

镉同位素及其环境示踪

刘意章, 肖唐付*, 朱建明

(中国科学院地球化学研究所, 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081)

摘要:随着多道接收电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICPMS)的发展和广泛应用, 镉(Cd)稳定同位素已成为当前非传统同位素地球化学的研究热点之一。本文对Cd同位素的分析方法、组成特征、变化规律、分馏机制及环境应用等问题进行了系统评述。总体来说, 地球样品的Cd同位素组成($\delta^{114/110}\text{Cd}$)分馏较小(-2.47‰~+3.17‰), 陨石等地外物质同位素分馏较大(-9.07‰~+16.13‰), 已发现的分馏过程包括蒸发/冷凝过程、吸附沉淀/溶解过程、生物吸收过程。同时, Cd同位素作为一种全新的地球化学指标, 可指示物源、天体演化、海洋初级生产力及营养物质循环、全球碳循环等过程; 有效示踪环境介质与生物体中Cd的污染来源, 为环境科学的研究提供新的视角和信息。

关键词:镉同位素; 分馏; 地球化学; 环境示踪

中图分类号: X142 文献标识码: A 文章编号: 1672-9250(2015)06-0687-10 doi: 10.14050/j.cnki.1672-9250.2015.06.013

镉(Cadmium, Cd)是一种典型的分散元素, 位于元素周期表第5周期II B族, 电子构型为 $4d^{10}5s^2$, 在自然界主要以+2价的形式存在。Cd是典型的亲铜元素, 地球化学行为与锌类似, 在自然界有较多稳定同位素。地壳中的丰度为 0.2×10^{-6} [1-2]。镉是典型的有毒有害的、人体非必需的微量元素, 是优先控制的人类致癌物[3]和食品污染物[4], 也是全球性污染物之一[5], 但其在海洋中具有类营养元素特征, 与营养元素磷(P)具有显著耦合关系[6-7]。由于其物理化学及毒理学的特殊性, Cd的环境地球化学研究一直备受关注。随着近年来同位素分析技术的发展, 尤其是多道接收电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICPMS)的广泛应用, 使得许多非传统同位素的测定和研究成为热点[8]。Cd同位素是近年来兴起的非传统同位素研究热点之一, 本文综述了Cd同位素的分析测试方法、样品Cd同位素组成和变化特征、分馏机制及其在环境示踪方面的应用等。

1 镉同位素分析

Cd具有8个稳定同位素: ^{106}Cd 、 ^{108}Cd 、 ^{110}Cd 、 ^{111}Cd 、 ^{112}Cd 、 ^{113}Cd 、 ^{114}Cd 和 ^{116}Cd , 其丰度值分别为

1.25%、0.89%、12.49%、12.80%、24.13%、12.22%、28.73%和7.49%[9]。早期, Rosman和de Laeter[10]就开始了对陆地矿物中Cd同位素的研究, 随后又对陨石中的Cd同位素进行了研究[11-13], Sands等[14]对5个月壤样品的Cd同位素进行了分析测定, 并发现了较大的Cd同位素分馏。但过去对Cd同位素的研究多基于热电离质谱仪(TIMs), 分析精度不高[15]。由于大多数样品的Cd同位素自然分馏较小, 因此提高分析精度是发展的必然趋势。Wombacher等[15]于2003年首次建立了基于多道接收电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICPMS), 结合银(Ag)外标进行质量歧视校正的精确测定地质和陨石样品Cd同位素组成的方法, 该方法的测试精度可达 $\pm 1.1\text{‰Cd/amu}$ (amu: atomic mass unit, 原子单质量位), 分析所需Cd的量最低可达5 ng。

1.1 样品分离纯化

镉在自然界同位素较多, 在地质和环境样品中的含量变化范围较大, 如Cd在闪锌矿中的含量可达10 799 mg/kg[16], 而在某些海水样品中则为0.065 nmol/L[17]; 此外, 样品组成差异性较大, 如海

收稿日期: 2014-12-23; 改回日期: 2015-4-25

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目(2014CB238903); 国家自然科学基金项目(41503121, 40973082)。

第一作者简介: 刘意章(1986-), 男, 博士, 助理研究员, 从事重金属环境地球化学方面的研究。E-mail: liuyizhang@mail.gyig.ac.cn.

* 通讯作者: 肖唐付(1969-), 博士, 研究员, 从事环境地球化学方面的研究。E-mail: xiaotangfu@vip.gyig.ac.cn.

水样品富含 Na、Cl、Mg 等离子,而某些土壤和沉积物样品则有机质含量较高。镉同位素分析易受到同质异位素及同重离子团和分子的干扰:同质异位素的干扰主要来自元素 Pd(106、108、110)、In(113)、Sn(112、114、116),而其他元素与⁴⁰Ar、¹⁶O 结合形成的离子团(如⁶⁶Zn⁴⁰Ar 干扰¹⁰⁶Cd,⁶⁸Zn⁴⁰Ar 干扰¹⁰⁸Cd,⁷⁰Zn⁴⁰Ar、⁹⁴Mo¹⁶O 干扰¹¹⁰Cd、⁹⁶Mo¹⁶O 干扰¹¹²Cd,⁷⁴Ge⁴⁰Ar、⁹⁸Mo¹⁶O 干扰¹¹⁴Cd 等)也会带来同重离子和分子的干扰。因此,在仪器分析前必须对样品进行分离纯化,最大程度的去除基质与干扰元素,并将进样浓度控制在合适范围,以保证仪器采集到最优的信号值。对于固态的地质与环境样品,往往先取适量样品用强酸溶液(HNO₃、HF 和 HCl)消解,部分有机质含量较高的样品,加入适量 H₂O₂ 氧化,而后进行 Cd 的分离纯化。而对于海水样品,由于其浓度低,通常需要大量样品进行富集。Wombacher 等^[15]首次建立了基于 MC-ICPMS 的 Cd 同位素分析方法:采用 HNO₃ + HF + HCl 消解样品,并利用两步化学分离法(第一步采用 Biorad AG1-X8 阴离子交换树脂,主要去除大部分基体物质,2 mol/L HNO₃ 洗脱 Cd;第二步用 Eichrom TRU Spec 树脂去除残存的 Sn,6 mol/L HCl 洗脱 Cd)分离出样品中的 Cd。在此方法基础上,Ripperger 和 Rehkämper^[18]建立了用于海水样品 Cd 化学分离的三步化学分离法(前两步采用不同尺寸树脂柱装填 Biorad AG1-X8 阴离子交换树脂进行分离,然后再通过 Eichrom TRU Spec 树脂柱),这一方法较好的解决了海水中 Cd 浓度低、基质元素多及样品量大等问题,纯化效果较好。Xue 等^[19]又在此基础上进行了改进,即在化学分离之前向海水中加入 0.23 mol/L AlCl₃ 溶液,通过调节 pH 值产生 Al(OH)₃ 沉淀,使海水中的 Cd 与之共沉淀,然后将沉淀物溶于 HCl,再采用三步法进行化学分离。该方法可适用于极低 Cd 浓度(最低 1 pmol/L)的海水样品,最大样品量可达 20 L。两者相结合的海水样品 Cd 化学分离方法被后来的诸多研究采用^[20-23]。Cloquet 等^[24]则建立了更为简洁快速的 AG-MP-1 树脂单步分离,不同浓度梯度 HCl 洗脱的地质与环境样品 Cd 化学分离法(1.2 mol/L HCl 和 0.3 mol/L HCl 去除基质,0.012 mol/L HCl 洗脱 Zn,0.0012 mol/L HCl 洗脱 Cd),这也为其他学者采用的单步分离法^[25-26]提供了基础,并因其简单、快速、高效的特点而被越来越多科研人员采

