式差异,OP 分为正磷酸单酯、正磷酸二酯和磷酸酯。此外,磷还能以磷化氢形式存在沉积物中,并主要以基质结合状态吸附在介质中<sup>[15]</sup>。大多数磷化氢会转化为磷酸盐,供植物或微生物利用<sup>[16]</sup>。尽管磷化氢含量很低,由于其在磷循环中不可忽视的作用,近年来也受到了广泛关注<sup>[17-18]</sup>。

## 3 沉积物磷分级提取方法发展

一般认为,通过化学试剂提取不同形式沉积物磷的方法都起源于土壤中的磷分级提取方法<sup>[19]</sup>,其基本原理是使用特定的化学试剂选择性地与沉积物中特定形态的磷结合,按照其结合的不同顺序进行连续提取,以获得沉积物中不同形态的磷。

沉积物磷的特征形态往往决定了磷的迁移、转化及归趋过程。仅通过 TP 或有效磷含量并不能全面、准确、长效地评估湖泊或者海洋沉积物的养分供应能力和生态环境风险,要深入研究沉积物磷对富营养化现象的作用机制,则需要能够科学表征、从分子层面准确认识磷形态<sup>[11]</sup>。因此,在研究初期出现了以提取分析为主的传统分析方法,随着技术发展,演变为现在以光谱法为主的分子层面分析技术。

### 3.1 IP 分级提取方法发展

Dean<sup>[20]</sup>最早提出了土壤磷素分级,即用酸和碱试剂连续萃取来表征土壤中不同形式的 IP,而由于当时磷的测定难度较高,直到 1957 年 Chang 提出的 IP 分级体系才得到广泛应用<sup>[20-21]</sup>。该分级体系将土壤中的 IP 分级提取分离为离散态磷形式,区分了 Fe-P 和 Al-P,并首次明确提出了闭蓄态磷(O-P)的概念。这些磷形态主要包括铝结合态磷(Al-P)、Fe-P、Ca-P、还原性水溶态磷(RSP)和 O-P。

1967 年—1976 年 Williams 等<sup>[22-24]</sup>对 Chang-Jackson 方法进行了改进,并应用到了沉积物中,将提取的磷分为磷灰石磷(AP)、非磷灰石磷(NAIP)和 OP,并指出了在富含钙的沉积物中用  $\text{NH}_4\text{F}$  提取铁铝结合态磷(Fe/Al-P)时易形成  $\text{CaF}_2$  而重新吸附磷酸盐的缺点。

Hieltjes 等<sup>[25]</sup>在 1980 年的研究则认为,当沉积物中的钙盐含量较高时,易出现 NaOH 提取的 Fe-P 被钙盐重新吸附,导致测定不准确的情况。其将 Williams 法改进,将沉积物磷分为不稳定性磷、Fe/Al-P、Ca-P 和残留态磷(residual-P)。

Psenner 等<sup>[26]</sup>在 1988 年提出的磷提取方案与 Chang 关于在沉积物中磷形态的化学或矿物学定义的最初想法一致,即在第一步中使用 1 mol/L  $\text{NH}_4\text{Cl}$  代替  $\text{H}_2\text{O}$  提取松散吸附的磷。该提取方案最初是针对硅质沉积物开发,此时碳酸盐对磷的再吸附在钙质沉积物中是不可避免的<sup>[27]</sup>。

在 Hieltjes 等<sup>[25]</sup>基础之上,通过用 NaOH 反复提取,Golterman<sup>[28]</sup>发现可以多提取出 30%的正磷酸盐,表明用 NaOH 提取出的不仅是 Fe-P。其认为在

磷提取过程中应避免使用强酸和强碱溶液,而是通过使用螯合剂来提取 Fe/Al-P。最初,Golterman<sup>[29]</sup>建议使用 0.01 mol/L 次氨基三乙酸钠溶液提取,随后改用 0.05 mol/L 次氨基三乙酸钙和 0.05 mol/L 次氨基三乙酸钠溶液依次溶解 Fe/Ca-P,最终次氨基三乙酸及其盐又被乙二胺四乙酸(EDTA)所取代<sup>[28]</sup>。然而此法的缺点是 EDTA 会干扰正磷酸盐和 Fe 的测定。

1992 年,Ruttenberg<sup>[30]</sup>为海洋沉积物开发了 SEDEX 提取法,单独量化了 5 种形态的磷,即不稳定性磷、Fe-P、碳酸氟磷灰岩磷(CFAP)、碎屑磷灰石磷(FAP)和 OP。

欧洲委员会于 1996 年发起了沉积物磷的标准测试程序(the standards, measurements and testing programme, SMT),以 Williams 法为基础确定了提取方案<sup>[31]</sup>。该方法简单实用,可操作性强,在分离不同的形态磷同时还能估计磷的潜在来源,因此,被广泛使用。SMT 程序缺点在于使用强酸强碱作提取剂,对 OP 提取有影响且对 OP 的划分不够细致。表 1 总结了每种方法所涉及的步骤以及发展。

