

doi: 10.13745/j.esf.2015.05.009

## Cd 稳定同位素测试技术进展及其应用

朱传威<sup>1</sup>, 温汉捷<sup>1,\*</sup>, 张羽旭<sup>1</sup>, 樊海峰<sup>1</sup>, 刘洁<sup>1,2</sup>, 周正兵<sup>1,2</sup>

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, 贵州 贵阳 550002
2. 中国科学院大学, 北京 100049

ZHU Chuanwei<sup>1</sup>, WEN Hanjie<sup>1,\*</sup>, ZHANG Yuxu<sup>1</sup>, FAN Haifeng<sup>1</sup>, LIU Jie<sup>1,2</sup>,  
ZHOU Zhengbing<sup>1,2</sup>

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

ZHU Chuanwei, WEN Hanjie, ZHANG Yuxu, et al. Analytical technique for cadmium stable isotopes and its applications. *Earth Science Frontiers*, 2015, 22(5): 115-123

**Abstract:** Cadmium (Cd) is a typical disperse element, which exhibits thiophile, lithophile and volatile behavior in different geologic environments. Biologically, Cd is a nutrient element (Cd has close relations with P and Zn), which is also a toxic element. Thus, Cd has been widely used in the study of universe science, marine science, environment science, mineral deposits and so on, and these studies have indicated great application potentials. On the basis of previous studies and our studies, we summarize the chemical preparation and mass spectrometry, and review the isotopic compositions and fractionation mechanisms in nature and experiments.

**Key words:** Cd isotope; mass spectrometry; chemical preparation; isotopic fractionation

**摘要:** Cd 是个典型的分散元素, 在不同地质环境下具有亲硫性、亲石性和挥发性。生物学上, Cd 既是一个营养元素(其与营养元素 P 和 Zn 有着密切的关系), 又是一个剧毒元素。因此, Cd 同位素在宇宙地球化学、海洋科学、环境科学及矿床学中有着独特的应用优势并显示出巨大的应用潜力。本文在前人研究成果的基础上, 结合笔者最新的研究工作, 对 Cd 同位素的测试技术和手段等方面作了较全面的总结, 内容包括 Cd 同位素化学前处理方法的研究进展、Cd 同位素测试过程中仪器产生的质量歧视的校正方法。同时, 亦对自然界样品中 Cd 同位素的组成、Cd 同位素分馏机制及应用等方面做了评述。

**关键词:** 镉同位素; 质谱测量; 化学前处理; 同位素分馏

中图分类号: P597.2 文献标志码: A 文章编号: 1005-2321(2015)05-0115-09

随着多接收电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)和热电离质谱仪(TIMs)等高精度质谱仪的飞速发展,“非传统稳定同位素”(包括镁、铁、镉、铜、锌、锆、钼等元素的稳定同位素)体系的研究进入了蓬勃发展的阶段,形成了一门新的学科分支——非传统稳定同位素地球化学<sup>[1-2]</sup>。目前,非传统稳定同位素在宇宙的形成及演化、古环境的演化、现代海洋体系的演化、地幔演化及矿床成因等方面的研究

均显示出良好的应用前景<sup>[1-6]</sup>。

在这些非传统稳定同位素体系中, Cd 因其特殊的地球化学性质而引起重视。Cd 是一个典型的分散元素, 其在各地质端元中的含量较低(地壳  $0.2 \times 10^{-6}$ ; 大洋壳  $0.19 \times 10^{-6}$ ; 大陆壳  $0.14 \times 10^{-6}$ ; 原始地幔  $0.04 \times 10^{-6}$ )<sup>[7]</sup>。在地球化学性质上, Cd 具有亲硫性, 其主要赋存在铅锌矿中(以类质同象取代锌进入闪锌矿、纤锌矿等含锌矿物中)<sup>[8-10]</sup>, 其同位素

收稿日期: 2015-04-20; 修回日期: 2015-05-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(40930425, 41173026, 41173029); 中国科学院地球化学研究所地球化学国家重点实验室“十二五”项目(SKLOGG-ZY125-070)

作者简介: 朱传威(1987—), 男, 博士, 助理研究员, 从事矿床学及非传统同位素地球化学研究。E-mail: zhuchuanwei@mail.gyig.ac.cn

\* 通讯作者简介: 温汉捷(1971—), 男, 博士, 研究员, 从事矿床学及同位素地球化学研究。E-mail: wenhanjie@vip.gyig.ac.cn

<http://www.earthsciencefrontiers.net.cn> 地学前缘, 2015, 22(5)

被应用于铅锌矿床成因及成矿物质来源的示踪<sup>[11-12]</sup>; Cd 具有亲石性,其可进入氧化物中,如 Cd 可取代钙进入方解石中<sup>[10,13]</sup>, Horner 等<sup>[13]</sup>认为碳酸盐岩中的 Cd 同位素可示踪古环境演化;在海洋体系中, Cd 与营养元素 P 和 Zn 关系密切<sup>[14-15]</sup>,其同位素被广泛应用于示踪海洋中营养元素循环等<sup>[16-23]</sup>;在表生环境下, Cd 是一个重金属污染元素,具有极强的毒性,其同位素能较好地指示 Cd 污染源<sup>[24-25]</sup>;在地外体系中, Cd 具有挥发性,其同位素对早期宇宙形成过程中的蒸发、冷凝过程具有极好的示踪效果<sup>[26-29]</sup>。由此可见,尽管相比于研究程度较高的非传统稳定同位素(如锌、铁、镁等元素的稳定同位素), Cd 同位素的研究还处于初步探索阶段,但是这些初步的研究已表明, Cd 同位素在示踪矿床成因和成矿物质来源、现代海洋体系中营养元素循环、表生环境中重金属污染源和古环境演化等方面具有极好的应用潜力。本文基于当前 Cd 稳定同位素在国内外的研究进展,结合笔者新近的研究工作,针对 Cd 同位素体系,详细阐述 Cd 同位素的化学分离技术、Cd 同位素的质谱测量技术、Cd 同位素的分馏机制,以及 Cd 同位素在海洋体系、低温液体体系和表生环境中的应用,并期望推进我国学者在该领域的研究。

## 1 Cd 同位素分析测试技术

### 1.1 Cd 同位素样品的化学前处理

自然界中 Cd 有 8 种稳定同位素,其自然丰度见表 1。样品中 Cd 的化学分离和纯化是准确测定样品中 Cd 同位素组成的基础,其目的是剔除样品中 Cd 的同质异位素以及其他基质元素(表 1),并保证一定的 Cd 回收率。表 1 列出了 Cd 各同位素的相对丰度、同质异位素和可能的离子团的干扰,而要测定地质样品中的 Cd 同位素组成,需剔除样品中的 Pd、Sn、In、Zn、Ge 等元素。

