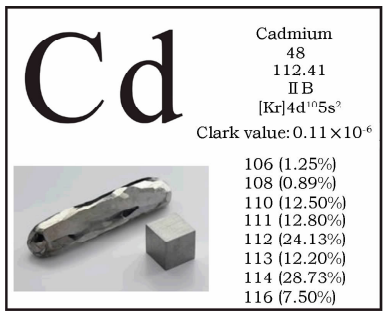
文章编号: 0254 - 5357(2013)02 - 0181 - 11

镉同位素体系及其在地球科学和环境科学中的应用

王丹妮[1], 靳兰兰[1], 陈 斌[2], 谢先军[1], 胡圣虹[1*]
(1. 生物地质与环境地质国家重点实验室, 中国地质大学(武汉), 湖北 武汉 430074;
2. 中国环境监测总站, 北京 100012)

摘要: 镉是典型的亲硫元素,常赋存于各种硫化物矿床中。在环境体系中,镉是微生物所需的营养物质,其元素的循环受生物活动的影响。已有研究表明蒸发/冷凝过程、生物及无机过程都会导致镉同位素发生分馏,因此镉同位素研究在地球科学、环境科学具有独特的应用前景。与此同时,多接收器电感耦合等离子体质谱(MC - ICP - MS)技术的应用成功地实现了地质样品中镉同位素组成的高精度测量,使得镉同位素地球化学研究获得了蓬勃发展。本文基于当前最新研究成果,对镉同位素体系进行了详细综述,重点探讨镉的地球化学行为及同位素分馏机制,镉同位素在各物质储库中的分布特征及其在地球科学、环境科学中的应用,镉同位素测试技术。镉同位素地球化学的研究尚处于起步阶段,深入开展镉同位素分馏机理、完善镉同位素在各物质储库中的分布、建立统一的同位素标准体系的研究,将推动镉同位素在地球科学和环境科学领域的广泛应用。



关键词: 镉; 同位素; 地球科学; 环境科学
中图分类号: O614.242; O628 **文献标识码**: A

过渡金属元素广泛分布于各类岩石、沉积物、地质流体以及生物体中,参与成岩、成矿及生物物质的循环。过渡金属元素同位素的研究,可深入认识各类地质体与生物作用的过程。近十多年来,随着同位素分析测试技术的进步,尤其是多接收器电感耦合等离子体质谱仪(MC - ICP - MS)的成功商业化,实现了一些难电离元素同位素比值的精确测定,使得过渡金属同位素地球化学的研究得到迅猛发展。过渡金属元素同位素在挥发和冷凝作用与宇宙物质成分演化[1]、氧化还原作用与环境变化[2]、矿床的成因与物质来源[3]、生物圈与地圈的相互作用[4]等方面的研究均显示出良好的应用前景。

镉作为一种过渡金属元素,化学价为 +2,电离势较高(8.991 eV),不易氧化,具有强的极化能力。镉是典型的亲硫元素,常富集于富含硫化物的热水溶液中,广泛地参与热液成矿作用,赋存于各种成因的硫化物矿床中。在海洋体系中,镉是微生物所需的营养物质,在表层海水中,大部分被生物吸收利用,随后在生物死亡沉降到海底发生腐烂时释放出来[5-6],主要以硫化镉的形式存在于深海次氧化及还原条件下形成的沉积物中[7]。此外,镉作为一种易挥发的重金属元素,在矿石开采、冶炼过程,煤及其他化石类燃料燃烧的过程中大量地释放进入到环境,其所具有的生物毒性的累积效应会对动植物、人类造成损伤。因此,镉同位素地球化学及其物质循环的研究在地球科学、环境科学等领域具有独特的应用前景。本文基于当前最新研究成果,针对镉同位素体系,详细阐述了镉的地球化学行为及同位素分馏机制、镉同位素在各物质储库中的分布特征以及镉同位素在地球科学、环境科学中的应用,以及镉同位素分析测试技术。

收稿日期: 2012 - 07 - 23; **接受日期**: 2012 - 11 - 05
基金项目: 国家重大科学仪器专项(2011YQ06010008); 国家自然科学基金项目(40973021)
作者简介: 王丹妮,硕士研究生,地球化学专业。E-mail: wdnezhou@163.com。
通讯作者: 胡圣虹,教授,博士生导师,主要从事分析化学与地球化学研究。E-mail: shhu@cug.edu.cn。

1　镉的地球化学行为与同位素分馏机制

1.1　镉的地球化学行为

在宇宙中,时刻存在着能量的聚集与释放,使得天体在形成与演化过程中遭受各种环境条件变化的影响。镉作为一种高挥发性元素,易在蒸发/冷凝过程中发生同位素分馏,轻镉同位素易摆脱化学键的束缚最先逸出。因此,镉同位素可记录天体的演化过程。在海洋体系中,镉是生物所需的微量营养素,其元素的循环受海洋生物的影响很大。海水中的镉主要有三个来源:经河流输入到海洋的陆源碎屑物、大气飘尘、热液流体[8-9]。海洋中随着深度的增加,溶解态镉与磷酸盐具有相似的分布特征(图 1),在表层海水中,镉部分以类质同象的形式进入到碳酸盐岩中,大部分则被生物吸收利用,在生物死亡沉降到海底发生腐烂时释放出来,主要以硫化镉的形式存在于深海次氧化及还原条件下形成的沉积物中,海底热液流体所含的镉则直接进入到生成的硫化物矿物中[10]。在自然界中,镉是亲硫元素,与锌的地球化学行为极为相似,少数在岩浆结晶过程中分散于含钙的矿物中(如长石、辉石及磷灰石),岩浆中几乎全部的镉最终富集于残余的富含硫化物的热水溶液中,在硫化物结晶的阶段,随着锌进入到闪锌矿、铅锌矿和铜铅锌矿石中,使之可用于示踪矿床的成因与物质来源。

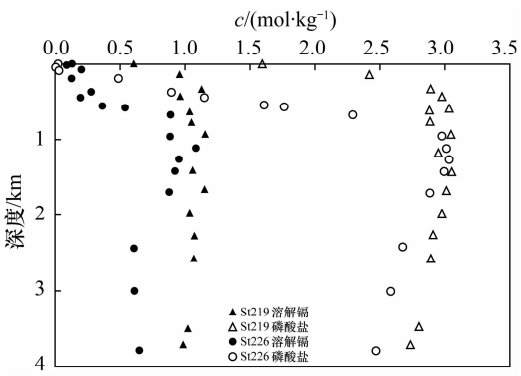


图 1　太平洋中海水深度与溶解态镉和磷酸盐含量的关系(数据来自文献[5])

Fig. 1　Depth profiles of dissolved cadmium and phosphate in the Pacific Ocean (data from reference [5])

1.2　镉同位素的分馏

自然界中镉有 8 种稳定同位素。对于地外宇宙物质来说,宇宙射线引发的次级中子会发生中子俘获反应,导致^{113}Cd 发生(n,γ)反应转变为^{114}Cd,从而改变宇宙中物质的镉同位素组成。如月壤和月球表面岩石的镉同位素比值^{113}Cd/^{114}Cd 比地球上的物质大(最高相差达 5%)[11-13]。对于地球来说,大气层可以抵挡宇宙射线,从而地球上并不存在此种宇宙诱导的镉同位素分馏[13]。通常镉的同位素分馏机制主要表现为如下三个方面。

