

表生风化淋滤迁移过程的 Cd 同位素分馏及其指示意义

张羽旭¹, 周倩¹, 朱传威^{1,2}, 贺茂勇³, 樊海峰¹, 罗重光¹, 杜胜江^{1,2}, 温汉捷^{1,*}(1. 中国科学院地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002; 2. 中国科学院大学, 北京 100049;
3. 中国科学院地球环境研究所 黄土与第四纪地质国家重点实验室, 西安 710075)

摘要: 利用 Cd 同位素来示踪 Cd 污染源是近年发展起来的一个新的同位素示踪体系, 具有极大的优越性。然而, 在利用 Cd 同位素示踪污染源的研究中, 表生风化淋滤作用是否会导致同位素分馏, 目前还没有研究报导, 限制了 Cd 同位素在示踪污染源方面的应用。通过对 Pb-Zn 矿山主要固体污染源的表生风化淋滤过程进行模拟实验表明, 无论是淋滤实验还是可交换态 Cd 实验, 淋滤液总体上较残留态富集 Cd 的重同位素, 其中尤以硫化矿最为明显, 其 Cd 同位素分馏可达 0.50‰ ($\delta^{114/110}\text{Cd}$)。此外, Cd 的淋滤率与淋滤产生的 Cd 同位素分馏总体呈负相关关系。因此, 我们认为在利用 Cd 同位素端元模型示踪污染源时, 必须充分考虑表生风化淋滤作用可能带来的影响。

关键词: Cd 同位素; 淋滤实验; 重金属污染; 同位素示踪

中图分类号: P595; X142 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-9250(2013)06-0612-06

重金属污染是当今全球面临的严重环境问题, 在所有的重金属污染元素中, Cd 的毒性仅次于 Hg 而位居第二, 已越来越引起广泛的重视。对环境中重金属污染源进行追溯有助于我们了解其地球化学循环并有助于污染治理。近年来, 同位素示踪技术在追溯环境中重金属污染源方面显示了极大的优越性。例如, 利用 Pb 同位素来示踪 Pb 的污染源和演化途径已得到了广泛的应用^[1-3], 而 Cd 同位素尚处于起步阶段。Cloquet 等人^[4]用 Cd 和 Pb 同位素对法国北部的一个废弃 Pb-Zn 冶炼厂周围的土壤进行了污染源示踪方面的研究, Shiel 等人^[5]用 Cd、Zn、Pb 同位素对海洋生物(双壳类)的重金属污染源进行了研究。这些研究显示 Cd 同位素示踪 Cd 污染源有极大的优越性。然而, 在利用 Cd 同位素示踪污染源的研究中, 一个关键的问题是在“源”和“汇”之间的演化过程中 Cd 同位素是否会发生同位素分馏? 特别是在表生风化淋滤过程中, 是否会导致同位素分馏? 这些问题目前还没有研究报导, 限制了 Cd 同位素示踪 Cd 污染源的广泛应用。基于此, 本文拟通过模拟酸雨淋滤实验, 测试淋滤液和原矿淋滤前后的 Cd 同位素组成, 同时测试污染源

中的可交换态 Cd 和残留 Cd 的同位素组成, 对表生风化淋滤作用过程的 Cd 同位素分馏进行研究, 以期对 Cd 同位素在环境中的应用提供理论和实验支撑。

1 样品与实验

1.1 Cd 的淋滤实验

分别选取 Pb-Zn 矿山的硫化矿、氧化矿、选矿厂(浮选, 矿石为原生矿)的尾矿、冶炼渣各 1 件, 每件样品约 4 kg, 经手工碎样至 0~0.3 cm, 缩分至 1 kg(多余部分作为副样保存), 然后装入淋滤筒中, 用 1000 mL 水淋滤。实验采用图 1 所示的风化淋滤装置(据潘自平, 有改动)^[6], 主要由雨水蒸发、雨水合成、矿石的表生风化淋滤三部分组成一个循环系统。用优级纯的浓 H_2SO_4 、浓 HNO_3 和浓 HCl 按体积比为 14:9:2 的混合酸来调节淋滤液的 pH, 每天淋滤之前将烧瓶中淋滤液(图 1 中 B)的 pH 值调为 4.0, 加热蒸发后测得合成雨水淋滤液(图 1 中 C)的 pH 在淋滤过程中的变化趋势如图 2, 每天淋滤时间为 8 h, 原生矿、氧化矿、尾矿的淋滤时间为 45 d, 冶炼渣的淋滤时间为 22 d。实验结束