用^[16, 25-26, 41]。

1.2 质量歧视校正

分离纯化后的 Cd 溶液在 MC-ICPMS 质谱仪分析同位素组成时,由于仪器产生的质量歧视效应导致所测同位素比值偏离真实比值,因此必须对仪器质量歧视效应进行校正。表 1 列出了有关镉同位素研究的主要分析方法及其分析精度。目前 Cd 同位素分析所采用的校正方法有以下三种:标准-样品匹配法(Standard-sample bracketing, SSB)、外标法(External normalization)与双稀释剂法(Double spike, DS)。标准-样品匹配法的应用前提是仪器对标准与样品的质量歧视效应在误差范围内是相同的^[27],该方法应用较为简单,但要求标准与样品的基质匹配、干扰元素去除效率高、化学分离回收率高。虽然以往的研究采用单步分离、SSB 校正分馏(表 1)取得了较好的测试精度,但为了提高分析精度,尤其是对于 Sn 含量高的样品,建议采用两步化学分离法。外标法利用仪器质量歧视效应与元素质量相关而与其化学特性无关的特点,选取与目标元素(Cd)质量相近的元素 Ag,向标准与样品中加入已知同位素比值的 Ag 溶液,同时进行测试,并认为 Ag 与 Cd 符合同样的质量分馏规律,以此来校正 Cd 同位素比值。双稀释剂法是广泛应用的校正方法,由于所加入的双稀释剂与样品为同一元素,理论上是最精确的校正方法,且不要求化学分离回收率达到 100%^[28]。虽然各研究采用的校正方法有所不同,但在化学分离回收率高、校正方法合适的情况下,均可得到较好的测试精度(表 1)。

表 1 镉同位素研究的主要分析方法与精度

Table 1 Major analysis method and precision of Cd isotope studies

分析仪器	校正方法	±2sd εCd/amu	参考文献
MC-ICPMS	Ag 外标法	0.2~0.8	[15]
MC-ICPMS	SSB	0.1~0.5	[24,29]
MC-ICPMS	Ag 外标法	0.1~0.5	[17]
MC-ICPMS	¹¹⁰ Cd- ¹¹¹ Cd DS	0.25~0.4	[18]
MC-ICPMS	SSB	0.28	[25-26]
TIMS	¹⁰⁶ Cd- ¹⁰⁸ Cd DS	0.07	[30]
MC-ICPMS	Ag 外标法	0.2~0.8	[31]
MC-ICPMS	¹¹¹ Cd- ¹¹³ Cd DS	0.2~-0.3	[32]
MC-ICPMS	¹⁰⁶ Cd- ¹⁰⁸ Cd DS	0.04	[33]
MC-ICPMS	¹¹¹ Cd- ¹¹³ Cd DS	0.1~0.2	[19,23]
MC-ICPMS	¹¹⁰ Cd- ¹¹¹ Cd DS	0.2~0.8	[20]
MC-ICPMS	¹¹¹ Cd- ¹¹³ Cd DS	0.1-0.25	[22]

1.3 结果表达

根据镉的同位素丰度及其与其它元素同位素的干扰效应(如¹⁰⁶Pd、¹⁰⁸Pd、¹¹⁶Sn等),目前国际上多采用¹¹⁰Cd和¹¹⁴Cd来表征镉同位素组成,其表达式为:

$$\delta^{114/110} \text{Cd}_{\text{Sample}} = [(^{114} \text{Cd}/^{110} \text{Cd})_{\text{Sample}} / (^{114} \text{Cd}/^{110} \text{Cd})_{\text{Std}} - 1] \times 1000$$

$$\epsilon^{114/110} \text{Cd}_{\text{Sample}} = [(^{114} \text{Cd}/^{110} \text{Cd})_{\text{Sample}} / (^{114} \text{Cd}/^{110} \text{Cd})_{\text{Std}} - 1] \times 10000$$

式中, (¹¹⁴Cd/¹¹⁰Cd)_{Sample} 为样品¹¹⁴Cd/¹¹⁰Cd 比值, (¹¹⁴Cd/¹¹⁰Cd)_{Std} 为标样¹¹⁴Cd/¹¹⁰Cd 比值。迄今国际上 Cd 同位素分析没有统一国际标样,各实验室所采用的标准物质主要有:JMC Cd、Spex Cd、BAM-1012 Cd、Alfa Cd Zürich、Münster Cd 和 NIST SRM 3108 Cd,一些研究组倾向于采用 NIST SRM 3108 作为国际 Cd 同位素标准物质。因此,为了更好的进行比较和讨论,本文在已有研究基础上^[34-35],将所有镉同位素组成数据统一换算为以 NIST SRM 3108 Cd 为标准物质的 $\delta^{114/110} \text{Cd}$ 值,主要换算公式如下:

$$\delta^{114/110} \text{Cd}_{\text{S-NIST}} = \delta^{114/110} \text{Cd}_{\text{S-X}} + \delta^{114/110} \text{Cd}_{\text{X-NIST}}$$