目前,固体样品的 Cd 同位素化学分离和纯化主要采用阴离子树脂法,其原理是利用 Cd 与  $\text{Cl}^-$  形成络合离子<sup>[30]</sup>,通过阴离子树脂与不同络合离子在不同浓度酸中的选择性(亲和力不同)达到分离 Cd 的目的。Rosman 和 de Laeter<sup>[30]</sup>首次采用两步阴离子树脂法对闪锌矿和方铅矿中的 Cd 进行化学分离和纯化; Wombacher 等<sup>[31]</sup>先用阴离子树脂去除样品中的基质元素,然后再用特效树脂去除可能形成离子团的元素; Cloquet 等<sup>[32]</sup>利用阴离子树脂单

表 1 Cd 同位素丰度及质谱分析过程中可能的同质异位素、离子团的干扰

Table 1 Isotopic abundance, potential interferences of isobars and ion complex for cadmium isotopes

相对原子 质量	同位素丰度/%				主要离子团( $\text{M}^{40}\text{Ar}^+$ )	
	Pd	Cd	Sn	In		
106	27.3	1.25				
108	26.5	0.89				
110	11.7	12.5			<sup>70</sup> Zn	<sup>70</sup> Ge
111		12.8			<sup>71</sup> Ga	
112		24.1	0.97		<sup>72</sup> Ge	
113		12.2		4.3		
114		28.7	0.65		<sup>74</sup> Ge	<sup>74</sup> Se
116		7.49	14.5			
117			7.68			<sup>77</sup> Se
118			24.23			

柱法对分离样品中的 Cd,其回收率大于 95%; Gao 等<sup>[33]</sup>利用单柱法分离样品中的 Cd 和 Pb,其 Cd 回收率大于 90%; 张羽旭等<sup>[34]</sup>对前人的 Cd 同位素化学分离方法进行了改进,改进后的方法 Cd 回收率大于 98%,此方法得到了 Pallavicini 等<sup>[35]</sup>的验证; Wei 等<sup>[36]</sup>对比前人的方法分离植物样品中的 Cd 的效果,认为张羽旭等<sup>[34]</sup>改进的方法适合植物样品中 Cd 同位素的分离,其 Cd 回收率在 96% 左右。可见,对于固体地质样品中 Cd 同位素的化学分离,张羽旭等<sup>[34]</sup>推荐的方法具有较强的适应性,其适合硫化物、土壤、水系沉积物、碳酸盐岩和植物样品中 Cd 的化学分离<sup>[11-12,25,36]</sup>。

对于海水样品中 Cd 同位素的化学分离, Lacan 等<sup>[16]</sup>通过改进 Cloquet 等<sup>[32]</sup>的方法,采用离子交换树脂双柱法分离和纯化 Cd,其中 Cd 回收率可达 86%; Ripperger 等<sup>[17]</sup>通过改进 Wombacher 等<sup>[31]</sup>的方法,采用离子交换树脂三柱法分离和纯化 Cd,结合双稀释剂法(稀释剂选用 <sup>111</sup>Cd-<sup>110</sup>Cd),控制 Cd 化学分离和纯化过程以及质谱仪测试 Cd 同位素过程中造成的同位素分馏, Cd 回收率大于 90%; Schmitt 等<sup>[37]</sup>利用离子交换树脂双柱法,结合双稀释剂法(稀释剂选用 <sup>106</sup>Cd-<sup>108</sup>Cd),控制 Cd 同位素在化学前处理以及质谱测量过程中造成的同位素分馏。另外, Gault-Ringold 等<sup>[20]</sup>和 Yang 等<sup>[21]</sup>均采用 Ripperger 等<sup>[17]</sup>推荐的方法对海水样品中的 Cd 进行化学分离和纯化。对于河水样品, Xue 等<sup>[38]</sup>采用  $\text{Al}(\text{OH})_3$  共沉淀法对低 Cd 样品进行预富集,通

过改进 Ripperger 等<sup>[17]</sup>的方法,结合双稀释剂法(稀释剂选用<sup>111</sup>Cd-<sup>113</sup>Cd),样品中 Cd 的回收率可达 86%。由此可见,对于河水和海水样品中 Cd 的化学分离和纯化,Ripperger 等<sup>[17]</sup>推荐的方法是较优的选择。

对比固体样品和液体样品中 Cd 同位素的预处理方法可见,固体样品基本采用阴离子树脂单柱法,且 Cd 回收率高(均大于 95%),满足 Cd 同位素的质谱测量。而液体样品基本采用交换树脂三柱法,且 Cd 的回收率较低(90%左右),较难控制预处理过程中造成的 Cd 同位素分馏。这与不同样品中 Cd 的含量有着密切关系。因此,液体样品在 Cd 同位素预处理过程中均需结合双稀释剂法,控制样品预处理过程中造成的 Cd 同位素分馏。

## 1.2 Cd 同位素的质谱测量

早期 Cd 同位素的测量基本采用 TIMS<sup>[5,30,39-40]</sup>,测试对象主要为地外样品(分馏大),但其电离过程导致的分离效应常使分析结果失真,对样品的纯度要求较高,工作效率较低<sup>[41]</sup>,且分析精度较差(表 2),较难满足地球样品(分馏小)对 Cd 同位素的测试精度要求。一般地,研究者更多采用 MC-ICP-MS 测定样品中的 Cd 同位素组成,这与 MC-ICP-MS 的等离子体对 Cd 的极高离子化率有关(Cd 具有较高的第一电离能<sup>[42]</sup>)。然而,要获得高精度的 Cd 同位素组成数据,MC-ICP-MS 需解决:(1)等离子体对样品离子化过程中会生成潜在的离子团(表 1),