1.2.1　蒸发/冷凝过程对镉同位素分馏的影响

Wombacher 等[14]在 10^{-2} Pa、180℃的条件下加热纯镉金属使其蒸发,蒸发残余物相对于初始镉金属富集重镉同位素,这一实验结果证实了在蒸发/冷凝过程中发生镉同位素分馏。Cloquet 等[15]采集一个 Pb-Zn 提炼厂提炼炉排出的废气和炉渣,废气样品中镉同位素值 $\delta(^{114}Cd/^{110}Cd)$ 相对于炉渣样品减小了 1,表明镉在蒸发/冷凝过程中会引发镉同位素的分馏。Shiel 等[16]关注一个 Pb-Zn 提炼厂生产工艺中各阶段的产物,测得原材料的镉同位素值 $\delta(^{114}Cd/^{110}Cd)$ 的变化范围为 −0.13 ~ +0.18,粉尘样品的镉同位素值 $\delta(^{114}Cd/^{110}Cd)$ 为 −0.52,两份炉渣样品的镉同位素值 $\delta(^{114}Cd/^{110}Cd)$ 分别为 +0.31 ±0.07(n=3)、+0.46 ±0.08(n=2),证实原材料在蒸发/冷凝过程中产生了同位素分馏的产物。以上研究结果表明,由于镉的挥发性,其在蒸发/冷凝过程中会发生同位素的分馏。

1.2.2　生物过程对镉同位素分馏的影响

Lacan 等[17]发现来自东北太平洋的海水剖面样品中表层海水的(≤300 m)镉同位素值 εCd/amu 与镉的浓度呈现反比关系,而深海水的镉同位素值 εCd/amu 与镉浓度保持稳定的关系,并将 *Chlamydomonas reinhardtii sp.* 和 *Chlorella sp.* 两种淡水浮游植物放入到模拟海水中培养,培养一段时间后取出测试,结果发现浮游植物富集轻镉同位素(图 2),此实验初步证实了浮游植物在吸收海水中镉的过程中倾向吸收轻镉同位素,导致海水的镉同位素组成发生改变,说明生物过程会引起镉同位素分馏。

Ripperger 等[18]同样发现来自世界各海盆的海水表现出水体上层部分的海水(≤500 m)具有镉的浓度越低,镉同位素值 $\varepsilon(^{114}Cd/^{110}Cd)$ 越大的特征,而来自≥900m 深度的大部分海水样品的镉浓度与镉同位素值 $\varepsilon(^{114}Cd/^{110}Cd)$ 之间具有稳定的关系,根据这些样品的镉同位素值 $\varepsilon(^{114}Cd/^{110}Cd)$ 可用封闭条件下分馏系数 α(α 值范围为 1.0002 ~ 1.0006)的分馏过程来数学拟合,其结果与 Lacan 等[17]使用分馏系数为 1.0014 ±0.0006(2SD)的分馏过程描述浮游植物吸收海水中镉的过程相似,表明各大洋中表层海水的镉同位素组成发生变化的现象是生物利

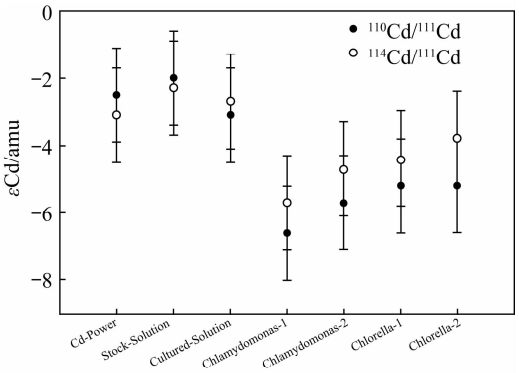


图 2　采用模拟海水培育浮游植物中不同物相的镉同位素值 εCd/amu（数据来自文献[17]）

Fig. 2　Cadmium isotopic ratios (εCd/amu) of different phases involved in the phytoplankton culture experiment (data from reference [17])

Cd-Power—用作储备液的镉; Stock-Solution—用于使浮游植物适应模拟海水的溶液; Cultured-Solution—培育 Chlamydomonas 细胞后的模拟海水; Chlamydomonas-1、Chlamydomonas-2—两份 *Chlamydomonas reinhardtii sp.* 浮游植物样品; Chlorella 1-、Chlorella-2—两份 *Chlorella sp.* 浮游植物样品。

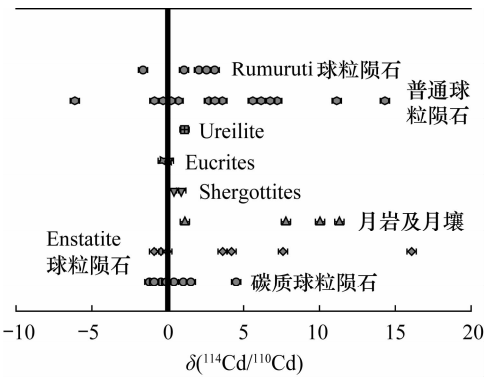


图 3　地外宇宙物质中 $\delta(^{114}Cd/^{110}Cd)$ 镉同位素值（数据来自文献[13,19]）

Fig. 3　Cadmium isotopic ratios $\delta(^{114}Cd/^{110}Cd)$ of extraterrestrial matter in the universe (data from reference [13,19])

用镉的结果,由此揭示出海水的镉同位素组成与营养物质的利用率之间的关系。

1.2.3　无机过程对镉同位素分馏的影响

Wombacher 等[19]在 10℃的实验条件下从溶液中沉淀得到两份文石样品,结果表明相对于沉淀剩余溶液来讲,两份文石样品富集轻镉同位素,镉同位素值 εCd/amu 都比之小 1.5。同样地,Horner 等[20]从模拟海水中沉淀得到方解石样品相对于沉淀后剩余溶液富集轻镉同位素。实验发现方解石样品的镉同位素组成不受模拟海水的温度、溶液中 Mg^{2+} 浓度、方解石沉淀速率的影响。Schmitt 等[21]测得 32 个水成 Fe－Mn 结核的镉同位素值 $\varepsilon(^{112}Cd/^{110}Cd)$ 的变化范围为 −0.54 ~ +2.00,剖面中浅层海水(特别对于太平洋海水)的镉同位素组成与 Fe－Mn 结核的镉同位素组成一致,而深层海水中 Fe－Mn 结核的镉同位素值 $\varepsilon(^{112}Cd/^{110}Cd)$ 都要比深层海水小 0.5。

2　不同物质储库中镉同位素组成及其在地球科学和环境科学中的应用

2.1　天体物质

Rosman 等[22]报道了地球矿物质中镉同位素值‰/amu 不超过 1,而球粒陨石和月壤样品的镉同位素值‰/am 的变化范围为 −2.1 ~ +6.3。Wombacher 等[13]对一批地外宇宙物质进行了镉同位素组成的测定,并与早先获得的一批地外宇宙物质的数据[19]进行了对比(图 3)。