式中,S表示样品,X表示所采用的标准,NIST表示以 NIST SRM 3108 为标准。

2 镉同位素组成特征

国内外研究人员对陨石及月壤等天体样品、地球上的矿物岩石、土壤、沉积物等固体样品,海水及海洋生物样品等进行了高精度的 Cd 同位素分析,取得了一大批具有重要科学意义的 Cd 同位素组成数据(图 1)。研究表明地外物质的 Cd 同位素组成分馏较大,而陆地物质分馏较小,其中生物样品明显富集轻镉同位素。以下分别对已有的数据进行分析 and 讨论(所有数据均为以 NIST SRM 3108 为标准的 $\delta^{114/110} \text{Cd}$ 值)。

2.1 地外物质 Cd 同位素组成

早在 20 世纪 80 年代,Rosman 和 de Laeter 等^[11-12]就开始了对于陨石中 Cd 同位素的研究。但基于 TIMS 的测试结果精度不高,因此本文未采用其数据。Wombacher 等^[15, 36]对多件陨石与月球样品等地外物质进行了 Cd 同位素分析(图 2),结果显示地外物质的 Cd 同位素分馏较大,其中普通球粒陨石的 $\delta^{114/110} \text{Cd}$ 值为 $-9.07\% \sim +15.13\%$,分馏最大,且具有非平衡型普通球粒陨石分馏大而平衡型分馏较小的特征,可能与 Cd 的重新分配有关。碳质球粒陨石的 $\delta^{114/110} \text{Cd}$ 值为 $-3.77\% \sim +4.63\%$,Enstatite 球粒陨石的 $\delta^{114/110} \text{Cd}$ 值为

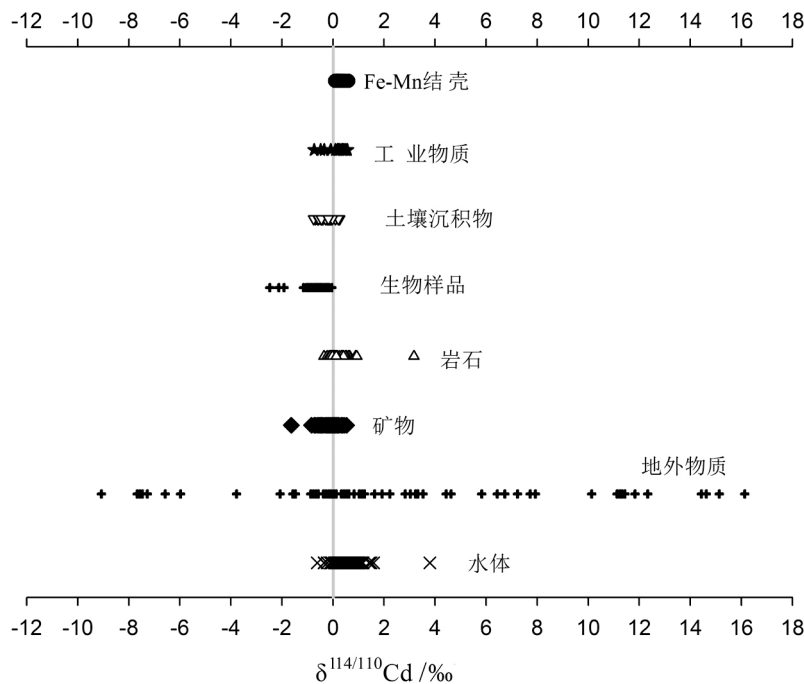


图 1 不同物质中 Cd 同位素组成(据文献^[15-17, 20-23, 26, 29, 32-33, 36, 39-43])

Fig. 1 Cadmium isotopic composition in different materials(from ref. ^[15-17, 20-23, 26, 29, 32-33, 36, 39-43])

-0.57‰ ~ +16.13‰, Rumuruti 球粒陨石的 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值为 -1.47‰ ~ +3.23‰, 其他几类陨石的 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值为 -0.67‰ ~ +1.23‰。其中 1 类、2 类以及部分 3 类(如 Allende CV3)碳质球粒陨石、EH4 entatite 陨石和 eucrites 的值相近, 并与地球的 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值(+0.1‰左右)相近, 因此认为内太阳系太阳星云物质的 Cd 同位素组成是均一的, 太阳系内部 Cd 亏损不是动力学过程蒸发/冷凝所致。对于普通球粒陨石和部分 Enstatite 陨石样品, $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值(-9.07‰ ~ +15.13‰)显示出较大的分馏效应, 而 Rumuruti 及部分 3 类和 5 类碳质球粒陨石分馏较小, 这些样品 Cd 同位素组成的变化可能反映了由陨石母体热变质作用导致的 Cd 的二次亏损或重新分配。月球样品为 +1.23‰ ~ +11.43‰, 月壤为 +11.43‰, 富集重同位素。由中子捕获产生的同位素效应是很普遍的, 但在其他地外物质中没有发现这一现象。结合 Schediwy 等^[37]的数据可以得知, 月壤样品 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值有随着 Cd 丰度的降低而增加的趋势, 这符合由持续的空间风化作用而产生的瑞利蒸发模型。

2.2 海洋 Cd 同位素组成

2.2.1 海水 Cd 同位素组成

总体来说, 海水 Cd 同位素组成变化范围较大, 且变化主要发生在 1 000 m 以上的浅层海水, 深层海水 Cd 同位素组成基本稳定(图 3)。Lacan 等^[17]首次分析了海水 Cd 同位素组成, 包括太平洋和地中海两处不同深度的海水样品(图 3)。太平洋海水从 30 m 到 5 000 m 的 Cd 同位素组成($\delta^{114/110}\text{Cd}$)为 -0.23‰ ~ +0.37‰, 30 m 到 300 m 随着 Cd 浓度的升高比值逐渐降低, 可能与浮游植物优先吸收轻同位素有关; 300 m 到 700 m, Cd 同位素比值逐渐升高, 可能与不同水体的混合作用有关; 700 m 以下同位素组成无明显变化。地中海海水从 20 m 到 2 000 m 的 Cd 同位素组成为 -0.11‰ ~ +0.41‰, 与太平洋样品相似, 但无明显表层 Cd 亏损效应。浮游生物培养实验结果表明浮游植物优先吸收轻同位素导致表层海水 Cd 同位素较深层