如铁同位素测试过程中,<sup>56</sup>Fe 受到<sup>40</sup>Ar<sup>16</sup>O 的干扰;(2)仪器产生的质量歧视。

一般地,减少离子团的干扰可以在 MC-ICP-MS 仪器上配置膜去溶系统、“碰撞池”系统等<sup>[4,47]</sup>,减少等离子体离子化样品过程中生成离子团。同时,调整仪器的分辨率也可减少离子团进入法拉第杯,进而减少离子团对目标元素的同位素干扰。对于校正仪器的质量歧视,一般采用 3 种方法(表 2):(1)样品-标准匹配法(Sample-Standard Bracketing,SSB),其假定在一定的时间内,仪器对标准和样品造成的质量歧视相近或者相同,此方法操作简单,被多数研究者采用<sup>[11,24-25,32,36]</sup>;(2)外标法,在样品中加入一定量的同位素比值已知的 Ag 内标,假定仪器对 Ag 同位素和 Cd 同位素的质量歧视相同,通过仪器的实测值和真实值反算仪器的分馏系数,进而根据分馏系数校正仪器实测的 Cd 同位素组成,达到校正仪器质量歧视的目的<sup>[31]</sup>;(3)双稀释剂法,在样品中加入一定量的同位素比值已知的 Cd 双稀释剂(如选用<sup>111</sup>Cd-<sup>110</sup>Cd),通过仪器实测的 Cd 同位素比值以及已知的 Cd 同位素,迭代计算样品中的 Cd 同位素组成,详细原理可参考 Mo 同位素双稀释剂法<sup>[48]</sup>,此方法能校正样品预处理和仪器测量过程中造成的 Cd 同位素分馏,同时能提高仪器测量过程中 Cd 的信号强度,但标定双稀释剂的周期长、过程复杂,主要应用于测定低含量样品中的 Cd 同位素组成。

表 2 国内外研究中 Cd 同位素的测试方法及精度

Table 2 Precision of Cd isotopic determination and instrument mass fractionation correction in different researches

文献	校正方法	仪器型号	±2sd εCd/amu
Rosman 等 de Laeter(1975,1978) <sup>[30,43]</sup>	Constant run conditions	TIMS	8~16
Rosman 等 de Laeter(1978) <sup>[43]</sup>	<sup>106</sup> Cd- <sup>111</sup> Cd DS	TIMS	≤4
Wombacher 等(2004) <sup>[27]</sup>	SSB	MC-ICP-MS	1.0~1.5
Wombacher 等(2003) <sup>[31]</sup>	Ag-Sb	MC-ICP-MS	0.2~0.8
Cloquet 等(2005) <sup>[32]</sup>	SSB	MC-ICP-MS	0.1~0.5
Schediwiy 等(2006) <sup>[40]</sup>	<sup>106</sup> Cd- <sup>111</sup> Cd DS	TIMS	2.0
Lacan 等(2006) <sup>[16]</sup>	Ag	MC-ICP-MS	0.1~0.5
Ripperger (2007) <sup>[17]</sup>	Ag	MC-ICP-MS	0.4
Ripperger (2007) <sup>[17]</sup>	<sup>110</sup> Cd- <sup>111</sup> Cd DS	MC-ICP-MS	0.2~0.3
Gao 等(2008) <sup>[33]</sup>	SSB	MC-ICP-MS	0.2~0.3
Schmitt 等(2009) <sup>[44]</sup>	<sup>106</sup> Cd- <sup>108</sup> Cd DS	TIMS	0.1
Shiel 等(2009) <sup>[45]</sup>	Ag	MC-ICP-MS	0.2~0.8
Horner 等(2010) <sup>[46]</sup>	<sup>111</sup> Cd- <sup>113</sup> Cd DS	MC-ICP-MS	0.2~0.3
Zhu 等(2013) <sup>[11]</sup>	SSB	MC-ICP-MS	0.2

注:DS 为 Double-Spike,即双稀释剂法;校正方法中 Ag 指 Ag 作为外标,Sb 指 Sb 作为外标。

## 2 Cd 同位素标准及同位素表示方法

Cd 的国际同位素标准是统一国际 Cd 同位素测量工作的基准物质,也是国际上 Cd 同位素进行对标的依据。目前,国际上还没有统一的 Cd 同位素标准,文献中采用的 Cd 同位素标准主要为 Cd 的浓度标准,如 Nancy Spex、Spex、JMC-Cd、BAN-I020-Cd、Münster、JMC Cd Münster 等,其中 Nancy Spex 采用较多,但其同位素标定工作仍相对较少。

由于没有统一的 Cd 同位素标准,我们采用 Cloquet 等<sup>[32]</sup>推荐的 Nancy Spex 标准溶液作为同位素参考标准(本文所有引用数据均已换算成 Nancy Spex),表 3 为不同 Cd 同位素标准之间的标定结果<sup>[42]</sup>。Cd 同位素的组成一般采用两种表示方法:

$$\epsilon^{114/110}\text{Cd}=(R_{\text{样品}}/R_{\text{标准}}-1)\times 10\ 000$$

$$\delta^{114/110}\text{Cd}=(R_{\text{样品}}/R_{\text{标准}}-1)\times 1\ 000$$

另外,亦有部分学者采用  $\epsilon\text{Cd}/\text{amu}$  (atom mass units, amu),即每原子质量同位素分馏,其换算  $\epsilon^{114/110}\text{Cd}=4\times\epsilon\text{Cd}/\text{amu}$ 。

## 3 自然界中 Cd 的同位素组成及其基本的分馏机制和应用

尽管对自然界中不同地质端元中 Cd 同位素组成的了解较少,目前仍处于数据的积累阶段,但近些年来报道的有关的数据大致可以勾画出自然界中 Cd 同位素的总体变化,其在自然界中的分馏机制已有了初步的了解(主要受蒸发/冷凝、有机吸收和无机吸附作用控制),主要应用于天体地球化学研究、现代海洋营养元素的示踪、环境污染示踪、矿床成因

