

doi: 10.12029/gc20230522001

曹瑞芹, 杨忠芳, 余涛. 2024. 镉锌稳定同位素地球化学及其在土壤等地质体中的危害与治理研究进展[J]. 中国地质, 51(3): 833–864.

Cao Ruiqin, Yang Zhongfang, Yu Tao. 2024. Research progress of stable isotopic geochemistry of cadmium and zinc and its harm and control in soil and other geological bodies[J]. Geology in China, 51(3): 833–864(in Chinese with English abstract).

镉锌稳定同位素地球化学及其在土壤等地质体中的危害与治理研究进展

曹瑞芹¹, 杨忠芳¹, 余涛²

(1. 中国地质大学(北京)地球科学与资源学院, 北京 100083; 2. 中国地质大学(北京)数理学院, 北京 100083)

摘要:【研究目的】镉、锌既是重要的矿产资源,也是有害的重金属元素。随着多接收电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)的发展,镉、锌等非传统稳定同位素体系的建立与应用使镉、锌地球化学研究水平迈上新的高度,镉、锌同位素体系建立与应用成为国际研究热点。【研究方法】本文通过查阅大量镉、锌同位素的相关文献,从镉、锌同位素的分析方法、分馏机制、自然界储库组成及应用领域进行了综述。【研究结果】(1)随着镉、锌同位素分析技术的不断改进,其同位素体系正在逐步建立;(2)地球各储库中的镉同位素组成已基本查明,镉同位素组成正处于数据积累阶段;(3)镉、锌同位素分馏机制主要包括吸附沉淀、生物作用、化学作用等,目前已逐渐被应用到指示行星分异、探明成矿机制、重建古环境、示踪污染源等多种领域中;(4)在解析重金属污染源时,多种同位素的联用有助于减小不确定性。【结论】在新型同位素分析仪器和技术的开发下,镉、锌同位素的研究拥有更大的发展空间。未来的研究重点主要包括对镉、锌同位素分馏机制、部分储库含量、应用领域进行完善。

关键词: 土壤; 镉同位素; 锌同位素; 分析方法; 分馏机制; 同位素组成; 古环境重建; 同位素示踪; 修复技术; 环境地质调查工程

创 新 点: (1) 本文将具有相似地球化学性质的镉元素和锌元素放在一起进行论述,有利于该领域学者对其进行对比分析;(2) 本文较全面地总结了近年来镉、锌同位素的分析方法、研究成果、污染现状及修复技术,并提出了未来的主要研究方向,旨在推动镉、锌同位素的研究进程。

中图分类号: P612; P597 文献标志码: A 文章编号: 1000-3657(2024)03-0833-32

Research progress of stable isotopic geochemistry of cadmium and zinc and its harm and control in soil and other geological bodies

CAO Ruiqin¹, YANG Zhongfang¹, YU Tao²

(1. School of Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 2. School of Science, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: This paper is the result of environmental geological survey engineering.

收稿日期: 2023-05-22; 改回日期: 2023-07-01

基金项目: 广东省地质勘查与城市地质调查项目(2023-25)、中国地质调查局项目(DD20211414)及陕西省公益性地质调查项目(202201)联合资助。

作者简介: 曹瑞芹,女,2002年生,本科生,从事环境地球化学研究;E-mail: 1001200601@cugb.edu.cn。

通讯作者: 杨忠芳,女,1961年生,教授,博士生导师,主要从事环境地球化学、生态地球化学相关教学与研究;E-mail: yangzf@cugb.edu.cn。

[Objective] Cadmium(Cd) and zinc(Zn) are both important mineral resources and harmful heavy metal elements. The recent development of multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS) has improved the precision of Zn isotope composition analysis in different environments. The establishment and application of non-traditional stable isotope systems such as cadmium and zinc have raised the geochemical research of cadmium and zinc to a new level, which also have become hot topics in isotope geochemistry. **[Methods]** This paper reviews recent research progress on the analytical methods, fractionation mechanisms, isotopic compositions in different reservoirs, and application fields of Zn and Cd isotopes investigated in many studies. **[Results]** (1) The improvement of Zn and Cd isotope analysis technology has promoted the establishment of their isotope systems. (2) The compositions of Zn isotopes in various reservoirs have been basically identified. The data for Cd isotope compositions in reservoirs and anthropogenic sources is in the period of accumulation. (3) The isotopic fractionation mechanisms of Cd and Zn mainly include mineral adsorption, biological processes, and chemical reactions, which have been applied in the indication of planetary evolution, the exploration of metallogenic mechanisms, paleoenvironmental reconstruction, and pollution source tracer. (4) The combination of multiple isotopes helps to reduce uncertainty in the analysis of heavy metal pollution sources. **[Conclusions]** The development of new isotope analysis instruments and technologies has made the research of Zn and Cd isotopes more promising. It is expected that more work should be carried out in the near future to improve the fractionation mechanisms, compositions in partial reservoirs, and application fields.

Key words: soil; cadmium isotopes; zinc isotopes; analytical methods; fractionation mechanisms; isotope composition; paleoenvironmental reconstruction; source tracer; remediation technology; environmental geological survey engineering

Highlights: (1) This paper reviews Cd and Zn with similar geochemical properties together, which is conducive to similar research; (2) This paper summarizes the analysis methods, research results, pollution status, and remediation technology of Cd and Zn isotopes. The authors propose the main research directions for the future with the aim of promoting the research process for Cd and Zn isotopes.

About the first author: CAO Ruiqin, female, born in 2002, undergraduate, engaged in environmental geochemistry research; E-mail: 1001200601@cugb.edu.cn.

About the corresponding author: YANG Zhongfang, female, born in 1961, professor, doctoral supervisor, engaged in environmental geochemistry and ecogeochemistry related teaching and research; E-mail: yangzf@cugb.edu.cn.

Fund support: Supported by the projects of Guangdong Geological Exploration and Urban Geology (No.2023-25), China Geological Survey (No.DD20211414) and Shaanxi Public Welfare Geological Survey (No.202201).

1 引 言

20 世纪 90 年代以来,随着多接收电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)的发展,非传统稳定同位素地球化学不仅被广泛应用于分析岩石等样品、研究行星演化及区域地质作用等传统地球科学领域,也开始应用于示踪重金属污染源、古环境与古气候重建等现代环境科学领域。

锌(Zinc, Zn)是第四周期第二副族(ⅡB)过渡族金属元素,在自然界中遍布各类矿物岩石、水体及动植物体内,且多以 Zn^{2+} 的形式赋存于闪锌矿(ZnS)和菱锌矿($ZnCO_3$)中。锌的电子构型为 $[Ar]3d^{10}4s^2$,属于不相容元素,同时具有亲石性和亲硫性(亲石性 > 亲硫性),在地壳中平均含量为 71×10^{-6} (Cloquet et al., 2008)。锌广泛参与了热液

成矿作用、成岩作用、生化作用等,是生命活动不可缺少的微量元素,人体适量摄入锌能够增强其免疫力,但环境中锌浓度过高,会危害生态系统安全和影响人体健康;同时,锌也是重要的成矿元素,有许多工业用途。但因锌具有不可降解性,过度排放会造成严重的环境污染(马蕾等, 2022)。锌有 5 种稳定的同位素: ^{64}Zn 、 ^{66}Zn 、 ^{67}Zn 、 ^{68}Zn 、 ^{70}Zn ,同位素的丰度值分别为 48.63%、27.90%、4.10%、18.75%、0.62%(Maréchal et al., 1999)。锌具有较高的电离电势(9.39 eV),难以发生热电离,因此早期主要通过电感耦合等离子体质谱仪来测定样品中的锌同位素组成(Ghidan and Loss, 2012)。1999 年,Maréchal et al.(1999)使用多接收电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)分析了铜和锌同位素的组成,推动了锌在天体化学、环境科学、海洋学、生物医学等

研究领域的应用。锌元素丰度和 δZn 值的相关性对于理解地质样品中锌的分馏过程具有重要作用 (Ghidan and Loss, 2012)。与传统的元素形态和浓度研究相比, 锌同位素示踪技术在示踪污染源和量化各污染源的贡献比例方面具有明显的优越性, 并为重金属污染的治理提供了宝贵的科学依据 (王中伟等, 2015; 孔静等, 2017)。

镉 (Cadmium, Cd) 是第五周期第二副族 (II B) 过渡族金属元素, 与 Zn 为同族元素。镉在自然界广泛分布于陨石、岩石、水体、沉积物等天然物质中。镉的电子构型为 $[\text{Kr}]4d^{10}5s^2$, 在不同的地质环境下具有亲石性和亲硫性 (朱传威等, 2015)。作为典型的分散元素, 镉在地壳中的丰度仅为 0.2×10^{-6} , 难以形成独立矿物, 主要伴生在其他金属矿床, 尤其是在中低温的铅锌矿床中 (涂光炽等, 2004)。在地表环境中, 镉具有较高的溶解度和不可降解性, 可沿食物链、食物网传递 (闫家蕾和李雁宾, 2023), 对环境造成不可逆转的破坏: 对植物而言, 镉比其他重金属更容易被作物吸收 (Cheng et al., 2019); 对动物而言, 镉及其化合物容易在骨骼、肝脏和肾脏中积累, 导致急性、慢性中毒或全身性疾病。镉离子和锌离子半径、四面体共价半径和构造类型都相似, 因此两者具有相似的地球化学性质。在 f_{s_2} 较高的内生环境中, 镉主要以类质同象的形式赋存于闪锌矿 (ZnS)、方铅矿 (PbS) 等硫化物矿物中 (涂光炽等, 2004), 在 f_{o_2} 较高的表生环境中, Cd^{2+} 可以与 Ca^{2+} 类质同象进入到碳酸盐矿物中 (Callagon et al., 2016)。镉有 8 种稳定的同位素, 即 ^{106}Cd 、 ^{108}Cd 、 ^{110}Cd 、 ^{111}Cd 、 ^{112}Cd 、 ^{113}Cd 、 ^{114}Cd 、 ^{116}Cd , 同位素丰度分别为 1.25%、0.89%、12.49%、24.13%、12.20%、28.73%、7.49% (Cloquet et al., 2005)。镉虽然是地球化学研究中十分常见的元素, 但其同位素在地质过程中分馏程度较小, 不易被观测。2003 年, Wombacher et al. (2003) 首次提出采用多接收电感耦合等离子体质谱仪 (MC-ICP-MS) 分析镉同位素的组成, 大大提高了镉的分析精度, 使镉同位素成为了研究热点。过去, 对镉同位素的研究主要集中在陨石和月壤样本上 (Rosman and De Laeter, 1988), 以探索太阳系的演化进程; 近年来, 镉作为有毒重金属元素和海洋中的微量元素, 也被应用于环境科学、生物医学、海洋科学等领域。

本文综述了近年来国内外有关镉、锌同位素的组成表达、分析技术、分馏机制, 以及在自然界中的组成和其在天体化学、矿物学、海洋学、古环境及古气候重建、环境科学等主要应用领域研究进展, 并列举了镉和锌的危害性及修复现状, 对镉、锌同位素的未来研究方向提出了展望。

2 同位素分析技术

2.1 同位素的组成表达

通常采用样品同位素比值相对于标准物质同位素比值的千分差值 (δ) 来表示 Zn 同位素组成 (公式 1), 具体计算为:

$$\delta^{\text{XZn}} = \left[\left(\frac{^{\text{XZn}}/^{64}\text{Zn}}{^{\text{XZn}}/^{66}\text{Zn}} \right)_{\text{Sample}} / \left(\frac{^{\text{XZn}}/^{66}\text{Zn}}{^{\text{XZn}}/^{66}\text{Zn}} \right)_{\text{Std}} - 1 \right] \times 1000 \quad (1)$$

式中, $(^{\text{XZn}}/^{64}\text{Zn})_{\text{Sample}}$ 为样品中 $^{\text{XZn}}/^{64}\text{Zn}$ 比值, $(^{\text{XZn}}/^{64}\text{Zn})_{\text{Std}}$ 为标样中 $^{\text{XZn}}/^{64}\text{Zn}$ 比值, X 可代表 66、67 或 68。目前一般将由 Johnson Matthey 公司提供的生产批号为 3-0749L 的 JMC3-0749L 作为锌的参考标准, 但由于 JMC3-0749 已停产且几乎耗尽 (Archer et al., 2017), 欧盟标准物质和测量研究院 (IRMM) 提供的生产批号为 3702 的 IRMM-3702 和美国国家标准局 (NIST) 提供的生产批号为 683 的 NISTSRM 683 因具有理想的锌同位素组成、良好的均一性以及长期可用性被推荐作为新的国际标准。

目前, 国际上主要采用 $^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$ 来表征镉同位素组成的质量变化, 其最初的原因在于 ^{106}Cd 、 ^{108}Cd 丰度值较小, 且 Sn (对 ^{112}Cd 、 ^{114}Cd , 特别是 ^{116}Cd) 和 Pd (对 ^{106}Cd 、 ^{108}Cd 和 ^{110}Cd) 对其测定存在干扰 (Abouchami et al., 2011)。通常采用样品同位素比值相对于标准物质同位素比值的千分差值 (δ) 或万分差值 (ϵ) 来表示样品的 Cd 同位素组成 (公式 2, 3), 具体计算为:

$$\delta^{114/110}\text{Cd} = \left[\left(\frac{^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}}{^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}} \right)_{\text{Sample}} / \left(\frac{^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}}{^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}} \right)_{\text{Std}} - 1 \right] \times 1000 \quad (2)$$

$$\epsilon^{114/110}\text{Cd} = \left[\left(\frac{^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}}{^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}} \right)_{\text{Sample}} / \left(\frac{^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}}{^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}} \right)_{\text{Std}} - 1 \right] \times 10000 \quad (3)$$

式中, $(^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd})_{\text{Sample}}$ 为样品 $^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$ 比值, $(^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd})_{\text{Std}}$ 为标样 $^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$ 比值。其中, 公式 (3) 适合描述镉同位素变异较小的自然陆生样品, 公

式(2)适合描述镉同位素较大的地外样品(王银泉等, 2013)。镉同位素的组成表达在国内外没有统一的标样, 各实验室常用的标样主要有 Spex Cd(由美国 SPEX 公司提供)、JMC Cd(由 Johnson Matthey 公司提供)、BAM-1020 Cd(由德国联邦材料研究与检测研究所 (BAM) 提供, 生产批号为 1020)、Münster Cd(超纯 JMC Cd 金属和 Cd 挥发后残留物的混合物)、NIST SRM 3108(由美国国家标准局 (NIST) 提供且生产批号为 3108)等。Abouchami et al.(2013)在对比 7 个实验室内部的镉参考标准后, 发现将 Cd 同位素数据归一化到 NIST SRM 3108 的结果显示出了极好的一致性, 并推荐将 NIST SRM 3108 作为未来镉同位素研究中的标样。因此, 为了方便研究中数据的对比分析, 通常要将镉同位素比值数据换算为以 NIST SRM 3108 为标样的 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ (公式 4)(万丹等, 2022)。

$$\delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{Sample_NIST SRM 3108}} = \delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{Sample_Std}} + \delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{NIST SRM 3108_Std}} \quad (4)$$

2.2 样品的化学前处理

镉、锌同位素样品的化学前处理过程主要包括样品消解和分离纯化两个步骤。衡量分离纯化方法是否合适的标准主要包括基质元素和有机质去除率、目标元素回收率和分离效率。

2.2.1 锌同位素样品的化学前处理

对于岩石等固体样品, 要先进行样品消解步骤, 即将其破碎研磨, 并选择合适的酸(如 HCl、HNO₃、HF、HClO₄)进行消解。不同的样品类型所选用的酸的类型一般不同(表 1)。

消解后的样品中存在杂质, 需进行采用阴离子交换树脂法, 对样品中的锌同位素进行分离纯化(表 2)。Maréchal et al.(1999)首次采用阴离子交换树脂 AG MP-1, 实现了固体样品中 Cu、Zn 和 Fe 的分离; Archer and Vance(2004)在 Maréchal et al.(1999)的基础上加以改进, 避免了 Cu 的过早洗脱, 减少洗脱液的消耗量, 减少了流程空白; Chen et al.(2009a)通过改变盐酸浓度, 减少了浓盐酸引起的蒸发问题, 避免了 Co 对锌同位素测定的影响; Zhu et al.(2015)评估了酸的浓度、H₂O₂ 的使用情况、树脂用量等因素对分离纯化过程的影响, 大大节省了原料的用量和操作时间。

由于海水等液体样品中 Zn 浓度通常在 0.1~10 nM 变化(Bermin et al., 2006), 在分离纯化前必须通过溶剂萃取法(Kingston et al., 1978)或共沉淀法(Wu and Boyle, 1997)对样品进行预浓缩。其中, 共沉淀法相对于溶剂萃取法的流程空白较小, 能够精确分析 Zn 含量极低的表层海水样本, 但产生的 ²⁴Mg、⁴⁰Ar 会对 ⁶⁴Zn 产生干扰(Bermin et al., 2006)。

表 1 固体样品中 Zn 的消解方法

Table 1 Digestion methods of zinc in the solid samples

样品类型	酸的类型	文献来源
硅酸盐样品	HF+HNO ₃ +HClO ₄	Maréchal et al. (1999)
含锌的矿石	王水	
沉积物	HNO ₃ +HF+HCl	Mason et al. (2005)
不含硅酸盐成分的硫化物	HNO ₃ +HCl	
含硅酸盐成分的硫化物	HNO ₃ +HF	梁莉莉等(2008)
悬浮物	王水+HF	
金属硫化物、氧化物和硫酸盐	HF+HNO ₃ +HClO ₄	Zhu et al. (2015)

表 2 不同样品中 Zn 的分离纯化方法

Table 2 Separation and purification methods of zinc in the different samples

样品类型	树脂类型	淋洗酸种类	Zn回收率	文献来源
黄铜矿和闪锌矿	AG MP-1	HCl	100%±6%	Maréchal et al. (1999)
玄武岩	AG MP-1	HCl	100%	Archer and Vance (2004)
硅酸盐、金属硫化物等	EichromTRUSpec	HCl+HNO ₃	100%±5%	Zhu et al. (2015)
海水	AG MP-1	HNO ₃	100.8%±0.7%	Bermin et al. (2006)
溪水	Chelex100	HCl	100%	Borrok et al. (2007)
雨水和河水	AG MP-1	HNO ₃	100%±1%	Chen et al. (2009b)
	AG1-X4			

Borrok et al.(2007)先蒸发了样品中的水,并使用单一盐酸介质的阴离子交换柱将 Zn 从复杂的水溶液中定量分离出来,保证了足够的纯度;Chen et al.(2009b)设计了离子交换树脂双柱法,允许将低 Zn 样品直接装入色谱柱而无需蒸发,得到的锌含量比处理前提高 1000 倍。