从图 3 可以看出,Shergottites 的镉同位素值 $\delta(^{114}Cd/^{110}Cd)$ 分别为 +0.5、+0.9(标准溶液为 JMC 镉溶液, Lot: 502552A, 即 JMC Cd Münster); Eucrites 的镉同位素值 $\delta(^{114}Cd/^{110}Cd)$ 分别为 −0.2、0; Ureilite 的镉同位素值 $\delta(^{114}Cd/^{110}Cd)$ 为 +1.1; 碳质球粒陨石的镉同位素值 $\delta(^{114}Cd/^{110}Cd)$ 的变化范围为 −1.0 ~ +4.5; Enstatite 球粒陨石的镉同位素值 $\delta(^{114}Cd/^{110}Cd)$ 的变化范围为 −0.7 ~ +16; 普通球粒陨石的镉同位素值 $\delta(^{114}Cd/^{110}Cd)$ 的变化范围为 −6.1 ~ +14.3; Rumuruti 球粒陨石的镉同位素值 $\delta(^{114}Cd/^{110}Cd)$ 的变化范围为 −1.6 ~ +3.1; 月球上的岩石以及月壤样品呈现出随着镉浓度的减少,越富集重镉同位素的特征,镉同位素值 $\delta(^{114}Cd/^{110}Cd)$ 的变化范围为 +1.1 ~ +11.3。其中,大部分陨石样品与硅酸盐地球中镉同位素组成[19]相同(硅酸盐地球:地球总体元素丰度与球粒陨石相近,除了挥发元素 H、O、C、S 等,主要是由硅酸盐组成),说明太阳云星物质中镉同位素组成是均一的,这些样品具有与 CI 型碳质球粒陨石相似的镉同位素值 $\delta(^{114}Cd/^{110}Cd)$,进一步说明在太阳系内部亏损镉不是部分动力学蒸发/沉降导致的,部分陨石样品(如普通球粒陨石和部分3 ~5 型碳质球粒陨石)的镉同位素组成相对于碳质球粒陨石的镉同位素组成发生了变化,指示这些陨石母体在开放体系中遭受了热变质过程,进而导致镉的二次亏损或者重新分布,月壤中镉的富集是月球上火山喷发作用的结果,其表现出随镉丰度的减少而镉同位素值 $\delta(^{114}Cd/^{110}Cd)$ 逐渐增加的趋势是遭受宇宙风化的结果。

2.2 硅酸盐地球

Wombacher 等[19]测得低温风化条件下形成的 $ZnCO_3$、$CdCO_3$、CdS 和 ZnS 矿物的镉同位素值 εCd/amu 分别为 +0.2 ±0.5、0.0 ±0.6、+1.0 ±0.4、+0.6 ±0.5(标准溶液为 JMC 镉溶液,Lot:502552A,即 JMC Cd Münster)。两份从模拟溶液中沉淀得到的文石镉同位素值 εCd/amu 分别为 +0.2 和 +0.7。编号为 TW 的页岩的镉同位素值 εCd/amu 均为 +0.3,闪长岩的镉同位素值 εCd/amu 分别为 +0.5、−0.6,幔源玄武岩的镉同位素值 εCd/amu 的变化范围为 −0.2 ~ +1.2,平均值为 +0.6 ±1.3,碰撞挤压条件下形成的分层熔融石的镉同位素值 εCd/amu 为 +7.6,富集重镉同位素。值得注意的是,杂砂岩的镉同位素值 εCd/amu 的变化范围为 +0.6 ~ +2.0(平均值为 +1.2 ±1.0),而来自寒武纪的页岩的镉同位素值 εCd/amu 的变化范围为 −0.9 ~ −1.2(平均值为 −1.0),说明在大陆低温环境的不同条件下形成的岩石之间镉同位素组成具有明显差异。相反,在一个片麻岩产区,围岩到中心的各部分的镉同位素值 εCd/amu都为 0.0,没有明显的镉同位素分馏。Schmitt 等[21]测得代表硅酸盐地球中地幔的大洋中脊玄武岩(MORB)、岛弧玄武岩样品(OIB)和代表地壳的黄土样品的加权平均镉同位素值 $\varepsilon(^{112}Cd/^{110}Cd)$ 为 −0.95 ±0.12(标准溶液为 JMC ICP Plasma Solution,Lot:15922032,即 MPI JMC Cd)。磷灰石的镉同位素值 $\varepsilon(^{112}Cd/^{110}Cd)$ 分别为 −0.32、+0.66,ZnS 矿物的镉同位素值 $\varepsilon(^{112}Cd/^{110}Cd)$ 的变化范围为 −0.97 ~ +0.07,CdS 矿物的镉同位素值 $\varepsilon(^{112}Cd/^{110}Cd)$ 为 −1.63。这其中包括来自同一矿床(Shauinsland)中的 ZnS 和 CdS 矿物,其镉同位素值 $\varepsilon(^{112}Cd/^{110}Cd)$ 分别为 −0.25、−1.63,表现出同一矿床中不同矿物相中存在着镉同位素组成差异,说明在成矿过程中发生了镉同位素分馏,从侧面表明镉同位素可以用于研究成矿机制。

2.3 海洋环境

2.3.1 海水

目前,所报道的海水研究数据表明各大洋海水在表层具有较大的镉同位素组成变化,随着海水镉浓度的降低,镉同位素分馏变大,而深层海水的镉浓度与镉同位素组成保持稳定不变的规律,现有的研究结果证实表层海水发生镉同位素分馏是由生物作用引起。

Lacan 等[17]研究了西北太平洋和地中海两处的海水剖面,结果表明西北太平洋 30 m 处海水镉浓度和镉同位素值 εCd/amu(标准溶液 JMC Cd Münster)分别为 0.489 nmol/L 和 +0.4,300 m 处海水镉浓度和镉同位素值 εCd/amu 分别为 1.105 nmol/L 和 −0.9,300 m 以下的海水镉浓度的变化范围为 0.831 ~1.057 nmol/L,镉同位素组成差异不大,镉同位素值 εCd/amu 平均为 +0.2;地中海海水镉浓度的变化范围为 0.065 ~0.088 nmol/L,镉同位素值 εCd/amu 的变化范围为 −0.6 ~ +0.7。Ripperger 等[18]对来自北太平洋、北大西洋、北极洋以及南印度洋的海水样品(其中包括 2 个北太平洋海水剖面和 1 个北极洋海水剖面)进行了研究(图 4a),证实深度≤150 m 的海水(除了北极浅海水和 NASS −5 海水样品外)镉浓度都小于 0.03 nmol/L,镉同位素值 $\varepsilon(^{114}Cd/^{110}Cd)$ 的变化范围为 −6 ±6 ~ +38 ±6(标准溶液为 JMC Cd Münster;Alfa Cd Zürich);深度≥900 m 的海水具有相同的镉同位素值,$\varepsilon(^{112}Cd/^{110}Cd)$ 约为 +3。