收稿日期: 2013-03-06; 改回日期: 2013-05-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(40930425, 41173029)。

第一作者简介: 张羽旭(1974—), 男, 博士, 副研究员, 从事矿床地球化学和非传统稳定同位素研究。E-mail: zhangyuxu98@163.com。

* 通讯作者: 温汉捷, 男, 博士, 研究员。E-mail: wenhanjie@vip.gyig.ac.cn。

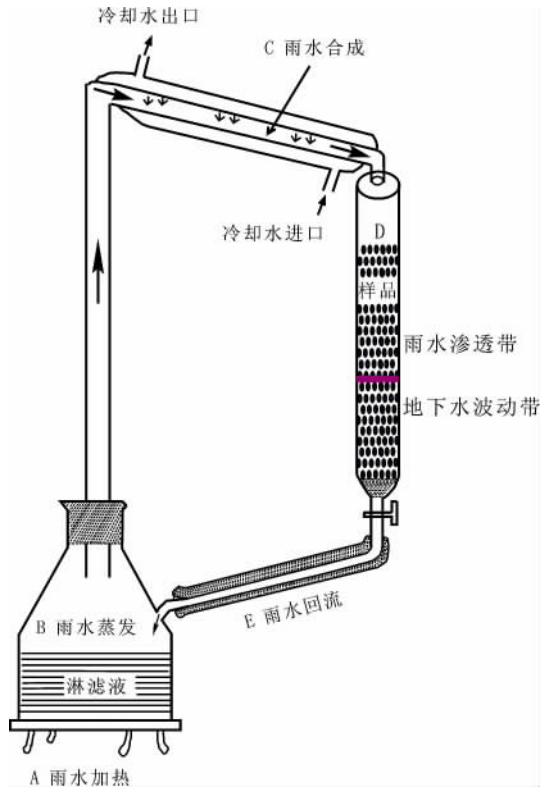


图 1 表生风化淋滤实验示意图
Fig 1 Sketch map of leaching experiments

后,将淋滤后的矿石和淋滤前的矿石(缩分时保存的副样)加工成粉末(200 目),称取样品用 HNO₃ 和 HF 于高压消解罐中溶解,蒸干并定容;分别取部分上述溶解的矿石和淋滤液作同位素测定前的分离纯化预处理,用 MC-ICP-MS 分别测定同位素组成。原矿 Cd、Pb、Zn 含量为澳实分析检测(广州)有限公司分析,仪器为 ICP-AES;淋滤液 Cd、Pb、Zn 含量为中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室分析,仪器为 ICP-MS。

1.2 可交换态 Cd 实验

选取 Pb-Zn 矿山的硫化矿、氧化矿、冶炼渣各 2 件(200 目),分别称取约 1 g 样品于 15 mL 离心管中,用 10 mL 1 mol/L 的 MgCl₂ (优级纯)溶液室温浸泡并震荡 1 h,离心过滤,取部分上层清液(可交换态 Cd)蒸干后进行同位素测定前的分离纯化预处理,离心过滤后的残渣部分用 HNO₃ 和 HF 于高压消解罐中溶解,然后蒸干并定容后取部分溶液进行同位素测定前的分离纯化预处理,最后用 MC-ICP-MS 分别测定可交换态 Cd 和残留 Cd 的同位素组成。

1.3 预处理与 Cd 同位素测定

Cd 同位素样品的分离纯化预处理采用离子交

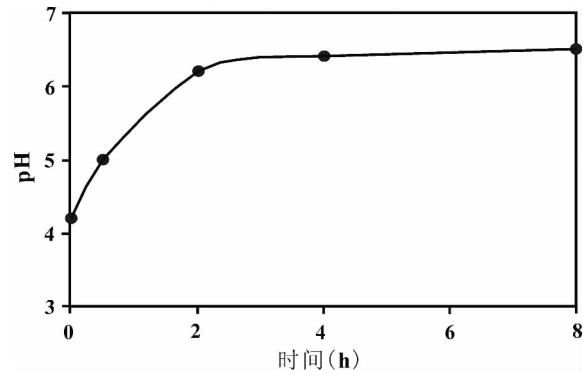


图 2 淋滤实验中合成雨水 pH 的变化趋势
Fig 2 The pH of synthetic rainwater in leaching experiments