2.2.2 镉同位素样品的化学前处理

镉同位素样品的消解方法主要包括微波消解法、高温灰化法、高温高压密闭消解法、酸提取法等(Fedyunina et al., 2012), Park et al.(2019)认为至少从样品中回收 80% 的 Cd 才能准确测出样品中 Cd 同位素组成。目前,国际上还没有就哪种消化方法最合适这一问题达成共识。根据样品的不同类型,消解过程中适合选用酸的种类也有所不同,主要包括 HNO₃、HCl、HF、HClO₄ 等的不同组合(Sun et al., 2001)(表 3)。

Cd 在自然界中的稳定同位素较多,且在同位素

测试中容易受到同质异位素(Pd、In、Sn)及同重离子团(⁹⁴Zr¹⁶O⁺、⁹⁴Mo¹⁶O⁺、⁷⁰Zn⁴⁰Ar⁺)的干扰(刘梦蜀, 2019; 宋文睿等, 2023),测定前需通过离子交换树脂双柱法(Wombacher et al., 2003)或离子交换树脂单柱法(Cloquet et al., 2005)对样品进行分离纯化(表 4),即向样品加入淋洗酸,使 Cd 参与络合离子的形成,利用阴离子树脂与络合离子在不同浓度酸中的亲和力不同进行分离(Ripperger and Rehkämper, 2007)。Rosman and De Laeter(1975)最早对陆源矿物(闪锌矿和方铅矿)进行了两步阴离子树脂分离,但受技术限制, Cd 回收率较低。Wombacher et al.(2003)建立了阴离子树脂双柱法,第一柱用于分离出基质元素中的 Cd,第二柱则用于分离残余的 Sn,该方法流程空白低,但操作较为繁琐;Cloquet et al.(2005)利用稀盐酸稀释技术建立了阴离子树脂单柱法,仅使用不同浓度梯度的 HCl 就能够实现高回收率(>95%)和样品基质的有效分离,相对于阴离子

表 3 固体样品中 Cd 的消解方法

Table 3 Digestion method of cadmium in the solid samples

样品类型	消解方法	酸的种类	Cd回收率	文献来源
土壤、污泥和沉积物	微波消解法	HCl+ HNO ₃ +HF		
富含有机物的基质	高温高压密闭消解法	HNO ₃	94%~102%	Pallavicini et al. (2014)
	高温灰化法	HCl		
植物	酸提取法	HF+HNO ₃ +HClO ₄	>95%	Wei et al. (2015)
煤灰、受污染的土壤、生活污水、工业污泥	酸提取法	HNO ₃ 、HClO ₄ 、HCl和HF的不同组合	2.6%~89.1%	Park et al. (2019)
	全消解法		21.6%~88.7%	
沉积物、大米	干法灰化法	HNO ₃	72.8%~97.0%	
	酸提取法	HNO ₃ +HCl	90.2%~98.0%	苗鑫等(2021)
	微波消解法	HNO ₃ +HF	96.6%~99.8%	
	高温高压密闭消解法	HNO ₃ +HF	97.6%~102%	

表 4 不同样品中 Cd 的分离纯化方法

Table 4 Separation and purification methods of cadmium in the different samples

样品类型	分离方法	树脂类型	淋洗酸种类	Cd回收率	文献来源
陆源矿物	两步阴离子树脂分离	DowexAGI-X8	HCl	50%	Rosman and De Laeter (1975)
岩石	离子交换树脂双柱法	Biorad AG 1-X8	HNO ₃ +HCl+HBr	98%	Wombacher et al. (2003)
陨石		Eichrom TRU Spec			
土壤、铁锰结核等	离子交换树脂单柱法	AG MP-1	HCl	>95%	Cloquet et al. (2005)
河流沉积物	离子交换树脂单柱法	AG MP-1	HCl	>90%	Gao et al. (2008)
铅锌矿床矿物	离子交换树脂单柱法	AGMP-1M	HCl	99.82%	朱传威等(2013, 2015)
海水	离子交换树脂双柱法	Chelex+AG MP-1	HCl+ HNO ₃ +HBr	93%	Lacan et al. (2006)
海水	离子交换树脂三柱法	Biorad AG 1-X8	HCl	>90%	Ripperger and Rehkämper (2007)
		Eichrom TRU Spec			
海水	离子交换树脂三柱法	Biorad AG 1-X8+TRU	HCl+H ₂ O ₂ +HNO ₃	>99%	Gault-Ringold et al. (2012)
海水	离子交换树脂三柱法	Biorad AG 1-X8+TRU	HCl+ HNO ₃ +HBr	>90%	Yang et al. (2012)
低Cd含量海水	离子交换树脂三柱法	Biorad AG 1-X8	HCl	>85%	Xue et al. (2012)
		Eichrom TRU Spec			

树脂双柱法简化了很多。由于最初的阴离子树脂单柱法(Cloquet et al., 2005)不适用于 Sn 含量较高的样品,且依然存在耗时长、耗酸量大的问题,多位学者在其基础上改变了树脂类型、洗脱酸的用量和增加洗脱步骤(Gao et al., 2008; 朱传威等, 2013, 2015),并研制了自动分离提纯系统(朱志勇等, 2020)。其中,张羽旭等(2010)改变了离子交换柱的洗涤顺序和淋洗液用量,有效地去除了干扰元素和基质元素,该方法也被认定为最适合植物样品的方法(Wei et al., 2015)。

海水样品的 Cd 分离纯化方法一般采用离子交换树脂双柱法(Lacan et al., 2006)和离子交换树脂三柱法(Ripperger and Rehkämper, 2007; Gault-Ringold et al., 2012; Yang et al., 2012; Xue et al., 2012)(表 2)。由于海水中 Cd 含量很低,在分离纯化之前需要进行预浓缩。Ripperger and Rehkämper (2007)在阴离子树脂双柱法(Wombacher et al., 2003)的基础上建立了离子交换树脂三柱法,外加的第三柱用于从残余 Sn 和痕量 Nb、Zr 和 Mo 中分离出 Cd,该方法的流程空白仅有(52±18)pg,产生的影响可忽略不计。不少学者又在离子交换树脂三柱法(Ripperger and Rehkämper, 2007)的基础上进行了一系列改进(Gault-Ringold et al., 2012; Yang et al., 2012; Xue et al., 2012),虽然方法各不相同,但最终目的都是去除无关物质(有机质、同质异位素等)、提高洗脱速率和 Cd 回收率。其中,较有特色的是 Xue et al.(2012)的改进方案,他们在分离前先向海水样品中加入 AlCl₃ 溶液,使 Cd 与产生的 Al(OH)₃ 发生共沉淀,之后再通过改变阴离子交换树脂规格和 HCl 浓度来提高洗脱速率,使低 Cd 含量的大体积海水样品中也能获得较高的 Cd 回收率。

2.3 仪器测定及质量歧视校正

2.3.1 仪器测定

镉、锌同位素组成的测定主要通过质谱仪实现,其中包括电热离子质谱仪(TIMMS)和多接收电感耦合等离子质谱仪(MC-ICP-MS)(魏荣菲等, 2014)。

1957 年, Blix et al.(1957)首次使用质谱仪测定了自然样品中 Zn 同位素的组成,但受仪器精度限制,他们未发现各样品之间⁶⁴Zn/⁶⁸Zn 值的差异;1999 年, Maréchal et al.(1999)最早使用多接收电感耦合等离子质谱仪(MC-ICP-MS)测定样品中 Zn

同位素组成。MC-ICP-MS 最突出的优势在于能将绝大多数元素离子化,离子化效率高,兼具高灵敏度、高精度(可达 0.04%)等特点,目前已成为国际上测定 Zn 同位素组成的首选仪器(任邦方等, 2007)。

最早的 Cd 同位素研究是通过热电离质谱法(TIMMS)进行的,但受技术限制,该方法分析精度较低,未能发现 Cd 的分馏效应(Zhong et al., 2020)。Wombacher et al.(2003)首次提出了多接收电感耦合等离子质谱法(MC-ICP-MS),精确测定了地质样品和陨石中的 Cd 同位素组成。相较于 TIMMS, MC-ICP-MS 具有精度高、样本量小的优势,因此现阶段一般采用 MC-ICP-MS 来测定镉同位素组成。但在使用 MC-ICP-MS 进行 Cd 同位素组成分析时,仪器产生的质量歧视效应会使所测同位素比值偏离真实比值,因此必须进行质量歧视校正(刘意章等, 2015)。

2.3.2 质量歧视校正

Maréchal and Albarédz(2002)使用 AGMP-1 树脂对含 Zn 样品进行分离纯化时,发现洗脱过程中存在 Zn 同位素分馏:洗脱液为 12 mol/L HCl 时 Zn 同位素分馏强烈,溶液中富集重 Zn 同位素而树脂上富集轻 Zn 同位素(图 1)。因此,使用质谱仪测定同位素组成时,受仪器和分析过程中离子交换的影响,镉、锌同位素之间均存在分馏,会产生质量歧视效应。质量歧视效应的发生严重影响了同位素组成精度的测定,需通过外标法(External normalization)、标样-样品交叉法(Standard-sample bracketing, SSB)和双稀释剂法(Doublespike, DS)来校正。

外标法利用质量歧视效应与元素质量有关而与其化学性质无关的特点,向标准和样品中加入与目标元素质量相近且已知同位素比值的元素(刘意章等, 2015),通过测量仪器对外加元素的质量偏差来校正质量歧视效应;标样-样品交叉法假设仪器在一定时间内对标样和样品的质量歧视相同或相近(万丹等, 2022),要求仪器具有较高的稳定性,优点是操作简单、成本较低,但容易受非质谱干扰的影响(Zhu et al., 2000);双稀释剂法要求至少有 4 个不同的稳定同位素(Ghidan and Loss, 2012),主要操作是向样品中加入已知同位素比值且与目标元素为同一元素的双稀释剂,从而更好地校正化学纯化

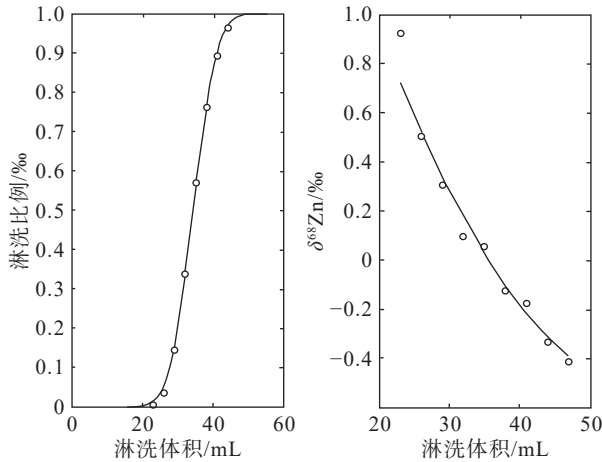


图 1 阴离子交换树脂法洗脱过程中的 Zn 同位素分馏(据 Maréchal and Albarède, 2002)

Fig.1 Zn isotope fractionation during anionexchange chromatography (after Maréchal and Albarède, 2002)

过程和仪器测量过程中产生的同位素分馏,有利于低目标元素含量样品中同位素组成的测定(Liu et al., 2020)。

双稀释剂法分析精度稳定可靠,能够校正样品分离纯化时所产生的同位素分馏,且受仪器稳定性的影响较小,受浓度效应和记忆效应约束小(谭德灿等, 2017),在后来的发展中被迅速扩展到非传统稳定同位素领域中。但使用双稀释剂法时,需要考虑两单稀释剂之间以及双稀释剂与样品之间的最优配比值,且双稀释剂同位素组成的标定也会影响结果的准确性(谭德灿等, 2016)。虽然三种方法各不相同,但在回收率足够、干扰元素去除彻底的情况下,均适用并能得到较好的测试精度(万丹等, 2022)(表 5)。

3 同位素分馏机制

了解同位素的分馏机制是解决科学问题的关键(李津等, 2008),也是示踪地球化学循环的前提。

3.1 锌同位素分馏机制

锌同位素分馏的机制主要包括生物作用、吸附沉淀、化学作用、离子交换等。其中,目前有关离子交换过程中锌同位素分馏的研究主要集中在人为的离子交换树脂过程,暂未找到有关自然界离子交换反应过程中锌同位素分馏的文献,但 Maréchal and Albarède(2002)的 Zn 同位素离子交换分馏实验可能表明在地质过程中,当流体流经不同性质的介

质时,吸附与反吸附作用会使 Zn 同位素发生不同程度的分馏(任邦方等, 2007)。

生物作用是指植物生长或微生物活动过程中,在植物的不同部位或不同种类的微生物中,锌同位素产生分馏的现象。Weiss et al.(2005)在评估锌在高等植物生长过程中是否存在同位素分馏时,用三种植物进行了水培实验,发现不同植物的根部均富集重 Zn 同位素,茎部富集轻 Zn 同位素,且从根到茎的重同位素逐渐减少(图 2),反映了植物的膜传递过程会导致 Zn 同位素分馏; Arnold et al.(2015)发现,水稻中 Zn 同位素在好氧土壤中分馏显著,但在厌氧土壤几乎不分馏,证明微生物作用能引起锌同位素分馏。

吸附/沉淀是指在矿物无机/有机吸附或沉淀过程中,锌同位素产生的分馏。矿物吸附过程中锌同位素的分馏主要与溶解锌和吸附锌之间的键长、配位数有关,与键能无关(黄施棋等, 2023)。Pokrovsky et al.(2005)采用批次吸附技术研究了针铁矿、赤铁矿、水钠锰矿、软锰矿、刚玉和水铝矿对锌的吸附过程,发现除针铁矿和水钠锰矿表面富集轻同位素外,其他矿物表面均富集重同位素(图 3); Gou et al.(2018)进行了氧化铝吸附锌的实验,发现高表面覆盖率下($1.5 \mu\text{mol}/\text{m}^2 < \Gamma < 3.2 \mu\text{mol}/\text{m}^2$)形成 Zn-Al 层状双金属氢氧化物,低表面覆盖率下($\Gamma < 3.2 \mu\text{mol}/\text{m}^2$)形成 Zn 以四面体配位的表面络合物,

表 5 Zn、Cd 同位素的质量歧视校正及测试精度

Table 5 Precision of Zn and Cd isotopic determination and instrument mass fractionation correction in literatures

目标元素	校正方法	±2SD	资料来源
Cu		0.04	Maréchal et al. (1999)
		0.07	Mason et al. (2005)
		0.09	Archer and Vance(2004)
Zn	SSB	0.04~0.08	Bermin et al. (2006)
	DS		
Ag、Sb		0.2~0.8	Wombacher et al. (2003)
		0.8	Lacan et al. (2006)
		0.2~1	Pallavicini et al. (2014)
Cd	SSB	1.0~1.5	Wombacher et al. (2004)
		0.1~0.5	Cloquet et al. (2005)
	Cd ¹⁰⁶ -Cd ¹⁰⁸ DS	0.04	Abouchami et al. (2011)
	Cd ¹¹¹ -Cd ¹¹³ DS	0.13~0.2	Xue et al. (2012)
		0.15	Martinková et al. (2016)

注: Ag、Sb分别表示Ag、Sb外标法; SSB表示标样-样品交叉法; DS表示双稀释剂法; 2SD表示多次测定标准溶液所得数值的重现性(魏荣菲等, 2014),对于Zn和Cd分别代表 $\delta\text{Zn}/\text{amu}$ 和 $\varepsilon\text{Cd}/\text{amu}$ 。

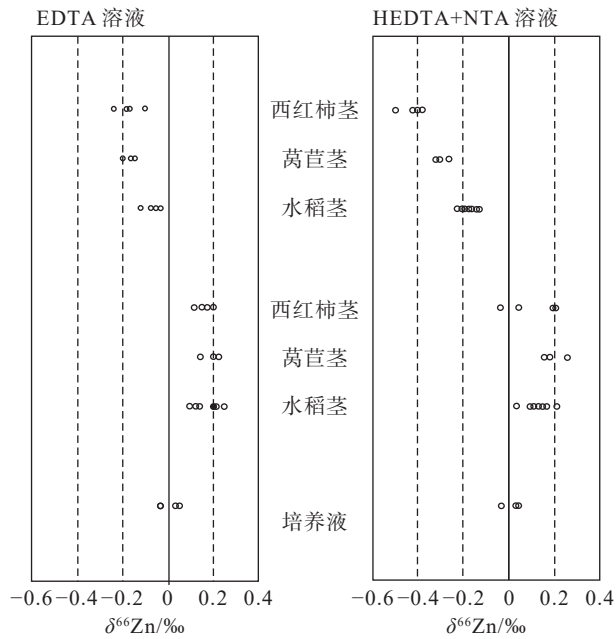


图2 不同高等植物在培养液中的 Zn 同位素分馏(据 Weiss et al., 2005)

Fig.2 Zn isotope fractionation of different higher plants in nutrient solutions (after Weiss et al., 2005)

尽管形成的化合物不同,但引起 Zn 同位素分馏的原因均是 Zn-O 键的键长发生变化(图 4)。在热带地区富含铁的土壤中, $\delta^{66}\text{Zn}$ 值往往随着 Fe_2O_3 含量的增加而降低,该现象与铁氧化物沉淀过程中离子强度的变化有关:沉淀早期过程中短暂的动力学因

素使得轻 Zn 同位素以低离子强度吸附在铁氧化物表面,随着沉淀状态的稳定,高离子强度使得重 Zn 同位素被优先吸附,从而使土壤中富集轻 Zn 同位素(Liang et al., 2022)。

化学作用是指在化学反应过程中存在元素化合价、配位数的变化(任邦方等, 2007),从而间接引起锌同位素发生分馏的现象。Kavner et al.(2008)研究了氧化还原过程中的 Zn 同位素分馏,发现电位越大, Zn 同位素分馏越小(图 5),且电解过程中 Zn 同位素的分馏符合瑞利分馏模型,并通过最小二乘法计算得到瑞利分馏系数 α 为 0.9881。

3.2 镉同位素分馏机制

目前,镉同位素分馏的机制主要包括蒸发/冷凝过程、生物作用、风化淋滤、吸附沉淀等。

蒸发/冷凝过程是指在温度变化而引起的蒸发或冷凝作用过程中,镉同位素产生的分馏。Wombacher et al.(2004)在真空加热镉的实验中发现,当温度达到 180°C 时,熔融镉蒸发并伴随着同位素分馏($^{106}\text{Cd}/^{114}\text{Cd}$ 高达 10%); Shiel et al.(2010)在对加拿大不列颠哥伦比亚省一冶炼厂样品进行 Cd 同位素组成的测定时,发现相对于原材料,精炼后的金属富集重 Cd 同位素,而污水和烟尘中富集轻 Cd 同位素(图 6),说明冶炼过程中的蒸发/冷凝过程会导致 Cd 同位素分馏。