表 1 IP 分级提取方法发展

Tab. 1 Development of Sequential Extraction Methods for IP

| 提取方法(年份)                    | 提取对象            | 提取剂                                                | 优缺点                                                                           |
|-----------------------------|-----------------|----------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| Chang-Jackson 法(1957 年)     | 不稳定性磷           | 1 mol $\text{NH}_4\text{Cl}$                       | $\text{NH}_4\text{F}$ 提取过程中形成的 $\text{CaF}_2$ 吸附 IP 形成磷酸盐和 $\text{CaF}_2$ 络合物 |
|                             | Al-P            | 中性 0.5 mol/L $\text{NH}_4\text{F}$                 |                                                                               |
|                             | Fe-P            | 0.1 mol/L NaOH                                     |                                                                               |
|                             | Ca-P            | 0.5 mol/L $\text{H}_2\text{SO}_4$                  |                                                                               |
|                             | RSP             | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -citrate (CDB)   |                                                                               |
|                             | O-P             | 0.1 mol/L NaOH                                     |                                                                               |
| Williams 法(1976 年)          | AP              | CDB                                                | 克服了 Chang-Jackson 法中 Fe-P 被重吸附的问题,但易出现 CDB 溶解部分 OP 的问题                        |
|                             | NAIP            | 0.1 mol/L NaOH                                     |                                                                               |
|                             | OP              | 0.5 mol/L HCl                                      |                                                                               |
| Hieltjes-Lijklema 法(1980 年) | 不稳定性磷           | 1.0 mol/L $\text{NH}_4\text{Cl}$                   | $\text{NH}_4\text{Cl}$ 会溶解少量的 Fe/Al-P; 部分 OP 水解                               |
|                             | Fe/Al-P         | 0.1 mol/L NaOH                                     |                                                                               |
|                             | Ca-P            | 0.5 mol/L HCl                                      |                                                                               |
| Golterman 法(1987 年)         | 不稳定性磷           | $\text{H}_2\text{O}$                               | EDTA 干扰磷的测定;溶液制备较复杂;提取效率较低                                                    |
|                             | 生物可利用性 Fe-P     | Ca-EDTA+ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$         |                                                                               |
|                             | Ca-P            | 0.1 mol/L $\text{Na}_2$ -EDTA                      |                                                                               |
|                             | 酸溶态 OP          | 0.25 mol/L $\text{H}_2\text{SO}_4$<br>2 mol/L NaOH |                                                                               |
| Psenner 法(1988 年)           | 溶解性磷            | 1.0 mol/L $\text{NH}_4\text{Cl}$                   | 钙质沉积物中碳酸盐重吸收;部分 OP 水解                                                         |
|                             | Fe/Al-P、还原剂可溶态磷 | 0.11 mol/L CDB, 40 °C                              |                                                                               |
|                             | Ca-P            | 1 mol/L NaOH                                       |                                                                               |
|                             |                 | 0.5 mol/L HCl                                      |                                                                               |

(续表1)

| 提取方法(年份)             | 提取对象                          | 提取剂                                          | 优缺点                                 |
|----------------------|-------------------------------|----------------------------------------------|-------------------------------------|
| Ruttenberg 法(1992 年) | 弱吸附态磷                         | 1 mol/L $\text{MgCl}_2$                      | 提取剂效率低,各形态磷分离不完全                    |
|                      | (3 价)Fe-P                     | CDB                                          |                                     |
|                      | 自生碳酸盐氟磷灰石; $\text{CaCO}_3$ -P | 1 mol/L Acetate 缓冲溶液                         |                                     |
|                      | 碎屑磷灰石                         | 1 mol/L HCl                                  |                                     |
|                      | OP                            | 1 mol/L HCl+煅烧                               |                                     |
| SMT 法(1996 年)        | NaOH-P                        | 1.0 mol/L NaOH                               | 部分 NaOH 提取的磷在 $\text{CaCO}_3$ 表面重吸附 |
|                      | HCl-P                         | 1.0 mol/L HCl                                |                                     |
|                      | IP                            | 3.5 mol/L HCl                                |                                     |
|                      | OP                            | 1.0 mol/L NaCl                               |                                     |
| Jensen 法(1998 年)     | 弱吸附态磷                         | 1 mol/L $\text{MgCl}_2$                      | 提取时间长;钙质沉积物中碳酸盐重吸收                  |
|                      | Fe-P                          | 0.11 mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ |                                     |
|                      | 吸附态磷                          | 0.1 mol/L NaOH                               |                                     |
|                      | 自生磷灰石、 $\text{CaCO}_3$ -P     | 1 mol/L Acetate(乙酸盐)缓冲溶液                     |                                     |
|                      | 碎屑磷灰石                         | 0.5 mol/L HCl                                |                                     |
|                      | O-P                           | 1.0 mol/L HCl 煮沸                             |                                     |

注:CDB 为柠檬酸钠-连二亚硫酸钠-碳酸氢钠。

1998 年,Jensen 等<sup>[32]</sup>开发了一种用于海洋沉积物磷的 6 步连续提取方案,该方案是针对 Psenner 法的修改。主要修改是在第一步中使用 1 mol/L  $\text{MgCl}_2$  代替 1 mol/L  $\text{NH}_4\text{Cl}$  来提取松散吸附的磷,并在用 NaOH 提取之后和 HCl 提取之前加入额外的乙酸盐缓冲液<sup>[32]</sup>。此外,在每个提取步骤后用 NaCl 洗涤,可以减少磷酸盐的再吸附。