换树脂法,具体流程见文献^[7]。Cd 同位素测试在中国科学院地球环境研究所黄土与第四纪地质国家重点实验室的 Neptune-Plus MC-ICP-MS 上进行。用“Sample-Standard Bracketing”方式校正质量歧视,用标定的 Münster Cd 标准作为内部同位素标准,以 Spex Cd 标准作为同位素参照标准,且每测 4 件样品后测 1 件 Münster Cd 标准,测试精度 (¹¹⁴Cd/¹¹⁰Cd)为 ±0.11‰。样品的 δ 值定义为:

$$\delta^{114/110} \text{ Cd } (\text{‰}) = [(\frac{^{114}\text{Cd}}{^{110}\text{Cd}})_{\text{sample}} / (\frac{^{114}\text{Cd}}{^{110}\text{Cd}})_{\text{std}} - 1] \times 1000.$$

2 结果与讨论

2.1 Münster Cd 标准的测定结果

在 MC-ICP-MS 的测试过程中,用 Münster Cd 标准的测定结果来检验仪器测定同位素数据的可靠性,结果见表 1。我们测定 Münster Cd 标准的值与文献推荐值(δ^{114/110} Cd 为 4.48±0.04‰)^[8]在误差范围内是相符的。

表 1 标样的测定结果
Table 1 Results for Münster Cd

标样	δ ^{114/110} Cd (‰)		δ ^{112/110} Cd (‰)	
	测定值	推荐值	测定值	推荐值
Münster Cd	4.38	4.48	2.20	2.24
Münster Cd	4.48	4.48	2.24	2.24
Münster Cd	4.56	4.48	2.28	2.24
Münster Cd	4.58	4.48	2.30	2.24
Münster Cd	4.57	4.48	2.29	2.24

2.2 表生风化淋滤实验结果

淋滤实验结果见表 2 和表 3。如图 3-A 所示,在淋滤实验中,硫化矿和尾矿中 Cd 的淋滤率(金属 M 的淋滤率 = 淋滤液中金属 M 的总量 ÷ 样品中金

属 M 的总量 $\times 100\%$) 最低, 分别为 0.12% 和 0.074%, 氧化矿稍高 (0.28%), 冶炼渣最高 (17.4%)。样品中 Zn 的淋滤率与 Cd 相似, 分别为 0.21% (硫化矿)、0.16% (尾矿)、0.22% (氧化矿) 和 4.48% (冶炼渣); 而所有样品 Pb 的淋滤率都很低, 为 0.001%~0.02%, 反映了 Cd 主要赋存在锌

矿物中的特性。Cd 同位素组成如图 3-B 所示, 硫化矿和尾矿的淋滤液和残留态之间的 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 分别相差 0.53‰ 和 0.49‰, 氧化矿的淋滤液和残留态之间的 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 相差 0.31‰, 而冶炼渣的淋滤液与残留态之间在误差范围之内没有同位素分馏。

表 2 表生风化淋滤实验 Cd、Pb、Zn 淋滤率

Table 2 The leaching rate of Cd, Pb and Zn in leaching experiments

样品号	样品性质	淋滤时间 (天)	原矿 (mg/kg)			淋滤液 (mg/L)			淋滤率 (%)		
			Cd	Pb	Zn	Cd	Pb	Zn	Cd	Pb	Zn
FH-1	硫化矿	45	457	770	28900	0.55	0.15	60.7	0.12	0.02	0.21
FH-6	尾矿	45	223	500	16900	0.165	0.005	27.0	0.074	0.001	0.16
ZY-7	氧化矿	45	1460	31400	113000	4.08	1.26	249	0.28	0.004	0.22
ZY-25	冶炼渣	22	471	17000	35800	82.0	1.7	1600	17.4	0.01	4.48