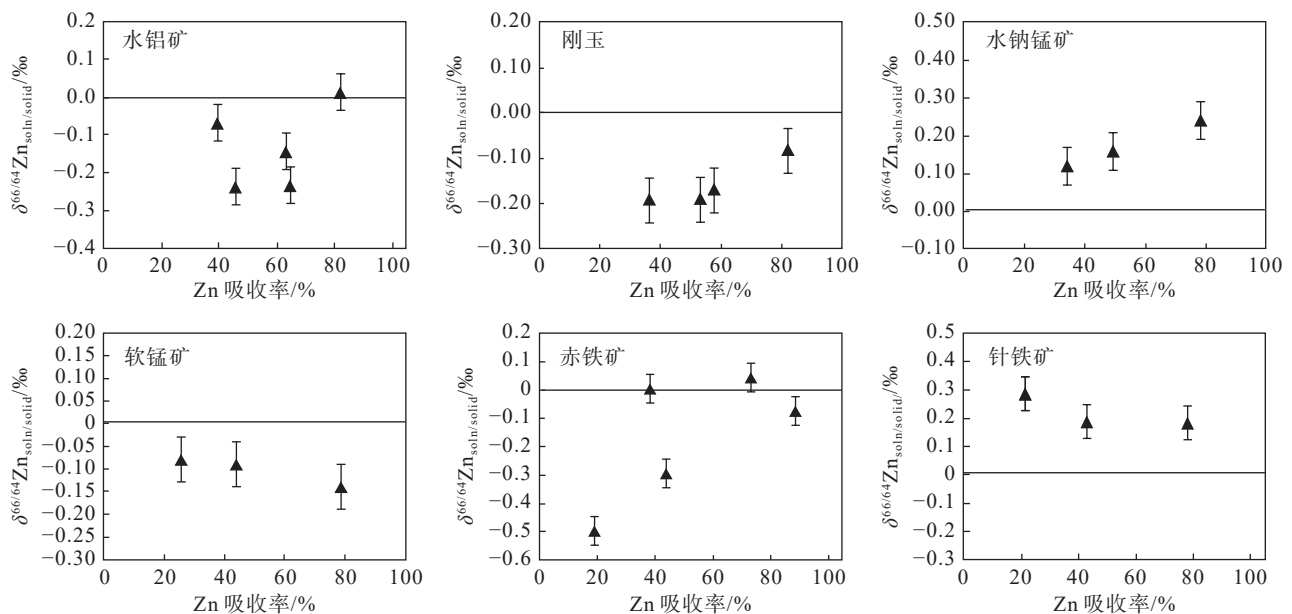


图3 不同矿物吸附过程中的 Zn 同位素分馏(据 Pokrovsky et al., 2005)

Fig.3 Zn isotope fractionation during adsorption on different minerals (after Pokrovsky et al., 2005)

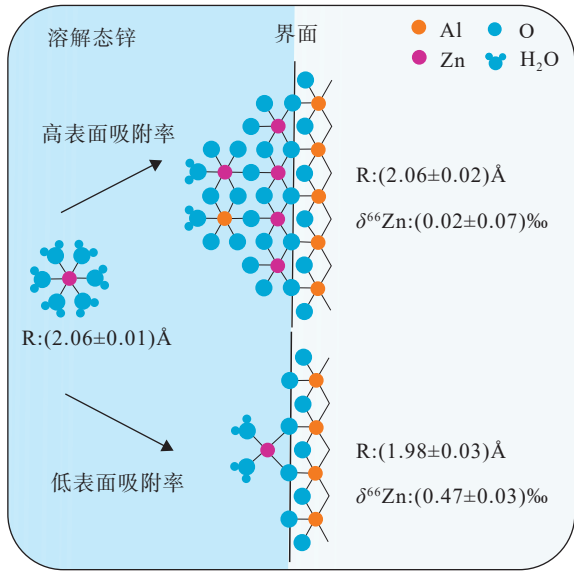


图 4 氧化铝吸附过程中的 Zn 同位素分馏(据 Gou et al., 2018 修改)

Fig.4 Zn isotope fractionation during adsorption on aluminum oxide (modified from Gou et al., 2018)

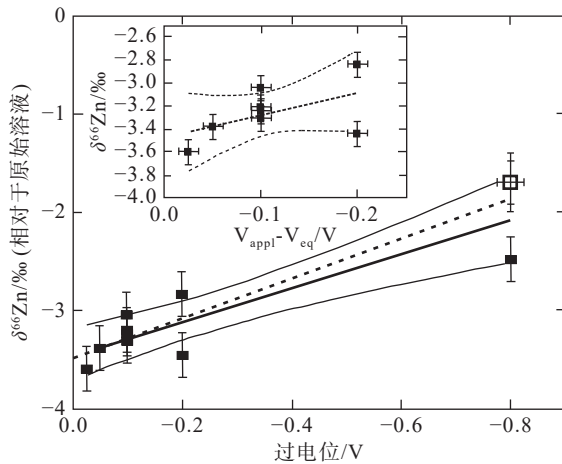


图 5 氧化还原反应电位变化过程中的 Zn 同位素分馏(据 Kavner et al., 2008)

Fig.5 Zn isotope fractionation during the potential change process of redox reaction (after Kavner et al., 2008)

生物作用对镉同位素分馏的影响主要体现在植物中。Schmitt et al.(2009)测定了 32 个铁锰结核中的 Cd 同位素浓度,发现重 Cd 同位素在表层海水富集,但在 1500~2000 m 深度处下降至最低值,结合前人的研究推测浮游植物优先吸收轻 Cd 同位素,从而使表层海水相对于深层水富集重 Cd 同位素; Abouchami et al.(2011)发现 Cd 同位素分馏能与初级生产和全球碳循环相联系;小麦植株由根

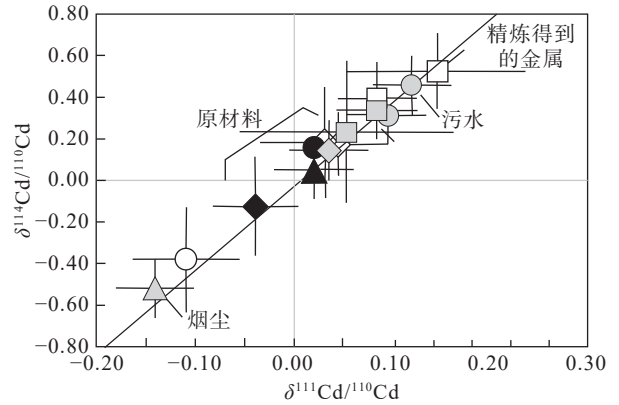


图 6 加拿大不列颠哥伦比亚省一冶炼厂样品中的 Cd 同位素分馏(据 Shiel et al., 2010)

Fig.6 Cd isotope fractionation in samples from a smelter in British Columbia, Canada (after Shiel et al., 2010)

部-秸秆-籽粒依次转运重 Cd 同位素而储存轻 Cd 同位素,显示出 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值依次增大的 Cd 同位素分馏趋势(图 7),其中根部富集轻 Cd 同位素与含巯基官能团的有机配位化合物的配位螯合过程有关,更重的 Cd 同位素则通过木质部转运至秸秆,再从韧皮部向上转运至籽粒(钟松雄等, 2021)。

风化淋滤是指在长期暴露在空气中被风化并遭受淋滤作用后,镉同位素产生的分馏。Zhang et al.(2016)发现,对于实验室浸出实验,渗滤液相对于初始样品富含重 Cd 同位素,对于天然样品,河流沉积物的 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值高于河岸土壤的 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值(表 6)。表生风化过程中,基岩和矿石最终转化为土壤,故基岩和矿石对应于浸出实验中的初始样品,而土壤对应于渗滤液,说明表生风化淋滤作用在自然和实验条件下均可导致显著的 Cd 同位素分馏。

目前,对吸附沉淀过程中 Cd 同位素分馏原理的研究较少。Yan et al.(2021)研究铁氧化物和羟基氧化物吸附和置换镉过程中的 Cd 同位素分馏,发现铁氧化物和羟基氧化物可以通过吸附和同晶置换来螯合镉,重 Cd 同位素通常富集在具有键强更强、键长更短的物质中,轻 Cd 同位素优先吸附在铁氧化物和羟基氧化物上(图 8)。针铁矿、赤铁矿和水铁矿表面能够观察到近似的 $\delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{solid-solution}}$ 值(图 9),表明络合物的类型不会影响 Cd 同位素分馏,且分馏程度与 Cd 结合位点的类型无关。

表6 泚江河流沉积物和河岸土壤Cd同位素组成(据Zhang et al., 2016修改)

Table 6 Cd concentrations and Cd isotopic compositions of stream sediment and soil samples in the Bijiang River (modified from Zhang et al., 2016)

河流沉积物		左岸土壤		右岸土壤		距离/km
样品编号	$\delta^{114/110}\text{Cd}/\text{‰}$	样品编号	$\delta^{114/110}\text{Cd}/\text{‰}$	样品编号	$\delta^{114/110}\text{Cd}/\text{‰}$	
SSD-1	0.29±0.04	LS-1	-0.23±0.02	RS-1	-0.19±0.06	0
SSD-2	0.10±0.02	LS-2	-0.23±0.04	RS-2	-0.22±0.01	1
SSD-3	0.13±0.05	LS-3	-0.23±0.02	RS-3	-0.14±0.05	2
SSD-4	0.08±0.02	LS-4	-0.24±0.01	RS-4	-0.13±0.02	3
SSD-5	0.05±0.04	LS-5	-0.25±0.04	RS-5	-0.10±0.02	4
SSD-6	0.02±0.04	LS-6	-0.29±0.05	RS-6	-0.15±0.04	5
SSD-7	0.03±0.05	LS-7	-0.24±0.02	RS-7	-0.17±0.03	6
SSD-8	-0.08±0.04	LS-8	-0.20±0.04	RS-8	-0.31±0.03	7
SSD-9	-0.09±0.03	LS-9	-0.32±0.04	RS-9	-0.31±0.01	8
SSD-10	-0.09±0.04	LS-10	-0.21±0.01	RS-10	-0.27±0.01	8.8
SSD-11	-0.10±0.05	LS-11	-0.24±0.01	RS-11	-0.31±0.04	9
SSD-12	-0.11±0.02	LS-12	-0.24±0.06	RS-12	-0.26±0.02	9.5
SSD-13	-0.17±0.02	LS-13	-0.20±0.04			10
SSD-14	-0.11±0.03	LS-14	-0.27±0.04	RS-14	-0.29±0.02	10.5
SSD-15	-0.18±0.02	LS-15	-0.20±0.04	RS-15	-0.13±0.02	11
SSD-16	-0.14±0.02	LS-16	-0.27±0.04	RS-16	-0.20±0.06	11.5

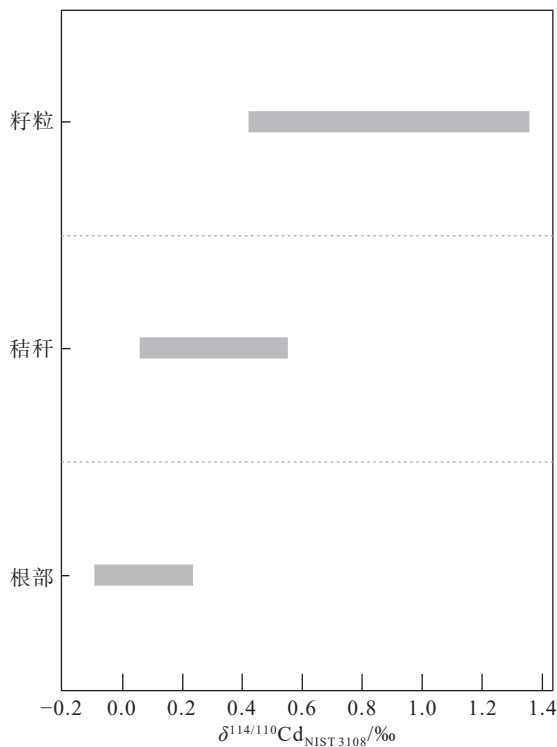


图7 小麦不同部位的Cd同位素组成(据钟松雄等, 2021)
Fig.7 Isotope composition of the cadmium in the root, straw and grain of wheat (after Zhong Songxiong et al., 2021)

4 不同储库中的同位素组成

4.1 锌同位素组成

自然界不同储库中的锌同位素组成变化范围较大(表7),反映了锌同位素在自然界中的地球化学循环(马蕾等, 2022)。

4.1.1 天体陨石

目前观测到的锌同位素组成的最大变化范围发生在天体物质中,不同陨石的Zn组成完全不同(图10)。Luck et al.(2006)最早测定了普通球粒陨石、铁陨石、碳质球粒陨石等的Zn同位素组成,发现碳质球粒陨石中的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值与挥发性元素的亏损呈负相关。后来,越来越多的学者对陨石中Zn同位素组成进行测定,得到C1碳质球粒陨石的更精确 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值(+0.46‰±0.08‰)(Barrat et al., 2012)以及顽火辉石球粒陨石(Moynier et al., 2017)、橄辉无球粒陨石(Brugier et al., 2019)的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值变化范围。对于月球样品,月壤的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值变化范围要比月海玄武岩的大很多(Moynier et al., 2006)。

4.1.2 地幔

地幔是锌元素的最大地球化学储库,但由于人类无法直接获取地幔样品,目前主要通过岩浆活动到达地表的地幔物质来间接推断地幔中的Zn同位素组成。Chen et al.(2013)对夏威夷基拉韦厄岩浆湖(Kilauea Iki lava lake)和冰岛赫克拉火山(Hekla volcano)的两套火山岩系列样品进行了高精度的锌同位素分析,认为陆地地幔中的Zn同位素组成是相对均一的,并根据来自不同地质背景的玄武岩和超镁铁质样品估算全硅酸盐地球(BSE)的锌同位素平均组成为+0.28‰±0.05‰;Wang et al.(2016)测定了华北克拉通(NCC)和中国东部大别—苏鲁造山带橄辉岩的Zn同位素组成,并与大洋中脊玄武岩(MORB)和洋岛玄武岩(OIB)的Zn同位素组成进

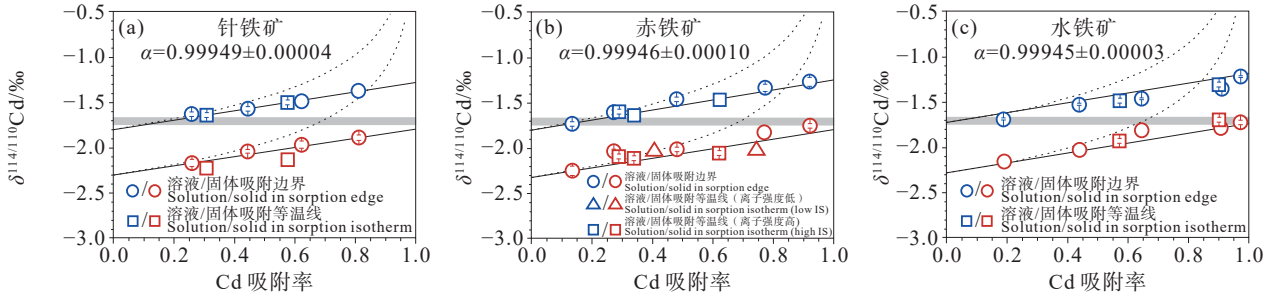


图 8 $\delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{solid-solution}}$ 值与针铁矿(a)、赤铁矿(b)和水铁矿(c)表面 Cd 吸附率的函数关系(图形内部线条代表误差棒; 据 Yan et al., 2021)

Fig.8 Cd isotope compositions between solution and solid phases as the function of Cd-adsorbed fraction during adsorption onto goethite (a), hematite (b), and 2L ferrihydrite (c) (the lines inside the graphs represent error bars; after Yan et al., 2021)

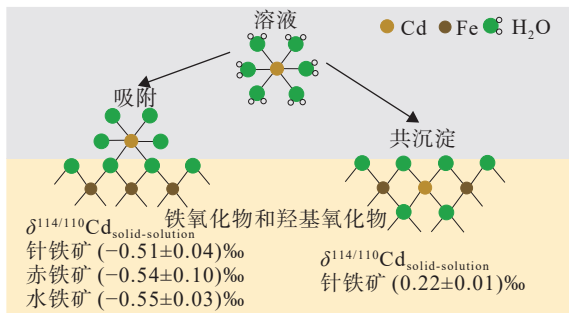


图 9 铁氧化物和羟基氧化物吸附和共沉淀过程中的 Cd 同位素分馏(据 Yan et al., 2021)

Fig.9 Cd isotope fractionation during adsorption and coprecipitation of iron (oxyhydr) oxides (after Yan et al., 2021)

行比较,发现未交代橄榄岩的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值变化范围相对均匀且比 MORB 和 OIB 的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值都低,并估算得到亏损大洋中脊玄武岩源区地幔(DMM)的锌同位素组成为 $+0.20\text{‰} \pm 0.05\text{‰}$, 该数据表明地幔在垂直方向上 Zn 同位素的组成具有不均一性,其原因是上地幔的熔融作用使 Zn 同位素发生了分馏; Sossi et al.(2017)测定了意大利西北部 Balmuccia 造山带橄榄岩和来自深部地幔的太古宙科马提岩的 Zn 同位素组成,得到由二者共同限定的地球原始地幔的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值; Mccoy-West et al.(2018)测定了加拿大东北部巴芬岛苦橄岩的 Zn 同位素组成,校正了部分熔融的影响并估算了巴芬岛地幔 Zn 同位素组成,与近年来其他学者对地幔的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 估值近似; Zhang et al.(2022b)发现 HIMU 型洋岛玄武岩相对于大多数其他大洋玄武岩 ($\delta^{66}\text{Zn}=(0.31 \pm 0.10)\text{‰}$) 具有明显偏重的 Zn 同位素组成 ($\delta^{66}\text{Zn}=(0.38 \pm 0.03)\text{‰}$), 这表明地表的碳酸盐组分可以俯冲进入地幔深部,其偏重的 Zn 同位素组成与碳酸盐组分的加入有关。

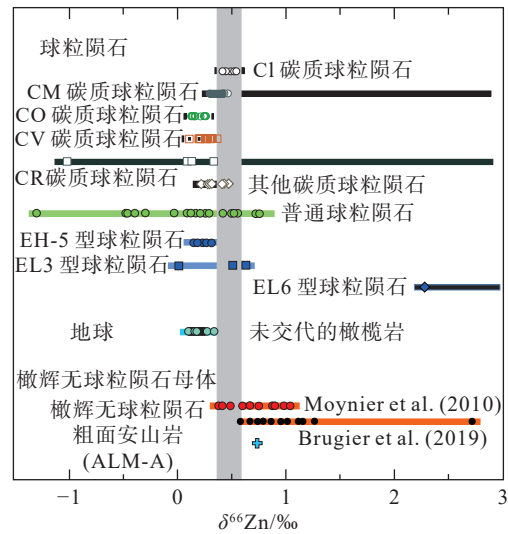


图 10 陨石中的 Zn 同位素组成(据 Brugier et al., 2019)
Fig.10 Zn isotopic composition of meteorites (after Brugier et al., 2019)

4.1.3 地壳

大陆上地壳采样容易,沉积岩、冰川沉积物、黄土、页岩等均是测定大陆上地壳 Zn 同位素组成的理想样品(Rudnick and Gao, 2014)。Maréchal et al.(2000)测量了法国黑山山脉页岩及地中海腐泥的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值变化范围,发现二者较为相近; Pichat et al.(2003)测得海相碳酸盐岩 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值变化范围为 $+0.32\text{‰} \sim +1.34\text{‰}$; Zhang et al.(2022a)分析了中国黄土高原中部黄土-古土壤剖面的 Zn 同位素组成,将其平均值作为上大陆地壳 Zn 同位素的平均组成。