及成矿物质来源示踪等方面。

### 3.1 地外样品的 Cd 同位素研究

Cd 同位素研究的开展最初始于陨石样品,Rosman 和 Laeter<sup>[39]</sup>测定了 Brownfield H3 球粒陨石中 Cd 同位素组成发现, $\delta^{114/110}\text{Cd}$  值和  $\delta^{112/110}\text{Cd}$  值在陨石样品中呈线性,未发现非质量分馏,而 Cd 的高度挥发性是 Cd 同位素在球粒陨石形成过程中产生分馏的原因。在陨石形成过程中,Cd 的轻同位素优先挥发,从而导致重同位素在球粒陨石得到相对富集。Wombacher 等<sup>[31]</sup>测定了陨石样品中 Cd 同位素组成后发现,球粒陨石中 Cd 同位素分馏可达 22‰(图 1,图中仅列出可换算成 Nancy Spex 的数据),其认为导致陨石样品中如此大的 Cd 同位素分馏的原因与陨石形成过程中的蒸发和冷凝作用有关。Wombacher 等<sup>[27]</sup>通过对 Cd 金属的蒸发实验表明,在 180 °C 条件下,液态金属 Cd 向真空中蒸发可产生非常大的 Cd 同位素的分馏( $\delta^{114/110}\text{Cd}=50\%$ ),且此过程是一个质量分馏。Wombacher 等<sup>[28]</sup>通过对 I、II、III 型碳质球粒陨石和 EH4 型顽火辉石球粒陨石的研究表明,它们的 Cd 同位素组成与固体硅酸盐地球(BSE)的 Cd 同位素组成相近( $\delta^{114/110}\text{Cd}\approx 0.0\%$ ),证明内太阳系来源于同一母体,而原始的挥发性元素在内太阳系形成阶段没有发生因蒸发和冷凝作用而导致的瑞利分馏。相反地,普通球粒陨石和一些顽火辉石型球粒陨石显示出较大的 Cd 同位素分馏,其  $\delta^{114/110}\text{Cd}$  值介于  $-8\%$ ~ $+16\%$ ,而 R 型、III、IV 和 V 型碳质球粒陨石具有更小的 Cd 同位素分馏效应。两种不同的 Cd 同位素分馏效应说明,它们的母体陨石在一个开放的体系中发生了热变质,导致陨石形成过程中发生了 2 次挥发或者 Cd 的重新分配。

表 3 国内外不同实验室对不同镉同位素标准的标定结果

Table 3 Summary of Cd isotopic data obtained for various intercalibration standards by different laboratories and techniques

文献	仪器型号	校正方法	BAM-I012 Cd	Münster	Alfa Cd Zurich	MPI JMC Cd
Wombacher 等(2004) <sup>[27]</sup>	MC-ICP-MS	Ag	-1.08±0.15	4.65±0.05		
Cloquet 等(2005) <sup>[32]</sup>	MC-ICP-MS	SSB		4.48±0.04		
Lancan 等(2006) <sup>[40]</sup>	MC-ICP-MS	Ag		4.43±0.2		
Ripperger 等(2007) <sup>[17]</sup>	MC-ICP-MS	DS	-1.24±0.11	4.64±0.12	0.00±0.05	
Ripperger 等(2007) <sup>[17]</sup>	MC-ICP-MS	Ag	-1.14±0.15	4.60±0.15		
Schmitt 等(2009) <sup>[44]</sup>	TIMS	DS	-1.23±0.03	4.48±0.02		0.22±0.02
Gao 等(2008) <sup>[33]</sup>	MC-ICP-MS	SSB	-1.2±0.12	4.59±0.12		
Shiel 等(2009) <sup>[37,45]</sup>	MC-ICP-MS	Ag	-1.37±0.25	4.50±0.03		
Horner 等(2010) <sup>[46]</sup>	MC-ICP-MS	DS			0.05±0.04	0.26±0.04
Zhu 等(2013) <sup>[11]</sup>	MC-ICP-MS	SSB		4.47±0.08		

注:所有数据均用  $\delta^{114/110}\text{Cd}\pm 2\text{sd}$  表达,相对于 Nancy Spex Cd 标准;DS—双稀释剂;SSB—样品—标准匹配法;Ag—加入 Ag 的外标法。

<http://www.earthsciencefrontiers.net.cn> 地学前缘,2015,22(5)

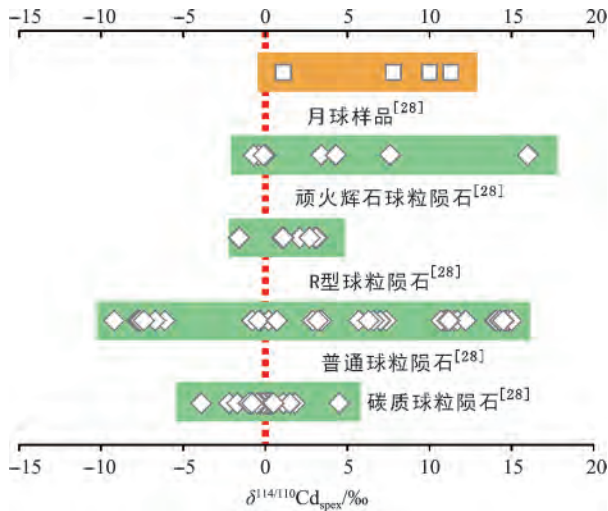


图1 地外样品中Cd同位素组成  
(数据来源据文献[28])

Fig. 1 Isotopic composition in extraterrestrial materials

Sands 等<sup>[49]</sup>测试了4个月壤样品和1个月球玻璃样品中的Cd含量及同位素组成,其发现月壤样品相对富集Cd的重同位素( $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 介于 $-1.0\text{‰}$ ~ $25.8\text{‰}$ ),而含量介于 $(1\sim 112)\times 10^{-6}$ 。月球玻璃相对富集Cd的轻同位素( $\delta^{114/110}\text{Cd}=5.2\text{‰}$ ),其具有非常高的Cd含量( $300\times 10^{-6}$ )。Schediwiy 等<sup>[40]</sup>测试了9个月壤样品,其 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 介于 $16.8\text{‰}$ ~ $20.4\text{‰}$ 。月壤如此富集Cd的重同位素的原因与月壤中含有的微细陨石(富集Cd重同位素)以及月球因缺少大气导致月壤吸收了溅射的宇宙粒子有关(Cd的中子捕获截面较大),而月壤玻璃中相对富集轻同位素可

