

https://doi.org/10.3799/dqkx.2018.557



微量磷灰石中磷酸根氧同位素分析方法

杜勇¹, 朱园园², 宋虎跃^{1*}, 王宇航¹, 宋海军¹, 邱海鸥³, 童金南¹

1. 中国地质大学生物地质与环境地质国家重点实验室, 湖北武汉 430074
2. 中国地质调查局武汉地质调查中心, 湖北武汉 430223
3. 中国地质大学材料与化学学院, 湖北武汉 430074

摘要:生物磷灰石壳体的磷酸根氧同位素组成是重建古温度理想指标之一, 在古环境研究中具有重要意义. 针对牙形石等磷灰石量极少的情况, 稳定可靠的前处理方法是分析其 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ 的重要保障, 目前仅有少数国外实验室已建立了相关提取分析方法. 结合这些方法的优缺点对分析步骤进行改进优化, 建立了微量磷灰石的磷酸根氧同位素分析方法, 通过硝酸消解磷灰石并除去非磷酸根氧, 利用 KF 溶液沉淀法分离 Ca^{2+} , 采用氨缓冲溶液形式调节 pH, 并加入 AgNO_3 溶液以氨挥发法将 PO_4^{3-} 转化成 Ag_3PO_4 结晶分离, 气体稳定同位素质谱仪在线测定 Ag_3PO_4 氧同位素组成. 结果表明, 方法全流程未产生明显的氧同位素分馏, 样品最低仅需 0.2 mg, 标准偏差小于 0.2‰ (1 σ), 与目前国际报道的分析精度一致.

关键词:磷灰石; 磷酸根氧同位素; 分析方法; 生物地球化学.

中图分类号: P597

文章编号: 1000-2383(2019)02-0456-07

收稿日期: 2018-12-08

Analytical Method for $\delta^{18}\text{O}$ of Phosphate in Trace Apatite

Du Yong¹, Zhu Yunayuan², Song Huyue^{1*}, Wang Yuhang¹, Song Haijun¹, Qiu Haiou³, Tong Jinnan¹

1. State Key Laboratory of Biogeology and Environment Geology, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China
2. Wuhan Center of Geological Survey, China Geological Survey, Wuhan 430223, China
3. Faculty of Materials Sciences and Chemistry, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

Abstract: The oxygen isotope composition of phosphate ($\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$) in bioapatite plays a significant role in paleo-environmental research as one of the ideal proxies for paleo-temperature reconstruction. However, for trace bioapatite (e.g., conodonts), a reliable pre-treatment technology is quite important and difficult for its $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ analysis, resulting in analytical technique established only in several overseas laboratories. Here we combine the advantages of those methods and present a protocol on the analysis of $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ as Ag_3PO_4 for bioapatite of total sample size as small as 0.2 mg using a thermal conversion elemental analyzer (TC/EA) coupled to a continuous flow isotope ratio mass spectrometer (CF-IRMS) via a helium stream. Ag_3PO_4 is precipitated by NH_3 buffer method after apatite being dissolved with nitric acid, Ca^{2+} being removed with KF solution and the solution being neutralized with ammonia buffer solution. The results indicate that analysis of $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ maintains an external precision of $\pm 0.2\text{‰}$ (1 σ), meeting the international analytical standards. This method for analyzing $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ of phosphate extracted from bioapatite is robust to be used to reconstruct paleo-temperature.

Key words: bioapatite; oxygen isotope of phosphate; analytical method; biogeochemistry.

基金项目:国家自然科学基金项目 (Nos. 41402302, 41530104, 41661134047); 生物地质与环境地质国家重点实验室自主课题 (Nos. GKZ14Y663, GBL11603); 中国地质大学大型仪器设备改造项目 (No. DY-201617).

作者简介:杜勇 (1993-), 硕士研究生, 主要从事磷酸盐氧同位素分析方法研究. ORCID: 0000-0003-1298-0037. E-mail: cug_dy2015@163.com

* **通信作者:**宋虎跃, ORCID: 0000-0002-9895-208X. E-mail: hysong@cug.edu.cn

引用格式:杜勇, 朱园园, 宋虎跃, 等, 2019. 微量磷灰石中磷酸根氧同位素分析方法. 地球科学, 44(2): 456-462.