### 3.2 OP 分级提取方法发展

1985 年,Psenner 等<sup>[33]</sup>提出了新的沉积物磷提取方法,他将磷分为水溶态磷(WSP)、RSP、Fe/Al-P、Ca-P 和惰性磷。但该方法与 Williams 法类似,当沉积物碱质含量较高时,仍存在碳酸盐对磷的重吸附现象。

Golterman<sup>[29]</sup>在 1977 年—1988 年的研究则认为,应该使用氨基三乙酸(NTA)替代强酸强碱作为提取剂,以减少对黏土结合态磷(一部分可交换态磷)和 OP 的破坏。然而该方法使用时样品准备程序复杂,提取时间较长,试验操作过程比较繁琐,可操作性不强。

1998 年,Ivanoff 等<sup>[34]</sup>重点研究了土壤中的 OP 连续提取方法,研究将沉积物磷形态按照活性强弱分为活性有机磷(LOP)、中活性有机磷(MLOP)和非活性有机磷(NOP),其中,MLOP 为盐酸态有机磷和富里酸态有机磷,NOP 中又细分为胡敏酸磷和残渣态磷。表 2 总结了 OP 分级提取方法的发展及优缺点。

表 2 OP 分级提取方法发展

Tab. 2 Development of Sequential Extraction Methods for OP

| 提取方法(年份)                   | 提取对象          | 提取剂                                                                 | 优缺点                                             |
|----------------------------|---------------|---------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| Psenner 法(1985 年)          | WSP           | $\text{H}_2\text{O}$                                                | 碱质沉积物易出现碳酸盐对磷的重吸附                               |
|                            | RSP           | 0.11 mol/L BD                                                       |                                                 |
|                            | Fe/Al-P       | 1.0 mol/L NaOH                                                      |                                                 |
|                            | Ca-P          | 0.5 mol/L HCl                                                       |                                                 |
|                            | 惰性磷           | 1.0 mol/L NaOH                                                      |                                                 |
| Golterman 法(1977 年—1988 年) | Fe-P          | 0.05 mol/L Ca-EDTA+1% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (pH 值为 7~8) | 很大程度上避免了 NaOH 提取 Fe-P 时的重吸附问题,试验操作过程比较繁琐,可操作性不强 |
|                            | Ca-P          | 0.1 mol/L $\text{Na}_2$ -EDTA (pH 值=4.5)                            |                                                 |
|                            | 酸可溶性有机磷(ASOP) | 0.5 mol/L $\text{H}_2\text{SO}_4$                                   |                                                 |
|                            | 残余有机磷(ROP)    | 2.0 mol/L NaOH                                                      |                                                 |
| Ivanoff 法(1980 年)          | LOP           | 0.5 mol/L $\text{NaHCO}_3$                                          | 针对性地研究了 OP 的生物有效性和稳定性,但提取时间较长                   |
|                            | MLOP          | 1.0 mol/L HCl                                                       |                                                 |
|                            | NOP           | 0.5 mol/L NaOH                                                      |                                                 |

注:BD 为碳酸氢钠-连二硫酸钠。

## 4 沉积物磷的光谱学分析方法

尽管已经开发了许多连续分级方法来表征沉积物磷<sup>[35-36]</sup>,但这些方法仅根据磷与基质组分间的相互作用强度,通过不同萃取剂中的溶解度差异来提取各种形态的磷,并不能确定特定的 IP 或 OP 的形态<sup>[35-37]</sup>。此外,在这些分级方法中,通常将未经消化的磷进行比色法测量并称为 IP,TP 和 IP 之间的差异称为 OP。复杂的 IP 如焦磷酸盐和多聚磷酸盐等形态将包含在 OP 中,尽管它们不含碳<sup>[35]</sup>。此外,比色分析所需的低 pH 可能会降解 OP 或多聚磷酸盐,并释放正磷酸盐。湖泊中的 OP 可以被降解和矿化,最终水解或分解成为 IP 而被生物利用,但仍有相当一部分 OP 被保留在沉积物中,这部分 OP 被提取就较为困难。虽然可以通过分级提取或者计算的方式获得 OP 含量,但始终存在局限性<sup>[38-39]</sup>。识别特定磷形态的完整化学形式需要提取单个形式(如磷脂、RNA 等)或先进的光谱技术,如 X 射线吸收光谱(X-ray absorption spectroscopy, XAS)或<sup>31</sup>P NMR 光谱等<sup>[40-44]</sup>。以下将重点对几种应用广泛的典型磷形态表征技术进行介绍。

### 4.1 XAS

XAS 可用于土壤、沉积物中多种元素的形态分析,因其需要较高的 X 射线通量和能量可调性,目前仅在同步加速器上可用。XAS 的主要特征是“吸收边”,它基本上对应于光电子释放的阈值能量。XAS 通常分为两个能量区域:X 射线吸收近边结构光谱(X-ray absorption near edge structure, XANES)和扩展 X 射线吸收精细结构光谱(extended X-ray absorption fine structure, EXAFS)。XANES 光谱部分包括边前区域、吸收边以及边后区域约为 50 eV;EXAFS 光谱为超出 XANES 的高能区域。