地壳深部采样较为困难,因此少有学者研究。目前,主要使用暴露在地表的高级变质岩(角闪岩、

表7 自然界不同储库中的Zn同位素的组成

Table 7 Isotopic compositions of Zn in the different reservoirs

	地质体	$\delta^{66}\text{Zn}$ 值		资料来源
		变化范围	均值	
天体 陨石	碳质球粒陨石	+0.16‰~+0.52‰	+0.37‰	Luck et al. (2006)
	普通球粒陨石	-1.30‰~+0.76‰	+0.10‰	
	铁陨石	-0.59‰~+3.68‰	+1.34‰	
	顽火辉石球粒陨石	+0.01‰~+7.35‰	—	Moynier et al. (2017)
	橄辉无球粒陨石	+0.40‰~+2.71‰	+0.85‰	Brugier et al. (2019)
	月壤	+2.18‰~+6.39‰	+0.46‰	Moynier et al. (2006)
地幔	月海玄武岩	+0.17‰~+0.75‰	+3.89‰	
	火山岩	+0.28‰±0.05‰	+0.28‰	Chen et al. (2013)
	橄榄岩	+0.18‰±0.06‰	+0.18‰	Wang et al. (2016)
	橄榄岩、科马提岩	+0.16‰±0.06‰	+0.16‰	Sossi et al. (2017)
	苦橄岩	+0.20‰±0.03‰	+0.20‰	Mccoy-West et al. (2018)
	上地壳	黑山页岩	+0.20‰~+0.32‰	+0.26‰
地中海腐泥		+0.26‰~+0.29‰	+0.28‰	
海相碳酸盐岩		+0.32‰~+1.34‰	+0.91‰	Pichat et al. (2003)
黄土		+0.17‰±0.30‰	+0.24‰	Zhang et al. (2022a)
下地壳	麻粒岩、下地壳捕虏体	+0.28‰±0.04‰	+0.28‰	Zhang et al. (2020)
水圈	巴黎市区雨水	—	+0.17‰	Chen et al. (2008, 2009a)
	巴黎市区屋顶径流	-0.07‰~-0.02‰	-0.04‰	
	巴黎市区污水	-0.03‰~+0.28‰	+0.11‰	
	塞纳河流域	+0.07‰~+0.58‰	—	Little et al. (2014)
	河流	-0.12‰~+0.88‰	+0.38‰	
	中欧雪样	-0.60‰~+0.68‰	—	Voldrichova et al. (2014)
中欧冰样	-0.67‰~+0.14‰	—		
生物圈	喀麦隆南部植物、枯枝落叶	-0.91‰~+0.75‰	+0.31‰	Viers et al. (2007)
	绵羊骨骼	+0.36‰~+0.53‰	+0.45‰	Balter et al. (2010)
	绵羊红细胞	-0.13‰~-0.01‰	-0.06‰	
	绵羊血清	+0.41‰~+0.57‰	+0.49‰	
	绵羊肝脏	-0.67‰~-0.34‰	-0.45‰	
	绵羊肾脏	-0.36‰~+0.03‰	-0.11‰	
	绵羊肌肉	+0.26‰~+0.59‰	+0.46‰	
	绵羊粪便	+0.15‰~+0.19‰	+0.17‰	
	绵羊尿液	+0.17‰~+0.47‰	+0.37‰	
	杂食者血液	+0.12‰±0.07‰	+0.12‰	
素食者血液	+0.26‰±0.04‰	+0.26‰		

麻粒岩)和由岩浆携带到地球表面的麻粒岩相捕虏体来推断中下地壳的Zn同位素组成。Zhang et al. (2020)对华北克拉通北缘太古宙麻粒岩和下地壳捕虏体进行的Zn同位素组成分析,得到下地壳 $\delta^{66}\text{Zn}$ 的加权平均值为(+0.28±0.04)‰,他们还利用新近纪汉诺坝玄武岩的下地壳捕虏体估算得到下大陆地壳 $\delta^{66}\text{Zn}$ 的平均值,表明太古宙和现今大陆下地壳之间的Zn同位素组成没有明显差异。

4.1.4 水圈

不同水体锌同位素组成有所不同。Chen et al. (2008, 2009)测量了巴黎市区雨水、屋顶径流、污水和塞纳河流域的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值,发现其结果受人为活动影响较大; Little et al. (2014)对亚马逊河、雅鲁藏布江、尼罗河和长江等全球主要河流的Zn同位素组成进行了分析,估算得到河流 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值变化范围

为-0.12‰~+0.88‰,并认为河流的Zn同位素组成与岩性组合、季节变化等因素有关; Voldrichova et al. (2014)收集了中欧400多个雪样和冰样,发现雪样和冰样中的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值变化范围也存在差异。

由于Zn元素在海水中的滞留时间远远大于海水的循环周期(Bewers and Yeats, 1977), Zn同位素在海水中的分布是相对均一的。Conway and John (2015)测定了东北太平洋的Zn同位素组成,发现500 m以下的海水中Zn同位素组成相对均匀(+0.45‰~+0.56‰),而表层海水的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值变化幅度较大可能与生物吸收等过程存在关联(图11); Weber et al. (2018)发现锌和硅具有不同的生物地球化学循环特征,但二者在全球具有类似的组成情况,并推断该现象与南冰洋锌的生物吸收和沉降颗粒物的可逆清除有关。

4.1.5 生物圈

不同类型土壤中的 Zn 同位素组成存在差异 (图 12)。Liang et al. (2022) 采集了部分热带地区及非热带地区的土壤样品, 发现热带地区土壤的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值变化范围为 1.50‰, 非热带地区土壤的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值变化范围为 0.93‰, 且 $\delta^{66}\text{Zn}$ 为负值的土壤样品大多来自于热带 (图 13), 这可能与基岩风化有关。

Viers et al. (2007) 对喀麦隆南部植物和枯枝落叶样本的 Zn 同位素组成进行了测定, 发现所有样品中的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值变化范围为 $-0.91\text{‰} \sim +0.75\text{‰}$, 且植物与枯枝落叶的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值不同, 同一植物的不同部位的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值也存在差异; Balter et al. (2010) 发现绵羊的骨骼、肌肉、血清和尿液中富含重 Zn 同位素, 粪便、红细胞、肾脏和肝脏中富含轻 Zn 同位素, 且其体内的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值变化范围超过 1‰; Costas-Rodriguez et al. (2013) 测定了不同饮食习惯人群血液和常见食品中的 Zn 同位素组成, 发现相对于人类血液样本, 蔬菜、谷物等食物富集重 Zn 同位素, 肉等食物中重 Zn 同位素贫化, 杂食者血液中的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值 ($+0.12\text{‰} \pm 0.07\text{‰}$) 比素食者血液中的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值 ($+0.26\text{‰} \pm 0.04\text{‰}$) 低。

4.2 镉同位素组成

目前, 人类对自然界中不同储库中镉同位素组成的了解较少, 主要处于初步的数据积累阶段 (表 8)。

4.2.1 天体陨石

Sands et al. (2001) 初步测定了月球土壤样品 (包括月壤和月球玻璃) 中的 Cd 同位素组成, 发现月壤相对月球玻璃富集重 Cd 同位素; Wombacher et al. (2008) 测定了普通球粒陨石、碳质球粒陨石、顽火辉石球粒陨石等不同陨石及月球样品中的 Cd 同位素组成, 得到未平衡的普通球粒陨石 Cd 同位素组成变化约为 23‰, 平衡的普通球粒陨石 Cd 同位素组成变化仅为 3.5‰, 且 I 型、II 型、小部分 III 型碳质球粒陨石和 EH4 型顽火辉石球粒陨石的 Cd 同位素组成与全硅酸盐地球 (BSE) 的 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值变化范围均为 $(0.0 \pm 0.4)\text{‰}$, 大部分 III 型碳质球粒陨石表现出较重的 Cd 同位素组成。

4.2.2 海水

Abouchami et al. (2011, 2013) 研究了南极绕极流 (ACC) 和威德尔海洋环流中的 Cd 同位素组成, 发现 Cd 分馏程度与环流中的浮游植物生物量、群

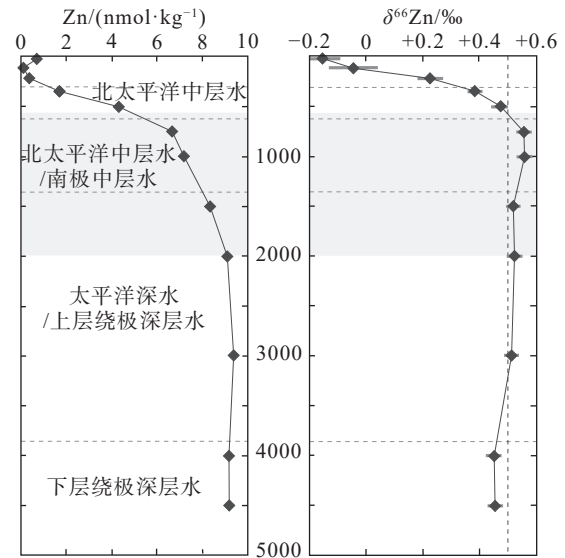


图 11 东北太平洋 SAFE 站 (30°N 140°W) 海水中的 Zn 浓度和 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值 (据 Conway and John, 2015)

Fig. 11 Dissolved Zn concentrations and stable isotope ratio ($\delta^{66}\text{Zn}$) profiles from the SAFE station in the Northeast Pacific (30°N 140°W) (after Conway and John, 2015)

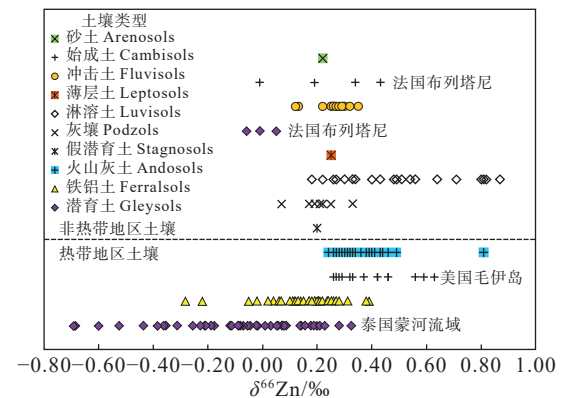


图 12 不同类型土壤的 Zn 同位素组成 (据 Liang et al., 2022)

Fig. 12 $\delta^{66}\text{Zn}$ variations in the different types of soils (after Liang et al., 2022)

落组成和生物摄取机制有关。因此, Cd 作为海洋体系中的微量元素, 能被浮游生物吸收利用而产生显著的同位素分馏, 其同位素组成在不同深度存在显著差异 (Xue et al., 2013; 李海涛等, 2021)。

Lacan et al. (2006) 首次测定了海水中的 Cd 同位素组成, 发现太平洋西北部海水 300 m 之上的浅水层中的 $\varepsilon^{110/111}\text{Cd}$ 值随着 Cd 浓度的升高逐渐降低; 300 m 至 700 m 之间水体中的 $\varepsilon^{110/111}\text{Cd}$ 值由 300 m 处的 -0.9 ± 0.8 上升至 700 m 处的 0.5 ± 0.8 ; 700 m 之下的深水层中未发现明显的 Cd 同位素组

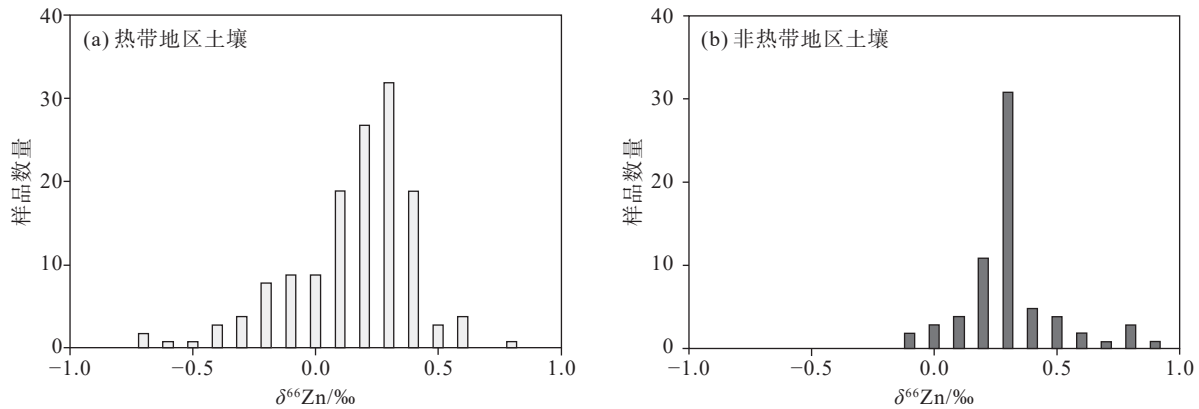


图 13 热带地区土壤(a)和非热带地区土壤(b)中的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值频率分布(据 Liang et al., 2022)
Fig.13 Frequency distribution of $\delta^{66}\text{Zn}$ in the tropical soils (a) and non-tropical soils (b) (after Liang et al., 2022)

表 8 自然界不同储库中的 Cd 同位素的组成

Table 8 Isotopic compositions of Cd in the different reservoirs

地质体	$\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值		资料来源	
	变化范围	均值		
天体 陨石	普通球粒陨石	-9.2‰~+15.0‰	+3.1‰	Wombacher et al. (2008)
	碳质球粒陨石	-3.9‰~+4.5‰	-0.1‰	
	顽火辉石球粒陨石	-0.7‰~+16.0‰	+3.3‰	
	辉石无球粒陨石	-0.8‰~-0.3‰	-0.6‰	
	月球样品	+1.1‰~+11.3‰	+7.6‰	
海水	南海北部深水层	+0.34‰±0.05‰	+0.34‰	Yang et al. (2012)
双壳类	英吉利海峡	-0.88‰~-0.20‰	-0.54‰	Shiel et al. (2013)
	大西洋	-1.08‰~-0.62‰	-0.88‰	
	地中海	-0.51‰~-0.27‰	-0.43‰	

成变化。Abouchami et al.(2011)测得南冰洋 42°S~55°S 的 $\epsilon^{112/110}\text{Cd}$ 值为 +2.19~+4.96, 56°S~67°S 的 $\epsilon^{112/110}\text{Cd}$ 值为 +2.09~+3.32, 发现二者具有不同的组成变化。Yang et al.(2012)测定了南海北部海水的 Cd 同位素组成,发现 80 m 之上的浅水层中 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值变化范围为 +0.87‰~+0.99‰; 100~150 m 水体中 +0.46‰~+0.55‰; 150 m 至 1000 m 之间水体中的 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值由 150 m 处的 +0.55‰ 下降至 1000 m 处的 +0.36‰; 1000 m 之下的深水层中 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值为 (+0.34±0.05)‰。总体来说,海水的浅水层 Cd 同位素组成变化较大,可能与浮游植物优先吸收轻 Cd 同位素有关;中间层的变化与水团的混合有关;深层海水的 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值总体较为稳定。Xie et al.(2017)研究了南大西洋西部表层海水,发现当 Cd 浓度低于 0.1 nmol/kg 时, $\epsilon^{112/110}\text{Cd}$ 值相对均一。

4.2.3 生物圈

目前,人类对 Cd 同位素在生物圈的组成了解较少。张建平(2008)对实验组大鼠进行浓缩同位素 ^{112}Cd 灌喂后,测定了对照组大鼠和实验组大鼠不

同脏器中的 Cd 同位素组成,发现实验组大鼠肝、肾、心脏和睾丸中的 $\delta^{112/111}\text{Cd}$ 值分别为 2.41‰、2.37‰、2.30‰和 2.32‰,而对照组大鼠仅为 1.89‰,表明 Cd 在大鼠内各个脏器中都有积累,但肝中的 Cd 蓄积最严重。

双壳类是重金属的生物积累者。1987 年吉伦特河口附近的冶炼厂关闭后,该处双壳类中的 Cd 浓度降低,但仍保持着与冶炼粉尘相同的富集轻 Cd 同位素的特征(Zhong et al., 2020)(图 14)。Shiel et al.(2013)采集了法国海岸线(英吉利海峡、大西洋和地中海海岸)的双壳类样品并测定了其 Cd 同位素组成,发现双壳类在英吉利海峡、大西洋和地中海的 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值变化范围各不相同,反映了不同地区的污染源存在不同。

5 同位素的应用

5.1 镉同位素的应用

5.1.1 镉同位素在天体化学中的应用

人类对 Cd 同位素的研究最早始于陨石样品。

Sand et al. (2001) 测定了月壤样品的 Cd 同位素组成, 发现轻 Cd 同位素相对于重 Cd 同位素贫化, 且分馏程度在 0.37%~0.63%, 与“纯”瑞利分馏的分馏程度 0.44% 存在较大差异, 说明不止一种机制导致了月壤轻 Cd 同位素的贫化; Wombacher et al. (2008) 测定了不同陨石和月球样品中的 Cd 同位素组成 (表 9), 发现 I 型、II 型、部分 III 型碳质球粒陨石和 EH4 型顽火辉石球粒陨石的 Cd 同位素组成与全硅酸盐地球 (BSE) 的 Cd 同位素组成近似 ($\delta^{114/110}\text{Cd} \approx (0.0 \pm 0.4)\%$), 表明太阳系内部天体是通过吸收同一 Cd 同位素组成均匀的星云形成的, 且太阳系内部挥发性元素不涉及瑞利分馏过程, 而月壤中重 Cd 同位素的富集表明了月球早期存在火山活动。由此可见, Cd 同位素对于研究太阳系的起源有重要意义。

5.1.2 镉同位素在矿床中的应用

Yang et al. (2015) 在热液流体中进行了 Cd 同位素分馏实验, 发现络合物配体数量可能影响同位素分馏, 证明了早期沉淀的矿物中优先富集轻 Cd 同位素; Wen et al. (2016) 研究了 9 个铅锌矿床闪锌矿中的 Cd 浓度及同位素组成, 发现不同的成矿系统会导致不同的 Cd 浓度和同位素组成: 高温下形成的斑岩型铅锌矿床中未观察到 Cd 分馏的证据, 低温下形成的沉积型铅锌矿床中 Cd 分馏最明