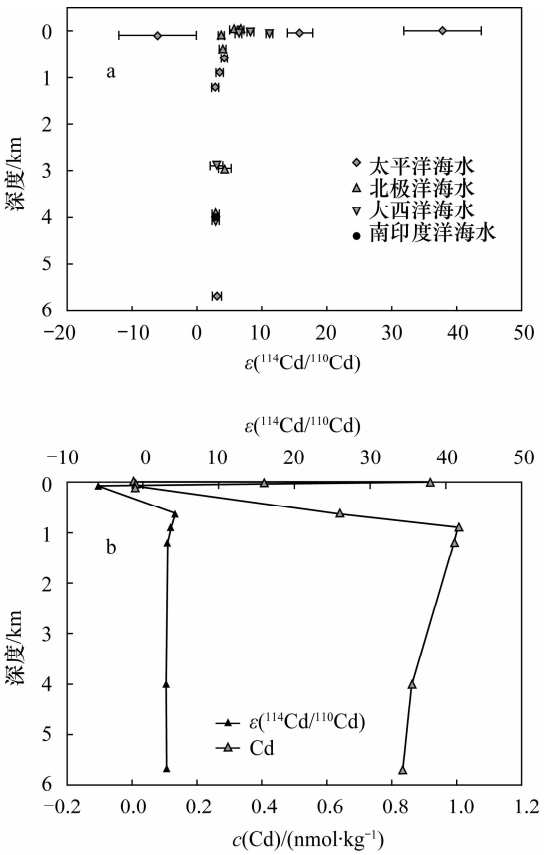


图 4　(a)各大洋海水样品的镉同位素值 $\varepsilon(^{114}Cd/^{110}Cd)$ 与海水深度对应图;(b)北太平洋 St7 剖面海水样品中镉浓度与镉同位素值 $\varepsilon(^{114}Cd/^{110}Cd)$ 的关系图(数据来自文献[18])

Fig. 4　(a) The corresponding chart between seawater depth and cadmium isotopic ratios $\varepsilon(^{114}Cd/^{110}Cd)$ of seawater samples from major oceans; (b) The relationship chart between cadmium concentrations and cadmium isotopic ratios $\varepsilon(^{114}Cd/^{110}Cd)$ of seawater samples from St 7 section of the North Pacific Ocean (data from reference [18])

另外,两个中层深度(400 m、600 m)海水样品的镉同位素值$\varepsilon(^{114}Cd/^{110}Cd)$为 +4。在北太平洋 St 7的海水剖面上(图 4b),表层海水(10 ~ 600 m)的镉同位素值$\varepsilon(^{114}Cd/^{110}Cd)$的变化范围为 -6 ~ +38,深层海水镉同位素值$\varepsilon(^{114}Cd/^{110}Cd)$维持在 +3;在 St 9 的海水剖面上,相对于1200 m 处海水样品镉同位素值$\varepsilon(^{114}Cd/^{110}Cd)$为 +2.9 ±1.4,10 m 和 100 m 处的海水镉浓度 <0.008 nmol/L 且发生了镉同位素分馏,镉同位素值$\varepsilon(^{114}Cd/^{110}Cd)$分别为 +6.2 ±2.7、+5.2 ±2.5。在北极海水剖面中,5 ~ 50 m 的海水镉同位素值$\varepsilon(^{112}Cd/^{110}Cd)$为 +6,150 ~ 3000 m 的海水镉同位素值$\varepsilon(^{112}Cd/^{110}Cd)$为 +4。Abouchami 等[23]采集南极洲不同纬度的表面海水样品,发现 42° ~ 55°之间海水镉浓度变化范围为 0.036 ~ 0.62 nmol/kg,镉同位素值$\varepsilon(^{112}Cd/^{110}Cd)$的变化范围为 +2.19 ~ +4.96(标准溶液为 NIST SRM -3108 镉溶液),56° ~ 67°之间海水镉浓度变化范围为 0.314 ~ 0.525 nmol/kg,镉同位素值$\varepsilon(^{112}Cd/^{110}Cd)$的变化范围为 +2.09 ~ +3.32。

Abouchami 等[23]将表层海水发生的镉同位素分馏是由生物引起的观点运用到南极洲表层海水的研究中,根据 42° ~55°和 56° ~67°两部分海水镉的浓度与镉同位素值$\varepsilon(^{112}Cd/^{110}Cd)$的变化趋势不同,将南极洲海域划分为南极绕极流区和威德尔环流区,划分点与南极绕极流和威德尔海环流的海洋划分界限吻合,验证了镉同位素组成可用于示踪海洋中水体的循环(图 5b),除此之外,发现南极绕极流海域的海水表现出从南至北镉浓度逐渐降低而镉同位素组成逐渐富重镉同位素的规律,此方向上镉的浓度与 Si^*($Si^* = [Si(OH)_4] - [NO_3^-]$,表征硅藻生长所需营养物质可利用率的指标)的变化趋势一致,与镉同位素值$\varepsilon(^{112}Cd/^{110}Cd)$的变化趋势相反(图 5a、5b),这一现象的产生是富营养物质的绕极深层水在迁移的过程中营养物质不断地被生物吸收而逐渐亏损的结果,从而表明海水中的镉同位素组成可用来指示海洋中营养物质的利用率,是潜在的指示海洋生物生产力的指标。

2.3.2　海洋沉积物

Schmitt 等[21]采集了来自世界各主要大洋洋盆(印度洋、南极洋、大西洋、太平洋)的水成 Fe - Mn 结壳,平均镉同位素值$\varepsilon(^{112}Cd/^{110}Cd)$分别为 +0.07 ±0.79 ($n$ =90)、-0.01 ±0.70 (n =7)、+0.65 ±1.04 (n =4)、+0.53 ±1.33 (n =11),标准溶液为 JMC ICP Plasma Solution(Lot:15922032,即 MPI JMC

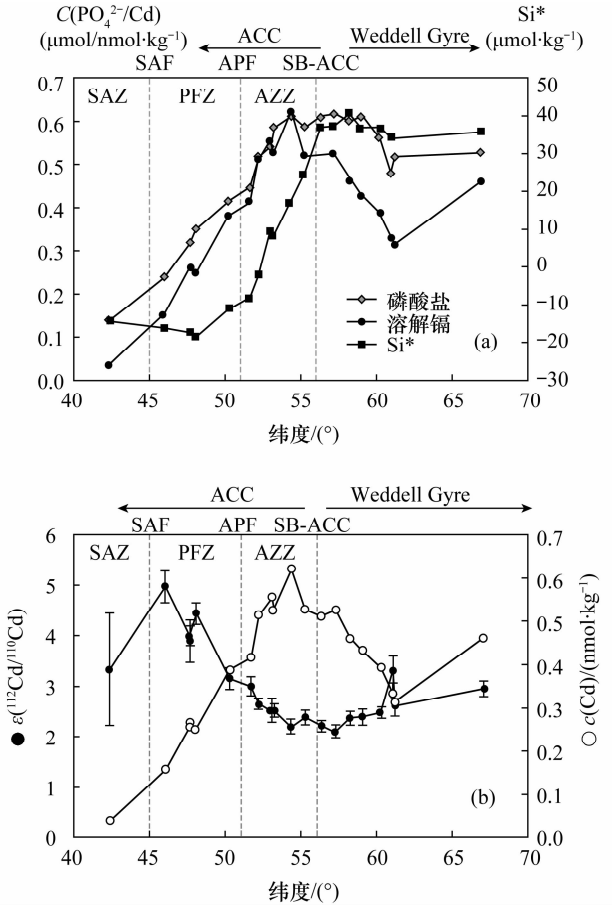


图 5　(a)南极洋各海域表层海水中磷酸盐、溶解镉及 Si^* 的分布图;(b)南极洋各海域表层海水样品中镉浓度与镉同位素值$\varepsilon(^{112}Cd/^{110}Cd)$关系图(数据来自文献[23])