Ca-P、Al-P 和 Fe-P 是沉积物中磷的主要赋存形式,具有不同的 XANES 特征峰,因此,可以通过吸收光谱来区分定量。对于 Ca-P, XANES 在白线峰位置的高能区域具有肩峰,磷灰石更加明显,而易溶态的磷酸钙则不明显。这些峰归因于碱土金属阳离子的激发光电子多次散射产生的连续共振<sup>[45-46]</sup>。边后的肩峰和 2 160~2 170 eV 其他次要光谱峰的位置和强度共同成为了 Ca-P 独特的指纹识别方法。Al-P 在白线峰的低能区域产生肩峰,这在勃姆石( $\gamma$ -AlOOH)吸附磷酸盐的 XANES 中不明显。此肩

峰归因于磷 1 s 电子激发为 P(3p)-O(2p)-Al(3p) 反键态<sup>[46-47]</sup>。XANES 中磷酸铁和吸附在氧化铁上的磷酸盐的显著特征是在白线峰低能一侧 2~5 eV 处出现较弱的边前吸收峰。此边前峰的强度和能量位置与键合到金属磷酸盐中的过渡金属(如 Zn、Co、Fe 等)中的 3 d 电子数量有关。此边前峰归因于磷 1 s 电子转变为 Fe(3 d)型反键态,尽管根据电偶极子选择规则不允许 s $\rightarrow$ d 过渡,而 p 轨道混合成 Fe(3 d)态允许这种过渡<sup>[48]</sup>。通过联用磷 K 边 XANES 和紫外可见吸收光谱并应用于一系列含有不同单齿和双齿键合比例的 Fe-PO<sub>4</sub> 络合物的水溶液, Khare 等<sup>[47]</sup>认为这些特征涉及将 1 s 电子激发为 Fe(4p)-O(2p)反键态。此外,对于具有不同结晶度、吸附相和络合物的矿物 XANES,该特征峰的强度随 Fe-O-P 键数量的增加而增加。

除了对形态的鉴定, XAS 还可以判断界面反应类型,如内圈、外圈配位、表面沉淀、共沉淀以及氧化还原等<sup>[49]</sup>。Khare 等<sup>[50]</sup>采集了水铁矿吸附磷酸根样品的磷 K 边 XANES,发现有磷的边前峰出现,表明磷酸根以内圈配位的形式吸附在水铁矿表面。且随着 Fe/P 的增加, XANES 中白线峰的位置向高能一侧偏移了 0.6 eV,远高于磷酸根质子化导致的白线峰偏移量(0.2 eV),同时结合理论计算,可以揭示磷酸根在水铁矿表面的配位方式由单齿单核配位向双齿双核配位转化<sup>[51]</sup>。

### 4.2 原子配对分布函数(pair distribution function, PDF)

PDF 是基于 X 射线的总散射技术,是对粉晶 X 射线衍射结构模拟和 XAS 很好的补充,显示了与另一个原子在给定距离  $r$  处找到一个原子的概率<sup>[52-53]</sup>。最近,随着第三代同步加速器的发展,由于其能够提供更高通量和更短波长的 X 射线,以及可同时收集总散射图谱的快速读取探测器的应用,差分原子配对分布函数(differential pair distribution function, d-PDF)分析变得适用于更广泛的系统<sup>[54]</sup>。

Harrington 等<sup>[55]</sup>首先应用该技术研究了 AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>在水铁矿表面的吸附, d-PDF 得到 1.68 Å As-O 间距和 3.29 Å As-Fe 间距,这同 EXAFS 结果一致,证实了 AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>在水铁矿表面以双齿双核内圈络合形式存在。通过 AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>在纳米  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面吸附的 d-PDF 分析, Li 等<sup>[54]</sup>得到 1.66 Å As-O 间距和 3.09

Å As-Al 间距,这与 EXAFS 观察结果一致。对于磷酸盐, Wang 等<sup>[56]</sup>根据 d-PDF 分析得到 3.25 Å P-Fe 原子间距,验证了 pH 值为 4.5 时水铁矿表面上的  $\text{PO}_4^{3-}$  双齿双核络合模式。最近, Wang 等<sup>[57]</sup>过 d-PDF 分析了  $\text{PO}_4^{3-}$  和有机磷植酸 (*myo*-inositol hexakisphosphate, IHP) 在水铁矿表面的吸附过程,分别得到 P-Fe 原子间距为 3.25 Å 和 3.16 Å,均对应为双齿双核内圈配位。植酸-水铁矿界面较短的 Fe-P 原子距离归因于植酸分子上被吸附的  $\text{PO}_4^{3-}$  基团之间的空间位阻效应。因此,随着磷酸盐和植酸在水铁矿表面吸附量的增加,吸附机制由双齿双核表面配位物向三元配位以及无定形磷酸铁或无定形植酸铁沉淀过渡。综上,具有适当数据提取的 d-PDF 分析可用于表征界面吸附态和沉淀态磷的结构,并有望用于研究沉积物中的磷化合物和金属的沉淀和聚合<sup>[58]</sup>。