轻^[17], 而不同水体可能具有不同的 Cd 同位素组成。Ripperger 等^[38]分析了太平洋、大西洋和北冰洋的海水剖面样品, 其同位素组成分别为 -0.61‰ ~ +3.79‰、+0.28‰ ~ +1.12‰ 和 +0.38‰ ~ +0.69‰, 说明不同区域的海水具有较明显的 Cd 同位素差异; 大部分样品的 Cd 同位素比值与 Cd 浓度具有负相关, 反映了由浮游植物吸收导致的动力学同位素效应, 与 Lacan 等的结论一致; 深层海水的 Cd 同位素比值基本恒定, 为 +0.30‰ 左右。Yang 等^[21]对我国南海不同深度海水以及下沉微粒的 Cd 同位素进行了研究, 发现 80 m 以上的 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值为 +0.71‰ ~ +1.02‰, 100 ~ 150 m 深处的 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值降至 +0.40‰ ~ +0.49‰, 温跃层的 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值由 150 m 深处的 +0.49‰ 随深度增加逐渐降低至 1 000 m 处的 +0.30‰, 而 1 000 ~ 3 500 m 深层海水的 Cd 同位素组成基本保持稳定(+0.21‰ ~ +0.30‰); 下沉颗粒的 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值为 +0.87‰, 与 80 m 以上海水的同位素组成相似, 并认为表层海水富重同位素与浮游植物优先吸收轻同位素无关, 而是与人为源的气溶胶颗粒物输入有关。这些研究对 Cd 同位素组成随海水深度的变化规律形成了统一的认识, 即浅层海水 Cd 同位素组成变化较大, 有随深度增加逐渐降低的趋势, 而深层海水的 $\delta^{114/110}\text{Cd}$

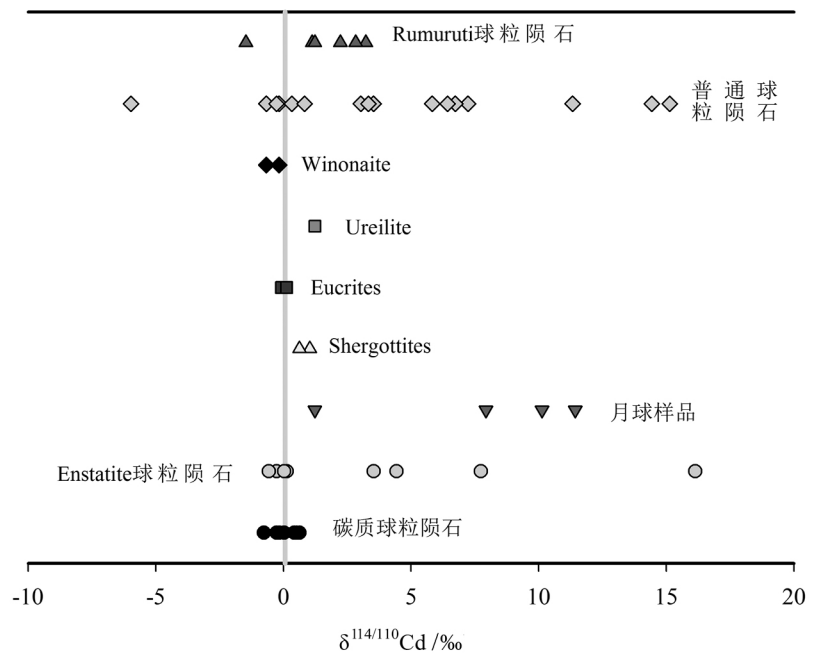


图 2 主要地外物质镉同位素组成特征(据文献[15, 36])

Fig. 2 The Cd isotopic composition of extraterrestrial materials (from ref. [15, 36])

值基本稳定在 +0.30‰ 左右。主流观点认为这一现象主要是受浮游植物优先吸收轻同位素的动力学效应以及不同水体的混合作用引起的。

Abouchami 等^[33]对南大洋海域断面不同纬度的表层海水样品进行了 Cd 同位素分析,发现 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值为 +0.41‰~+0.98‰,其中 42°~55° 之间的 Cd 浓度为 0.036~0.620 nmol/kg,且由南向北逐渐降低, $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值为 +0.43‰~+0.98‰,由南向北逐渐增加;56°~67° 之间的 Cd 浓度为 0.314~0.525 nmol/kg,且由南向北逐渐升高, $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值为 +0.41‰~+0.66‰,由南向北逐渐降低,两个区域具有相反的变化趋势,临界点刚好与南极绕极流与威德尔海环流的划分界限吻合(图 4),说明不同水体具有不同的 Cd 同位素组成。除此之外,该研究还发现在 42°~55° 之间的南极绕极流海域内,由南向北,Cd 浓度逐渐降低而重同位素逐渐富集,且与营养元素(N 和 P 等)逐渐降低的趋势吻合,也就是说浮游植物的吸收导致海水 Cd 浓度降低、Cd 同位素值偏重,因此 Cd 同位素可以作为指示初级生产力和全球碳循环的一项重要指标。Xue 等^[23]后期对于该区域海水的研究发现深层海水 (> 1 000 m) 的 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值为 +0.25‰ 左右,且进一步验证了 Abouchami 等人的观点,并提出了由生物吸收产生的 Cd 同位素组成与海水 Cd 浓度“高营养低叶绿素趋势”的变化规律。

Gault-Ringold 等^[20]采集了亚南极海域不同季节的表层海水样品,结果显示夏季海水溶解态 Cd 浓度降低了约 50 倍,Zn、Fe 等主要营养元素的浓度也略有降低,叶绿素 a 值则升高,溶解态 Cd 与 PO_4^{3-} 具有明显的去耦合关系,而与 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 有显著的耦合关系,说明硅藻的生长量增大可能是造成这一变化的重要原因。意外的是,Cd 同位素组成

没有明显的季节变化,与之前发现的 Cd 同位素组成与浓度呈负相关的结论不符,而原因尚不清楚,可能与浮游植物的生物作用、不同水体的混合作用以及 Cd 的外源输入等因素有关。Lambelet 等^[22]对西伯利亚大陆架主要河流与北冰洋汇合区域的水样进行了分析,发现 Cd 浓度为 0.02~0.46 nmol/kg,Cd 同位素组成为 +0.14‰~+0.57‰,海水端元 ($\delta^{114/110}\text{Cd} \approx +0.55 \pm 0.05\%$; Cd: 0.10~0.25