注: 淋滤样品为 1000 g, 淋滤液体积为 1000 mL。

表 3 表生风化淋滤实验中各组分的 Cd 同位素组成

Table 3 Cd isotopic compositions in leaching experiments

样品号	样品性质	$\delta^{114/110}\text{Cd}$ (‰)			$\delta^{112/110}\text{Cd}$ (‰)		
		原矿	淋滤液	残留态	原矿	淋滤液	残留态
FH-1	硫化矿	-0.03±0.09	0.43±0.07	-0.10±0.08	-0.01±0.04	0.23±0.05	-0.04±0.04
FH-6	尾矿	-0.14±0.11	0.27±0.10	-0.22±0.09	-0.07±0.07	0.14±0.07	-0.11±0.06
ZY-7	氧化矿	-0.11±0.10	0.18±0.09	-0.13±0.11	-0.06±0.07	0.08±0.06	-0.07±0.06
ZY-25	冶炼渣	0.09±0.07	0.04±0.06	0.05±0.06	0.04±0.02	0.02±0.03	0.03±0.04

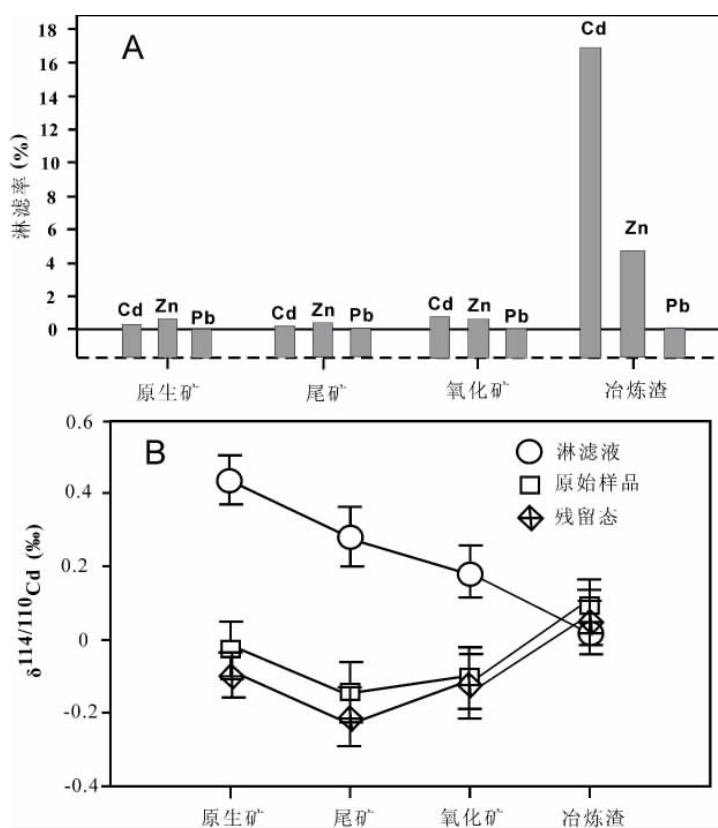


图 3 表生风化淋滤实验中 Cd、Zn、Pb 的淋滤率及各组分的 Cd 同位素组成

Fig. 3 The leaching rate and Cd isotopic compositions in leaching experiments

表 4 可交换态 Cd 实验结果

Table 4 Results of exchangeable Cd experiments

样品	称样量 (g)	样品 性质	Cd 含量 (mg/kg)	可交换态 Cd 百分含量(%)	$\delta^{114/110}\text{Cd}$ (‰)		$\delta^{112/110}\text{Cd}$ (‰)	
					可交换态	残留态	可交换态	残留态
ZY-20	1.0005	硫化矿	2810	0.02	0.46 ± 0.05	-0.02 ± 0.03	0.22 ± 0.03	-0.01 ± 0.02
ZY-22	1.0412	硫化矿	1330	0.008	0.53 ± 0.08	0.04 ± 0.04	0.27 ± 0.05	0.02 ± 0.03
ZY-6	0.9013	氧化矿	2570	0.28	-0.11 ± 0.08	-0.17 ± 0.06	-0.06 ± 0.04	-0.08 ± 0.05
ZP-2	0.9614	氧化矿	3570	0.15	-0.13 ± 0.09	-0.14 ± 0.08	-0.06 ± 0.02	-0.07 ± 0.06
ZY-27	0.9660	冶炼渣	1020	94.5	-0.01 ± 0.06	-0.05 ± 0.04	0.00 ± 0.04	-0.02 ± 0.05
ZY-28	0.9174	冶炼渣	1180	95.3	-0.07 ± 0.09	-0.06 ± 0.07	-0.04 ± 0.05	-0.03 ± 0.06