#### 4.3 核磁共振光谱 (NMR)

NMR 是研究原子核自旋行为以及原子核自旋与晶体结构关系的一种波谱学分析技术,其可以提供 3 种信息:化学位移、耦合常数以及积分曲线。其中化学位移对化学环境非常敏感,可以用来提供物质的分子结构信息,是 NMR 中最重要的参数<sup>[49]</sup>。

沉积物中相关磷化合物(有机或无机)的化学位移通常处于 25~25 mg/L。这些磷包括:磷酸酯、

正磷酸盐、正磷酸单酯、正磷酸二酯(磷脂和脱氧核糖核酸)、焦磷酸盐、多聚磷酸盐等。由于<sup>31</sup>P 是唯一天然存在的磷同位素(100%自然丰度),理论上可以通过 NMR 法检测样品中的所有磷化合物。因此,如果选择了适当的采集参数,则每个峰面积与该特定类型的磷数量成正比,从而运用 NMR 可以定量鉴定样品中不同的磷形态。因此,<sup>31</sup>P NMR 是研究土壤或沉积物磷的重要工具,极大地提高了对磷形态尤其是 OP 的认识。

<sup>31</sup>P NMR 已被广泛用于表征土壤或沉积物中的 OP 组分<sup>[13,59-61]</sup>。其中,液相 NMR 主要针对 OP 测定,其应用最早是从生态学研究发展过来的。NMR 具有检出限低、分辨率高等特点,对于水体和沉积物中的微量元素具有很好的分析效果。

化学位移与化学结构尤其是配位结构具有一定的对应性,可以用于判断物质的形态如内圈配位、外圈配位以及表面沉淀。Yan 等<sup>[62]</sup>通过固态<sup>31</sup>P/<sup>27</sup>Al NMR 研究了植酸在无定形氢氧化铝(AAH)表面的吸附,证实了在植酸在 AAH 表面由吸附态逐渐转化为类似于 Al-IHP 的表面沉淀。Lookman 等<sup>[63]</sup>研究了吸附在无定型氧化铝表面的磷酸根形态,证明吸附方式以内圈配位为主。以上 3 种常见的光谱分析方法优缺点如表 3 所示。

表 3 3 种光谱学分析方法的优缺点

Tab. 3 Advantages and Disadvantages of Three Spectroscopic Analysis Methods

| 光谱学分析方法   | 样品状态           | 优点             | 缺点                                   |
|-----------|----------------|----------------|--------------------------------------|
| XAS       | 固态粉末(涂胶带)      | 原位采集各形态磷的信号    | 低浓度样品信噪比大;高浓度样品易出现自吸收;无法准确区分 OP 和 IP |
| PDF       | 固态粉末(毛细管封装)    | 原位采集无定型样品的结构信息 | 需要高能 X 射线;湿样品易导致信号散射                 |
| (固/液相)NMR | 固态粉末或氘代液体(核磁管) | 检出限低、分辨率高      | 萃取提取时间较长(液相);易受顺磁性物质干扰               |

#### 4.4 其他分析方法

除了上述介绍的几种分析方法外,一些表征方法如磷氧同位素以及理论计算如密度泛函理论等也越来越多用于磷形态的表征,尤其是磷形态的转化过程<sup>[64-65]</sup>。由于沉积物中磷酸盐响应成岩作用、溶解/沉淀和生物循环的不同反应性,磷酸盐的氧同位素比( $\delta^{18}\text{O}_\text{p}$ )可以携带这些过程的独特特征,揭示特定磷形态的起源<sup>[66-68]</sup>。Yuan 等<sup>[69]</sup>利用磷酸盐的氧同位素以及沉积物化学表征如 X-射线衍射和<sup>57</sup>Fe-Mössbauer 光谱方法,分析了浅水湖泊沉积物的

磷循环过程。结果表明,沉积物磷库的  $\delta^{18}\text{O}_\text{p}$  值显著偏离平衡,因此,可以区分潜在的磷源或转化途径。自生磷的同位素值比平衡态低,说明有机质的再矿化和磷灰石的沉淀是自生磷形成的主要途径。<sup>18</sup>Al 结合的磷(18.9‰~23.5‰)和 Fe 结合的磷(16.79‰~19.86‰)的  $\text{O}_\text{p}$  值可能表明潜在的陆地来源,但后者更接近平衡值意味着来源于磷的还原溶解和释放。结果证实了好氧/缺氧振荡和溶解/再沉淀反应以及预期的同位素偏移。这些发现为更好地理解与浅淡水湖泊富营养化相关磷的起源和生物

地球化学循环具有重要意义。

## 5 展望

总体而言,国内外对于沉积物磷的赋存形态、磷素提取及分析方法的发展始于二十世纪六七十年代,到目前为止,已经趋于成熟。总体来看,我国在沉积物磷的赋存形态及转化的机制方面的研究水平和深度仍然有待提高,应该向着分子水平继续深入,细化对各种形态磷的分类,创新不同形态磷的分析方法,深刻阐释湖泊沉积物磷素转化机制,这对控制和解决湖泊富营养化问题具有深远的意义。