Fig. 5　(a) The distribution chart of phosphate, dissolved cadmium and Si^* of the surface seawater samples from each area of the South Ocean; (b) The relationship chart between cadmium concentrations and cadmium isotopic ratios $\varepsilon(^{114}Cd/^{110}Cd)$ of seawater samples from each area of the South Ocean (data from reference [23])

Cd)。这一结果表明各大洋洋盆之间镉同位素组成基本保持一致。采自 Bio9 喷发口(温度 383℃)的硫化物矿物的镉同位素值$\varepsilon(^{112}Cd/^{110}Cd)$的变化范围为 -0.66 ~ -0.54,同一地区的另一 K - Vent 喷发口(温度 203℃)的硫化物矿物的镉同位素值$\varepsilon(^{112}Cd/^{110}Cd)$的变化范围为 -3.0 ~ +1.2,三个热液成因的 Fe - Mn 结壳的镉同位素值$\varepsilon(^{112}Cd/^{110}Cd)$的变化范围为 -0.45 ~ -0.20。其中,来自 Bio9 喷发口的硫化物代表成矿流体,其具有与估算的硅酸盐地球相似的镉同位素组成,示踪出该成矿

热液流体是玄武质洋壳经溶滤后的产物,在这个过程中并不存在明显的同位素分馏,三个热液成因的 Fe－Mn 结壳中的镉同位素组成与黑喷发口喷出的硫化物中的镉同位素组成相近,证实了这些 Fe－Mn 结壳的成矿物质同样来源于上述成矿流体,K－Vent喷发口采集到的硫化物样品的镉同位素值 $\varepsilon(^{112}Cd/^{110}Cd)$ 变化范围较大,且 $\varepsilon(^{112}Cd/^{110}Cd)$ 与 1/[Cd]呈现出黑喷发口的硫化物所不具备的反比性,指示出两喷发系统的成矿机制不同。Horner 等[24]对 15 个水成 Fe－Mn 结壳以及 USGS 结核进行了镉同位素的分析测试,结果表明除去 1 个 DR 153 样品的镉同位素值 $\varepsilon(^{114}Cd/^{110}Cd)$ 为 +0.2 ± 0.5 外,它们的镉同位素值 $\varepsilon(^{114}Cd/^{110}Cd)$ 集中于 +1.8 ~ +4.6(标准溶液为 Alfa Cd Zürich),这些结壳和结核中的镉同位素组成与已获得的大洋深海水中镉同位素组成[$\varepsilon(^{112}Cd/^{110}Cd)$ 为 3.3 ± 0.5]基本一致,初步证实了水成 Fe－Mn 结壳记录了其生成环境中海水的镉同位素组成。

2.4　工业来源

Cloquet 等[15]采集一个 Pb－Zn 提炼厂周围的土壤、气体排放物和锅炉中残余熔渣,结果显示提炼厂周围土壤的镉同位素值 $\delta(^{114}Cd/^{110}Cd)$ 的变化范围为 －0.66 ~ +0.20(标准溶液为 Spex Cd 溶液,Lot:7－29,即 Nancy Spex Cd 溶液的一种),气体排放物的镉同位素值 $\delta(^{114}Cd/^{110}Cd)$ 为 －0.64,熔渣的镉同位素值 $\delta(^{114}Cd/^{110}Cd)$ 为 +0.36,通过这些样品的镉同位素值 $\delta(^{114}Cd/^{110}Cd)$ 示踪出提炼厂排出的排放物以及废弃的熔渣是该地区镉污染的主要来源。Gao 等[25]采集了中国北江沿江不同位置的沉积物,2 个位于 Pb－Zn 矿附近的沉积物的镉同位素值 $\delta(^{114}Cd/^{110}Cd)$ 分别为 +0.31、+0.35(标准溶液为 Spex Cd,Lot:CL 3－82CD,另一种 Nancy Spex Cd 溶液),其他沉积物的镉同位素值 $\delta(^{114}Cd/^{110}Cd)$ 的变化范围为 －0.11 ~ +0.07。Shiel 等[16]为研究工业上精炼和提纯 Pb、Zn 时镉同位素分馏的情况,对生产工艺中不同阶段的产物进行镉同位素组成的测定。其中原材料(主要矿物为 $ZnSO_4$)的镉同位素值 $\delta(^{114}Cd/^{110}Cd)$ 的变化范围为 －0.13 ~ +0.18(标准溶液为 PC IGR－1 Cd 和 PC IGR－2 Cd),经过高温煅烧后产物的镉同位素值 $\delta(^{114}Cd/^{110}Cd)$ 为 +0.05,而粉尘(主要物质为 ZnO)的 $\delta(^{114}Cd/^{110}Cd)$ 为 －0.52,炉渣的 $\delta(^{114}Cd/^{110}Cd)$ 为 +0.31 ± 0.07、+0.46 ± 0.08。Shiel 等[26]测得加拿大西部不列颠哥伦比亚省的牡蛎的镉同位素值 $\delta(^{114}Cd/^{110}Cd)$ 变化范围为 －0.69 ~ －0.09 (标准溶液为 PCIGR－1 Cd),指示出其生活的海水中富集镉是由北太平洋中层水上涌到表层导致的,同时伴有不同程度工业排放污染物加入,而美国东海岸的双壳类的镉同位素值 $\delta(^{114}Cd/^{110}Cd)$ 的变化范围为 －1.2 ~ －0.54,具有镉含量相对较低、富集轻镉同位素的特征,是当地的工业镉污染(如精炼锌以及炼钢过程中所排放的物质)排入到海域中导致的结果。

3　镉同位素分析测试技术

3.1　镉同位素组成的表达

镉有 8 种稳定同位素,它们的自然丰度差异很大,分别为 ^{106}Cd(1.25%)、^{108}Cd(0.89%)、^{110}Cd(12.5%)、^{111}Cd(12.8%)、^{112}Cd(24.13%)、^{113}Cd(12.2%)、^{114}Cd(28.73%)、^{116}Cd(7.5%)。通常,在使用 MC－ICP－MS 测定样品的镉同位素比值时,需尽可能多地测定不同同位素的比值,以确保所获得的同位素比值尽可能准确地反映样品的同位素组成特征。与铁、铜、锌等过渡金属元素同位素组成的表达方法类似,镉同位素组成较多使用 δ 或 ε 值来表示,计算公式如下:

$$\delta^{114}Cd = \left[\frac{\left(\frac{^{114}Cd}{^{110}Cd}\right)_{spl}}{\left(\frac{^{114}Cd}{^{110}Cd}\right)_{std}} - 1\right] \times 1000$$

$$\varepsilon^{114}Cd = \left[\frac{\left(\frac{^{114}Cd}{^{110}Cd}\right)_{spl}}{\left(\frac{^{114}Cd}{^{110}Cd}\right)_{std}} - 1\right] \times 10000$$

由于地球上各物质储库中的镉同位素分馏不超过 0.1‰[8],推荐选用 ε 标记法来表达镉同位素组成。此外,存在 ε/amu、δ/amu 及‰/amu 等表达方式[8－11],这类标记法的共同之处在于将镉同位素组成的变化平均到每个原子质量单位(amu):

$$\varepsilon Cd/amu = \left[\frac{\left(\frac{^{114}Cd}{^{110}Cd}\right)_{spl}}{\left(\frac{^{114}Cd}{^{110}Cd}\right)_{std}} - 1\right] \times 10000/(m_{114} - m_{110})$$