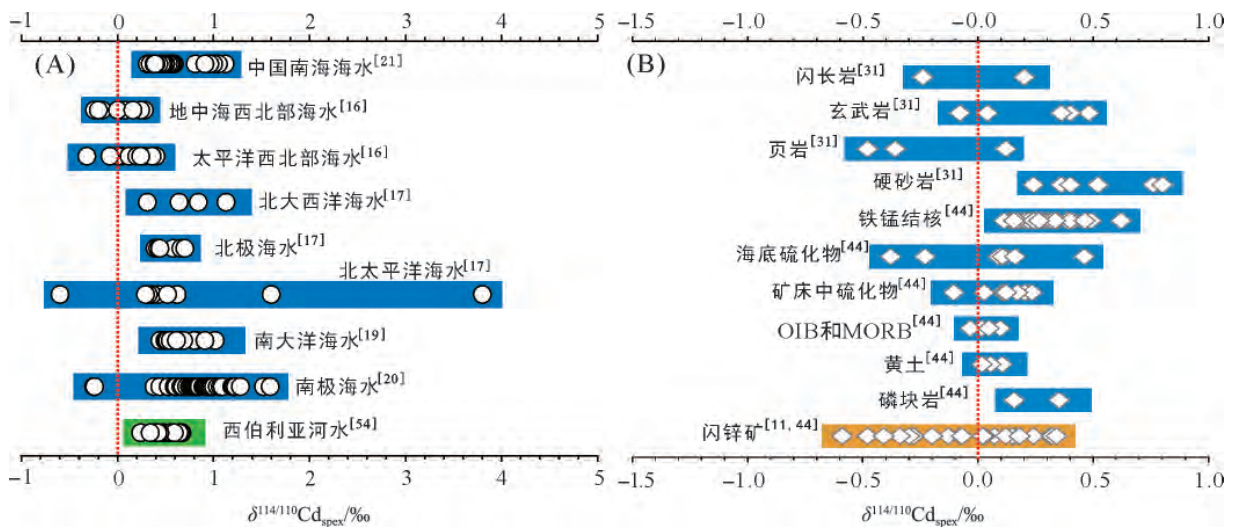
能与月球的火山喷发作用有关。同时,月球样品中亦未发现Cd的非质量分馏。

### 3.2 地球样品中的Cd同位素研究

Boyle 等<sup>[14]</sup>测试了3个太平洋海水剖面中Cd和P的含量后发现,Cd和P具有极好的线性关系,说明海洋体系下Cd与P关系密切。同时,生物作用过程中,Cd可以取代Zn进入脱水酶或者形成特殊的含Cd酶<sup>[16]</sup>。因此,Cd同位素被应用于示踪现代海洋中营养元素循环等方面。已有的研究表明:(1)Cd同位素可作为潜在的示踪剂指示海洋生物的生产力<sup>[19]</sup>;(2)有孔虫中的Cd/Ca比值被认为记录了古海洋磷酸盐及长期气候变化等信息<sup>[50-51]</sup>;(3)Cd可取代Ca进入方解石,碳酸盐岩可能记录了古海水中的Cd同位素组成<sup>[13]</sup>。因此,Cd同位素亦被应用于古环境研究<sup>[52]</sup>。

作为Cd的主要工业来源,铅锌矿床中的Cd同位素研究相对较少。然而,已有的研究表明,不同成因的铅锌矿床具有不同的Cd含量及Zn/Cd比值<sup>[11-12,53]</sup>,暗示Cd同位素可应用于辨别铅锌矿床成因和示踪铅锌矿床的成矿物质来源等研究。同时,Cd是仅次于汞的剧毒元素,其同位素在示踪重金属污染源等方面亦有应用。

本文在已有文献的基础上,结合笔者新近的研究成果,以研究对象为出发点,总结Cd同位素在海洋体系(古海洋和现代海洋)、环境科学和矿床学中的应用。图2为不同自然样品中的Cd同位素组成。



A—海水及河水样品;B—固体地球样品。

图2 不同自然样品中Cd同位素组成  
(数据来源据文献[16-17,19-21,31,44,54])

Fig. 2 Isotopic composition in Earth samples

### 3.2.1 海洋体系

Lacan 等<sup>[16]</sup>对太平洋西北部海水和地中海西北部海水的研究发现:(1)质谱仪的精度完全能检测到海洋浮游生物对 Cd 同位素的分馏;(2)海洋浮游生物优先吸收 Cd 的轻同位素;(3)在结合模拟实验的基础上,其认为浮游植物优先摄取海水中的轻同位素是导致西北太平洋表层海水(300 m 以上)中 Cd 同位素组成和 Cd 含量系统变化的原因。Ripperger 等<sup>[17]</sup>对大西洋、太平洋、南极等地 22 个海水样品中 Cd 同位素的研究发现,海水中 Cd 同位素显示出较大分馏效应(表层海水富集 Cd 的重同位素),其范围介于 $-0.6\% \sim 3.8\%$ 。同时,Cd 同位素组成及含量的变化说明,海水中浮游生物吸收游离 Cd 的过程属于封闭系统的动力学分馏,而表层海水中 Cd 的含量分布主要是受浮游生物吸收 Cd 导致的瑞利分馏所控制。Abouchami 等<sup>[19]</sup>通过对不同纬度海水(从南半球 $70^\circ$ 至南半球 $40^\circ$ )中 Cd 同位素进行测试,结果表明,Cd 同位素及其含量在威德尔环流和南冰洋洋流地区成负相关关系,海洋生物对海水中 Cd 的吸收是一个瑞利分馏过程,其分馏系数( $\alpha$ )分别为 1.000 1 和 1.000 2。同时,其讨论了控制 Cd 同位素在南半球海洋海水中分馏的因素,并认为 Cd 同位素将在古环境研究中有重要的意义。Gault-Ringold 等<sup>[20]</sup>对南半球海洋中 Cd 含量及同位素组成做了季节性研究,其结果表明,Cd 同位素组成不随着季节的变化而变化。同时,海水中 Cd 的含量对 Cd 同位素组成的影响明显:当 Cd 在生物细胞表面的浓度大于细胞中 Cd 的浓度时,生物对 Cd 的吸收导致 Cd 同位素的动力学分馏;当 Cd 在生物细胞表面的浓度小于细胞中 Cd 的浓度时,Cd 同位素没有分馏。Yang 等<sup>[21]</sup>对中国南海海水中 Cd 同位素研究表明,剖面上,Cd 同位素组成和 Cd 的对数浓度几乎呈线性关系,而 Cd 同位素组成在海水和表层海水中沉积的生物碎屑中基本相同,说明生物作用对表层海水中 Cd 同位素分馏无影响,至少前人用瑞利分馏模型来解释海水中 Cd 同位素的分馏在中国南海是不适合的。然而,Murphy 等<sup>[55]</sup>认为 Yang 等<sup>[21]</sup>对中国南海海水中 Cd 同位素数据的解释是错误的,其认为海水样品和表层海水中沉积的生物碎屑样品之间存在采样位置和时间的差别,其利用简单盒子模型(simple box model)对以上数据进行了解释。Xue 等<sup>[22]</sup>对南半球海洋的海水 Cd 同位素的研究表明,Cd 同位素可以用作示踪海洋海水