## 参考文献

- [1] KAISERLI A, VOUTSA D, SAMARA C. Phosphorus fractionation in lake sediments—Lakes Volvi and Koronia, N. Greece [J]. *Chemosphere*, 2002, 46(8): 1147–1155.
- [2] AHLGREN J, TRANVIK L, GOGOLL A, et al. Sediment depth attenuation of biogenic phosphorus compounds measured by  $^{31}\text{P}$  NMR [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(3): 867–872.
- [3] JEPPESEN E, SØNDERGAARD M, JENSEN J P, et al. Lake responses to reduced nutrient loading – An analysis of contemporary long-term data from 35 case studies [J]. *Freshwater Biology*, 2005, 50(10): 1747–1771.
- [4] SØNDERGAARD M, JENSEN J P, JEPPESEN E. Role of sediment and internal loading of phosphorus in shallow lakes [J]. *Hydrobiologia*, 2003, 506(1): 135–145.
- [5] PHILLIPS G, KELLY A, PITT J A, et al. The recovery of a very shallow eutrophic lake, 20 years after the control of effluent derived phosphorus [J]. *Freshwater Biology*, 2005, 50(10): 1628–1638.
- [6] SØNDERGAARD M, JEPPESEN E, JENSEN J P, et al. Water framework directive: Ecological classification of danish lakes [J]. *Journal of Applied Ecology*, 2005, 42(4): 616–629.
- [7] WANG M Z, XU X W, WU Z, et al. Seasonal pattern of nutrient limitation in a eutrophic lake and quantitative analysis of the impacts from internal nutrient cycling [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(23): 13675–13686.
- [8] KANG X M, SONG J M, YUAN H M, et al. Phosphorus speciation and its bioavailability in sediments of the Jiaozhou Bay [J]. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 2017, 188: 127–136. DOI: 10.1016/j.ecss.2017.02.029.
- [9] MENG J, YAO P, YU Z G, et al. Speciation, bioavailability and preservation of phosphorus in surface sediments of the Changjiang Estuary and adjacent East China Sea inner shelf [J]. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 2014, 144: 27–38. DOI: 10.1016/j.ecss.2014.04.015.
- [10] ZHOU F X, GAO X L, YUAN H M, et al. Geochemical forms and seasonal variations of phosphorus in surface sediments of the East China Sea shelf [J]. *Journal of Marine Systems*, 2016, 159: 41–54. DOI: 10.1016/j.jmarsys.2016.03.005.
- [11] 刘瑾, 杨建军. 近三十年农田土壤磷分子形态的研究进展 [J]. *土壤学报*, 2021, 58(3): 558–567.
- LIU J, YANG J J. Molecular speciation of phosphorus in agricultural soils: advances over the last 30 years [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2021, 58(3): 558–567.
- [12] ZHOU Q X, GIBSON C E, ZHU Y M. Evaluation of phosphorus bioavailability in sediments of three contrasting lakes in China and the UK [J]. *Chemosphere*, 2001, 42(2): 221–225.
- [13] CADE-MENUN B, LIU C W. Solution phosphorus— $^{31}\text{P}$  nuclear magnetic resonance spectroscopy of soils from 2005 to 2013: A review of sample preparation and experimental parameters [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2014, 78(1): 19–37.
- [14] BERG A S, JOERN B C. Sorption dynamics of organic and inorganic phosphorus compounds in soil [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2006, 35(5): 1855–1862.
- [15] FU W Y, ZHANG X H. Global phosphorus dynamics in terms of phosphine [J]. *Npj Climate and Atmospheric Science*, 2020, 3(1): 51. DOI: 10.1038/s41612-020-00154-7.
- [16] WANG J F, LI L, NIU X J, et al. Phosphine-induced phosphorus mobilization in the rhizosphere of rice seedlings [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2016, 16(6): 1735–1744.
- [17] HONG Y N, GENG J J, SONG Q, et al. Phosphorus fractions and matrix-bound phosphine in coastal surface sediments of the Southwest Yellow Sea [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 181(1/2/3): 556–564. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.05.049.
- [18] NIU X J, GENG J J, WANG X R, et al. Temporal and spatial distributions of phosphine in Taihu Lake, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2004, 323(1/2/3): 169–178. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2003.10.017.
- [19] WANG C Y, ZHANG Y, LI H L, et al. Sequential extraction procedures for the determination of phosphorus forms in sediment [J]. *Limnology*, 2013, 14(2): 147–157.
- [20] DEAN L A. An attempted fractionation of the soil phosphorus [J]. *Journal of Agricultural Science*, 1938, 28: 234–246. DOI: 10.1017/S0021859600050644.
- [21] CHANG S C, JACKSON M L. Soil phosphorus fractions in some representative soils [J]. *Journal of Soil Science*, 1958, 9(1): 109–119.
- [22] WILLIAMS J D, SYERS J K, HARRIS R F, et al. Fractionation of inorganic phosphate in calcareous lake sediments [J]. *Soil Science Society of America Proceedings*, 1971, 35(2): 250–255.
- [23] WILLIAMS J D H, SYERS J K, WALKER T W. Fractionation of soil inorganic phosphate by a modification of Chang and Jackson's procedure [J]. *Soil Science Society of America*