由于不同镉同位素比值所产生的 εCd/amu 值之间存在差异,应谨慎使用这类标记法来表达镉同位素组成。例如,在动力学质量分馏的情况下,^{114}Cd/^{110}Cd对应 εCd/amu 值为 +10,^{114}Cd/^{112}Cd 对应 εCd/amu 值为 +9.9。

3.2　镉同位素标准物质

目前,国际上没有统一的镉同位素标准。不同学者使用各自实验室内部的标准来获得镉同位素数据,导致不同实验室的数据不具有可比性。已报道的镉同位素标准有 Johnson Mattey Company (JMC) 生产的镉溶液、Metuchen NJ USA 生产的 Spex Cd 溶液以及 BAM - I012 Cd 溶液(表 1)。Wombacher 等[19]报道的 JMC Cd Münster 溶液标准尽管与硅酸盐地球具有极其相似的镉同位素组成,但却具有储存量低的缺陷。而其他不同批次的 Alfa Aesar/JMC 镉溶液的同位素组成之间存在明显差异[镉同位素值 ε(^{114}Cd/^{110}Cd) 的范围在 0.0 ± 0.5 ~ 46.5 ± 0.5],因此,采用 JMC 公司生产的镉标准溶液作为固定的镉同位素标准存在一定的不足。与 JMC 镉标准类似,不同生产批次的 Spex Cd 溶液的同位素组成同样存在着差异[镉同位素值 ε(^{114}Cd/^{110}Cd) 的范围在 -0.5 ± 1.2 ~ +0.1 ± 1.2]。德国联邦局推荐的 BAM - I012 Cd 的同位素标准与硅酸盐地球的镉同位素组成相差太大,更不适合作为镉同位素标准使用。最近研究表明,NIST SRM 3108 镉溶液是一种潜在的镉同位素标准物质[27]。

表 1　不同实验室及分析测试技术所获得的各类隔同位素标准物质的镉同位素值 ε(^{114}Cd/^{110}Cd)

Table 1　Summary of Cd isotopic ratios ε(^{114}Cd/^{110}Cd) obtained for various internal calibration standards by different laboratories and analytical techniques

校正方法(所使用仪器)	BAM - I012 Cd	Cd Münster	Alfa Cd Zürich	MPI JMC Cd	Nancy Spex Cd	数据来源
Ag - n (MC - ICP - MS)	-10.8 ± 1.5	+46.5 ± 0.5	-	-	-	[28]
SSB (MC - ICP - MS)	-	+44.3 ± 0.4	-	-	-0.5 ± 1.2	[29]
Ag - n (MC - ICP - MS)	-	+44.3 ± 2.0	-	-	-	[17]
DS (MC - ICP - MS)	-12.4 ± 1.1	+46.4 ± 1.2	0.0 ± 0.5	-	-	[30]
Ag - n (MC - ICP - MS)	-11.4 ± 1.5	+46.0 ± 1.5	-	-	-	[30]
DS (TIMS)	-12.3 ± 0.3	+44.8 ± 0.2	-	+2.2 ± 0.2	0.0 ± 0.4	[21,31]
SSB (MC - ICP - MS)	-12.0 ± 1.2	+45.9 ± 1.2	-	-	+0.1 ± 1.2	[32]
Ag - n (MC - ICP - MS)	-13.7 ± 2.5	+45.0 ± 0.3	-	-	-	[33]
DS (MC - ICP - MS)	-	-	+0.5 ± 0.4	+2.6 ± 0.4	-	[24]

注:校正标准溶液为 JMC Cd Münster。校正方法:Ag - n 为 Ag 外标法,SSB 为标准 - 样品法,DS 为双稀释法。仪器 TIMS 为热电离质谱仪。

3.3　镉同位素样品的预处理

自然界中镉分布的差异较大。表层海水中镉含量最低可为 0.001 nmol/L,而在海洋热液成因的硫化物中,镉含量可高达 400 μg/g[21,34]。因此,在测试前需要将待测样品中的镉进行富集(或稀释)到理想的范围内,以获得最佳分析结果。在测试时,^{106}Pd 对^{106}Cd、^{108}Pd 对^{108}Cd、^{110}Pd 对^{110}Cd、^{112}Sn 对^{112}Cd、^{113}In对^{113}Cd、^{114}Sn 对^{114}Cd、^{116}Sn 对^{116}Cd 会产生同量异位素干扰,而 Zn、Ga、Ge 等元素与分析仪器使用的氩气形成的^{66}Zn^{40}Ar^{+}、^{71}Ga^{40}Ar^{+}、^{74}Ge^{40}Ar^{+}多原子离子以及 Zr、Mo 等元素形成的^{90}Zr^{16}O^{+}、^{98}Mo^{16}O^{+}氧化物离子都会对镉同位素的检测造成干扰。所以,为了确保镉同位素测试分析的精度,需对待测样品进行分离与富集的预处理。

在分离与富集的过程中,必须满足以下三个条件:①分离与富集过程中镉的本底值低且未引入污染;②分离与富集过程中保证样品中的镉未发生同位素分馏;③满足②的条件,回收率不低于 90%。

目前常用的分离与富集方法是离子交换层析法,主要使用大孔径强碱性阴离子交换树脂,这类树脂的官能团为 R—$CH_2N^+(CH_3)_3$。在盐酸介质中,Cd、Cu、Fe、Zn 等过渡族元素以金属离子的形式与氯离子发生络合,形成的络阴离子吸附在交换树脂上,根据络阴离子与交换树脂之间亲和力的差异,选择适宜的酸和酸度,将离子逐一洗脱,以达到分离与富集的目的。Wombacher 等[19]采用 AG 1 - X8 型树脂与 Eichrom TRU Spec 型树脂进行分离与富集操作。在使用 AG 1 - X8 型树脂时,首先使用不同浓度的盐酸来洗脱基体元素,接着使用 0.5 mol/L 硝酸 - 0.1 mol/L 氢溴酸的混合酸洗脱元素 Zn,最后通过加入 2 mol/L 硝酸破坏镉的络合物结构来获得镉。这一步骤获得的镉收集液中仍存在着部分 Sn,

因此还需使用 Eichrom TRU Spec 型树脂以进一步去除 Sn。Ripperger 和 Rehkämper[30] 考虑到海水中镉的浓度极低以及基体元素多的情况,对上述方法进行了改进。具体步骤是重复两遍 AG 1 – X8 型树脂的操作后再通过 Eichrom TRU Spec 型树脂柱,这一改进成功地实现了低镉海水中镉同位素的检测。Cloquet 等[29] 开始尝试使用 AG – MP – 1 型树脂来进行镉的分离与富集工作。在洗提液的选择方面,避免了多种酸的使用,仅使用不同梯度浓度的盐酸来除去其他元素以获得镉,同样达到了很好的分离与富集的效果。Gao 等[32] 在 Cloquet 等[29] 的研究基础上,使用同类型的 AG – MP – 1M 型树脂以及不同梯度浓度的盐酸逐一洗提元素,分别洗提出 Pb 和 Cd,实现了样品中 Pb 与 Cd 同位素的准确测定。张羽旭等[35] 针对离子交换树脂单柱法回收率低的问题,通过优化离子交换柱的洗涤顺序和洗液用量,使离子交换树脂单柱法 Cd 的回收率达到 99.82%,更好地满足了镉同位素的分析要求。