显, 喷流-沉积型铅锌矿床中 Cd 浓度最低, 表明 Cd 同位素分析有助于理解成矿过程的地球化学和铅锌矿床的分类。

Zhu et al. (2013) 测定了中国西南部 5 个铅锌矿床中闪锌矿、方铅矿中的 Cd 同位素组成, 得到 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值为 $-1.53\% \sim +0.34\%$, 总变化范围为 1.87%, 并根据 Cd 含量把这些矿床分成两类。第一组为 Cd 含量较低的会泽矿床和杉树林矿床, 其平均含量分别为 862 $\mu\text{g/g}$ 和 683 $\mu\text{g/g}$; 第二组为 Cd 含量较高的富乐矿床、牛角塘矿床和金顶矿床, 其中金顶矿床样品富含较轻的 Cd 同位素。富乐 Zn-Pb-Cd 矿床的样品显示, 当闪锌矿颜色从黑色变为浅黄褐色时, $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值从 -0.30% 上升至 $+0.30\%$, $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 、Cd/Zn 和 $\delta^{34}\text{S}$ 也具有不同的变化趋势 (Zhu et al., 2017), 证明深色闪锌矿和浅色闪锌矿是由不同的热液过程形成的。通过对不同矿床及同一矿床不同颜色矿物中 Cd 含量和同位素组成的比较 (表 10), 可看出不同成因的铅锌矿床具有不同的 Cd 含量和同位素组成, 表明 Cd 同位素可以为追踪成矿流体和成矿环境的演化提供线索。

5.1.3 镉同位素在古环境和古气候中的应用

Cd 容易取代 CaCO_3 中的 Ca, 保留在碳酸盐岩中, 从而为古环境、古气候的重建提供证据。Horner et al. (2011) 在人工海水溶液中进行了 CaCO_3 沉淀

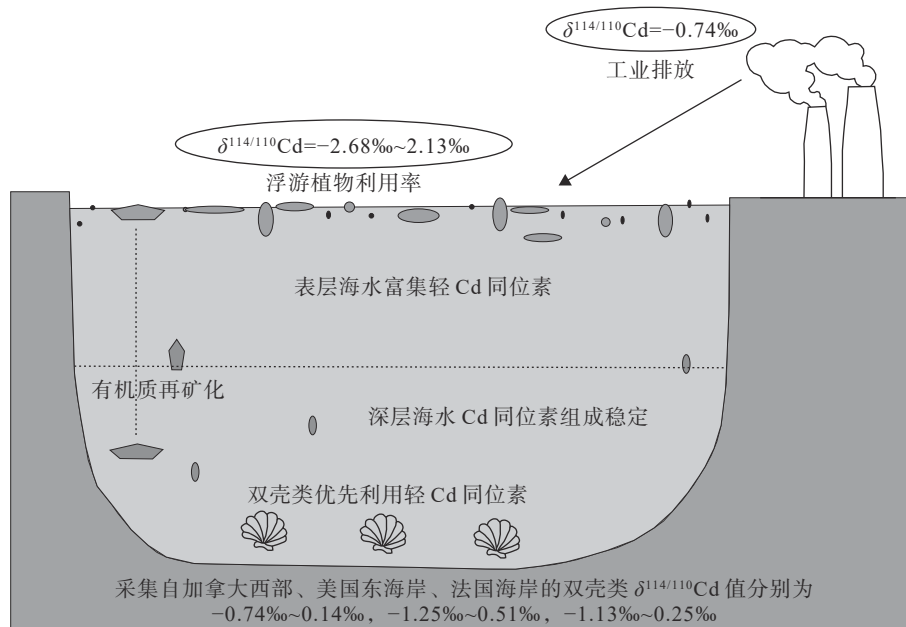


图 14 不同地区双壳类的 Cd 同位素组成 (据 Zhong et al., 2020)

Fig. 14 Cadmium isotopic compositions of bivalves in the different areas (after Zhong et al., 2020)

表9 部分陨石及月球样品中的Cd同位素组成(据Wombacher et al., 2008修改)

Table 9 Cd isotope composition of some meteorites and lunar samples (modified from Wombacher et al., 2008)

陨石类型	$\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值/%
	-0.1
Orgueil C1 regolith breccia	-0.3
Murchison CM2 breccia	0.4
	0.3
Acfer 209 CR2 breccia	0.5
	-0.3
碳质球粒陨石	-0.4
Acfer 094 C2 ungrouped breccia	1.8
Leoville CV3 reduced	4.5
Dar al Gani 005 CO3	0.4
Watson 002 CK3-anomalous	-1.0
Dar al Gani 275 CK4/5	-0.3
Dar al Gani 412 CK5	
	3.4
Sahara 97166 EH3	16.0
Qingzhen EH3	0.0
	-0.4
辉石球粒陨石	-0.1
Indarch EH 4	-0.7
Abee EH4 impact melt breccia	7.6
Hvittis EL6 breccia	4.3
Ilafegh 009 EL7 with impact melt	
	1.1
月球样品	10.0
Dar al Gani 400 anorthositic breccia	7.8
Dar al Gani 262 polym anorth breccia	11.3
Pristine ferroan anorthosite (60025,771)	
Soil (14163,910)	

实验,以了解方解石生长过程中Cd同位素的分馏情况,发现分馏因子 $\alpha_{\text{CaCO}_3-\text{Cd(aq)}}$ 总小于1且该分馏具有恒定性,证明海相碳酸盐岩能记录当时海水的Cd同位素组成而无需校正环境变化造成的影响;Georgiev et al.(2015)采集了东格陵兰和挪威大陆架中部的海相页岩来研究二叠纪末期的大范围海洋缺氧事件,并将海相页岩沉积氧化还原环境的指标与Cd同位素的组成相结合,发现其中Cd同位素组成记录了页岩沉积时表层海洋中的初级生产力;王伟中等(2020)研究了广西桂林杨堤剖面碳酸盐样品的Cd同位素组成,发现从晚泥盆世弗拉期—法门期(Frasnian-Famennian, F-F)灭绝事件发生前到结束后, $\delta^{114}\text{Cd}$ 值经历了先降低后逐渐增大的过程(图15),说明海洋初级生产力先下降后逐渐升高恢复,证明了海洋初级生产力的下降使海洋生态系统中的食物链遭破坏,进而引发F-F生物灭绝事件。

Cd同位素组成可以揭示古代微生物生长的环境条件和早期地球上微生物的生命活动。Viehmann et al.(2018)研究了巴西中元古代晚期Paranoá群叠层石的元素组成,发现穹隆状叠层石中的镉同位素组成与大陆地壳上部十分相似,表明该叠层石在浅水环境中形成,其中的Cd来源于大陆风化作用带来的元素迁移;共生型叠层石的Cd同

位素组成,与Cd和U浓度呈负相关,但与Mn和Ce含量呈正相关(表11),反映了该叠层石在海水中形成,且与古微生物氧化还原梯度有关。

5.1.4 镉同位素在环境污染中的应用

镉污染的来源包括金属冶炼、农药施用等人为来源,也包括基岩风化等自然来源。目前,Cd同位素已被广泛应用到工业、农业等方面的重金属污染源示踪。Gao et al.(2013)测定了沉积物中的Cd浓度及同位素组成,并在所有沉积物中都发现了高浓度的Cd,确定了其来源包括背景区土壤和人为的金属精炼、采矿活动,证明Cd同位素能够示踪水环境金属污染源;Martinková et al.(2016)研究了人类活动(如燃煤、金属冶炼和精炼、金属涂层和玻璃产业)产物及其原材料的 $\epsilon^{114/110}\text{Cd}$ 值,发现产物和原材料的 $\epsilon^{114/110}\text{Cd}$ 值具有明显差异,且煤燃烧产生的煤渣中 $\epsilon^{114/110}\text{Cd}$ 值最轻,Pb精炼后产生的矿渣中 $\epsilon^{114/110}\text{Cd}$ 值最重,说明所研究的工业过程均伴随有Cd同位素分馏且不同工业过程中Cd分馏程度不同;Wiggenhauser et al.(2018)在土壤-肥料-小麦系统中进行了镉源示踪实验,发现大部分Cd残留在小麦根部和土壤中,证明了常年施用磷肥会导致土壤中残留Cd的积累。

Zhang et al.(2016)对云南省兰坪县泚江河流沉

表 10 不同铅锌矿床样品的 Cd 含量和同位素组成 (据 Zhu et al., 2013)

Table 10 Cadmium concentrations and isotopic compositions of samples in the different lead-zinc deposits (modified from Zhu et al., 2013)

名称	样品编号	样品类型	颜色	Cd/ ($\mu\text{g/g}$)	$\delta^{114/110}\text{Cd}/\text{‰}$
会泽	HZP5-11-2	闪锌矿	黑色	913	0.12 ± 0.08
会泽	HZP5-11-2	闪锌矿	黑色	923	0.07 ± 0.04
会泽	HZP9-2-1-①	闪锌矿	红棕色	770	0.16 ± 0.23
会泽	HZP9-2-1-②	闪锌矿	红棕色	1410	0.31 ± 0.28
会泽	HZP9-6-1	闪锌矿	黑色	623	0.24 ± 0.21
会泽	HZP9-7-1	闪锌矿	黑色	673	0.15 ± 0.11
会泽	HZP10-7	闪锌矿	黑色	725	-0.08 ± 0.20
会泽	HZP5-11-2	方铅矿		8	-1.53 ± 0.18
会泽	HZP9-2-2	方铅矿		24	-0.60 ± 0.10
会泽	HZP9-8-2	方铅矿		21	-0.63 ± 0.12
会泽	HZP9-8-2	方铅矿		15	-0.58±0.08
杉树林	SS01	闪锌矿	黑色	590	-0.13 ± 0.24
杉树林	SS13	闪锌矿	黑色	571	0.12 ± 0.03
杉树林	SS14-1	闪锌矿	黑色	930	-0.07 ± 0.21
杉树林	SS14-3	闪锌矿	红棕色	884	0.02 ± 0.34
杉树林	SS16	闪锌矿	黑色	608	-0.34 ± 0.24
杉树林	SS16	闪锌矿	黑色	510	-0.28 ± 0.28
富乐	FL128-①	闪锌矿	黑色	5430	0.32 ± 0.16
富乐	FL128-②	闪锌矿	浅黄褐色	11477	0.32 ± 0.13
富乐	FL43-①	闪锌矿	红棕色	9263	0.34 ± 0.21
富乐	FL43-②	闪锌矿	黑色	19714	0.03 ± 0.07
富乐	FL48	闪锌矿	黑色	6953	-0.20 ± 0.13
富乐	FL46	闪锌矿	黑色	10799	-0.30 ± 0.11
富乐	FL86	闪锌矿	红棕色	7116	0.02 ± 0.03
牛角塘	LJP3-3	闪锌矿	浅黄褐色	5330	-0.48 ± 0.01
牛角塘	LJP4-3	闪锌矿	浅黄褐色	7128	-0.34 ± 0.16
牛角塘	LJP2-2	闪锌矿	浅黄褐色	2177	0.18 ± 0.07
牛角塘	LJP2-8	闪锌矿	浅黄褐色	5207	-0.59 ± 0.01
牛角塘	LJP 3-1	闪锌矿	浅黄褐色	2075	-0.41 ± 0.07
金顶	Z-3	氧化物			-0.58 ± 0.09
金顶	Z-4	氧化物			-0.74 ± 0.09
金顶	Z-5	原生矿物			-0.35 ± 0.13
金顶	Z-6	原生矿物			-0.39 ± 0.07
金顶	Z-7	原生矿物			-0.50 ± 0.10

积物和河岸土壤样品进行了 Cd 浓度测定和同位素分析(图 16),发现在进入铅锌矿污染区之前,河流沉积物样品中的 Cd 浓度呈逐渐增加的趋势,而进入污染区后,Cd 浓度迅速增加。另外,大部分河流沉积物样本与对应的河岸土壤样本相比均显示出重 Cd 同位素的富集(样品 SSD-15 除外),而样品 SSD-15 中较低的 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值可能与附近的冶炼厂精炼的氧化物矿石有关。除此之外,他们还进行了实验室浸出实验,发现初始样品比渗滤液更富集重 Cd 同位素,这与自然样品结果一致。因此,在使用 Cd 同位素示踪水系沉积物中的人为污染源时,应考虑自然来源。

5.2 锌同位素的应用

目前,锌同位素可被广泛应用到天体化学、环

境科学、矿床学、海洋地球化学等方面。近年来,锌同位素也在示踪深部碳循环、俯冲带挥发分循环等新领域中发挥了一定的作用。

5.2.1 锌同位素在天体化学中的应用

锌同位素能有效地指示行星分异及陨石冲击过程,对于研究行星演化过程中挥发性元素的亏损有着重要作用(李智等, 2023)。Luck et al.(2006)研究了不同类别陨石中 Zn 同位素的组成,发现 Zn 同位素是早期太阳星云过程和陨石母体演化的良好示踪剂; Moynier et al.(2010)测量了 11 种锌含量范围较大的橄辉无球粒陨石的锌同位素组成,发现其锌元素丰度与 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值呈负相关(图 17),表明橄辉无球粒陨石中锌同位素分馏可能与撞击事件过程中锌元素的蒸发损失有关。月海玄武岩中通常富

含重 Zn 同位素,但其锌元素丰度低于地球和火星岩浆岩(Dhaliwal et al., 2018)(图 18),这可能证明了月球撞击事件之后,锌元素发生了大规模挥发(Paniello et al., 2012)。

5.2.2 锌同位素在矿床中的应用

锌元素是直接成矿元素,通常以闪锌矿和菱锌矿的形式存在,其同位素在示踪成矿作用中发挥了重要的作用(马蕾等, 2022)。Pašava et al.(2014)研究了西班牙北部下石炭统和下白垩统两个地层中闪锌矿的 Zn 同位素组成,发现二者的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值不同,认为这与 pH 和温度有关,其中较高的 Zn 同位

素值反映了闪锌矿在与碳酸盐岩相互作用后,从携带 ZnCl_2 的高温酸性流体中快速沉淀,较低的 Zn 同位素值反映了闪锌矿从携带 ZnS 的低温碱性流体中缓慢沉淀;Gao et al.(2018)研究了内蒙古东升庙矿床主矿体中不同空间位置的硫化物 Zn 同位素组成,发现闪锌矿中 Zn 同位素沿主矿体延伸方向呈现逐渐变重的演化趋势,表明 Zn 同位素在热液成矿系统中的空间演化可以指示成矿流体运移方向;向佐朋等(2020)分析对比了不同类型铅锌矿床中闪锌矿的 Zn 同位素组成,认为不同类型铅锌矿床中闪锌矿的 Zn 同位素组成对判别成矿物质的来源有一定指示意义。

目前,微生物成矿已成为多学科交叉的新研究领域。Li et al.(2019)研究了云南金顶铅锌矿床大型细菌热液系统中的 Zn-Cd-S 同位素分馏,发现该矿床闪锌矿具有较轻的 Zn 同位素组成($\delta^{66}\text{Zn} = -0.69\%$),硫化物具有极低的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ 值($-48.6\% \sim +7.7\%$)。云南金顶铅锌矿床北厂、南厂两个矿段样品中 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值与 Zn/Cd 值之间存在线性关系,与四川乌斯河铅锌矿床(Zhu et al., 2018)相同,均呈正相关(图 19),证明矿化早期形成的闪锌矿已具有较轻的 Zn 同位素组成; $\delta^{66}\text{Zn}$ 值与 $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ 值呈负相关,而硫同位素组成越重表明细菌还原硫酸盐作用越强(图 20),说明较轻的 Zn 同位素组成与细菌还原硫酸盐并将有机化合物降解成有机羧酸有关。由此可知,细菌代谢不仅诱导硫酸盐的还原,还直接参与了大型水热系统中金属(如 Zn)的形成, Zn 同位素在示踪微生物成矿方面具有重要的作用。

5.2.3 锌同位素在古环境和古气候中的应用

锌同位素在反演古环境和古气候变化方面具有显著的优势。Maréchal et al.(2000)分析了来自大西洋、印度洋、太平洋和南极地区的 40 个铁锰结核外壳样品的锌同位素组成,发现锌同位素可以追踪生物生产力和颗粒有机物再矿化的季节变化强度;Pichat et al.(2003)对赤道太平洋东部的沉积物岩心的其中一段碳酸盐岩部分的 Zn 同位素组成进行了研究,发现其锌同位素信号具有高频变异性并显示了两个周期,认为该观测结果可能与冰期/间冰期有关;Liu et al.(2017)对中国南部眉山二叠纪—三叠纪界限(PTB)的碳酸盐岩的 Zn 同位素组成进行了分析,认为二叠纪末生命大灭绝前 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值的突

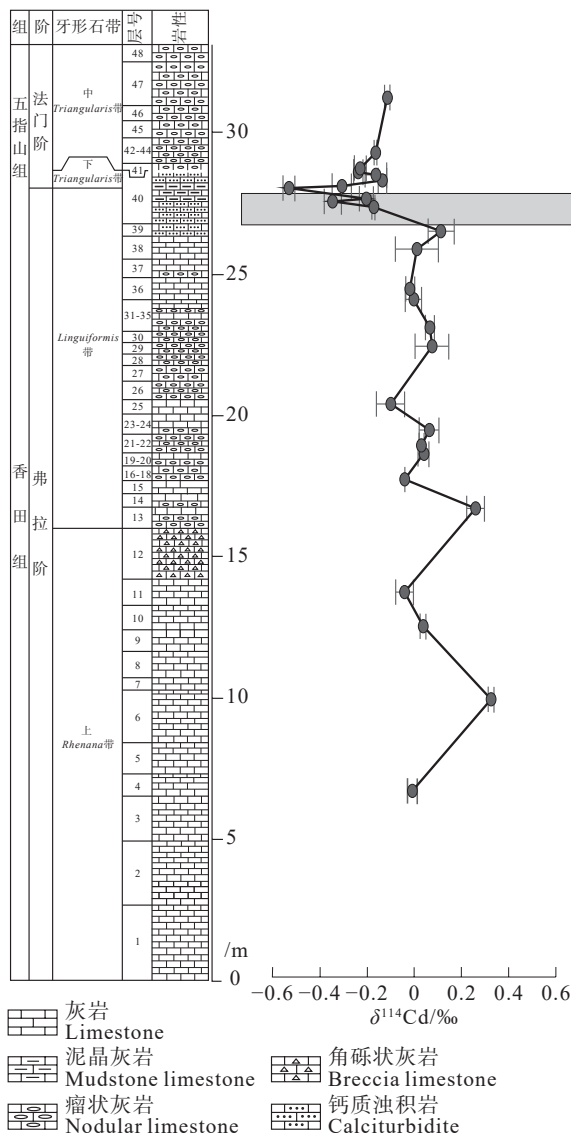


图 15 杨堤剖面 F-F 之交 $\delta^{114}\text{Cd}$ 演化图(据王伟中等, 2020)
Fig.15 Variations of $\delta^{114}\text{Cd}$ of carbonates in the Yangdi profile across the FFB (after Wang Weizhong et al., 2020)

表 11 巴西中元古代晚期 Paranoá 群穹隆状叠层石和共生型叠层石的部分元素含量及 Cd 同位素组成 (据 Viehmann et al., 2018 修改)

Table 11 Partial element concentrations and Cd isotopic compositions of the Paranoá Group stromatolites (modified from Viehmann et al., 2018)