中营养元素循环的良好示踪剂。Lambelet 等<sup>[54]</sup>对西伯利亚河流与北冰洋交界区河水样品中的 Cd 同位素组成进行了测定,其结果显示,河水样品中均富集 Cd 的重同位素,其可以示踪河流中以及三角洲环境中 Cd 的循环和金属元素的生物地球化学行为。相比于海水样品,Cd 同位素还没有广泛应用于现代河水样品,其可能有两个原因:(1)河水样品比海水样品 Cd 含量低,不利于 Cd 同位素的准确测定;(2)河水易受污染(主要是矿区污染水及高 Cd 背景值区域水的注入等,以及工业废水、废气及大气尘埃等的污染)。在示踪古环境研究方面,Georgiev 等<sup>[52]</sup>利用 Cd 同位素研究了晚二叠世的缺氧事件,其认为黑色页岩中的 Cd 同位素组成记录了古海洋表层海水中的 Cd 同位素组成。笔者亦尝试将 Cd 同位素应用于古环境研究,陡山沱组地层样品中 Cd 同位素组成和磷酸盐含量的测定结果显示,Cd 同位素与磷酸盐含量之间具有极好的负相关性,但其机理仍不清楚,需更多工作。

Schmitt 等<sup>[44]</sup>测定了代表固体硅酸盐地球中地幔的大洋中脊玄武岩(MORB)、洋岛玄武岩(OIB)和代表地壳的黄土,通过加权平均,其认为固体硅酸盐地球的 Cd 同位素组成为 $\delta^{114/110}\text{Cd}=0.04\%$ 。23 个来自不同大洋的 Fe-Mn 结核中 Cd 同位素组成表明,结核中 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值介于 $-0.17\% \sim +0.35\%$ ,不同深度 Fe-Mn 结核与对应深度海水的 Cd 同位素组成差别较小,说明海水中的 Cd 在被吸附到 Fe-Mn 结核的过程中只有很小的同位素分馏,并认为这些铁锰结核可能记录了结核生成环境的海水中的 Cd 同位素组成。Wasylenki 等<sup>[56]</sup>通过 Cd 的吸附实验表明,Cd 被吸附到锰的氧化物过程中能导致 $\Delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{液体-氧化物}}=(0.24 \pm 0.06)\%$ 的同位素分馏(轻同位素优先吸附在氧化物中),说明海底铁锰结核可能记录了海水中的 Cd 同位素组成。

### 3.2.2 重金属污染源

由于 Cd 在表生环境下不易产生同位素分馏或者很小的同位素分馏<sup>[31]</sup>,Cd 同位素对环境中 Cd 的污染源具有极好的指示作用。Cloquet 等<sup>[24]</sup>用 Cd 和 Pb 同位素示踪方法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,发现冶炼渣的 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 为 $+0.36\%$ ,烟囱粉尘的 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 为 $-0.64\%$ ,污染土壤的 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 介于两者之间但更接近烟囱粉尘的 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ ,认为污染区域中的 Cd 主要有 3 种污染源(烟囱粉尘、冶炼渣和

与农业相关的其他污染),其中主要的污染源为烟囱粉尘。Shiel等<sup>[57]</sup>对采集于加拿大、夏威夷和美国东海岸的蚌类中的Cd、Pb、Zn同位素进行了研究,其中蚌类中 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 介于 $-1.20\text{‰}\sim-0.09\text{‰}$ (相对于标准PCIGR-1 Cd),并根据不同污染源的Cd、Zn、Pb同位素组成特征及蚌类中Cd、Zn、Pb同位素对比划分蚌类中Cd的污染源。Gao等<sup>[58]</sup>利用水系沉积物中的Cd及其同位素组成对我国北江水系的污染源进行了示踪,其水系沉积物中 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 介于 $-0.35\text{‰}\sim 0.07\text{‰}$ , $\delta^{114/110}\text{Cd}<0$ (相对于Spex标准,不同于Nancy Spex)的样品主要受金属冶炼产生的灰尘的污染, $\delta^{114/110}\text{Cd}>0$ 的样品主要受冶炼矿渣的污染,而 $\delta^{114/110}\text{Cd}=0$ 为沉积物的背景值。Wen等<sup>[25]</sup>利用Cd和Pb同位素示踪技术对我国云南兰坪金顶矿区土壤中重金属污染源进行了研究,以金顶矿区为中心,Cd和Pb含量向南西和北东方向逐渐降低至背景值,而Cd和Pb同位素( $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 和 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ )逐渐升高至背景值,并利用Cd同位素和Pb同位素很好地划分了南西和北东方向的各自不同的污染源。

然而,张羽旭等<sup>[59]</sup>对硫化矿、氧化矿、尾矿和冶炼渣的淋滤实验表明,淋滤可分别导致 $0.46\text{‰}$ 、 $0.29\text{‰}$ 、 $0.41\text{‰}$ 和 $-0.05\text{‰}$ 的Cd同位素分馏(重同位素优先被淋滤),说明风化过程会导致Cd同位素的分馏。朱传威<sup>[12]</sup>对云南富乐铅锌矿氧化矿中的Cd同位素研究证实,自然条件下,硫化矿和氧化矿的风化过程会造成Cd同位素的分馏,其分馏大小在 $0.3\text{‰}$ 左右。魏荣飞(未发表)通过对Cd超富集植物龙葵和耐性植物蓖麻的研究发现,相对于营养液,这两种植物都富集轻Cd同位素(Cd同位素在龙葵中的富集规律为 $\delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{叶}}>\delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{茎}}>\delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{根}}$ )。以上研究说明,利用Cd同位素示踪重金属污染源时,必须充分考虑风化过程及其他过程对受污染土壤中Cd同位素组成的影响。

### 3.2.3 铅锌矿床

铅锌矿床是地球上Cd最重要的储库,其具有极高的Cd含量<sup>[53]</sup>,其中闪锌矿的Cd含量可达 $3\%$ (例如云南富乐铅锌矿床)<sup>[60]</sup>。因此,Cd在部分铅锌矿床中是成矿元素,其同位素对铅锌矿床的研究可能提供铅锌矿床形成过程中成矿元素的演化信息,为铅锌矿床成因的研究提供重要的直接信息。