2.3 可交换态 Cd 实验结果

在可交换态 Cd 实验中(表 4 和图 4),硫化矿样品的可交换态 Cd 百分含量(MgCl_2 浸泡液中 Cd 总量 ÷ 样品中 Cd 总量)最低,平均为 0.014%,其可交换态 Cd 与残留态 Cd 的 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 相差 0.49‰。氧化矿样品的可交换态 Cd 百分含量略高,平均为 0.22%;冶炼渣样品的可交换态 Cd 百分含量最高,平均为 94.9%。然而,无论是氧化矿还是冶炼渣样品,其可交换态 Cd 与残留态 Cd 的 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 在误差范围内一致,没有同位素分馏。

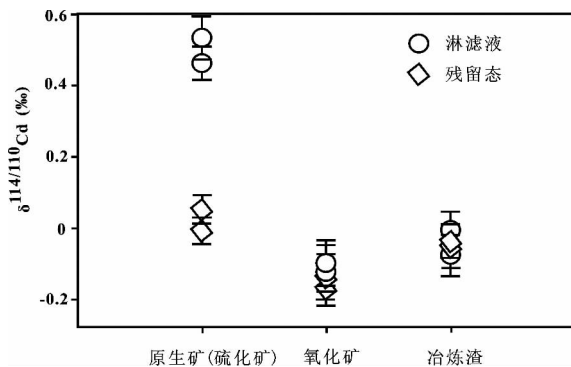


图 4 可交换态实验中各组分的 Cd 同位素组成

Fig. 4 Cd isotopic compositions in exchangeable Cd experiments

2.4 讨论

目前关于 Cd 的同位素分馏机理还不是很清楚,一些初步的研究表明,Cd 同位素主要表现为动力学分馏作用。生物吸收过程可能导致 Cd 同位素的动力学分馏,海洋浮游生物吸收海水中的 Cd,导致轻的 Cd 同位素富集在有机质中^[9,10]。无机的吸附过程也可能导致 Cd 同位素分馏,如 Schmitt 等人^[11]测试 Fe-Mn 结核的 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 为 $-0.16 \sim +0.35\%$ 。上述两个 Cd 同位素分馏过程可能是导致海水中富集 Cd 的重同位素的主要因素。蒸发和冷凝过程是导致 Cd 同位素分馏的另一个重要机制。例如,在蒸发过程中,轻的 Cd 同位素被优先挥发带

走,而重的 Cd 同位素被保留在残留态中,在熔体 Cd 的平衡蒸发过程中(真空条件,180℃),其分馏因子($\alpha_{\text{熔体-蒸汽}}$)可达 1.007^[12]。这一过程可以解释铅锌冶炼厂中产生的各种污染物的同位素组成。Cloquet 等人^[4]用 Cd 和 Pb 同位素对法国北部的一个废弃 Pb-Zn 冶炼厂周围的土壤进行了污染源追踪方面的研究,发现冶炼厂产生的炉渣和烟尘具有完全不同 Cd 同位素组成,其中炉渣的 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 为 0.36‰,而烟尘的 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 为 -0.64% 。导致这一截然不同的 Cd 同位素组成的原因正是在冶炼过程中,轻的 Cd 同位素被优先挥发带走并凝聚到烟尘中,而重的 Cd 同位素被保留在残留态(炉渣)中。