样品类型	样品编号	$\epsilon^{112/110}\text{Cd}$	Cd/($\mu\text{g/g}$)	U/($\mu\text{g/g}$)	Ce/($\mu\text{g/g}$)	MnO/%
穹隆状叠层石	BR_SG_10a	-0.58	0.1201	0.0721	1.48	20.2
	BR_SG_10c	-0.17	0.0383	0.0846	1.43	21.0
	BR_FF_20b	1.72	0.0195	0.24	3.04	0.05
	BR_FF_30b	-0.74	0.0177	0.357	2.14	0.05
	BR_FF_30cI	0.32	0.0121	0.483	2.60	0.05
	BR_FF_30cII (duplicate)	0.67	0.0149			
共生型叠层石	BR_FF_STR40aI	-3.06	0.024	0.639	2.77	0.04
	BR_FF_STR40aII (duplicate)	-3.52	0.0203			
	BR_FF_STR40b	-2.78	0.0249	0.565	2.61	0.04
	BR_FF_STR40c	-1.00	0.0160	0.456	2.59	0.05
	BR_FF_STR40d	-1.19	0.0145	0.537	2.55	0.04
	BR_FF_STR50b	3.46	0.0057	0.28	1.85	0.06

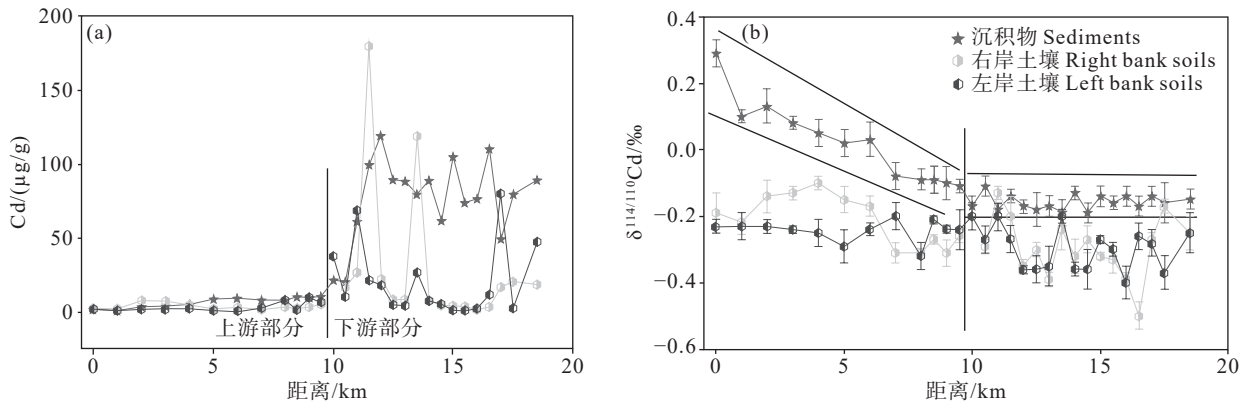


图 16 中国沱江河流沉积物和河岸土壤 Cd 浓度及同位素组成(据 Zhang et al., 2016)

Fig.16 Cd concentrations and Cd isotopic compositions in the soil and stream sediment samples of the Bijiang River, China (after Zhang et al., 2016)

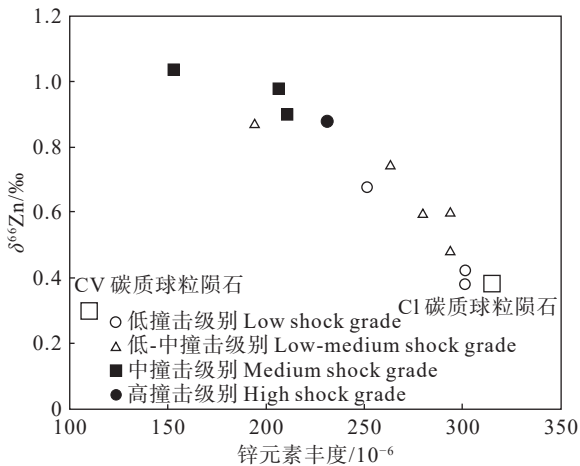


图 17 橄辉无球粒陨石中 $\delta^{66}\text{Zn}$ 与锌同位素丰度的关系(据 Moynier et al., 2010)

Fig.17 $\delta^{66}\text{Zn}$ vs. abundance of Zn in ureilites. The ureilite samples are designated with their degree of shock (after Moynier et al., 2010)

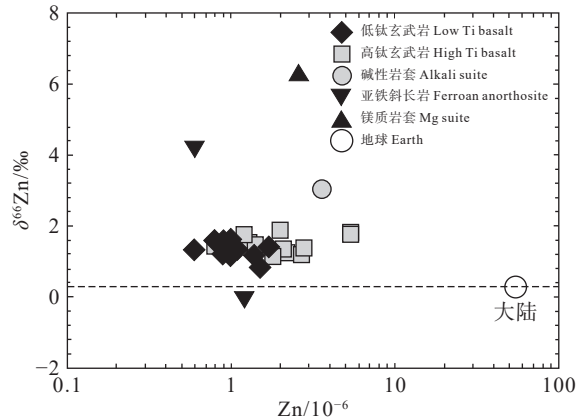


图 18 月海玄武岩中 $\delta^{66}\text{Zn}$ 与锌元素丰度的数据(据 Dhaliwal et al., 2018)

Fig.18 Zinc isotope vs. abundance data in the lunar samples (after Dhaliwal et al., 2018)

然下降与二叠纪末大灭绝事件之前强烈的火山活动产生的大量火山灰和热液流体有关。

表层海水的 Zn 同位素组成可以保存在碳酸盐中,是示踪地球历史上严重环境扰动和表层海洋生产力变化的有效工具。为研究雪球地球事件之后海洋初级生产力的变化, Kunzmann et al.(2013)分析了南澳大利亚弗林德斯山脉 Nuccaleena 组盖层白云岩的 Zn 同位素组成,发现其 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值先降低后升高,认为该变化代表了雪球地球事件后冰川消融的两个阶段(图 21)。第一阶段,雪球事件之后气温的回暖使表层海水融化,表层海洋初级生产力开始恢复,但其产生的影响被强烈风化作用引起的高强度地表径流大大削弱,使得表层海洋的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值向大陆地壳的 ^{66}Zn 组成演化;第二阶段,表层海洋初级生产力快速恢复,初级生产力优先摄取 ^{64}Zn 使得 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值增加。Yan et al.(2019)对中国华南峡东地区九龙湾剖面埃迪卡拉陡山沱组盖帽碳酸盐岩进行了系统的锌同位素分析,也得到了类似的锌同位素组成演化趋势(降低-升高-降低),而该剖面与 Nuccaleena 剖面高度一致,证实了 Zn 同位素在全球范围内具有尺度的一致性,能够为理解地球表生系统的演化提供新思路。

5.2.4 锌同位素在环境污染中的应用

污染源锌同位素组成明显有别于自然源(王曙光等, 2016)。Sonke et al.(2008)分析了比利时一前锌冶炼厂附近沉积物岩心的锌同位素组成,发现精

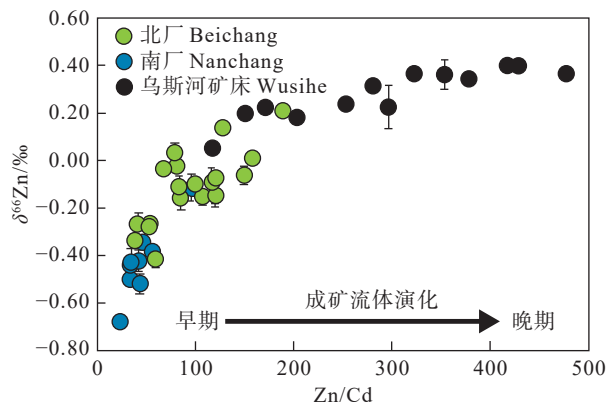


图 19 金顶矿床和乌斯河矿床中 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值与 Zn/Cd 值的关系(据 Li et al., 2019)

Fig.19 Correlation between Zn/Cd ratios and $\delta^{66}\text{Zn}$ of sphalerites in the Jinding and Wusihe Zn-Pb deposits (after Li et al., 2019)

炼过程中的锌同位素分馏导致气态熔炼矿渣中富集重 Zn 同位素,证明 Zn 同位素可以示踪大气污染源; Chen et al.(2008)研究了法国塞纳河流域河水样本的 Zn 同位素组成,发现塞纳河中溶解的锌大部分是人为来源(>90%),表明 Zn 同位素是示踪人为污染途径的强大工具; Juillot et al.(2012)研究了法国北部一铅锌加工厂附近土壤剖面的锌同位素组成,发现该处土壤剖面最底层的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值接近当地土壤地球化学背景值,而土壤表面附近的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值与人为因素有关,表明锌同位素可以用来区分土壤中 Zn 的自然来源和人为来源; Matthies et al.(2014)对加拿大西北部一废石场矿渣渗滤液进行了监测,发现 Zn 同位素比值与其浓度在很大程度上不相关,表明矿渣渗滤液中的 Zn 同位素比值可以示踪污染源。

Weiss et al.(2007)测量了芬兰三地(Hietajärvi 代表背景区, Outokumpu 靠近采矿区, Harjavalta 靠近冶炼厂)古老泥炭岩的锌同位素组成,发现泥炭岩心的较深部分富集重 Zn 同位素(图 22)。 $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ 值的变化过程体现了人为采矿和冶炼活动的开始与结束及造成实际影响的时刻,但植物吸收和沉积后作用过程中的多次分馏才是泥炭深部富集重 Zn 同位素的原因(图 23)。因此,锌同位素可

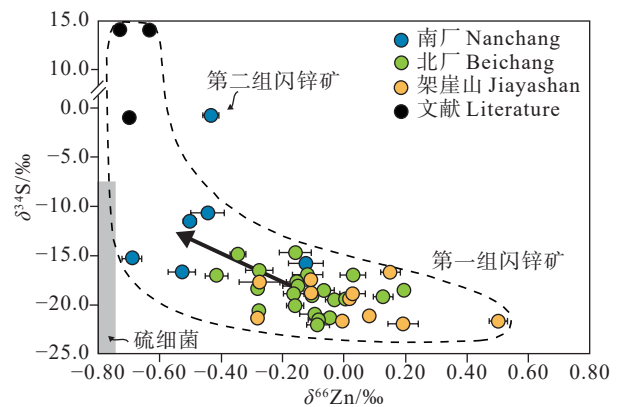


图 20 金顶矿床中 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值与 $\delta^{34}\text{S}$ 值的关系(据 Li et al., 2019)注:除第 2 组闪锌矿外,第 1 组闪锌矿的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值与 $\delta^{34}\text{S}$ 值呈负相关。灰色框代表硫细菌的 $\delta^{34}\text{S}$ 值范围,灰色箭头指向向细菌代谢更弱的方向。文献数据来源于 Pašava et al. (2014)

Fig.20 Variation of zinc isotope ratios of sphalerites as a function of sulfur isotopic compositions (after Li et al., 2019) The gray box represents $\delta^{34}\text{S}$ ranges of bacteriogenic sulfur and the gray arrow points to the larger degree of bacterial metabolism (Li et al., 2019). Literature data in the figure are from Pašava et al. (2014)

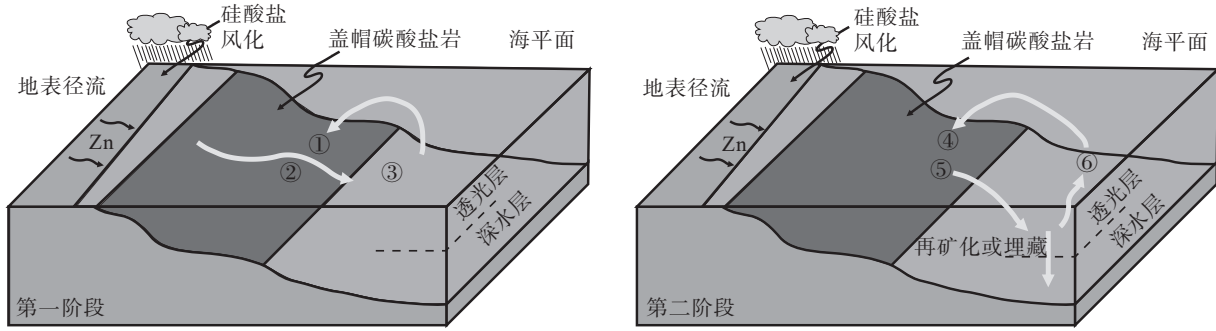


图 21 雪球事件后海洋和盖层白云岩的 Zn 同位素演化示意图(据 Kunzmann et al., 2013)

①—⁶⁶Zn 亏损; ②—运输⁶⁶Zn 贫化的锌同位素; ③—⁶⁶Zn 贫化的表层海水; ④—⁶⁶Zn 富集; ⑤—初级生产者优先摄取⁶⁴Zn; ⑥—⁶⁶Zn 富集的表层海水

Fig.21 Schematic portrayal of the Zn isotope evolution of the post-snowball ocean and cap dolostones (after Kunzmann et al., 2013)

①—⁶⁶Zn depleted caps; ②—Delivering of ⁶⁶Zn-depleted zinc; ③—Surface ocean depleted in ⁶⁶Zn; ④—⁶⁶Zn enriched caps; ⑤—Preferential ⁶⁴Zn-uptake by primary producers; ⑥—Surface ocean enriched in ⁶⁶Zn

以识别出不同的污染源, 但生物地球化学作用可能会对结果造成影响, 示踪污染源时还需评估其带来的影响。

6 危害性及修复现状

6.1 镉的危害性

随着工业化、城市化进程的加快, 大量废水、废渣被排入环境中, 使得 Cd 在水体中的质量浓度不断增加。水体沉积物是水体生态系统的重要组成

部分, 同时也是镉元素的载体, 既在维持生态系统平衡中起着关键作用, 又对水体环境质量、水体动植物及人体健康构成了潜在威胁(熊捷迁等, 2021)。水中含镉 0.1 mg/L 时, 可轻度抑制地表水的自净作用。熊捷迁等(2021)把鄱阳湖水体的三种底栖生物作为受试生物以探究 Cd 对水体生物的慢性毒性效应, 测得水体沉积物中 Cd 对泥鳅、铜锈环棱螺、河蚬的半数致死浓度(LC₅₀)分别为 61 mg/kg、54 mg/kg、81 mg/kg, 半数效应浓度(EC₅₀)分别为 49

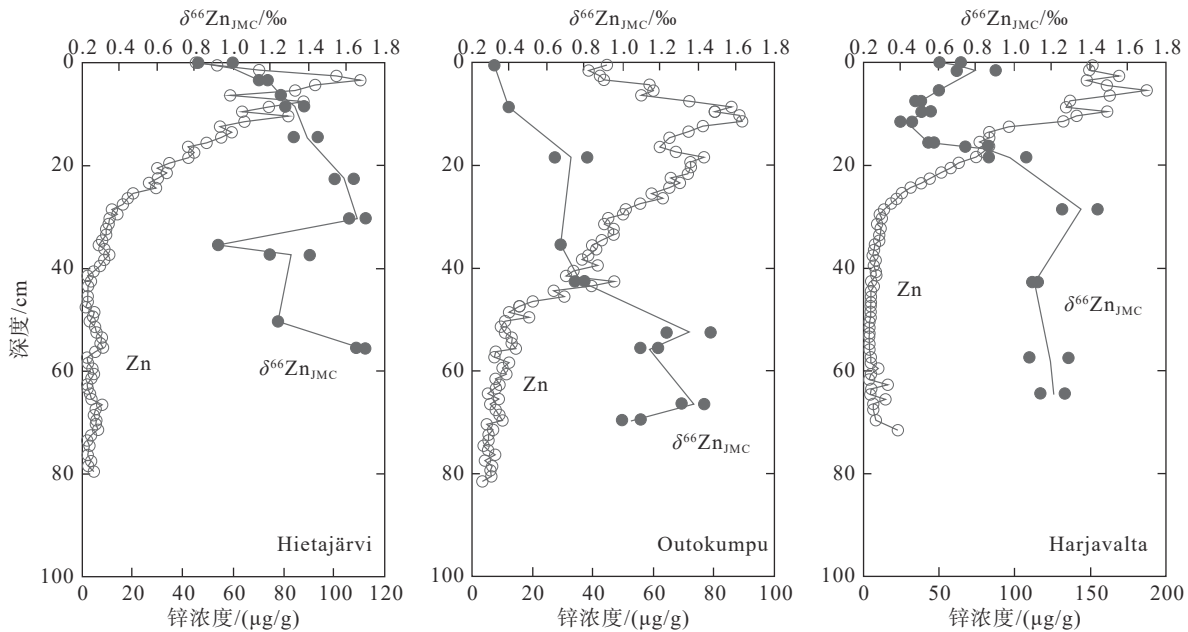


图 22 Hietajärvi、Outokumpu 和 Harjavalta 三地泥炭样品的锌浓度和 $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ 值(据 Weiss et al., 2007)

Fig.22 $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ and zinc concentrations measured in the peat samples at Hietajärvi Outokumpu and Harjavalta (after Weiss et al., 2007)

mg/kg、35 mg/kg、45 mg/kg,发现 Cd 会抑制动物的生长,降低其活动能力,甚至诱发疾病进而导致死亡。除此之外,Cd 还能通过食物链危害人体健康。研究显示,随着人类对水资源开发程度的不断加大,黄河最大的一级支流渭河已出现了资源衰竭、水质恶化和生态环境退化等问题。沿渭河河流流向,中游和下游水体中 Cd 浓度单因子污染指数远高于上游,且 Cd 致癌风险表现为沿程增加的趋势,其中,水体中重金属 Cd 对成人和儿童产生的致癌风险分别为 $(1.48\sim 2.05)\times 10^{-4}$ 和 $(1.84\sim 2.55)\times 10^{-4}$,这表明受 Cd 污染的水体会对人体健康产生一定影响(赵玉, 2020)。

除了水体镉污染,农田土壤重金属镉污染也是制约我国农业可持续发展、危及食品安全和人类健康的重要因素(张力浩等, 2023)。从 2019 年起,《中国生态环境公报》在土壤环境质量调查中连续三年将重金属认定为影响农用地土壤环境质量的主要污染物,并将 Cd 列为首要污染物(彭毛等, 2022)。中国受 Cd 污染的农田土壤分布较广,不同地理分区土壤的 Cd 含量从大到小依次为:华中>西南>华南>西北>东北>华东>华北(图 24)。其中,高 Cd 土壤主要分布在华中、西南和华南地区,特别是云南、广西、湖南等地,但多以轻中度污染为主(王静等, 2023)。农灌水中含镉 0.007 mg/L 时,便会对土壤造成污染(武巍等, 2014),Cd 在土壤中的积累会引起土壤质量退化,抑制农作物生长,导致农产