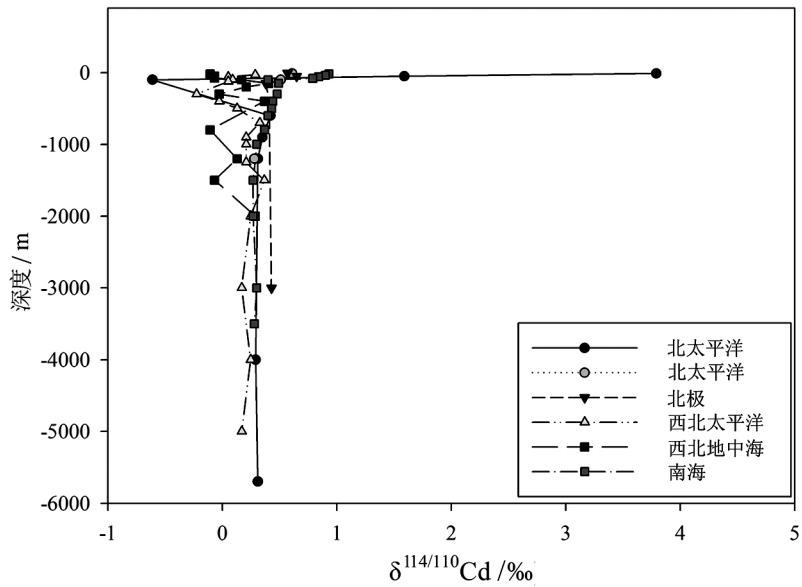


图 3 海水剖面样品中 Cd 同位素组成特征(据文献[17, 21, 38])
Fig. 3 The Cd isotopic composition of sea water columns (from ref. [17, 21, 38])

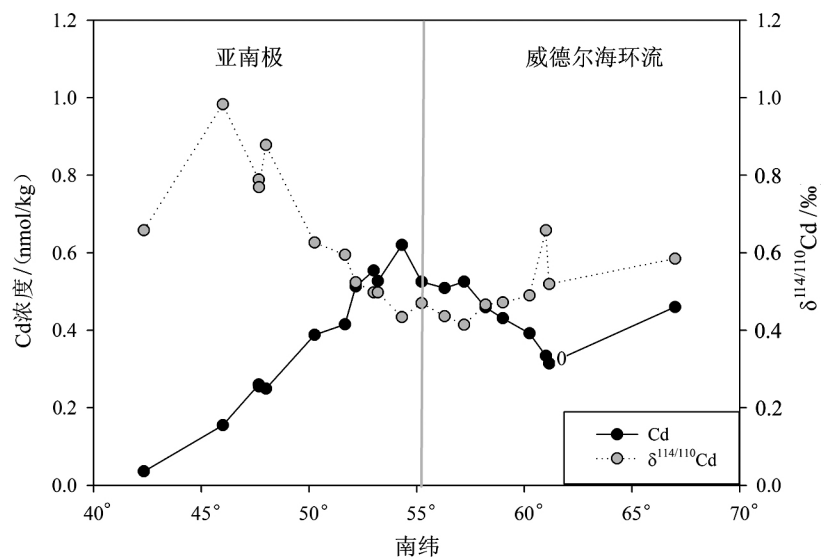


图 4 不同纬度海水中 Cd 同位素组成特征(据文献[33])
Fig. 4 The Cd isotopic composition of sea water samples from different latitude (from ref. [33])

nmol/kg)和河水端元($\delta^{114/110}\text{Cd} \approx +0.2 \pm 0.1\%$; Cd: 0.02~0.06 nmol/kg)的混合对 Cd 的分布起着重要作用,而且河水端元的 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值近似或稍重于平均大陆壳的 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值($+0.05 \pm 0.1\%$)值,因此认为风化过程不产生或只产生很小的同位素分馏。少量 Cd 含量较高的异常样品,可能与河流悬浮颗粒物 Cd 的释放有关。

海水 Cd 同位素组成变化较大,有随深度和纬度变化的趋势;浅层海水 Cd 同位素组成变化大,普遍富重同位素,而深层海水 Cd 同位素组成较稳定($+0.3\%$ 左右);海水 Cd 同位素组成变化主要受水体混合作用、浮游植物的生物吸收作用以及人为源的输入等因素控制。

2.2.2 海洋沉积物 Cd 同位素组成

Schmitt 等^[39]分析了世界各主要大洋洋盆(大西洋、太平洋、印度洋、南极洋)的水成 Fe-Mn 结壳以及太平洋的热液 Fe-Mn 结壳,发现 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 变化为 $+0.09\% \sim +0.60\%$,各大洋平均值分别为: $+0.33\%$ 、 $+0.25\%$ 、 $+0.21\%$ 、 $+0.20\%$,说明各大洋洋盆 Cd 同位素组成之间无明显差别;若考虑误差范围,可以认为各大洋铁锰结壳的 Cd 同位素组成与深层海水的 Cd 同位素组成相近,Horner 等^[32]对 15 个 Fe-Mn 结壳的 Cd 同位素分析也得到了相似的结果。这进一步证明了铁锰结壳反映沉积时深层海水 Cd 同位素组成的结论。此外,Schmitt 等^[30]还分析了时间跨度为 800 万年的 6 个大西洋钻孔 Fe-Mn 结壳样品,其 Cd 同位素组成为 $+0.29\% \sim +0.47\%$,可以认为这一时间尺度内 Cd 同位素组成无显著变化,说明深层海水的 Cd 同位素组成基本没有变化。而采自海底排气烟囱的 7 个硫化物样品的 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 组成为 $-0.39\% \sim +0.44\%$,其中采自 K-vent 喷发口(203 °C)的硫化物样品 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值为 $-0.39\% \sim +0.44\%$,变化较大;采自 Bio9 喷发口(383 °C)的两个样品 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值为 $+0.07\%$ 和 $+0.09\%$,与热液 Fe-Mn 结壳的同位素组成相近($+0.11\% \sim +0.16\%$),且近似于深层海水和硅酸盐地球的 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值,指示其成矿流体源于玄武质洋壳熔融后产物;两处喷发口 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 组成差异则指示了不同的成矿机制。