氧同位素是应用最广泛的古温度重建指标之一,样品载体包括各种碳酸盐岩和磷灰石等含氧盐矿物(王润等,2013;杨克红等,2016).生物磷灰石矿物 $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH},\text{F},\text{Cl})_2]$ 的氧同位素比值 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ 在古温度重建方面有重要作用,海洋生物磷灰石成分的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ 可有效恢复古海水温度(Sun *et al.*, 2012; Quinton and Macleod, 2014; Chen *et al.*, 2016),陆生物磷灰石的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ 可间接指示年平均气温(Amiot *et al.*, 2015; Gehler *et al.*, 2016).与传统研究较多的碳酸盐矿物相比,磷灰石中磷酸根较强的 P-O 键更能抵抗成岩过程中与孔隙流体发生的氧同位素交换等成岩作用影响(乔培军等,2015),因此其反映的古温度数据更可靠.

生物磷灰石(如牙形石)的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ 在古温度重建方面的应用是当前国际地学界的一个研究热点,分析测定方法主要采用二次离子质谱法(SIMS)(周丽芹等,2012)和化学提取+热转换元素分析-气体同位素质谱法(TC/EA-IRMS,下文简称 TC/EA法)(Elrick and Witzke, 2016; Sun *et al.*, 2016a)两种.SIMS法不受样品量的限制,但一方面依靠选择低杂质含量区域进行原位分析,不能完全排除含氧杂质的干扰,另一方面由于磷灰石粒间不均匀性,最常用标样 Durango 的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ 重复性在近期受到质疑(Sun *et al.*, 2016b);TC/EA法通过前处理提取纯化的过程,减小了基体效应和粒间不均匀性的影响,并且可以有效排除含氧杂质的干扰(LaPorte *et al.*, 2009),但微量磷灰石处理方法的建立比较困难.国内外能够完成微量磷灰石 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ 测试的实验室十分有限,国内虽然已建立起分析磷灰石中 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ 的 SIMS 法(王润等,2013),但尚没有关于 TC/EA 法的相关报道.

磷灰石中除磷酸根外含有碳酸根、羟基和有机

质等多种含氧的成分,这些含氧杂质容易受成岩作用影响,也不遵守磷酸盐的氧同位素温度校准公式(王润等,2013),因此需要尽可能排除这部分杂质干扰.TC/EA法的前处理过程中将磷灰石中的 PO_4^{3-} 选择性转化成纯 Ag_3PO_4 ,要求去除碳酸根、羟基和有机质成分,并防止混入 Ag_2O 等新的含氧杂质.此外需精确调节适合的 pH 以尽可能提高微量样品处理时 PO_4^{3-} 回收率,并避免前处理过程发生氧同位素分馏或强酸条件下 PO_4^{3-} 与介质水发生氧同位素交换.在一系列的溶解、转移和沉淀过程中,保证稳定的高回收率和可靠的氧同位素结果,是进行微量磷灰石 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ 分析的重点和难点.表 1 对国外已建立的微量磷灰石 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ 分析的 TC/EA 法的处理方法、精度、回收率和优缺点等进行了比较.

本研究结合这些方法的优缺点,系统地考察了磷酸根提取、分离富集和同位素仪器测试等条件对氧同位素结果的影响,建立了一种适合分析微量磷灰石 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ 的测试方法.

1 实验部分

1.1 仪器、材料与试剂

详见表 2.

1.2 前处理流程

图 1 描述了磷灰石中 PO_4^{3-} 的提取流程.难溶的样品(如未细碎至 200 目的牙形石)可以在最高 70 °C 下密闭消解,并用显微镜观察以确保样品完全溶解.

1.3 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ 测试

Ag_3PO_4 的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ 使用元素分析仪-气体稳定同位素质谱仪(EA-IRMS)分析测试.称取 0.2~0.3 mg 的 Ag_3PO_4 (原始磷灰石需~0.2 mg),包入

表 1 微量磷灰石中 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ 分析的 TC/EA 法比较

Table 1 Comparison of TC/EA method for $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ analysis of trace apatite

样品量(mg)	1 σ (‰)	回收率(%)	流程简介	主要优缺点	参考文献
20	0.51 (氟化法 0.09)	—	NaOCl 除有机物,NaOH 除腐殖酸,HF 溶液溶解磷灰石并沉淀 Ca^{2+} ,KOH 中和溶液,银氨溶液回收 PO_4^{3-} .	流程简单;要求样品量大,精度低,HF 对仪器有损害	Vennemann <i>et al.</i> , 2002
0.10~0.45	0.15	85~97	0.5 mol/L HNO_3 溶解磷灰石,阳离子交换树脂除 Ca^{2+} ,浓氨水中和, AgNO_3 回收 PO_4^{3-} .	精度高,可分析 ^{44}Ca 、稀土元素等;使用阳离子交换树脂费时费力	LaPorte <i>et al.</i> , 2009
0.5~1.0	0.15	92~99	2.0 mol/L HNO_3 溶解磷灰石,KOH 中和,HF 沉淀 Ca^{2+} ,银氨溶液回收 PO_4^{3-} .	精度高;中和工作量大	Joachimski <i>et al.</i> , 2009
0.3~0.8	0.10~0.40	20~85	0.5 mol/L HNO_3 溶解磷灰石,KOH 中和,KF 沉淀 Ca^{2+} ,银氨溶液回收 PO_4^{3-} .	方法完整系统;溶液量低难操作,回收率不稳定	Griffin <i>et al.</i> , 2015