Schmitt等<sup>[44]</sup>测定了海底烟囱硫化物中的Cd同位素组成,Bio 9 烟囱的硫化物与固体硅酸盐地球

具有相似的Cd同位素组成,其认为Bio 9 烟囱的成矿物质来源于玄武岩洋壳的溶滤,并认为此过程可能不存在明显的Cd同位素分馏。Zhu等<sup>[11]</sup>对川滇黔地区铅锌矿床中Cd同位素的研究表明,同一手标本不同颜色的闪锌矿之间存在同位素分馏,矿物的沉淀作用可导致Cd同位素分馏,且早期形成的深色闪锌矿相对富集Cd的轻同位素,晚期形成的浅色闪锌矿相对富集Cd的重同位素。同时,川滇黔地区不同成因的铅锌矿床具有不同的Cd含量及同位素组成,暗示Cd及其同位素可作为示踪铅锌矿床成矿物质来源和判别铅锌矿床成因的工具<sup>[11-12]</sup>。Yang等<sup>[61]</sup>根据密度泛函理论(density functional theory)计算了不同Cd离子团在热液体体系下的同位素分馏,其发现重同位素富集规律为Cd的氢氧化物>Cd的硝酸盐>Cd的水和物>Cd的氯化物>Cd的硫化物,证实了Cd的轻同位素优先富集在早期沉淀的矿物中。Zhou等<sup>[62]</sup>对黔西北板板桥和天桥铅锌矿床闪锌矿中Zn同位素研究表明,早期闪锌矿富集Zn的轻同位素,晚期富集Zn的重同位素,并认为Zn同位素的分馏遵循瑞利分馏模型。朱传威<sup>[12]</sup>对云南富乐铅锌矿床中Cd同位素研究表明,从矿床底部至顶部,闪锌矿中 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值呈现规律性的增加,此分馏特征可用瑞利分馏模型解释,其分馏系数 $\alpha=0.99965$ 。以上工作说明,Cd和Zn同位素在铅锌矿床中可能具有相同的分馏机制,暗示了Cd同位素在铅锌矿床中的巨大应用潜力。

## 4 结束语

尽管自然界物质的Cd同位素组成已经初步厘定,但仍存在较多的问题:(1)缺乏统一的国际Cd同位素标准,这严重制约了不同学者成果之间的对比,使得目前获得的Cd同位素数据无法直接对比;(2)Cd同位素的分馏机制仍不完善,使得Cd同位素在实际研究中的解释较混乱,例如,无法评价风化过程造成的Cd同位素分馏对示踪重金属污染源的影响;(3)地球各地质端元中Cd同位素的分布还需补充和完善,其制约了Cd同位素的全球对比和应用。尽管如此,已有的研究表明Cd同位素在宇宙地球化学、海洋科学、环境科学及矿床学中有独特的应用优势并显示出巨大的应用潜力。特别是在部分铅锌矿床中,Cd是一个成矿元素,其同位素能提供铅锌矿床金属元素来源和矿床成因等方面的信

息,且其具有分散性(各地质端元中 Cd 含量很低),热液运移过程中 Cd 同位素不易受到混染而导致示踪信息失灵。同时,我国川滇黔的铅锌矿床均有 Cd 的超常富集,这为 Cd 同位素应用于铅锌矿床提供了天然的研究平台。