2.3 地质与环境样品 Cd 同位素组成

2.3.1 矿物和岩石样品

Wombacher 等^[15]首次对几种大陆矿物和岩石样品进行了 Cd 同位素分析,其中低温风化条件下

形成的 ZnCO_3 、 CdCO_3 、 CdS 和 ZnS 样品的 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值分别为 $+0.21\%$ 、 $+0.13\%$ 、 $+0.53\%$ 和 $+0.37\%$,无显著差别;室内模拟沉淀的两份文石样品 Cd 同位素组成也无明显差别,这说明低温自然(无机)过程可能不会产生较大的同位素分馏;编号 GD 杂砂岩的 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值为 $+0.61\%$,TW 页岩的 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值为 $+0.25\%$,而 NZ404c 页岩为 -0.27% ,具有较明显的同位素分馏,说明不同类型沉积岩具有较明显的 Cd 同位素分馏;BIR-1 玄武岩为 $+0.37\%$,DR-N 闪长岩的两次测量值为 -0.11% 和 $+0.33\%$,无明显差异,其中源于地壳的玄武岩可以用来估算整体硅酸盐地球的 Cd 同位素组成;碰撞形成的变质岩的 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值为 $-0.13\% \sim +3.17\%$,具有显著的同位素分馏,而熔融石富重 Cd 同位素则被认为是其形成过程中轻 Cd 同位素优先蒸发的结果。Schmitt 等^[39]测得大陆硫化物(主要为闪锌矿) $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值为 $-0.12\% \sim +0.21\%$,2 个磷灰石样品 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值分别为 $+0.14\%$ 和 $+0.33\%$,3 个黄土样品的 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值为 $0.00\% \sim +0.09\%$,2 个岛弧玄武岩(OIB)样品为 0.00% 和 -0.05% ,2 个大洋中脊玄武岩(MORB)样品为 $+0.03\%$ 和 $+0.08\%$,这些样品均在不同程度上反映了整体硅酸盐地球(BSE)的特征,可以用于估算 BSE 的 Cd 同位素组成。Zhu 等^[16]对我国西南地区多个铅锌矿床的闪锌矿和方铅矿进行了分析,结果显示矿物 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值为 $-1.63\% \sim +0.24\%$,结合 Cd 含量数据,认为不同成因的铅锌矿床 Cd 同位素组成不同,并具有明显的“元素-同位素”分组特征。

2.3.2 土壤、沉积物等样品

Cloquet 等^[29]对法国北部某铅锌冶炼厂的烟尘、炉渣和厂区周边表层土壤进行了 Cd 同位素分析,结果显示 2 个烟尘样品的 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值均为 -0.74% ,炉渣则为 $+0.26\%$,说明金属高温冶炼过程会产生 Cd 同位素分馏。Shiel 等^[40]研究了工业精炼提纯 Pb 和 Zn 过程的 Cd 同位素分馏情况,其中锌精矿 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 为 $-0.09\% \sim +0.22\%$,烧成石灰的 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值为 $+0.09\%$,ZnO 烟气为 -0.48% ,废渣为 $+0.35\%$ 和 $+0.50\%$,精炼 Cd 金属为 $+0.43\%$ 和 $+0.56\%$,回收 Cd 金属为 $+0.27\%$ 和 $+0.38\%$,CdS 黄色素为 $+0.20\%$,锌精矿与粗成品及烧成石灰之间没有显著差别,而烟气与废渣之间存在较显著的同位素分馏,进一步证明

了金属高温冶炼过程可产生 Cd 同位素分馏, 即烟尘富轻同位素而炉渣富重同位素。Cloquet 等^[29]发现冶炼厂周边土壤样品 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值为 $-0.76\text{‰} \sim +0.10\text{‰}$, 土壤 Cd 受铅锌冶炼厂排放的烟尘、炉渣及农业背景值的影响, 经同位素混合模型计算发现烟尘为主要贡献源(占 60% 以上), 因此 Cd 同位素组成可以用于土壤污染的源示踪指标。Gao 等^[25-26]对采自我国北江沿岸不同点位的河流沉积物进行 Cd 同位素分析, 发现其 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值为 $-0.45\text{‰} \sim +0.25\text{‰}$, 结合 Cd 含量数据, 可识别出至少三大 Cd 来源(冶炼厂烟尘、冶炼厂炉渣以及当地背景和采矿活动)。Wen 等^[41]对我国云南金顶 Pb-Zn 矿区土壤的镉同位素研究发现污染土壤($\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值为 $-0.31\text{‰} \sim +0.15\text{‰}$)相对于背景土壤($\delta^{114/110}\text{Cd}$ 为 $+0.40\text{‰}$)明显富集轻同位素, 其主要来源为人为采冶过程产生的灰尘。本文将主要含镉矿物(闪锌矿、方铅矿等)、冶炼厂烟尘与炉渣、污染土壤和沉积物 Cd 同位素组成进行比较(图 5), 可以发现土壤与沉积物 Cd 除了来自于冶炼厂废气与废渣, 还有可能来自于冶炼厂的矿石或未经高温冶炼的废渣。综上可知, 镉同位素组成完全有可能作为一种有效的污染示踪指标, 对环境介质中 Cd 来源的甄别具有重要意义。

2.4 生物样品 Cd 同位素组成

目前, 关于生物样品的 Cd 同位素研究较少。

Lacan 等^[17]对淡水浮游植物进行了培养实验, 发现浮游植物 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值为 $-2.47\text{‰} \sim -1.92\text{‰}$, 相对于培养液(-1.09‰)明显富集轻同位素, 说明浮游植物优先吸收轻同位素并导致表层海水 Cd 同位素偏重。Shiel 等^[42]分析了加拿大西部不列颠哥伦比亚省、夏威夷和美国东海岸地区的双壳类的 Cd 同位素组成, 发现哥伦比亚省的牡蛎 Cd 同位素组成为 $-0.65\text{‰} \sim -0.05\text{‰}$, 主要来源于北太平洋上涌的富 Cd 海水, 但受到了采矿和冶炼等人为活动的影响; 美国东海岸的双壳类具有较轻的 Cd 同位素组成($-1.16\text{‰} \sim -0.50\text{‰}$), 人为源 Cd 输入影响较大, 与美国东海岸比较发达的工业活动相符合。Shiel 等^[43]随后又开展了法国海岸的双壳类样品 Cd 同位素组成研究, 发现英吉利海峡样品的 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值为 $-0.84\text{‰} \sim -0.14\text{‰}$ 、大西洋样品的 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值为 $-1.04\text{‰} \sim -0.58\text{‰}$ 、地中海样品的 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值为 $-0.47\text{‰} \sim -0.23\text{‰}$, 反映了富轻同位素的人为源和富重同位素的自然源的混合; 其中大西洋海岸样品具有较轻的 Cd 同位素组成, 人为源影响较大, 可能来源于该区域冶金工业的历史 Cd 排放污染。