表 2 相关的仪器、材料和试剂
Table 2 Relative instrument, materials and reagents

类别	仪器、材料与试剂
测试仪器	Flash HT 元素分析仪+Delta V 气体稳定同位素质谱仪(Thermo Fisher 公司)
前处理设备材料	高速离心机;隔膜真空泵抽滤设备一套;移液枪(1 mL);PFA 烧杯(5 mL);离心管(2 mL);玻璃纤维滤膜(0.45 μm);阳离子交换树脂(AG50W-X12)
试剂	硝酸、硝酸银、氨水、氢氧化钾和氟化钾(分析纯)
标准样品	磷灰石标样 NBS 120c(NIST);磷灰石标样 NBS 694(NIST);磷酸银氧同位素标样(Elemental Microanalysis 公司)
实际样品	大唇犀、三趾马和羚羊牙齿磷灰石(200 目)

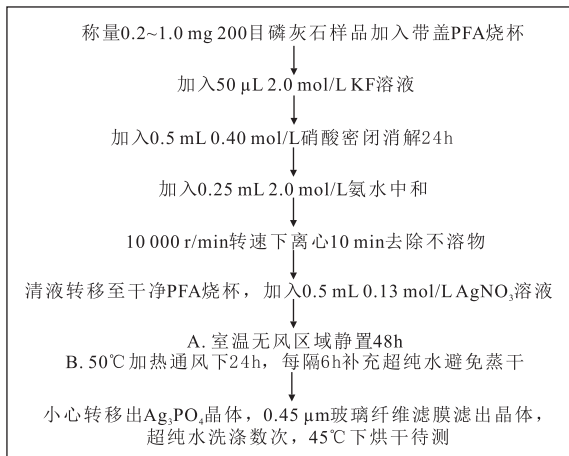


图 1 PO_4^{3-} 提取流程图

Fig.1 Flow chart of PO_4^{3-} extraction from apatite

3.5 mm \times 5.0 mm 银杯,将银杯开口封紧,压实成小方块,放入自动进样盘.测试时,样品将在元素分析仪的高温裂解炉于 1 420 $^{\circ}\text{C}$ 高温下与玻璃碳反应,

Ag_3PO_4 中的氧被还原成 CO ,在 90 mL/min He 载气吹扫下,经水阱除水,80 $^{\circ}\text{C}$ 色谱柱分离纯化后,由 ConFlo IV 控制进入同位素质谱仪测试其 $\delta^{18}\text{O}$ (见图 2),信号强度约 2 000~3 000 mV.数据采用 EMA 公司 Ag_3PO_4 氧同位素标样($\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}} = 21.7\text{‰} \pm 0.3\text{‰}$)进行单点校准.

2 分析方法与结果讨论

2.1 分析方法的改进

2.1.1 溶解条件 磷灰石可采用 HF 或 HNO_3 进行溶解(见表 1).使用 HF 时过量的 F^- 同时能够将 Ca^{2+} 转换为 CaF_2 沉淀去除,但是 HF 具有强腐蚀、高危险性,对仪器会造成伤害.本方法选择加入 0.5 mL 的 0.40 mol/L 硝酸来消解磷灰石,借助消解和离心可以基本除去 CO_3^{2-} 、 H_2O 和有机质等含非磷酸根氧的成分.