- Journal, 1967, 31(6): 736–739.
- [24] WILLIAMS J D H, JAQUET J M, THOMAS R L. Forms of phosphorus in the surficial sediments of Lake Erie [J]. Journal of the Fisheries Research Board of Canada, 1976, 33(3): 413–429.
- [25] HIELTJES A H M, LIJKLEMA L. Fractionation of inorganic phosphates in calcareous sediments [J]. Journal of Environmental Quality, 1980, 9(3): 405–407.
- [26] PSENNER R, PUCSKO R. Phosphorus fractionation advantages and limits of the method for the study of sediment P origins and interactions [J]. Ergebnisse der Limnologie 1988, 30: 43–60.
- [27] JENSEN H S, THAMDRUP B. Iron-bound phosphorus in marine sediments as measured by bicarbonate-dithionite extraction [J]. Hydrobiologia, 1993, 253(1/2/3): 47–59. DOI: 10.1007/Bf00050721.
- [28] GOLTERMAN H L. Fractionation of sediment phosphate with chelating compounds: A simplification, and comparison with other methods [J]. Hydrobiologia, 1996, 335(1): 87–95.
- [29] GOLTERMAN H L. Differential extraction of sediment phosphates with NTA solutions [J]. Hydrobiologia, 1982, 9: 683–687. DOI: 10.1007/Bf02391983.
- [30] RUTTENBERG 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.
- [31] BOENKE A. The standards, measurements and testing programme (SMT) – The European support to standardisation, measurements and testing projects and its proposed activities in the 5th Framework Programme [J]. Journal of Near Infrared Spectroscopy, 1998, 6(A). DOI: 10.1255/jnirs.159.
- [32] JENSEN H S, MCGLATHERY K J, MARINO R, et al. Forms and availability of sediment phosphorus in carbonate sand of Bermuda seagrass beds [J]. Limnology and Oceanography, 1998, 43(5): 799–810.
- [33] PSENNER R, PUCSKO R, SAGER M. Die Fraktionierung organischer und anorganischer Phosphorverbindungen von Sedimenten-Versuch einer Definition ökologisch wichtiger Fraktionen [J]. Archiv für Hydrobiologie, 1984, 10: 115–155.
- [34] IVANOFF D B, REDDY K R, ROBINSON S. Chemical fractionation of organic phosphorus in selected histosols [J]. Soil Science, 1998, 163(1): 36–45.
- [35] CONDRON L M, NEWMAN S. Revisiting the fundamentals of phosphorus fractionation of sediments and soils [J]. Journal of Soils and Sediments, 2011, 11(5): 830–840.
- [36] HEDLEY M J, STEWART J W B, CHAUHAN B S C. 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] NEGASSA W, LEINWEBER P. How does the Hedley sequential phosphorus fractionation reflect impacts of land use and management on soil phosphorus: A review [J]. Journal of Plant Nutrition and Soil Science, 2009, 172(3): 305–325.
- [38] HAYGARTH P M, SHARPLEY A N. Terminology for phosphorus transfer [J]. Journal of Environmental Quality, 2000, 29(1): 10–15.
- [39] MONAGHAN E J, RUTTENBERG K C. Dissolved organic phosphorus in the coastal ocean: Reassessment of available methods and seasonal phosphorus profiles from the Eel River Shelf [J]. Limnology and Oceanography, 1999, 44(7): 1702–1714.
- [40] BARROW N J, SEN A, ROY N, et al. The soil phosphate fractionation fallacy [J]. Plant and Soil, 2021, 459(1/2): 1–11. DOI: 10.1007/s11104-020-04476-6.
- [41] GU C H, DAM T, HART S C, et al. Quantifying uncertainties in sequential chemical extraction of soil phosphorus using XANES spectroscopy [J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(4): 2257–2267.
- [42] KIZEWSKI F, LIU Y T, MORRIS A, et al. Spectroscopic approaches for phosphorus speciation in soils and other environmental systems [J]. Journal of Environmental Quality, 2011, 40(3): 751–766.
- [43] PRIETZEL J, DUMIG A, WU Y H, et al. Synchrotron-based P K-edge XANES spectroscopy reveals rapid changes of phosphorus speciation in the topsoil of two glacier foreland chronosequences [J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 2013, 108: 154–171. DOI: 10.1016/j.gca.2013.01.029.
- [44] DOOLETTE A L, SMERNIK R J, DOUGHERTY W J. Overestimation of the importance of phytate in NaOH-EDTA soil extracts as assessed by <sup>31</sup>P NMR analyses [J]. Organic Geochemistry, 2011, 42(8): 955–964.
- [45] ERIKSSON A K, GUSTAFSSON J P, HESTERBERG D. Phosphorus speciation of clay fractions from long-term fertility experiments in Sweden [J]. Geoderma, 2015, 241: 68–74. DOI: 10.1016/j.geoderma.2014.10.023.
- [46] FRANKE R, HORMES J. The P K-near edge absorption spectra of phosphates [J]. Physica B, 1995, 216(1/2): 85–95. DOI: 10.1016/0921-4526(95)00446-7.
- [47] KHARE N, MARTIN J D, HESTERBERG D. Phosphate bonding configuration on ferrihydrite based on molecular orbital calculations and XANES fingerprinting [J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 2007, 71(18): 4405–4415.
- [48] OKUDE N, NORO H, NAGOSHI M, et al. Electronic structures of phosphates studied by TEY-XANES and resonant AES [J]. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 1998, 88: 467–471. DOI: 10.1016/S0368-2048(97)00147-3.
- [49] 李伟, 罗磊, 张淑贞. 应用先进光谱技术研究无机离子的环境界面化学 [J]. 化学进展, 2011, 23(12): 2576–2587.
- LI W, LUO L, ZHANG S Z. Towards a molecular scale understanding of the chemistry of inorganic ions at environmental interfaces: Application of spectroscopic techniques [J]. Progress