3 Cd 同位素分馏特征

综上所述, 部分地外物质的 Cd 同位素分馏较大; 地球物质的 Cd 同位素分馏较小。总体来说, 导致同位素分馏效应的因素主要有以下三方面:

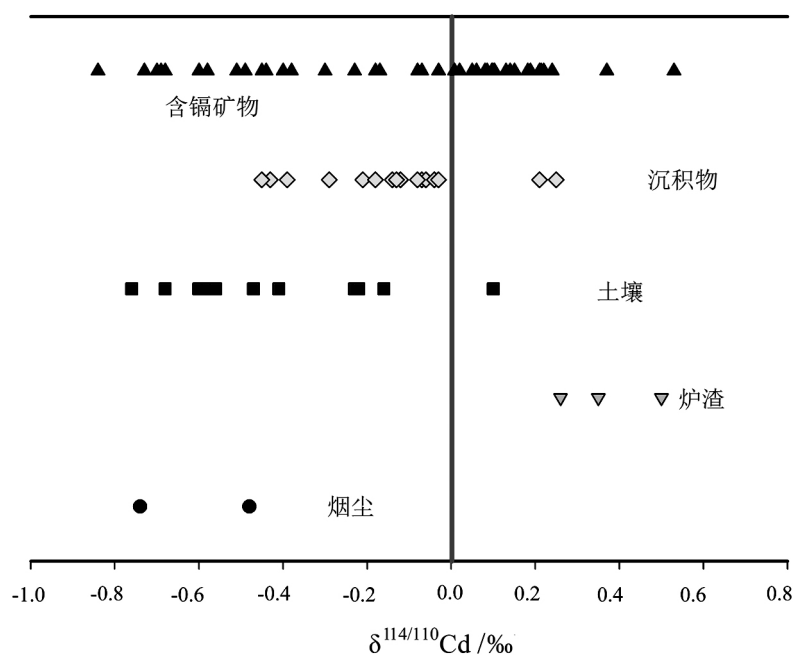


图 5 含镉矿石及冶炼产物与土壤、沉积物的镉同位素组成(据文献[16, 25-26, 29, 40])

Fig. 5 The Cd composition of minerals, smelting products, soil and sediment (from ref. [16, 25-26, 29, 40])

蒸发/冷凝过程: Wombacher 等^[44]通过真空加热镉金属的实验发现蒸发后残余物比原始镉金属更富集重同位素,证实蒸发/冷凝过程能产生较大同位素分馏。这一分馏特征也被 Pb-Zn 冶炼厂烟气和残渣的 Cd 同位素数据证实,即烟气富集轻 Cd 同位素,残渣富集重 Cd 同位素^[29,40]。

吸附沉淀: Wombacher 等^[15]对模拟文石沉淀的研究发现沉淀的文石较剩余溶液富集轻 Cd 同位素。Horner 等^[45]通过模拟海水 CaCO₃沉淀实验发现 CaCO₃沉淀相对于沉淀后剩余溶液具有较小的镉同位素组成,且 CaCO₃沉淀 Cd 同位素组成不受温度、Mg²⁺浓度以及沉淀速率的影响。因此,沉淀过程使得沉淀物更富轻 Cd 同位素。张羽旭等^[46]对矿石和尾矿样品淋滤实验的 Cd 同位素研究表明淋滤液总体上较残渣态富集重 Cd 同位素,溶解过程可能会导致镉同位素分馏。

生物作用: Lacan 等^[17]对不同深度海水样品的研究发现表层海水较深层海水具有偏重的 Cd 同位素组成,浮游植物的培养实验也发现浮游植物的 Cd 同位素组成较培养液明显偏轻,因此认为浮游植物优先吸收了轻同位素导致表层海水 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 偏重,分馏过程类似于封闭体系瑞利分馏过程。这一现象也被后来的研究证实^[18]。

4 结语与展望

已有的 Cd 同位素研究结果表明,陆地物质 Cd

同位素分馏较小,陨石等地外物质 Cd 同位素分馏较大。浮游植物优先吸收轻同位素导致表层海水富集重同位素,而深层海水 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 稳定在 +0.3‰ 左右,海洋不同区域海水具有明显的同位素组成差别;海洋铁锰结壳可以反映沉积时海水的同位素组成。Cd 在海洋环境中与磷酸盐等营养物质的特殊关系使得 Cd 同位素组成可以用来指示海洋不同水体的混合、海洋初级生产力、营养元素循环、全球碳循环等地球化学过程。岩石、土壤等陆地物质 Cd 同位素组成分馏较小,但不同介质(端元)仍存在可以识别的差异,因此完全有可能指示 Cd 的地球化学过程和来源,其同位素组成的稳定性和指纹效应,不仅可以有效的进行来源解析,且可以通过同位素混合模型估算各来源的相对贡献,对于事故污染源的甄别、污染场地的治理和修复等现实问题的解决具有很好的科学意义;也完全有可能揭示表生环境镉的活化、迁移与富集过程中的同位素分馏特征,并作为一种全新的证据用以揭示镉在表生活化迁移过程中的规律与富集机制。此外,国内外对镉同位素的研究多集中于天体和海洋研究领域,在环境领域的应用较少,且已有的示踪研究也多集中在金属冶炼污染,对于其他重要来源(如农业活动等)的示踪应用还有待补充;端元物质镉同位素组成基础数据库还有待丰富和拓展。随着研究的不断深入,Cd 同位素组成作为一种新的地球化学手段,在环境科学领域的应用也将具有更重要的意义。