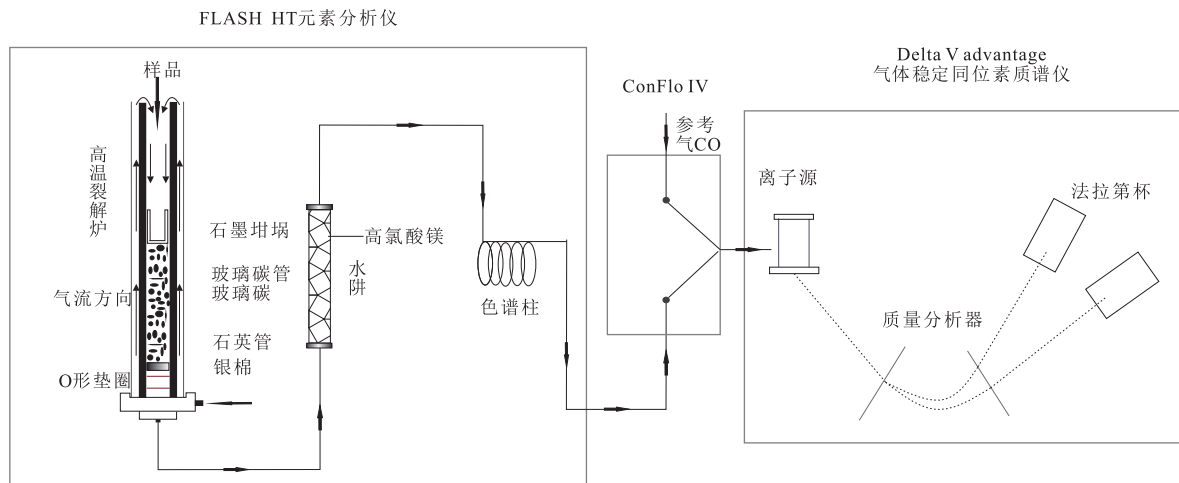


图 2 仪器分析原理图

Fig.2 Diagram of TC/EA-CF-IRMS

表 3 不同消解温度对 PO_4^{3-} 回收率的影响Table 3 PO_4^{3-} yields in different digestion temperature

样品名称	PO_4^{3-} 回收率($\pm 1\sigma, n=3, \%$)		
	20 °C	70 °C	150 °C
NBS 120c	93.9 \pm 2.1	94.0 \pm 4.1	93.3 \pm 2.2
NBS 694	92.8 \pm 0.8	93.2 \pm 1.1	92.9 \pm 1.6

同位素交换实验表明,在低 pH 环境中, PO_4^{3-} 与溶剂 H_2O 之间在低温环境(70 °C 以下)短期内(70 d)无明显的氧同位素交换(O'Neil *et al.*, 2003).实验对比了 1 mg 样品分别在 20 °C(室温)、70 °C 和 150 °C 条件下溶解 24 h 的溶解效率,结果表明 3 种条件下的 PO_4^{3-} 回收率无显著差异(表 3).因此 0.5 mL 的 0.4 mol/L 硝酸溶样时,可选择 20~70 °C 溶样 24 h 保证完全溶解.

2.1.2 Ca^{2+} 去除方法 磷灰石溶解后,溶液中大量存在的 Ca^{2+} 会影响 Ag_3PO_4 的结晶.本文对比了不去除 Ca^{2+} 和分别使用阳离子交换树脂(AG50W-X12, LaPorte *et al.*, 2009)、硝酸+KF 溶液(50 μL 2.0 mol/L)、调 pH 后加 KF 溶液(50 μL 2.0 mol/L)去除 Ca^{2+} 对 PO_4^{3-} 回收率和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ 的影响(表 4).如表所示, Ca^{2+} 的存在会导致 PO_4^{3-} 回收率显著降低,但对 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ 影响不大,这是因为 Ca^{2+} 存在时生成的 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 无定形沉淀极易发生物理损失,进而影响回收率,但对 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ 无显著影响.使用阳离子交换树脂或 KF 溶液去除 Ca^{2+} 相比较, PO_4^{3-} 的回收率和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ 无明显区别,证明了 F^- 沉淀法去除 Ca^{2+} 的可靠性.考虑到阳离子交换树脂法相对费时费力,因此本文选择 KF 沉淀法.通过比较硝酸、KF 溶液同时加入和中和操作后加入 KF 溶液两种 KF 加入方法,结果显示 PO_4^{3-} 的回收率和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ 无明显区别,因此 KF 溶液可在溶样时和硝酸一起加入,进而减少前处理步骤.

2.1.3 pH 调节方法 本实验采用一定量 2 mol/L KOH 溶液(Joachimski *et al.*, 2009)和 0.25 mL 2.0 mol/L 氨水分别进行 pH 调节, PO_4^{3-} 的平均回收率和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ 没有显著差别(表 5).考虑到采用 KOH 溶液调节 pH 时,由于强碱调节 pH 在中和终点的 pH

表 5 不同 pH 调节方法对 NBS 120c PO_4^{3-} 回收率和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ 的影响Table 5 Average PO_4^{3-} yields and $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ values of NBS 120c under different pH adjustment methods

	2 mol/L KOH	2 mol/L 氨水
回收率($\pm 1\sigma, n=6, \%$)	91.0 \pm 1.7	93.4 \pm 2.2
$\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}(\pm 1\sigma, n=6, \text{‰})$	21.70 \pm 0.21	21.91 \pm 0.17

表 6 不同结晶温度和时间对 NBS 120c PO_4^{3-} 回收率的影响Table 6 Average PO_4^{3-} yields of NBS 120c over different precipitation temperatures and times

温度	回收率($\pm 1\sigma, n=3, \%$)			
	12 h	24 h	48 h	1 周
20 °C(室温)	27.6 \pm 4.9	79.9 \pm 2.4	91.8 \pm 0.9	(93.1 \pm 2.2)%
50 °C	55.0 \pm 3.3	93.6 \pm 2.1	92.7 \pm 1.9	—

突变现象,准确调节 pH 至定点工作量远大于形成缓冲溶液的氨水,本研究采取了在消解后加入定量氨水的方法,稍过量的氨水不仅能够调节 pH,也提供了辅助 Ag_3PO_4 结晶均相沉淀的银氨条件.