3.4　镉同位素分析技术及仪器质量歧视校正

早在 20 世纪 70 年代,Rosman 和 de Laeter[22,36] 使用热电离质谱仪(TIMS)开展了镉同位素测试工作。TIMS 针对高电离能元素的电离效率低和十分复杂的依赖时间的质量分馏问题,使得测试结果误差大,无法真实地反映样品的镉同位素组成,一度限制了 TIMS 在镉同位素分析测试中的应用。一些学者使用 ^{106}Cd – ^{111}Cd 双稀释剂法,TIMS 测定样品的镉同位素组成[11,36],得到的重现性仅为 2 (εCd/amu, 2σ)。近年来,随着 TIMS 仪器性能的改善和质量歧视效应的有效校正,采用 TIMS 分析测试样品的镉同位素组成也获得了良好的重现性,如 Schmitt 等[31] 选择 ^{106}Cd – ^{108}Cd 作为双稀释剂用 TIMS 测试样品的镉同位素组成,由于在双稀释剂的选择上未使用奇数质量的镉同位素,避免了奇数同位素所产生的质量分馏影响[31,37],获得了迄今为止最好的重现性 0.07 (εCd/amu,2σ)。MC – ICP – MS 的出现使之成为高精度同位素测试中最热门的技术之一。相比 TIMS,MC – ICP – MS 以等离子体作为离子源,大大提高了电离效率,同时又具备了传统质谱分析的优点,即磁分析器和多接收杯系统,保证了测量数据的高精密度和准确度,且分析时间短,样品用量少,使得 MC – ICP – MS 成为样品的镉同位素组成分析测试的主要技术[17,19,30,32],其测试结果的精度大多在 0.2 ~ 0.3 (εCd/amu,2σ),较 TIMS 可提高一个数量级。

表 2 列出了各实验室报道的测定镉同位素精度。

表 2　不同实验室测试镉同位素标准溶液的重现性

Table 2　Reproducibility of Cd isotope standard solutions measured by various laboratories

校正方法	测量仪器	2σ(εCd/amu)	文献来源
常规方法	TIMS	8 ~ 16	[22,36]
^{106}Cd – ^{111}Cd	TIMS	≤4	[36]
SSB	MC – ICP – MS	1.0 ~ 1.5	[14]
Ag – ,Sb – n	MC – ICP – MS	0.2 ~ 0.8	[19]
SSB	MC – ICP – MS	0.1 ~ 0.5	[29]
^{106}Cd – ^{111}Cd	TIMS	2	[11]
Ag – n	MC – ICP – MS	0.1 ~ 0.5	[17]
Ag – n	MC – ICP – MS	0.4	[30]
^{110}Cd – ^{111}Cd	MC – ICP – MS	0.2 ~ 0.3	[30]
SSB	MC – ICP – MS	0.2 ~ 0.3	[32]
^{106}Cd – ^{108}Cd	TIMS	0.07	[31]
Ag – n	MC – ICP – MS	0.2 ~ 0.8	[33]
^{111}Cd – ^{113}Cd	MC – ICP – MS	0.2 ~ 0.3	[24]

注:表中所有的重现性都是基于多次测量纯镉标准溶液得到的 2σ 值,并统一依照文献[31]中的 εCd/amu 来表达。

采用仪器测定样品的镉同位素组成时,质量歧视效应会导致获得的同位素比值偏离真实值,因此对质量歧视效应进行校正是必要的。目前,主要有三种校正方法。

第一种是标准样品匹配法:这种校正方法基于一个前提,即测试仪器对逐一被测试的样品和标准溶液具有相同的同位素分馏效应。早期应用 TIMS 对过渡族金属元素的同位素进行测试时多采用这种方法,然而很多学者发现 TIMS 不能有效地解决测试过程中出现的累计误差,会导致测试样品和标准样品的误差都持续地增加[38]。由于 MC – ICP – MS 可以有效地解决系统累计误差的影响,可采用此种方法来校正同位素分馏效应[29,32]。第二种是外标法:这种方法是将一种已知同位素组成的元素添加到待测样品中,达到同位素平衡后与待测样品中的镉同位素同时测定,利用这两种元素的同位素分馏程度在测试过程中基本保持同步的性质,通过添加元素的同位素分馏变化情况来监测所测样品的镉同位素分馏。目前对于镉同位素测试而言,常用的外标是 Ag 和 Sb[17,19]。第三种是双同位素稀释剂法:首先通过计算确定需加入到样品中的双稀释剂量,然后对这种已知同位素比值的双稀释剂与待测样品同时进行测试,应用双稀释剂作为内标监控仪器测试过程中产生的同位素分馏。

双稀释剂法是到目前为止最为严谨的一种同位素分馏校正方法,也是目前广泛应用于镉同位素测试的校正方法。

4　结语

已有研究表明不同的物理、化学及生物作用会导致显著的镉同位素分馏,并在地球科学、环境科学、天体地球化学、海洋科学等领域表现出独特的应用优势。随着 MC - ICP - MS 技术的应用,获得高精度的镉同位素数据已成为可能。目前,镉同位素的研究主要存在着以下两方面的不足:① 镉同位素分馏机理不太清楚:未全面掌握自然界中影响镉同位素分馏的因素,对于分馏机理的探讨仍需大量的实验和相关数据支持;② 有关各物质储库的同位素组成的数据需要补充和完善:现有研究存在样品采集量有限且覆盖面不广的缺陷,使得已有的镉同位素数据并不能用来确立自然体系中镉同位素的分布特征。有效地解决上述问题,将系统地建立起镉同位素理论框架,使镉同位素的研究进入崭新的发展阶段,推动镉同位素在地球科学和环境科学研究中的广泛应用。

5　参考文献

[1] Moynier F, Blichert T J, Telouk P, Luck J M, Albarède F. Comparative stable isotope geochemistry of Ni, Cu, Zn and Fe in chondrites and iron meteorites [J]. *Geochimica et Cosmochimiea Acta*, 2007, 71: 4365 - 4379.

[2] Wille M, Kramers J D, Nägler T F, Beukes N J, Schröder S, Lacassie T M J P, Voegelin A R. Evidence for a gradual rise of oxygen between 2.6 and 2.5 Ga from Mo isotopes and Re-PGE signatures in shales [J]. *Geochimica et Cosmochimia Acta*, 2007, 71: 2417 - 2435.

[3] Larson P B, Maher K, Ramos F C, Chang Z S, Gaspar M, Meinert L D. Copper isotope ratios in magmatic and hydrothermal ore-forming environments [J]. *Chemical Geology*, 2003, 201: 337 - 350.

[4] Beard B L, Johnson C M, Skulan J L, Nealson K H, Cox L, Sun H. Application of Fe isotopes to tracing the geochemical and biological cycling of Fe [J]. *Chemical Geology*, 2003, 195: 87 - 117.

[5] Boyle E A, Sclater F, Edmond J M. On the marine geochemistry of cadmium [J]. *Nature*, 1976, 263: 42 - 44.

[6] Bruland K W. Oceanographic distributions of cadmium, zinc, nickel and copper in the North Pacific [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1980, 47: 176 - 198.