- in Chemistry, 2011, 23(12): 2576–2587.
- [50] KHARE N, HESTERBERG D, BEAUCHEMIN S, et al. XANES determination of adsorbed phosphate distribution between ferrihydrite and boehmite in mixtures [J]. Soil Science Society of America Journal, 2004, 68(2): 460–469. DOI: 10.2136/sssaj2004.4600.
- [51] 刘瑾, 杨建军, 梁新强, 等. 同步辐射 X 射线吸收近边结构光谱技术在磷素固相形态研究中的应用 [J]. 应用生态学报, 2011, 22(10): 2757–2764.
- LIU J, YANG J J, LIANG X Q, et al. Applications of synchrotron-based X-ray absorption near-edge structure spectroscopy in identifying solid state phosphorus speciation: A review [J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2011, 22(10): 2757–2764.
- [52] PETKOV V. Nanostructure by high-energy X-ray diffraction [J]. Materials Today, 2008, 11(11): 28–38.
- [53] PROFFEN T, KIM H. Advances in total scattering analysis [J]. Journal of Materials Chemistry, 2009, 19(29): 5078–5088.
- [54] LI W, HARRINGTON R, TANG Y, et al. Differential pair distribution function study of the structure of arsenate adsorbed on nanocrystalline gamma-alumina [J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(22): 9687–9692.
- [55] HARRINGTON R, HAUSNER D B, BHANDARI N, et al. Investigation of surface structures by powder diffraction: A differential pair distribution function study on arsenate sorption on ferrihydrite [J]. Inorganic Chemistry, 2010, 49(1): 325–330.
- [56] WANG X M, LI W, HARRINGTON R, et al. Effect of ferrihydrite crystallite size on phosphate adsorption reactivity [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(18): 10322–10331.
- [57] WANG X M, HU Y F, TANG Y D, et al. Phosphate and phytate adsorption and precipitation on ferrihydrite surfaces [J]. Environmental Science-Nano, 2017, 4(11): 2193–2204.
- [58] JUN Y S, KIM D, NEIL C W. Heterogeneous nucleation and growth of nanoparticles at environmental interfaces [J]. Accounts of Chemical Research, 2016, 49(9): 1681–1690.
- [59] YANG P, YANG C H, YIN H B. Dynamics of phosphorus composition in suspended particulate matter from a turbid eutrophic shallow lake (Lake Chaohu, China): Implications for phosphorus cycling and management [J]. Science of the Total Environment, 2020, 741: 140203. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.140203.
- [60] ZHU Y R, FENG W Y, LIU S S, et al. Bioavailability and preservation of organic phosphorus in lake sediments: Insights from enzymatic hydrolysis and  $^{31}\text{P}$  nuclear magnetic resonance [J]. Chemosphere, 2018, 211: 50–61. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.07.134.
- [61] QU Y, WANG C, GUO J S, et al. Characteristics of organic phosphorus fractions in soil from water level fluctuation zone by solution  $^{31}\text{P}$ -nuclear magnetic resonance and enzymatic hydrolysis [J]. Environmental Pollution, 2019, 255: 113209. DOI: 10.1016/j.envpol.2019.113209.
- [62] YAN Y P, LI W, YANG J, et al. Mechanism of myo-inositol hexakisphosphate sorption on amorphous aluminum hydroxide: spectroscopic evidence for rapid surface precipitation [J]. Environmental Science and Technology, 2014, 48(12): 6735–6742.
- [63] LOOKMAN R, GROBET P, MERCKX R, et al. Application of  $^{31}\text{P}$  and  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR for phosphate speciation studies in soil and aluminium hydroxides: promises and constraints [J]. Geoderma, 1997, 80(3/4): 369–388. DOI: 10.1016/S0016-7061(97)00061-X.
- [64] TIAN L Y, GUO Q J, YU G R, et al. Phosphorus fractions and oxygen isotope composition of inorganic phosphate in typical agricultural soils [J]. Chemosphere, 2020, 239: 124622. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.124622.
- [65] HUANG T, WANG J, XU Z F, et al. Phosphate oxygen isotope in river sediments and its potential sources in Chaohu watershed, China [J]. Journal of Soils and Sediments, 2022, 22(5): 1585–1596.
- [66] 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.
- [67] TONDESKI K, ANDERSSON L, LINDSTRÖM G, et al. Assessing the use of  $\delta^{18}\text{O}$  in phosphate as a tracer for catchment phosphorus sources [J]. Science of the Total Environment, 2017, 607/608: 1–10. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.06.167.
- [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] YUAN H Z, 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. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.04.322.