从我们的研究可以看出,无论是淋滤实验还是可交换态 Cd 实验,淋滤液总体上较残留态富集 Cd 的重同位素,其中尤以硫化矿最为明显,其 Cd 同位素分馏($\delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{淋滤液-残留态}}$)变化于 0.48~0.53‰,平均 0.50‰,这一现象与 Zn 同位素分馏类似。Fernandez 等人^[13]对闪锌矿矿物连续批式淋滤实验表明,在淋滤的初始阶段,淋滤出的溶液相对于闪锌矿来说富集重同位素,被淋滤的闪锌矿富集轻同位素($\delta^{66}\text{Zn}_{\text{溶液-矿物}} = 0.2\%$)。实际的观测结果也与实验结果一致,John 等人^[14]对洋底热液体系中的流体和矿物样品的锌同位素组成测定结果表明,无论高温烟囱还是低温烟囱中,矿物的锌同位素组成均比对应的流体轻,即矿物富集锌的轻同位素,流体富集重同位素。我们的研究确定了在矿物的氧化过程,也即矿物的表生风化淋滤迁移过程中,Cd 同位素可以产生较大的分馏;且与 Zn 同位素类似,Cd 的重同位素被优先带走,残留态则富集 Cd 的轻同位素。

此外,可以看到淋滤实验 4 件样品中 Cd 的淋滤率与淋滤产生的 Cd 同位素分馏总体呈负相关关系。由于尾矿是硫化矿经选矿(浮选)后未被回收利用的部分,其矿石性质与硫化矿基本相同,因此

可把淋滤实验的4件样品分为3种类型:原生矿(硫化矿+尾矿)、氧化矿、冶炼渣(Pb-Zn矿石经高温焙烧后的炉渣)。在这3种类型中,在相同的淋滤条件下,原生矿的化学性质最稳定(淋滤率为0.074%~0.12%),其淋滤产生的Cd同位素分馏($\delta^{114/110}\text{Cd}$)平均为0.51‰;氧化矿的化学性质较稳定(淋滤率为0.28%),其淋滤产生的Cd同位素分馏($\delta^{114/110}\text{Cd}$)为0.31‰;冶炼渣的化学性质最不稳定(淋滤率为17.4%),淋滤不产生Cd同位素分馏。由此可以推断,表生风化淋滤迁移引起的Cd同位素分馏与污染源的性质密切相关。

在以往利用Cd同位素示踪污染源时,往往考虑各个潜在污染源的简单混合作用,如Cloquet等人^[4]用三端元混合模型(土壤背景、冶炼渣、烟尘)来解释污染土壤的Cd同位素组成。然而,我们的实验表明,在利用Cd同位素示踪污染源时,必须充分考虑潜在污染源的性质及其表生风化淋滤作用可能带来的影响,例如,测试的污染土壤样品是否经受了后期表生风化淋滤作用。对一些特殊的研究对象,如水系沉积物、河湖水体等,在利用Cd同位素示踪污染源时,表生风化淋滤作用可能会带来较大的影响。

通过我们的实验研究发现,相对已报导的Cd同位素在自然界陆源样品中的同位素分馏(~

1‰)^[4,8,15,16],表生风化淋滤作用能够引起较大的Cd同位素分馏(~0.5‰)。因此,在示踪Cd污染源的应用中要考虑潜在污染源的性质及其表生风化淋滤迁移可能引起的Cd同位素分馏的影响。当然,目前仍是初步的研究结果,还需更系统的理论和模拟实验来研究Cd在表生风化淋滤迁移过程中的同位素分馏效应。

3 结论

通过对Pb-Zn矿山主要固体污染源(硫化矿、氧化矿、选矿厂的尾矿、冶炼渣)的表生风化淋滤过程进行初步模拟实验研究,得出如下结论:

1)无论是淋滤实验还是可交换态Cd实验,淋滤液总体上较残留态富集Cd的重同位素,其中尤以硫化矿最为明显,其Cd同位素分馏可达0.50‰($\delta^{114/110}\text{Cd}$)。

2)淋滤实验中Cd的淋滤率与淋滤产生的Cd同位素分馏总体呈负相关关系;Cd的淋滤率大的样品,淋滤产生的Cd同位素分馏较小,Cd的淋滤率小的样品,淋滤产生的Cd同位素分馏较大。