品产量和质量降低。

Cd 不仅会导致水质、土壤质量退化,而且会通过食物链的富集作用富集到生物体中,危害人体健康。镉对人体健康的影响最早被报道于 1858 年,最早的毒理学研究始于 1919 年(Nordberg, 2009)。镉及其化合物具有毒性和致癌性且最终会进入食物链,其生物半衰期很长,少量但持续的摄入会导致镉在人体内积累(Wiggenhauser et al., 2016; Yang et al., 2019)。镉主要通过消化系统、呼吸系统和皮肤进入人体组织,从而引发肺炎、肾脏损伤、骨损伤、高血压等疾病(Godt et al., 2006; Rahmi et al., 2017; Yin et al., 2021)。日本的“痛痛病”就是镉中毒引起的典型疾病,是人类长期饮用被镉污染的水源和食用镉污染土壤中种植的“镉米”导致的。

6.2 锌的危害性

锌是生命活动过程中重要的微量元素,也是重要的成矿元素,因此人们往往容易忽略其对环境的污染性和对生物体的潜在风险性。

受金属冶炼、矿产开发、镀锌工业等影响,过量的锌沉积于河床底泥中,部分水体存在锌含量过高的现象。由于水生生物对锌的敏感性远大于人体的敏感性,锌含量过高的水体对水生生物的健康与生存造成了较大的威胁(符志友, 2019),进而破坏水体生态系统的稳定性乃至影响人类健康。研究表明,当锌浓度至少达到 6000 $\mu\text{g/L}$ 时才会对人体产生毒害效应,而当水蚤暴露于锌浓度为 1000 $\mu\text{g/L}$

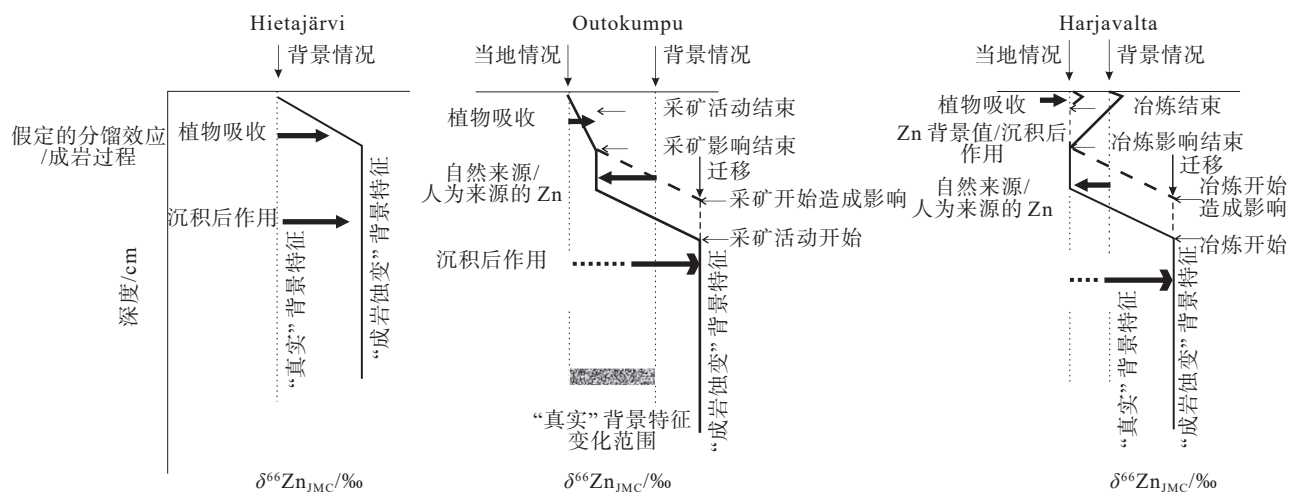


图 23 Hietajärvi、Outokumpu 和 Harjavalta 三地泥炭样品 $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ 值变化过程及机制(据 Weiss et al., 2007)

Fig. 23 Processes and mechanisms of the observed isotopic variability of zinc in the peat samples at Hietajärvi, Outokumpu and Harjavalta (after Weiss et al., 2007)

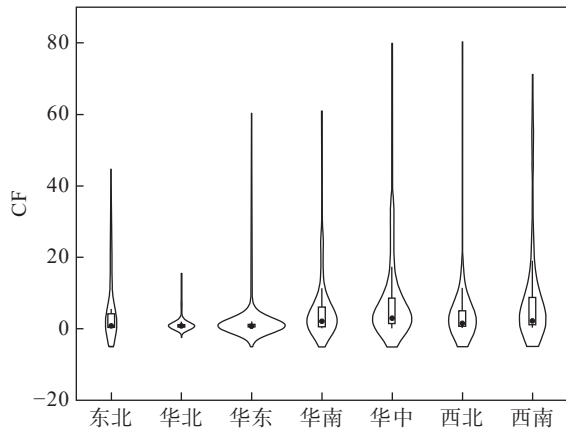


图 24 全国不同地区土壤 Cd 污染指数(据王静等, 2023)
Fig.24 Soil Cd pollution index in different regions of China
(after Wang Jing et al., 2023)

的水环境中时,就会导致急性中毒(Poynton et al., 2007; 符志友, 2019)。水体中的锌含量过高,大量的锌会通过饵料、鱼的皮肤积累在鱼类体内,还会使鱼的呼吸强度增加,破坏鱼鳃对钙的吸收而引发急性低钙血症,最终导致鱼体组织器官病变而中毒死亡(马桂云等, 2003; Wolf et al., 2009; 郑桂红等, 2014)。

锌天然存在于土壤中,是土壤中的重要元素,但人类活动促使过量的锌以不同的化学形式进入土壤中,对土壤生态系统乃至人类健康构成了威胁(Fekiacova et al., 2015)。土壤中 Zn 的平均含量为 50 mg/kg(李福燕等, 2006),锌含量过高会降低土壤的肥力和水分保持能力,对土壤微生物和植物产生毒害作用并破坏土壤中酶的活性,进而影响作物的生长。锌浓度过高对植物的影响主要表现为迫使植物老化或根系发育迟缓,导致植株代谢失调、吸收能力下降,出现矮小泛黄症状,产量下降(张莹, 2018)。杨红飞等(2007)研究发现,当 Zn 浓度大于 500 mg/kg 时,随着浓度的增加,根长开始呈下降趋势;当 Zn 浓度大于 1000 mg/kg 时,油菜的生长明显受到抑制,说明锌会通过抑制油菜幼苗根系的生长及其物质积累、破坏过氧化氢酶的活性来抑制油菜幼苗生长。过量的锌对土壤微生物活性也有影响,朱铭菽等(1990)发现,土壤中 ZnSO_4 浓度超过 40×10^{-6} 时,对细菌、放线菌和硝化菌均有明显的抑制作用,达到 400×10^{-6} 时细菌停止生长。

相对于其他重金属元素,锌对人体的毒性相对较小,但过量的锌也会对人体造成伤害。研究表

明,人体一次性摄入 80~100 mg 硫酸锌便会引发锌中毒,过量的锌会损害人体免疫系统、神经系统、肾脏等的功能,抑制铜的含量而促进动脉硬化,影响铁的作用而引发顽固性缺铁性贫血(向中兰, 2001)。其中,阿尔茨海默病的发作就与细胞内锌的过量释放所导致的细胞神经系统衰退有关(李争显等, 2020)。人体主要通过饮食摄入、皮肤接触、空气吸入等方式吸收锌。锌合金冶炼厂的工人长期暴露在锌蒸气和氧化锌热烟尘含量较高的空气中,容易吸入含有大量金属烟雾的空气而引发金属烟热,引发高温、呕吐、呼吸困难等症状,但一旦远离其工作环境,上述症状就会几乎完全消失(Vogelmeier et al., 1987; 何天荣, 1995; 李争显等, 2020)。

6.3 修复现状

治理水土镉、锌重金属污染的方法主要有物理修复、化学修复和生物修复(表 12)。生物修复环保性能高、成本低,是当今应用前景最广的修复方法,又可分为植物修复、微生物修复和动物修复,现实中通常将这几种技术联合使用。

中国植物修复技术研究始于 20 世纪 90 年代,发展于 2000 年以后,是目前研究最多、发展最快、应用最广的修复技术(杨勇等, 2012),主要包括植物提取、植物固定、植物转化、植物挥发和植物过滤(Shen et al., 2021; 图 25);微生物修复重金属污染土壤的机理主要包括生物吸附和富集作用、生物转化(甲基化或去甲基化、氧化还原等)、沉淀作用等(图 26);蚯蚓生物扰动能显著影响沉积物-水界面的营养盐、重金属、有机污染物迁移转化,进而间接影响功能微生物和水生植物生长(邵明昊等, 2020),故动物修复多以无脊椎动物中的蚯蚓为主要研究对象。目前,植物修复和微生物修复已成为国内外的研究热点,但有关动物修复的研究较为缺乏。

对于受 Zn 污染的土壤,生物炭和海泡石复配钝化剂可将 Zn 固定到孔隙结构中,其表面羟基也可促进难溶氢氧化锌沉淀的形成,能够降低土壤中有效态 Zn 的含量(周振等, 2023);电动修复锌污染土壤的过程中,当实验电压为 0.5 V/cm 时,阳极附近土壤中 Zn 的去除率可达 74.3%(胡宏韬和程金平, 2009);狐尾藻对水体中的 Zn 有较强的富集能力,当水力停留时间为 60 d 时,其对养殖场沼液中 Zn 的积累量可达 64.18 mg/kg(吴晓梅等, 2018; 俞

表 12 镉污染环境的修复技术

Table 12 Remediation technology of cadmium and zinc contaminated environment

修复技术	修复方法	优点	缺点	资料来源	
物理修复	客土法	在受污染的土壤之上覆盖非当地原生的、由其他地区移来的非污染优质土壤	修复效果好,能隔离污染土壤、提高土壤的养分含量	施行代价高,对大面积污染的土壤治理难以推广,容易降低土壤肥力	侯李云等, 2015; Aoshima, 2016
	换土法	将部分或全部受污染的土壤替换成非污染土壤			黄益宗等, 2013
	深耕翻土	通过机械方式翻出深层的非污染土壤,从而置换表层的污染土壤	提高土壤肥力,改善土壤的理化性质	未从根源上解决污染问题,存在二次污染	黄益宗等, 2013
	电动力学修复法	在污染环境的两侧施加直流电压,驱动重金属活化,并通过电泳、电渗流、电迁移使环境中重金属离子迁移到电极两端	设备简单、不易发生二次污染、去除效率高	具有局限性,适用于小范围的污染,修复成本高	Acar et al., 1995; 魏树和等, 2019
化学修复	化学淋洗法	使用淋洗液淋洗,使得吸附在土壤颗粒上的重金属离子发生溶解而被清除	效率高、操作简单、修复范围广、时间短	成本高,容易造成二次污染和降低土壤肥力或水体质量	Poclecha and Lestan, 2010; 姚振楠等, 2021
	化学固定法	加入固化剂,降低重金属的有效性	操作简单、成本低	只改变了元素的存在形式	徐慧婷等, 2019
生物修复	植物修复	通过植物稳定与吸收进行转运、修复重金属污染		修复周期长,不适用于多种重金属元素污染的环境;微生物活性易受温度等其他条件的影响	Rubin and Ramaswami, 1998; 俞文钰等, 2023
	微生物修复	通过吸附、矿化、沉淀、溶解等方式来改变元素的生物有效性	环保性能高、成本低		Singh et al., 2004
	动物修复	通过动物直接吸收或通过动物活动降低元素含量			田伟莉等, 2013

文钰等, 2023); EDTA 是植物提取研究中应用最广泛的高效螯合剂,加入 EDTA 可导致龙葵叶部、茎部和根部所积累的 Zn 浓度分别提高 231%、93% 和 81%,但其重金属复合物可能对植物和土壤微生物产生毒性(Marques et al., 2008)。

对于受 Cd 污染的土壤,客土法已在日本神通川流域土壤取得成功应用,即在 Cd 污染土壤之上覆盖非当地原生的非污染优质土壤,这种方法使得受 Cd 污染各区土壤的 Cd 含量显著下降(Aoshima, 2016)。目前已筛选出的 Cd 超富集植物累计有 80 种(李熠等, 2020),其中,漂浮植物凤眼莲对 Cd²⁺ 的去除率可达 84.21%(周佳栋等, 2020);在 Cd 投加

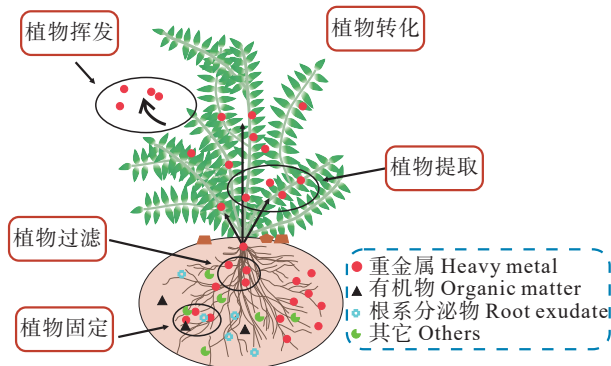


图 25 植物修复原理(据 Shen et al., 2021)

Fig.25 Principles of phytoremediation (after Shen et al., 2021)

浓度为 25 mg/kg 的条件下,龙葵的茎和叶中 Cd 含量分别为 103.8 mg/kg 和 124.6 mg/kg,其地上部 Cd 含量大于其根部 Cd 含量,能够很好地吸附 Cd 且不会对其生长造成抑制(魏树和等, 2004)。酿酒酵母具有金属硫蛋白(MTs),这种蛋白质具有分子量低、富含半胱氨酸的特点,能与 Cd²⁺ 结合并将其固定,因此通过固定化技术制备含有金属硫蛋白(ShMT3)修饰的生物吸附剂能有效固定土壤中的 Cd(Li et al., 2022)。

7 问题与讨论

近年来,国内外学者在镉、锌同位素研究领域开展了一系列工作,改进和完善了镉、锌元素的样品

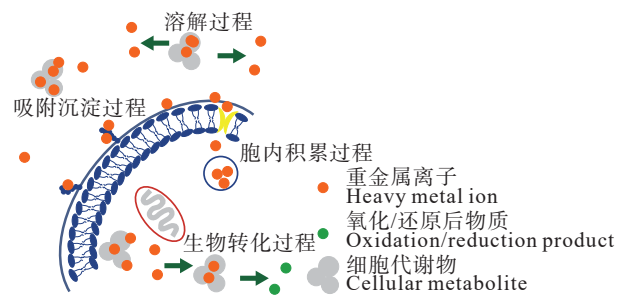


图 26 微生物修复原理(据常海伟等, 2018)

Fig.26 Principles of microbial remediation (after Chang Haiwei et al., 2018)

消解、分离纯化、质量歧视校正方法及同位素分析测试技术。随着镉、锌同位素的分馏机制研究的不断深入, 镉同位素在探索天体演化、判别成矿物质来源、反演古环境和古气候变迁、示踪环境污染源等方面做出了巨大贡献, 具有广泛的应用前景。当然, 镉、锌同位素的研究还存在许多难点, 未来应在以下四方面进行进一步研究与讨论:

(1) Zn 同位素的国际标准物质 JMC3-0749L 已停产且几乎耗尽, 虽然现已找到几种合适的标准物质来替代 JMC3-0749L, 但仍需制定出新的唯一标准物质, 方便不同实验室进行数据的直接比较; Cd 同位素缺乏统一的国际认可的标准物质, 给不同学者之间数据的直接交流对比带来了很大程度上的不便。

(2) 地球各储库以及人为源中 Cd 同位素组成仍需补充完善, 且 Cd 同位素分馏机制的现有研究较为局限, 在除了蒸发/冷凝过程和生物作用的许多其他过程中未得出明确的结论, 制约了 Cd 同位素分馏体系的建立和完善。未来还需探明 Cd 同位素在自然界中的组成以及在复杂环境中的分馏机制, 为其应用提供理论基础。

(3) 目前, Zn/Cd 同位素在环境污染方面的应用主要集中于水资源污染和精炼厂污染。随着质谱分析技术的不断完善, 未来还需对 Zn/Cd 同位素在大气、农业活动等其他重要来源的应用加以补充, 且不能忽略自然来源的 Cd 所带来的污染。另外, 在解析重金属污染源时, 可将 Zn、Cd 等多种同位素联用, 以减小单一同位素示踪所带来的多解性和主观性。

8 结 论

(1) 镉、锌广泛存在于土壤、岩石、水体等不同地质体中, 在不同储库中具有较大的组成变化范围, 并能够大致反映自然界中同位素的地球化学循环。

(2) 镉、锌同位素的分馏机制包括吸附沉淀、生物作用、化学作用等, 是示踪地球化学循环的前提。镉、锌同位素分析技术的改进和分馏机制的完善推动了其在行星起源、古环境和古气候重建、污染源示踪等不同领域的应用。

(3) 在取得成功应用案例的同时, 我们还应注意

到镉、锌对生态环境及生物体具有很大的危害性。因此, 加强对土壤、水体等环境中镉、锌污染的治理具有十分重要的意义。

References

- Abouchami W, Galer S J G, de Baar H J W, Alderkamp A C, Middag R, Laan P, Feldmann H, Andreae M O. 2011. Modulation of the Southern Ocean Cd isotope signature by ocean circulation and primary productivity[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 305(1/2): 83–91.
- Abouchami W, Galer S J G, Horner T J, Rehkamper M, Wombacher F, Xue Z, Lambelet M, Gault-Ringold M, Stirling C H, Schonbachler M. 2013. A common reference material for cadmium isotope studies—NIST SRM 3108[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 37(1): 5–17.
- Acar Y B, Gale R J, Alshawabkeh A N, Marks R E, Puppala S, Bricka M, Parker R. 1995. Electrokinetic remediation: Basics and technology status[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 40(2): 117–137.
- Aoshima K. 2016. Itai-itai disease: Renal tubular osteomalacia induced by environmental exposure to cadmium—historical review and perspectives[J]. *Soil Science & Plant Nutrition*, 62(4): 1–8.
- Archer C, Andersen M B, Cloquet C, Conway T M, Dong S F, Ellwood M, Moore R, Nelson J, Rehkämper M, Rouxel O, Samanta M, Shin K-C, Sohrin Y, Takano S, Wasylenki L. 2017. Inter-calibration of a proposed new primary reference standard AA-ETH Zn for zinc isotopic analysis[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 32(2): 415–419.
- Archer C, Vance D. 2004. Mass discrimination correction in multiple-collector plasma source mass spectrometry: An example using Cu and Zn isotopes[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 19(5): 656–665.
- Arnold T, Markovic T, Kirk G, Schonbachler M, Rehkamper M, Zhao F J, Weiss D J. 2015. Iron and zinc isotope fractionation during uptake and translocation in rice (*Oryza sativa*) grown in oxic and anoxic soils[J]. *Comptes Rendus Geoscience*, 347(7/8): 397–404.
- Balter V, Zazzo A, Moloney A P, Moynier F, Schmidt O, Monahan F J, Albarède F. 2010. Bodily variability of zinc natural isotope abundances in sheep[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 24(5): 605–612.
- Barrat J A, Zanda B, Moynier F, Bollinger C, Liorzou C, Bayon G. 2012. Geochemistry of CI chondrites: Major and trace elements, and Cu and Zn isotopes[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 83(1): 79–92.
- Bermin J, Vance D, Archer C, Statham P J. 2006. The determination of the isotopic composition of Cu and Zn in seawater[J]. *Chemical Geology*, 226(3): 280–297.
- Bewers J M, Yeats P A. 1977. Oceanic residence times of trace metals[J]. *Nature*, 268(5621): 595–598.
- Blix R, Ubisch H V, Wickman F E. 1957. A search for variations in the relative abundance of the zinc isotopes in nature[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 11(3): 162–164.
- Borrok D M, Wanty R, Ridley W I, Wolf R E, Lamothe P J, Adams M. 2007. Separation of copper, iron, and zinc from complex aqueous solutions for isotopic measurement[J]. *Chemical Geology*, 242(3):