2.1.4 Ag_3PO_4 结晶条件 溶液中 PO_4^{3-} 的提纯和回收采用氨挥发法,随着 NH_3 的缓慢挥发,溶液 pH 降低, Ag^+ 从与 NH_3 络合的状态释放出来,与 PO_4^{3-} 结合生成大颗粒均相 Ag_3PO_4 结晶(LaPorte *et al.*, 2009).实验考察了不同结晶温度(20 °C 和 50 °C)和时间(12 h、24 h、48 h 和 1 周)对 NBS 120c 磷酸根回收率的影响,结果表明 50 °C 24 h 或 20 °C 48 h 时磷酸根基本完全沉淀(表 6).

2.1.5 仪器维护 EA-IRMS 在测定约 400 个 Ag_3PO_4 样品后,元素分析仪中高温裂解炉玻璃碳管外壁、ConFlo IV 入口的分流管以及 ConFlo IV 内部 open split 玻璃管和毛细管开始持续聚集黄棕色结晶或液体污染物,进而可能导致分析精度显著降低(Vennemann *et al.*, 2002)甚至仪器管路堵塞.本文通过及时对玻璃碳管、分流管和 open split 进行清洗,同时在测样序列中插入空白样吹扫管路,可以保护仪器并保证测试精度.

2.2 提取测试结果

2.2.1 回收率及沉淀纯度 为考察本提取方法的

表 4 不同除 Ca^{2+} 方法对 NBS 120c PO_4^{3-} 回收率和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ 的影响Table 4 Average PO_4^{3-} yields and $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ values of NBS 120c under different Ca^{2+} removing options

	不除 Ca^{2+} ($n=3$)	使用树脂($n=6$)	硝酸+KF($n=6$)	后加 KF($n=6$)
PO_4^{3-} 回收率($\pm 1\sigma, \%$)	45.9 \pm 14.3	89.1 \pm 1.5	93.4 \pm 2.2	91.4 \pm 1.9
$\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}(\pm 1\sigma, \text{‰})$	21.88 \pm 0.31	22.04 \pm 0.15	21.91 \pm 0.17	21.97 \pm 0.14

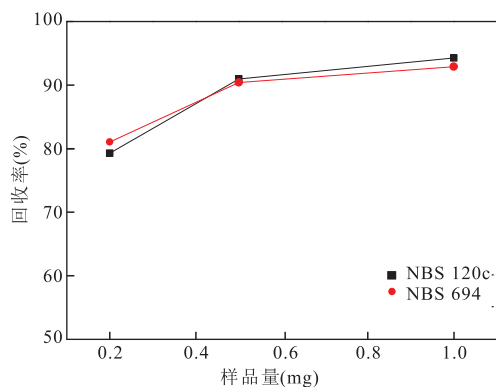


图 3 不同样品量时 NBS 120c 和 NBS 694 的 PO_4^{3-} 回收率
Fig.3 Average PO_4^{3-} yields of NBS 120c and NBS 694 under different sample amount

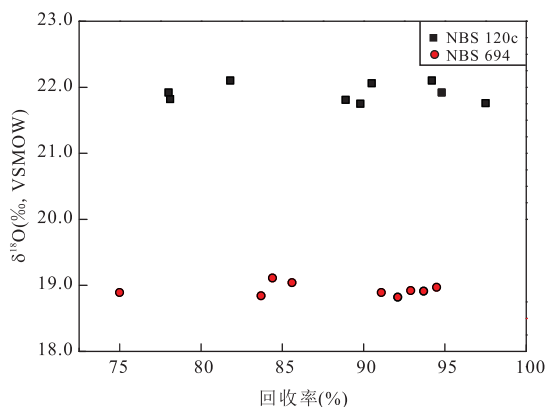


图 4 NBS 120c 和 NBS 694 在不同 PO_4^{3-} 回收率下的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ 值
Fig.4 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ values of NBS 120c and NBS 694 under different PO_4^{3-} yields