3)我们认为在利用Cd同位素端元模型示踪污染源的应用中要考虑潜在污染源的性质及其表生风化淋滤迁移可能引起的Cd同位素分馏的影响。

参 考 文 献

- [1] Rosman K J R, Chisholm W, Boutron C F, *et al.* Isotopic evidence for the source of lead in Greenland snows since the late 1960s [J]. *Nature*, 1993, 362: 333—335.
- [2] Hansmann W, Köppel V. Lead-isotopes as tracers of pollutants in soils [J]. *Chemical Geology*, 2000, 171: 123—144.
- [3] Cloquet C, Carignan J, Libourel G. Atmospheric pollutant dispersal around an urban area using trace metal concentrations and Pb isotopic compositions in epiphytic lichens [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, 40: 574—587.
- [4] Cloquet C, Carignan J, Libourel G, *et al.* Tracing source pollution in soils using cadmium and lead isotopes [J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, 40: 2525—2530.
- [5] Shiel A E, Weis D, Oriens K J. Tracing cadmium, zinc and lead sources in bivalves from the coasts of western Canada and the USA using isotopes [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, 76: 175—190.
- [6] 潘自平,叶霖,钟宏,等. 近中性溶液条件下富镉铅锌矿矿石的风化淋滤实验研究[J]. *矿物学报*, 2007, 7(S1): 558—562.
- [7] 张羽旭,温汉捷,樊海峰,等. Cd同位素地质样品的预处理方法研究[J]. *分析测试学报*, 2010, 29(6): 633—637.
- [8] Cloquet C, Rouxel O, Carignan J, *et al.* Natural cadmium isotopic variations in eight geological reference materials (NIST SRM 2711, BCR 176, GSS-1, GXR-1, GXR-2, GSD-12, Nod-p-1, Nod-A-1) and anthropogenic samples, measured by MC-ICP-MS [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2005, 29: 95—106.
- [9] Lacan F, Francois R, Ji Y C, *et al.* Cadmium isotopic composition in the ocean [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70: 5104—5118.
- [10] Ripperger S, Rehkämper M, Porcelli D, *et al.* Cadmium isotope fractionation in seawater——A signature of biological

- activity [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2007, 261: 670–684.
- [11] Schmitt A D, Stephen J G, Wafa A. Mass-dependent cadmium isotopic variations in nature with emphasis on the marine environment [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2009, 277: 262–272.
- [12] Wombacher F, Rehk mper M, Mezger K. Determination of the mass-dependence of cadmium isotope fractionation during evaporatio [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(10): 2349–2357.
- [13] Fernandez A, Borrok D M. Fractionation of Cu, Fe, and Zn isotopes during the oxidative weathering of sulfide-rich rocks [J]. *Chemical Geology*, 2009, 264: 1–12.
- [14] John S G, Rouxel O J, Craddock P R, *et al.* Zinc stables isotopes in seafloor hydrothermal vent fluids and chimneys [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2008, 269: 17–28.
- [15] Gao B, Liu Y, Sun K, *et al.* Precise determination of cadmium and lead isotopic compositions in river sediments [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2008, 612: 114–120.
- [16] Shiel A E, Weis D, Orians K J. Evaluation of zinc, cadmium and lead isotope fractionation during smelting and refining [J]. *Science of the Total Environment*, 2010, 408: 2357–2368.

Cadmium Isotopic Fractionation during the Supergenic Weathering and Leaching Process and Its Implication

ZHANG Yu-xu¹, ZHOU Qian¹, ZHU Chuan-wei^{1,2}, HE Mao-yong³, FAN Hai-feng¹,
LUO Chong-guang¹, DU Sheng-jiang^{1,2}, WEN Han-jie^{1,*}

- (1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;
3. State Key Laboratory of Loess and Quaternary Geology, Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710075, China)

Abstract: Cd isotopes have been useful proxies to trace the pollution sources, which show apparent advantages in the field study. However, it is not well known whether the supergenic weathering and leaching process could cause Cd isotope fractionation or not, which hampers the applications of Cd isotopes to tracing the pollution sources. Leaching experiments and exchangeable Cd experiments on different typical samples from lead-zinc mines shoned that the leached liquids always favor heavier Cd isotopes than the corresponding residuals. The obvious Cd isotope fractionation between leached liquids and residual could come up to about 0.50‰, which was observed in the sulfide samples. Meanwhile, a negative correlation between the Cd concentrations in leached liquids and the $\delta^{114/110}\text{Cd}$ values was found in this study. These results suggested that when Cd isotopes are used to trace the pollution sources, the isotope fractionation from the supergenic weathering process must be taken into consideration.

Key words: Cd isotope; leaching experiment; heavy metal pollution; isotopic tracing