[7] Rosenthal Y, Boyle E A, Labeyrie L, Oppo D. Glacial enrichments of authigenic Cd and U in subantarctic sediments: A climatic control on the elements' oceanic budget ? [J]. *Paleoceanography*, 1995, 10(3): 395 - 413.

[8] Martin J M, Thomas A J. The global insignificance of telluric input of dissolved trace metals (Cd, Cu, Ni and Zn) to ocean margins [J]. *Marine Chemistry*, 1994, 46: 165 - 178.

[9] Van G A, Mc Corkle D C, Klinkhammer G P. Sensitivity of the phosphate-cadmium-carbon isotope relation in the ocean to cadmium removal by suboxic sediments [J]. *Paleoceanography*, 1995, 10: 159 - 169.

[10] German C R, Campbell A C, Edmond J M. Hydrothermal scavenging at the Mid-Atlantic Ridge: Modification of trace element dissolved fluxes [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1991, 107(1): 101 - 114.

[11] 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: 326 - 335.

[12] Sands D G, de Laeter J R, Rosman K J R. Measurements of neutron capture effects on Cd, Sm and Gd in lunar samples with implications for neutron energy spectrum [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2001, 186: 335 - 346.

[13] Wombacher F, Rehkämper M, Mezger K, Bischoff A, Münker C. Cadmium stable isotope cosmochemistry [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72: 646 - 667.

[14] Wombacher F, Rehkämper M, Mezger K. Determination of the mass-dependence of cadmium isotope fractionation during evaporation [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68: 2349 - 2357.

[15] Cloquet C, Carignan J, Libourel G, Sterckeman T, Perdrix E. Tracing source pollution in soils using cadmium and lead isotopes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(8): 2525 - 2530.

[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.

[17] Lacan F, Francois R, Ji Y C, Sherrell R M. Cadmium isotopic composition in the ocean [J]. *Geochimica et Cosmochimia Acta*, 2006, 70(20): 5104 - 5118.

[18] Ripperger S, Rehkämper M, Porcelli D, Halliday A N. Cadmium isotope fractionation in seawater—A signature of biological activity [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2007, 261: 670 - 684.

[19] Wombacher F, Rehkämper M, Mezger K, Münker C. Stable isotope compositions of cadmium in geological materials and meteorites determined by multiple-collector ICP-MS [J]. *Geochimica et Cosmochimia Acta*, 2003, 67(23): 4639 - 4654.

[20] Horner T J, Rickaby R E M, Henderson G M. Isotopic fractionation of cadmium into calcite [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2011, 312: 243 – 253.

[21] 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: 262 – 272.

[22] Rosman K J R, de Laeter J R. The isotopic composition of cadmium in terrestrial minerals [J]. *Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics*, 1975, 16: 385 – 394.

[23] Abouchami W, Galer S J G, de Baar H J W, Alderkamp A C, Middag R, Laan P H F, Andreae M O. Modulation of the Southern Ocean cadmium isotope signature by ocean circulation and primary productivity [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2011, 305: 83 – 91.

[24] Horner T J, Schönbächler M, Rehkämper M, Nielsen S G, Williams H, Halliday A N, Xue Z, Hein J R. Ferromanganese crusts as archives of deep water Cd isotope compositions. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 2010, 11: Q04001. doi: 10.1029/2009GC002987.

[25] Gao B, Liu Y, Sun K, Liang X R, Peng P A, Sheng G Y, Fu J M. Precise determination of cadmium and lead isotopic compositions in river sediments [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2008, 612(1): 114 – 120.

[26] 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.

[27] Abouchami W, Rehkämper M, Galer S J G, Horner T J, Xue Z, Henderson G M, Wombacher F, Schonbachler M, Gault-Ringold M, Storling C. In Search of a Common Reference Material for Cadmium Isotope Studies [C] // Proceedings of Goldschmidt Conference. USA: Knoxville, 2010: A2.

[28] Wombacher F, Rehkämper M. Problems and suggestions concerning the notation of Cd stable isotope compositions and the use of reference materials [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2004, 28(1): 173 – 178.

[29] Cloquet C, Rouxel O, Carignan J, Libourel G. 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.

[30] Ripperger S, Rehkämper M. Precise determination of cadmium isotope fractionation in seawater by double-spike MC-ICP-MS [J]. *Geochimica et Cosmochimia Acta*, 2007, 71(3): 631 – 642.

[31] Schmitt A D, Galer S J G, Abouchami W. High-precision cadmium stable isotope measurements by double spike thermal ionisation mass spectrometry [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2009, 24: 1079 – 1088.

[32] Gao B, Liu Y, Sun K, Liang X R, Peng P A, Sheng G Y, Fu J M. Precise determination of cadmium and lead isotopic compositions in river sediments [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2008, 612(1): 114 – 120.

[33] Shiel A E, Barling J, Orians K J, Dominique W. 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.

[34] de Baar H J W, Saager P M, Nolting R F, de Meer J V. Cadmium versus phosphate in the world ocean [J]. *Marine Chemistry*, 1994, 46(3): 261 – 281.

[35] 张羽旭,温汉捷,樊海峰,王加昇,张锦让. 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.

[36] Rosman K J R, de Laeter J R. A survey of cadmium isotopic abundances [J]. *Journal of Geophysical Research Solid Earth*, 1978, 83: 1279 – 1287.

[37] Manhès G, Göpel C. Mass-independant fractionation during TIMS measurements: Evidence of nuclear shift effects ? [J]. *Geochimica et Cosmochimia Acta*, 2007, 71: A618.

[38] Anbar A D. Molybdenum stable isotopes: Observations, interprerations and directions [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2004, 55: 429 – 454.

A Review of the Isotope System of Cadmium and Its Applications in Geosciences and Environmental Sciences

WANG Dan-ni[1], *JIN Lan-lan*[1], *CHEN Bin*[2], *XIE Xian-jun*[1], *HU Sheng-hong*[1]*

(1. State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430074, China;
2. China National Environmental Monitoring Centre, Beijing 100012, China)

Abstract: Cadmium is a typical chalcophile element which occurs in various sulfide deposits. In the environmental system, cadmium as the nutritional requirement is utilized for the growth of microorganisms, and its cycle is greatly affected by the biological process. Several recent publications have shown that mass differences between Cd isotopes result in isotopic fractionation during the evaporation/condensation processes, biological and inorganic processes. These results demonstrate that Cd isotopes can be used as a tracer in geosciences and environmental sciences. The Multiple Collector-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (MC-ICP-MS) has successfully been used for high-precision measurements of cadmium isotopic compositions in the geological samples, which makes a rapid advance in the geochemical research of the cadmium isotope. In this paper, based on current publications, a review of the cadmium isotopic system is provided in detail, with emphasis on the geochemical behaviour of cadmium and its isotope fractionation mechanism, the distribution characteristics in the natural reservoirs, its applications in the geosciences and environmental sciences, and analytical techniques. The geochemical research of the cadmium isotope is just in its infancy; conducting an investigation into the cadmium isotope fractionation mechanism, the distribution characteristics in natural reservoirs and a unified cadmium isotope standard calibration system could promote the application of the cadmium isotope in geosciences and environmental sciences.

Key words: cadmium; isotope; geosciences; environmental sciences