## 参考文献

- [1] 朱祥坤,王跃,闫斌,等. 非传统稳定同位素地球化学的构建与发展[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2013(6): 651-688.
- [2] 胡瑞忠,温汉捷,苏文超,等. 矿床地球化学近十年若干研究进展[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2014(2): 127-144.
- [3] 黄方. 高温下非传统稳定同位素分馏[J]. 岩石学报, 2011, 27(2): 365-382.
- [4] 朱传威,温汉捷,樊海峰,等. 非传统稳定同位素锗的测试进展及其地质应用[J]. 岩石矿物学杂志, 2014, 33(5): 965-970.
- [5] 樊海峰,温汉捷,胡瑞忠,等. 分散元素(Ge, Cd, Tl) 稳定同位素研究[J]. 地学前缘, 2009, 16(4): 344-353.
- [6] 孙卫东,韦刚健,张兆峰,等. 同位素地球化学发展趋势[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2012, 31: 6.
- [7] 韩吟文,马振东. 地球化学[M]. 北京:地质出版社, 2003.
- [8] Cook N J, Ciobanu C L, Pring A, et al. Trace and minor elements in sphalerite: A LA-ICPMS study[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2009, 73(16): 4761-4791.
- [9] Ye L, Cook N J, Ciobanu C L, et al. Trace and minor elements in sphalerite from base metal deposits in South China: A LA-ICPMS study[J]. Ore Geology Reviews, 2011, 39(4): 188-217.
- [10] 涂光焱,高振敏,胡瑞忠,等. 分散元素地球化学及成矿机制[M]. 北京:地质出版社, 2003.
- [11] Zhu C W, Wen H J, Zhang Y X, et al. Characteristics of Cd isotopic compositions and their genetic significance in the lead-zinc deposits of SW China[J]. Science China: Earth Sciences, 2013, 56(12): 2056-2065.
- [12] 朱传威. 川滇黔地区铅锌矿床中分散元素 Cd 和锗同位素地球化学及其应用[D]. 贵阳:中国科学院地球化学研究所, 2014.
- [13] Horner T J, Rickaby R E M, Henderson G M. Isotopic fractionation of cadmium into calcite[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2011, 312(1): 243-253.
- [14] Boyle E A, Sclater F, Edmond J M. On the marine geochemistry of cadmium[J]. Nature, 1976, 263: 42-44.
- [15] Lane T W, Saito M A, George G N, et al. Biochemistry: A cadmium enzyme from a marine diatom[J]. Nature, 2005, 435: 42-42.
- [16] Lacan F, Francois R, Ji Y, et al. Cadmium isotopic composition in the ocean[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2006, 70(20): 5104-5118.
- [17] 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(3): 670-684.
- [18] Hendry K R, Rickaby R E M, de Hoog J C M, et al. Cadmium and phosphate in coastal Antarctic seawater: Implications for Southern Ocean nutrient cycling[J]. Marine Chemistry, 2008, 112(3): 149-157.
- [19] Abouchami W, Galer S J G, De Baar H J W, et al. Modulation of the Southern Ocean cadmium isotope signature by ocean circulation and primary productivity[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2011, 305(1): 83-91.
- [20] Gault-Ringold M, Adu T, Stirling C H, et al. Anomalous biogeochemical behavior of cadmium in subantarctic surface waters: Mechanistic constraints from cadmium isotopes[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2012, 341: 94-103.
- [21] Yang S C, Lee D C, Ho T Y. The isotopic composition of cadmium in the water column of the South China Sea[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2012, 98: 66-77.
- [22] Xue Z, Rehkämper M, Horner T J, et al. Cadmium isotope variations in the Southern Ocean[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2013, 382: 161-172.
- [23] Abouchami W, Galer S J G, De Baar H J W, et al. Biogeochemical cycling of cadmium isotopes in the Southern Ocean along the Zero Meridian[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2014, 127: 348-367.
- [24] Cloquet C, Carignan J, Libourel G, et al. Tracing source pollution in soils using cadmium and lead isotopes[J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(8): 2525-2530.
- [25] Wen H J, Zhang Y X, Cloquet C, et al. Tracing sources of pollution in soils from the Jinding Pb-Zn mining district in China using cadmium and lead isotopes[J]. Applied Geochemistry, 2015, 52: 147-154.
- [26] Cloquet C, Carignan J, Libourel G. Kinetic isotope fractionation of Cd and Zn during condensation[J]. Eos, Transactions American Geophysical Union, 2005(Suppl): 1523.
- [27] Wombacher F, Rehkämper M, Mezger K. Determination of the mass-dependence of cadmium isotope fractionation during evaporation[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2004, 68(10): 2349-2357.
- [28] Wombacher F, Rehkämper M, Mezger K, et al. Cadmium stable isotope cosmochemistry[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2008, 72(2): 646-667.
- [29] Palk C S, Rehkämper M, Andreasen R, et al. Extreme cadmium and thallium isotope fractionations in Enstatite Chondrites[J]. Meteoritics and Planetary Science Supplement, 2011, 74: 5518.
- [30] Rosman K J R, De Laeter J R. The isotopic composition of cadmium in terrestrial minerals[J]. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics, 1975, 16(4): 385-394.
- [31] Wombacher F, Rehkämper M, Mezger K, et al. Stable isotope compositions of cadmium in geological materials and meteorites determined by multiple-collector ICPMS[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2003, 67(23): 4639-4654.
- [32] 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(1): 95-106.
- [33] 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(1): 114-120.
- [34] 张羽旭, 温汉捷, 樊海峰. 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: 633-637.
- [35] Pallavicini N, Engström E, Baxter D C, et al. Cadmium isotope ratio measurements in environmental matrices by MC-ICP-MS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2014, 29(9): 1570-1584.
- [36] Wei R F, Guo Q J, Wen H J, et al. An analytical method for precise determination of the cadmium isotopic composition in plant samples using multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Analytical Methods*, 2015, 7(6): 2479-2487.
- [37] Schmitt A D, Galer S J G, Abouchami W. High-precision cadmium isotope fractionation determined by double spike thermal ionisation mass spectrometry[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2009, 24: 1079-1088.
- [38] Xue Z, Rehkämper M, Schönbächler M, et al. A new methodology for precise cadmium isotope analyses of seawater[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2012, 402(2): 883-893.
- [39] Rosman, K J R, de Laeter J R. The isotopic composition of cadmium in terrestrial minerals[J]. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics*, 1975, 16(4): 385-394.
- [40] Schediwiy S, Rosman K J R, De Laeter J R. Isotope fractionation of cadmium in lunar material[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2006, 243(3): 326-335.
- [41] 高博. 典型环境样品中重金属污染及 Cd 和 Pb 同位素示踪的初步研究[D]. 广州: 中国科学院广州地球化学研究所, 2008.
- [42] Rehkämper M, Wombacher F, Horner T J, et al. Natural and anthropogenic Cd isotope variations[M]// *Hand Book of Environmental Isotope Geochemistry*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2012: 125-154.
- [43] Rosman K J R, De Laeter J R. A survey of cadmium isotopic abundances[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1978, 83(3): 1279-1287.
- [44] Schmitt A D, Galer S J G, Abouchami W. Mass-dependent cadmium isotopic variations in nature with emphasis on the marine environment[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2009, 277(1): 262-272.
- [45] Shiel A E, Barling J, Orians K J, et al. Matrix effects on the multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometric analysis of high-precision cadmium and zinc isotope ratios[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2009, 633(1): 29-37.
- [46] Horner T J, Schönbächler M, Rehkämper M, et al. Ferromanganese crusts as archives of deep water Cd isotope compositions[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2010, 11(4): Q04001. doi: 10.1029/2009GC002987.
- [47] 温汉捷, 胡瑞忠, 樊海峰, 等. 硒同位素测试技术进展及其地质应用[J]. *岩石矿物学杂志*, 2008, 27(4): 346-352.
- [48] 李津, 朱祥坤, 唐索寒. 双稀释剂法在非传统稳定同位素测定中的应用: 以钼同位素为例[J]. *岩矿测试*, 2011, 30(2): 138-143.
- [49] Sands D G, Rosman K J R, De Laeter J R. A preliminary study of cadmium mass fractionation in lunar soils[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2001, 186(1): 103-111.
- [50] Boyle E A. Cadmium; Chemical tracer of deepwater paleoceanography[J]. *Paleoceanography*, 1988, 3(4): 471-489.
- [51] Elderfield H, Rickaby R E M. Oceanic Cd/P ratio and nutrient utilization in the glacial Southern Ocean[J]. *Nature*, 2000, 405: 305-310.
- [52] Georgiev S V, Horner T J, Stein H J, et al. Cadmium-isotopic evidence for increasing primary productivity during the Late Permian anoxic event[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2015, 410: 84-96.
- [53] Schwartz M O. Cadmium in zinc deposits; Economic geology of a polluting element [J]. *International Geology Review*, 2000, 42(5): 445-469.
- [54] Lambelet M, Rehkämper M, van de Flierdt T, et al. Isotopic analysis of Cd in the mixing zone of Siberian rivers with the Arctic Ocean: New constraints on marine Cd cycling and the isotope composition of riverine Cd[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2013, 361: 64-73.
- [55] Murphy K, Rehkämper M, van de Flierdt T. Comment on "The isotopic composition of cadmium in the water column of the South China Sea"[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 134: 335-338.
- [56] Wasylenki L E, Swihart J W, Romaniello S J. Cadmium isotope fractionation during adsorption to Mn oxyhydroxide at low and high ionic strength[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 140: 212-226.
- [57] Shiel A E, Weis D, Orians 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.
- [58] Gao B, Zhou H, Liang X, et al. Cd isotopes as a potential source tracer of metal pollution in river sediments[J]. *Environmental Pollution*, 2013, 181: 340-343.
- [59] 张羽旭, 周倩, 朱传威, 等. 表生风化淋滤迁移过程的 Cd 同位素分馏及其指示意义[J]. *地球与环境*, 2013, 41(6): 612-617.
- [60] 司荣军. 云南省富乐分散元素多金属矿床地球化学研究[D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2005.
- [61] Yang J, Li Y, Liu S, et al. Theoretical calculations of Cd isotope fractionation in hydrothermal fluids[J]. *Chemical Geology*, 2015, 391: 74-82.
- [62] Zhou J X, Huang Z L, Zhou M F, et al. Zinc, sulfur and lead isotopic variations in carbonate-hosted Pb-Zn sulfide deposits, Southwest China[J]. *Ore Geology Reviews*, 2014, 58: 41-54.