参 考 文 献

- [1] 刘英俊. 元素地球化学[M]. 北京:科学出版社,1984.
- [2] 涂光炽. 分散元素地球化学及成矿机制[M]. 北京:地质出版社,2004.
- [3] International Agency for Research on Cancer (IARC). Cadmium and certain cadmium compounds. In: IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans. Beryllium, cadmium, mercury and exposures in the glass manufacturing industry [M]. In: Organization W H & Cancer I A. f. R. o. (Eds.), IARC monographs. Lyon, France, 1993.
- [4] World Health Organization (WHO). Trace elements in human nutrition and health[M]. Geneva, World Health Organization, 1996.
- [5] Satarug S, Baker J R, Urbenjapol S, *et al.* A global perspective on cadmium pollution and toxicity in non-occupationally exposed population [J]. Toxicology Letters, 2003, 137(1-2): 65-83.
- [6] Boyle E A, Sclater F R, Edmond J M. On the marine geochemistry of cadmium[J]. Nature, 1976, 263(5572): 42-44.
- [7] Lane T W, Saito M A, George G N, *et al.* A cadmium enzyme from a marine diatom[J]. Nature, 2005, 435(7038), 42.
- [8] Weiss D J, Rehkämper M, Schoenberg R, *et al.* Application of nontraditional stable-isotope systems to the study of sources and fate of metals in the environment[J]. Environmental Science and Technology, 2008, 42(3): 655-664.
- [9] Böhlke J K, de Laeter J R, Bievre P, *et al.* Isotopic compositions of the elements, 2001[J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 2005, 34(1):57-67.
- [10] Rosman K J R, de Laeter J R. The isotopic composition of cadmium in terrestrial materials[J]. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics, 1975, 16: 385-394.

- [11] Rosman K J R, de Laeter J R. Isotopic fractionation in meteoritic cadmium[J]. *Nature*, 1976; 216—218.
- [12] Rosman K J R, de Laeter J R, Gorton M P. Cadmium isotope fractionation in fractions of two H3 chondrites[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1980, 48(1): 166—170.
- [13] Rosman K J R, de Laeter J R. Cadmium mass fractionation in unequilibrated ordinary chondrites[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1988, 89(2): 163—169.
- [14] Sands D G, Rosman K J R, de Laeter J R. A preliminary study of cadmium mass fractionation in lunar soil[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2001, 186(1): 103—111.
- [15] 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): 4 637—4 654.
- [16] 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): 2 056—2 065.
- [17] Lacan F, Francois R, Ji Y C, *et al.* Cadmium isotopic composition in the ocean[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70(20): 5 104—5 118.
- [18] Ripperger S, Rehkämper M. Precise determination of cadmium isotope fractionation in seawater by double spike MC-ICPMS[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007a, 71(3): 631—642.
- [19] Xue Z C, Rehkämper M, Schönbacher M, *et al.* A new methodology for precise cadmium isotope analyses of seawater[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2012, 402(2): 883—893.
- [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*, 2012, 98:66—77.
- [22] 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.
- [23] Xue Z C, Rehkämper M, Horner T J, *et al.* Cadmium isotope variations in the Southern Ocean[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2013, 382: 161—172.
- [24] 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.
- [25] Gao B, Liu Y, Sun K, *et al.* Precise determination of cadmium and lead isotopic compositions in river sediments[J]. *Analytical Chimica Acta*, 2008, 612(1): 114—120.
- [26] Gao B, Zhou H D, Liang X R, *et al.* Cd isotopes as a potential source tracer of metal pollution in river sediments[J]. *Environmental Pollution*, 2013, 181:340—343.
- [27] 李世珍, 朱祥坤, 唐索寒, 等. 多接收器等离子体质谱法 Zn 同位素比值的高精度测定[J]. *岩石矿物学杂志*, 2008, 27(4):273—278.
- [28] 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.
- [29] 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(8): 2 525—2 530.
- [30] Schmitt A D, Galer S J G, Abouchami W. High-precision cadmium stable isotope measurement by double-spike thermal ionisation mass spectrometry[J]. *Journal Analytical Atomic Spectrometry*, 2009a, 24(8): 1 079—1 088.
- [31] 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.
- [32] Horner T J, Schönbacher M, Rehkämper M, *et al.* Ferromanganese crusts as archives of deep water Cd isotope compositions[J]. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 2010, 11(4):132.
- [33] 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.
- [34] Abouchami W, Galer S J G, Horner T J, *et al.* A common reference material for Cadmium isotope studies—NIST SRM 3108[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2013, 37(1):5—17.
- [35] Rehkämper M, Wombacher F, Horner T J, *et al.* Natural and anthropogenic Cd isotope variations. *Handbook of environmental isotope geochemistry advances in isotope geochemistry*[M]. Springer (Berlin), 2012: 125—154.

- [36] Wombacher F, Rehkämper M, Mezger K, *et al.* Cadmium stable isotope cosmochemistry[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(2): 646–667.
- [37] Schediwy 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.
- [38] Ripperger S, Rehkämper M, Porcelli D, *et al.* Cadmium isotope fractionation in seawater—A signature of biological activity[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2007b, 261(3): 670–684.
- [39] 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*, 2009b, 277(1): 262–272.
- [40] 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(11): 2 357–2 368.
- [41] 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.
- [42] 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(1):175–190.
- [43] Shiel A E, Weis D, Cossa D, *et al.* Determining provenance of marine metal pollution in French bivalves using Cd, Zn and Pb isotopes [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, 121(6):155–167.
- [44] 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): 2 349–2 357.
- [45] 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.
- [46] 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.

Cadmium Isotopes and Environmental Tracing

LIU Yizhang, XIAO Tangfu, ZHU Jianming

(State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry,
Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002)

Abstract: In the recent years, cadmium (Cd) isotope has been one of the hot issues in the research area of non-traditional isotopes, with the developing and application of multi-collector inductivity coupled plasma mass spectrometry (MC-ICPMS). This paper systematically discussed the analysis method, composition, variation, mechanism of fractionation and the application of Cd isotope. Generally, the terrestrial materials exists small variation of Cd isotope, $\delta^{114/110}\text{Cd}$ ranges from -2.47% to $+3.17\%$, but the extraterrestrial materials, meteorolite for example, display significant isotope fractionation effects, and $\delta^{114/110}\text{Cd}$ ranges from -9.07% to $+16.13\%$. The process of evaporation/condensation, precipitation and biological uptake will lead to Cd isotope fractionation. Summarized the previous publications, it could be concluded that, as a new tool of geochemistry, cadmium isotope could indicate the source materials, cosmogony, primary production and nutrient cycle of ocean, and global carbon cycles. Cadmium isotope also could effectively discriminate the Cd sources of environmental medium and organism, providing new insight and information for the study of environmental sciences.

Key words: Cd isotope; fractionation mechanism; geochemistry; environmental tracing