回收率,对 NBS 120c 和 NBS 694 两种磷灰石标样进行不同加样量的提取和测试.加样量在 0.2~1.0 mg 时, PO_4^{3-} 回收率在 75%~100%,且随样品量的减少而降低(图 3).两种标样测得的 PO_4^{3-} 氧同位素比值分别为 $\delta^{18}\text{O}_{120\text{c}}(\text{VSMOW})=21.9\pm 0.14\text{‰}$ ($1\sigma, n=9$), $\delta^{18}\text{O}_{694}(\text{VSMOW})=18.9\pm 0.09\text{‰}$ ($1\sigma, n=9$),由图 4 可见在 75%~100% 回收率的变化对 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ 无显著影响(图 4).由于同位素仪器测试需 0.2~0.3 mg Ag_3PO_4 ,因此磷灰石样品量最低需要约 0.2 mg.

化学法提纯的 Ag_3PO_4 结晶可能混入 Ag_2O 等杂质使沉淀呈黑绿色,这类含氧杂质会对 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ 值造成一定影响.本研究提取的沉淀为片状或枝状结晶,长宽约为 0.1~0.5 mm,颜色呈亮黄色(图 5),对比部分文献(LaPorte *et al.*, 2009; Griffin *et al.*,

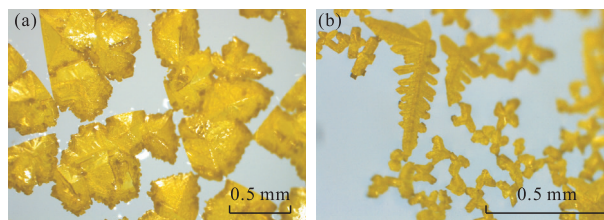


图 5 本方法均相沉淀得到的磷酸银晶体(偏光显微镜)
Fig.5 Ag_3PO_4 crystals precipitated by homogeneous precipitation method

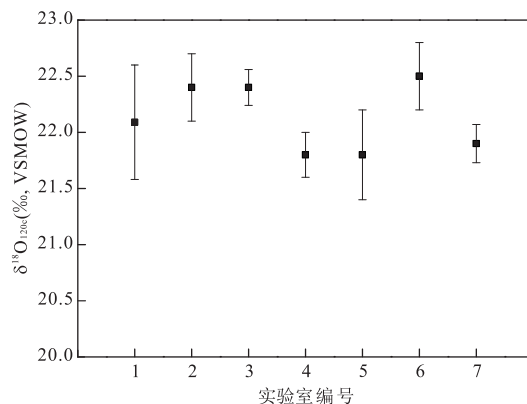


图 6 不同实验室对 NBS 120c 的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ 提取测试结果对比
Fig.6 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ values of NBS 120c from different laboratories and different methods

1.Vennemann *et al.*(2002): $22.09\text{‰}\pm 0.51\text{‰}$; 2.LaPorte *et al.*(2009): $22.40\text{‰}\pm 0.3\text{‰}$; 3.Joachimski *et al.*(2009): $22.40\text{‰}\pm 0.16\text{‰}$; 4.Halas *et al.*(2011): $21.80\text{‰}\pm 0.2\text{‰}$; 5.Rosenau *et al.*(2014): $21.80\text{‰}\pm 0.4\text{‰}$; 6.Griffin *et al.*(2015): $22.50\text{‰}\pm 0.3\text{‰}$; 7.本文: $21.90\text{‰}\pm 0.17\text{‰}$ (精度 1 σ)

2015)中暗黄绿色的 Ag_3PO_4 结晶中可能含有 Ag_2O , 可以认为本方法提纯得到的 Ag_3PO_4 纯度更高.

2.2.2 $\delta^{18}\text{O}$ 结果可靠性 同位素实验中,为真实反映原始同位素比值,保证整个实验流程中不发生明显的同位素交换或同位素分馏最根本的要求.实验借鉴土壤磷酸盐提取方法(张晗等,2015),直接以 Ag_3PO_4 化学试剂作为样品,完全采用本文建立的磷灰石分析方法进行溶解、除 Ca^{2+} 和均相沉淀等操作流程后获得 Ag_3PO_4 结晶,原始 Ag_3PO_4 试剂和提取的 Ag_3PO_4 结晶的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ 值分别为 5.68‰ ($n=5, 1\sigma=0.15\text{‰}$)和 5.67‰ ($n=5, 1\sigma=0.20\text{‰}$),提取前后基本没有发生变化,表明本方法整个实验流程中未产生明显的分馏.此外,表 4 和表 5 的测试结果表明本方法和其他报道方法测得的 $\delta^{18}\text{O}$ 值一致 ($1\sigma < 0.5\text{‰}$, Joachimski *et al.*, 2009; LaPorte *et al.*, 2009),进一步说明本方法未产生明显的同

表 7 实际磷灰石样品的 PO_4^{3-} 回收率和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ 值Table 7 The average PO_4^{3-} yields and $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ values of practical samples

样品名称	样品来源	回收率($\pm 1\sigma$, $n=5$, %)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}(\pm 1\sigma, n=5, \text{‰})$
DCX1	大唇犀 1	95.6 \pm 2.5	10.14 \pm 0.19
DCX2	大唇犀 2	96.4 \pm 1.9	10.08 \pm 0.18
SZM	三趾马	89.3 \pm 2.7	9.18 \pm 0.13
LY	羚羊	82.5 \pm 3.0	9.62 \pm 0.18

位素分馏。

不同实验室分析方法和标样选取的不同最高可导致约 2‰ 的 $\delta^{18}\text{O}$ 差异,进而使温度校准偏差约 4~8 °C (Pucéat *et al.*, 2010). 本文方法采用 EMA 公司 Ag_3PO_4 氧同位素标样作单点校准,并与国外其他实验室进行 NBS 120c 的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ 对比(图 6)。如图所示,本方法分析校准的 NBS 120c $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ 值接近 Halas *et al.* (2011) 的结果, 1σ 标准偏差小于报道的平均值。

2.3 实际样品测试结果

本实验选取大唇犀、三趾马和羚羊的牙齿釉质化石共计 4 个样品进行磷酸根提取和氧同位素分析。每个样品按 0.5 mg 加样量进行了 5 组平行实验(表 4),回收率按每 1 单位质量磷灰石产出 2 单位质量 Ag_3PO_4 进行计算。每组样品的回收率均较稳定($1\sigma < 5\%$), $\delta^{18}\text{O}$ 标准偏差均小于 0.2‰ (1σ),表明本方法对实际样品提取测试的平行性和精密度较好。

3 结论

本文建立了微量磷灰石中磷酸根氧同位素的分析方法,对溶解、提纯、结晶和仪器分析过程进行了全面的优化。前处理提取的 Ag_3PO_4 结晶纯度高,方法回收率稳定,最低仅需 0.2 mg 磷灰石样品,分析误差小于 0.2‰ (1σ),整个流程未发生明显的氧同位素分馏,对 4 个实际样品的提取分析进一步证实了方法的稳定性。对比已发表的方法具有更清晰简便的流程,分析速度快、操作便捷、重现性好,适合微量磷灰石磷酸根氧同位素的分析,为古温度重建研究提供了技术支撑。

References

Amiot, R., Wang, X., Zhou, Z., *et al.*, 2015. Environment and Ecology of East Asian Dinosaurs during the Early Cretaceous Inferred from Stable Oxygen and Carbon Isotopes in Apatite. *Journal of Asian Earth Sciences*, 98: 358–370. <https://doi.org/10.1016/j.jseaes.2014.11.032>

Chen, J., Shen, S. Z., Li, X. H., *et al.*, 2016. High-Resolution SIMS Oxygen Isotope Analysis on Conodont Apatite from South China and Implications for the End-Permian Mass Extinction. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 448(448): 26–38. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2015.11.025>

Erick, M., Witzke, B., 2016. Orbital-Scale Glacio-Eustasy in the Middle Devonian Detected Using Oxygen Isotopes of Conodont Apatite: Implications for Long-Term Greenhouse-Icehouse Climatic Transitions. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 445: 50–59. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2015.12.019>

Gehler, A., Gingerich, P. D., Pack, A., 2016. Temperature and Atmospheric CO_2 Concentration Estimates through the PETM Using Triple Oxygen Isotope Analysis of Mammalian Bioapatite. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 113(28): 7739–7744. <https://doi.org/10.1073/pnas.1518116113>

Griffin, J. M., Montanez, I. P., Matthews, J. A., 2015. A Refined Protocol for $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ Analysis of Conodont Bioapatite. *Chemical Geology*, 417: 11–20. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.08.025>

Halas, S., Skrzypek, G., Meier-Augenstein, W., *et al.*, 2011. Inter-Laboratory Calibration of New Silver Orthophosphate Comparison Materials for the Stable Oxygen Isotope Analysis of Phosphates. *Rapid Communications in Mass Spectrometry Rcm.*, 25(5): 579–584. <https://doi.org/10.1002/rcm.4892>

Joachimski, M. M., Breisig, S., Buggisch, W., *et al.*, 2009. Devonian Climate and Reef Evolution: Insights from Oxygen Isotopes in Apatite. *Earth & Planetary Science Letters*, 284(3–4): 599–609. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2009.05.028>

LaPorte, D. F., Holmden, C., Patterson, W. P., 2009. Oxygen Isotope Analysis of Phosphate: Improved Precision Using TC/EA CF-IRMS⁺. *Journal of Mass Spectrometry*, 44(6): 879–890. <https://doi.org/10.1002/jms.1549>

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 H₂O. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(17): 3135–3144. [oi:10.1016/s0016-7037\(02\)00970-5](https://doi.org/10.1016/s0016-7037(02)00970-5)
- Pucéat, E., Joachimski, M. M., Bouilloux, A., et al., 2010. Revised Phosphate-Water Fractionation Equation Reassessing Paleotemperatures Derived from Biogenic Apatite. *Earth & Planetary Science Letters*, 298(1–2): 135–142. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2010.07.034>
- Qiao, P. J., Zhu, W. L., Shao, L., et al., 2015. Carbonate Stable Isotope Stratigraphy of Well Xike-1, Xisha Islands. *Earth Science*, 40(4): 725–732 (in Chinese with English abstract).
- Quinton, P. C., Macleod, K. G., 2014. Oxygen Isotopes from Conodont Apatite of the Midcontinent, US: Implications for Late Ordovician Climate Evolution. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 404(3): 57–66. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2014.03.036>
- Rosenau, N. A., Tabor, N. J., Herrmann, A. D., 2014. Assessing the Paleoenvironmental Significance of Middle-Late Pennsylvanian Conodont Apatite $\delta^{18}\text{O}$ Values in the Illinois Basin. *Palaios*, 29(6): 250–265. <https://doi.org/10.2110/palo.2013.112>
- Sun, Y., Joachimski, M. M., Wignall, P. B., et al., 2012. Lethally Hot Temperatures during the Early Triassic Greenhouse. *Science*, 338(6105): 366–370. <https://doi.org/10.1126/science.1224126>
- Sun, Y. D., Wignall, P. B., Joachimski, M. M., et al., 2016a. Climate Warming, Euxinia and Carbon Isotope Perturbations during the Carnian (Triassic) Crisis in South China. *Earth & Planetary Science Letters*, 444: 88–100. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2016.03.037>
- Sun, Y. D., Wiedenbeck, M., Joachimski, M. M., 2016b. Chemical and Oxygen Isotope Composition of Gem-Quality Apatites: Implications for Oxygen Isotope Reference Materials for Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS). *Chemical Geology*, 440: 164–178. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.07.013>
- Vennemann, T. W., Fricke, H. C., Blake, R. E., 2002. Oxygen Isotope Analysis of Phosphates: A Comparison of Techniques for Analysis of Ag₃PO₄. *Chemical Geology*, 185(3–4): 321–336. [https://doi.org/10.1016/s0009-2541\(01\)00413-2](https://doi.org/10.1016/s0009-2541(01)00413-2)
- Wang, R., Chen, J. B., Zhao, L. S., et al., 2013. In Situ Oxygen Isotope Analysis of Conodonts by SIMS and Its Application for Paleo-Sea Surface Temperature. *Global Geology*, 32(4): 652–658 (in Chinese with English abstract).
- Yang, K. H., Yu, X. G., Chu, F. Y., et al., 2016. Environmental Changes in Methane Seeps Recorded by Carbon and Oxygen Isotopes in the Northern South China Sea. *Earth Science*, 41(9): 1206–1215 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, H., Wang, J. N., Zhu, Y. G., et al., 2015. Research and Application of Analytical Technique on $\delta^{18}\text{O}_p$ of Inorganic Phosphate in Soil. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 43(2): 187–192 (in Chinese with English abstract).
- Zhou, L. Q., Ian, S., Liu, J. H., et al., 2012. Methodology of SHRIMP In-Situ O Isotope Analysis on Conodont. *Acta Geologica Sinica*, 86(4): 611–618 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 乔培军, 朱伟林, 邵磊, 等, 2015. 西沙群岛西科 I 井碳酸盐岩稳定同位素地层学. *地球科学*, 40(4): 725–732.
- 王润, 陈剑波, 赵来时, 等, 2013. 二次离子质谱微区原位牙形石氧同位素分析及其在古海表水温记录中的应用. *世界地质*, 32(4): 652–658.
- 杨克红, 于晓果, 初凤友, 等, 2016. 南海北部甲烷渗漏系统环境变化的碳、氧同位素记录. *地球科学*, 41(7): 1206–1215.
- 张晗, 王佳妮, 朱永官, 等, 2015. 土壤无机磷酸盐中氧同位素分析方法的研究及应用. *分析化学*, 43(2): 187–192.
- 周丽芹, Ian, S., 刘建辉, 等, 2012. 牙形石 SHRIMP 微区原位氧同位素分析方法. *地质学报*, 86(4): 611–618.