- 400–414.
- Brugier Y A, Barrat J A, Gueguen B, Agranier A, Yamaguchi A, Bischoff A. 2019. Zinc isotopic variations in ureilites[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 246: 450–460.
- Callagon E, Lee S S, Eng P J, Laanait N, Sturchio N C, Nagy K L, Fenter P. 2016. Heteroepitaxial growth of cadmium carbonate at dolomite and calcite surfaces: Mechanisms and rates[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 205(1): 360–380.
- Chang Haiwei, Liu Daihuan, He Qianfeng. 2018. Advances in microbial redemption mechanism of heavy metal polluted farmland[J]. *Journal of Microbiology*, 38(2): 114–121 (in Chinese with English abstract).
- Chen H, Savage P S, Teng F Z, Helz R T, Moynier F. 2013. Zinc isotope fractionation during magmatic differentiation and the isotopic composition of the bulk Earth[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 369–370(1): 34–42.
- Chen J B, Gaillardet J, Louvat P, Huon S. 2009a. Zn isotopes in the suspended load of the Seine River, France: Isotopic variations and source determination[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(14): 4060–4076.
- Chen J B, Gaillardet J, Louvat P. 2008. Zinc isotopes in the Seine River Waters, France: A probe of anthropogenic contamination[J]. *Environmental Science & Technology*, 47(12): 6494–6501.
- Chen J B, Louvat P, Gaillardet J, Birck J L. 2009b. Direct separation of Zn from dilute aqueous solutions for isotope composition determination using multi-collector ICP-MS[J]. *Chemical Geology*, 259(3/4): 120–130.
- Cheng Y L, Wang K Q, Tu B Y, Xia Y, Zhang J Q, Xue S, Tao H S. 2019. High-temperature reduction of calcium alginate to carbon sphere for efficient removal of bivalent cadmium[J]. *Chemistry Select*, 4(31): 9058–9064.
- Cloquet C, Carignan J, Lehmann M F, Vanhaecke F. 2008. Variation in the isotopic composition of zinc in the natural environment and the use of zinc isotopes in biogeosciences: A review[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 390(2): 451–463.
- Cloquet C, Rouxel O, Carignan J, Libourel G. 2005. 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*, 29(1): 95–106.
- Conway T M, John S G. 2015. The cycling of iron, zinc and cadmium in the North East Pacific Ocean—Insights from stable isotopes[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 164: 262–283.
- Costas-Rodriguez M, VanHeghe L, Vanbaecke F. 2013. Evidence for a possible dietary effect on the isotopic composition of Zn in blood via isotopic analysis of food products by multi-collector ICP-mass spectrometry[J]. *Metallomics*, 6(1): 139–146.
- Dhaliwal J K, Day J M D, Moynier F. 2018. Volatile element loss during planetary magma ocean phases[J]. *Icarus*, 300: 249–260.
- Fedyunina N N, Seregina I F, Bolshov M A, Okina O I, Lyapunov S M. 2012. Investigation of the efficiency of the sample pretreatment stage for the determination of the rare earth elements in rock samples by inductively coupled plasma mass spectrometry technique[J]. *Analytica Chimica Acta*, 713(3): 97–102.
- Fekiacova Z, Cornu S, Pichat S. 2015. Tracing contamination sources in soils with Cu and Zn isotopic ratios[J]. *Science of the Total Environment*, 517: 96–105.
- Fu Zhiyou, Feng Chenglian, Zhao Xiaoli, Guo Wenjing, Sun Siyang, Liu Xinmei, Wang Yu, Li Xiaofeng, Wu Fengchang. 2019. Ecological risks and management countermeasures of copper and zinc in water environment of China[J]. *Environmental Engineering*, 37(11): 70–74 (in Chinese with English abstract).
- Gao B, Liu Y, Sun K, Liang X R, Peng P A, Sheng G Y, Fu J M. 2008. Precise determination of cadmium and lead isotopic compositions in river sediments[J]. *Analytica Chimica Acta*, 612(1): 114–120.
- Gao B, Zhou H D, Liang X, Liang X R, Tu X L. 2013. Cd isotopes as a potential source tracer of metal pollution in river sediments[J]. *Environmental Pollution*, 181(13): 340–343.
- Gao Z F, Zhu X K, Sun J, Luo Z H, Bao C, Tang C, Ma J K. 2018. Spatial evolution of Zn–Fe–Pb isotopes of sphalerite within a single ore body: A case study from the Dongshengmiao ore deposit, Inner Mongolia, China[J]. *Mineralium Deposita*, 53(1): 55–65.
- Gault–Ringold M, Adu T, Stirling C H, Frew R D, Hunter K A. 2012. Anomalous biogeochemical behavior of cadmium in subantarctic surface waters: Mechanistic constraints from cadmium isotopes[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 341–344(1): 94–103.
- Georgiev S V, Horner T J, Stein H J, Hannah J L, Bingen B, Rehkämper M. 2015. Cadmium–isotopic evidence for increasing primary productivity during the Late Permian anoxic event[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 410(1): 84–96.
- Ghidan O Y, Loss R D. 2012. Zinc isotope fractionation analyses by thermal ionization mass spectrometry and a double spiking technique[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 309: 79–87.
- Godt J, Scheidig F, Grosse–Siestrup C, Esche V, Brandenburg P, Reich A, Groneberg D A. 2006. The toxicity of cadmium and resulting hazards for human health[J]. *Journal of Occupational Medicine and Toxicology*, 1(1): 22.
- Gou W X, Li W, Ji J F, Li W Q. 2018. Zinc isotope fractionation during sorption onto Al oxide: Atomic level understanding from EXAFS[J]. *Environmental Science & Technology*, 52(16): 9087–9096.
- He Tianrong. 1995. Harm and prevention of zinc oxide smelting by local method in rural enterprises on human health[J]. *Safety & Health at Work*, 3: 30 (in Chinese).
- Horner T J, Rickaby R, Henderson G M. 2011. Isotopic fractionation of cadmium into calcite[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 312(1): 243–253.
- Hou Liyun, Zeng Xibai, Zhang Yangzhu. 2015. Application and outlook of alien earth soil-improving technology in arsenic contaminated soil remediation[J]. *Chinese Journal of EcoAgriculture*, 23(1): 20–26 (in Chinese with English abstract).
- Hu Hongtao, Cheng Jinping. 2009. Experimental study on electrokinetic remediation of zinc contaminated soils[J]. *Environmental Science & Technology*, 32(10): 53–56, 102 (in Chinese with English abstract).
- Huang Shiqi, Gong Yingli, Tian Shihong, Liang Zhengwei, Zhu Chunhui. 2023. Recent advances on zinc isotopes in Earth science[J]. *Acta Geologica Sinica*, 97(4): 1002–1029 (in Chinese with English abstract).
- Huang Yizong, Hao Xiaowei, Lei Ming, Tie Baiqing. 2013. The remediation technology and remediation practice of heavy metals-contaminated soil[J]. *Journal of Agro-Environment*

- Science, 32(3): 409–417 (in Chinese with English abstract).
- Juillot F, Maréchal C, Morin G, Jouvin D, Cacaly S, Telouk P, Benedetti M F, Ildefonse P, Sutton S, Guyot F, Brown G E. 2012. Contrasting isotopic signatures between anthropogenic and geogenic Zn and evidence for post-depositional fractionation processes in smelter-impacted soils from Northern France[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(9): 2295–2308.
- Kavner A, John S G, Sass S, Boyle E A. 2008. Redox-driven stable isotope fractionation in transition metals: Application to Zn electroplating[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(7): 1731–1741.
- Kingston H M, Barnes I L, Brady T J, Rains T C, Champ M A. 1978. Separation of eight transition elements from alkali and alkaline earth elements in estuarine and seawater with chelating resin and their determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 50(14): 21–27.
- Kong Jing, Guo Qingjun, Wei Rongfei, Zhu Guangxu, Hu Jian. 2017. Measurement and application of zinc stable isotope in environmental science[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 36(6): 1718–1726 (in Chinese with English abstract).
- Kunzmann M, Halverson G P, Sossi P A, Raub T D, Payne J L, Kirby J. 2013. Zn isotope evidence for immediate resumption of primary productivity after snowball Earth[J]. *Geology*, 41(1): 27–30.
- Lacan F, Francois R, Ji Y, Sherrell R M. 2006. Cadmium isotopic composition in the ocean[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(20): 5104–5118.
- Li Fuyan, Zhang Liming, Li Xuming, Guo Bin, Chen Liuyan, Qi Zhiping. 2006. Research advances on zincum pollution and remediation of soil-plant system[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 22: 5920–5921, 5979 (in Chinese with English abstract).
- Li Haitao, Yang Xin, Lei Huaji, Yang Yan, Jin Lanlan, Hu Shenghong. 2021. Research Progress of Cadmium Stable Isotopes[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 40(1): 1–15 (in Chinese).
- Li Jin, Zhu Xiangkun, Tang Suohan. 2008. Some important processes of Zn isotope fractionation in low temperature environments[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 27(5): 465–471 (in Chinese with English abstract).
- Li M L, Liu S A, Xue C J, Li D D. 2019. Zinc, cadmium and sulfur isotope fractionation in a supergiant MVT deposit with bacteria[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 265: 1–18.
- Li X F, Wang Y X, M. Crabbe M J C, Wang L, Ma W L, Ren Z M. 2022. Genetically modified metallothionein/cellulose composite material as an efficient and environmentally friendly biosorbent for Cd²⁺ removal[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 218: 543–555.
- Li Yi, Chen Xi, Xiao Pixian, Ma Qiong, Wu Guo. 2020. Study on the species composition, geographical distribution and flora characteristics of Cd hyperaccumulators in China[J]. *Chinese Wild Plant Resources*, 39(6): 11–16 (in Chinese with English abstract).
- Li Zhengxian, Li Wei, Lei Jiajun, Li Qianyu, Liu Lintao, Zhou Lian. 2020. Effect and hazard of common metal elements on human body[J]. *Materials China*, 39(12): 934–944 (in Chinese with English abstract).
- Li Zhi, Xu Yingkui, Zhu Dan, Li Shijie, Li Xiongyao, Liu Jianzhong. 2023. Advances in zinc isotope in planetary science[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 43(3): 273–283 (in Chinese with English abstract).
- Liang B, Han G L, Zhao Y. 2022. Zinc isotopic signature in tropical soils: A review[J]. *Science of The Total Environment*, 820: 153303.
- Liang Lili, Liu Congqiang, Wang Zhongliang, Zhu Xiangkun, Song Liuting, Li Jin. 2008. Zinc isotope characteristics in the biogeochemical process of karst plateau lakes[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 7(4): 326–334 (in Chinese with English abstract).
- Little S H, Vance D, Walker-Brown C, Landing W M. 2014. The oceanic mass balance of copper and zinc isotopes, investigated by analysis of their inputs, and outputs to ferromanganese oxide sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 125(1): 673–693.
- Liu M S, Zhang Q, Zhang Y N, Zhang Z F, Huang F, Yu H M. 2020. High-precision Cd isotope measurements of soil and rock reference materials by MC-ICP-MS with double spike correction[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 44(1): 169–182.
- Liu Mengshu, Zhang Qun, Zhang Yingnan, Zhang Zhaofeng, Huang Fang, Yu Huimin. 2019. Cadmium isotope analysis method and cadmium isotope composition of international standard sample[C]//Proceedings of the 17th Annual Academic Conference of the Chinese Society of Mineral and Petrology Geochemistry, 989 (in Chinese).
- Liu S A, Wu H C, Shen S Z, Jiang G Q, Zhang S H, Lü Y W, Zhang H, Li S G. 2017. Zinc isotope evidence for intensive magmatism immediately before the end-Permian mass extinction[J]. *Geology*, 45(4): 343–346.
- Liu Yizhang, Xiao Tangfu, Zhu Jianming. 2015. Cadmium isotopes and environmental tracing[J]. *Earth and Environment*, 43(6): 687–696 (in Chinese with English abstract).
- Luck J M, Othman D B, Albarède F. 2006. Zn and Cu isotopic variations in chondrites and iron meteorites: Early solar nebula reservoirs and parent-body processes[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(22): 5351–5363.
- Ma Guiyun, Zhang Zhenhua, Yan Shaohua, Tang Wanying. 2003. Study progress of fish pollution by heavy metals[J]. *Jiangsu Environmental Science and Technology*, 16(2): 38–40 (in Chinese with English abstract).
- Ma Lei, Li Dandan, Lü Yiwen, Wang Xun, Wang Zezhou, Li Menglun, Yang Chun, Qu Yuanru, Shu Zitan, Liu Sheng'ao. 2022. Zinc isotope geochemistry and its applications: A critical review[J]. *Geochimica*, 51(2): 161–175 (in Chinese with English abstract).
- Maréchal C N, Albarède F. 2002. Ion-exchange fractionation of copper and zinc isotopes[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(9): 1499–1509.
- Maréchal C N, Douchet C, Nicolas E, Albarède F. 2000. Abundance of zinc isotopes as a marine biogeochemical tracer[J]. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 1(5): 1015.
- Maréchal C N, Télouk P, Albarède F. 1999. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry[J]. *Chemical Geology*, 156(1/4): 251–273.
- Marques A, Oliveira R, Samardjieva K, Pissarra J, Rangel A, Castro P. 2008. EDDS and EDTA-enhanced zinc accumulation by *Solanum nigrum* inoculated with arbuscular mycorrhizal fungi grown in contaminated soil[J]. *Chemosphere*, 70(6): 1002–1014.
- Martinková E, Chrástný E, Francová M, Šípková A, Čuřík Jan, Myška O, Mižič L. 2016. Cadmium isotope fractionation of materials derived from various industrial processes[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 302: 114–119.
- Mason T, Weiss D J, Chapman J B, Wilkinson J, Tessalina S G, Baruch

- S, Horstwood M S A, Spratt J, Coles B J. 2005. Zn and Cu isotopic variability in the Alexandrinka volcanic-hosted massive sulphide (VHMS) ore deposit, Urals, Russia[J]. *Chemical Geology*, 221(3): 170–187.
- Mathies R, Sinclair S A, Blowes D W. 2014. The zinc stable isotope signature of waste rock drainage in the Canadian permafrost region[J]. *Applied Geochemistry*, 48(1): 53–57.
- Mccooy–West A J, Godfrey F J, Marie–Laure P, Inglis E C, Williams H M. 2018. The Fe and Zn isotope composition of deep mantle source regions: Insights from Baffin Island picrites[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 238: 542–562.
- Miao Xin, Chen Linjie, Zhou Feiyang, Liu Xing, He Dong, Zheng Hongtao, Zhu Zhenli. 2021. Comparison of sample digestion methods for high precision cadmium isotope analysis[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 40(6): 947–953 (in Chinese with English abstract).
- Moynier F, Albarède F, Herzog G. 2006. Isotopic composition of zinc, copper, and iron in lunar samples[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(24): 6103–6117.
- Moynier F, Beck P, Yin Q Z, Ferroir T, Barrat J A, Paniello R, Telouk P, Gillet P. 2010. Volatilization induced by impacts recorded in Zn isotope composition of ureilites[J]. *Chemical Geology*, 276(3–4): 374–379.
- Moynier F, Vance D, Fujii T, Savage P. 2017. The isotope geochemistry of Zinc and Copper[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 82(1): 543–600.
- Nordberg G F. 2009. Historical perspectives on cadmium toxicology[J]. *Toxicology & Applied Pharmacology*, 238(3): 192–200.
- Pallavicini N, Engstroem E, Baxter D C, Öhlander B, Ingria J, Rodushkin I. 2014. Cadmium isotope ratio measurements in environmental matrices by MC–ICP–MS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 29(9): 1570–1584.
- Paniello R C, Day J M, Moynier F. 2012. Zinc isotopic evidence for the origin of the Moon[J]. *Nature*, 490(7420): 376–379.
- Park J, Kim J Y, Lee K, Kim M S, Kim M J, Choi J W. 2019. Comparison of acid extraction and total digestion methods for measuring Cd isotope ratios of environmental samples[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 192(1): 1–10.
- Pašava J, Tornos F, Chrastny V. 2014. Zinc and sulfur isotope variation in sphalerite from carbonate-hosted zinc deposits, Cantabria, Spain[J]. *Mineralium Deposita*, 49(7): 797–807.
- Peng Mao, Liu Bo, Xing Xiaomiao, Zhou Yefeng, Wang Zhuoran, Li Cheng, Wei Jianlin. 2022. Investigation on the treatment effect of heavy metal cadmium (Cd) pollution in paddy fields[J]. *Food Science and Technology And Economy*, 47(5): 4 (in Chinese with English abstract).
- Pichat S, Douchet C, Albarède F. 2003. Zinc isotope variations in deep-sea carbonates from the eastern equatorial Pacific over the last 175 ka[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 210(1/2): 167–178.
- Poclecha M, Lestan D. 2010. Using electrocoagulation for metal and chelant separation from washing solution after EDTA leaching of Pb, Zn and Cd contaminated soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 174(1/3): 670–678.
- Pokrovsky O S, Viers J, Freydier R. 2005. Zinc stable isotope fractionation during its adsorption on oxides and hydroxides[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 291(1): 192–200.
- Poynton H C, Varshavsky J R, Chang B, Cavigliolo G, Chan S, Holman P S, Loguinov A V, Bauer D J, Komachi K, Theil E C, Perkins E J, Hughes O, Vulpe C D. 2007. Daphnia magna ecotoxicogenomics provides mechanistic insights into metal toxicity[J]. *Environmental Science & Technology*, 41(3): 1044–1050.
- Rahmi, Lelifajri, Julinawati, Shabrina. 2017. Preparation of chitosan composite film reinforced with cellulose isolated from oil palm empty fruit bunch and application in cadmium ions removal from aqueous solutions[J]. *Carbohydrate Polymers*, 170: 226–233.
- Ren Bangfang, Ling Wenli, Zhang Junbo, Zhang Yongqing, Duan Ruichun. 2007. Analysis methods of zinc isotope and their applications in geology[J]. *Geological Science and Technology Information*, 26(6): 30–35 (in Chinese with English abstract).
- Ripperger S, Rehkämper M. 2007. Precise determination of cadmium isotope fractionation in seawater by double spike MC–ICPMS[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(3): 631–642.
- Rosman K J R, De Laeter J R. 1975. The isotopic composition of cadmium in terrestrial minerals[J]. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics*, 16(4): 385–394.
- Rosman K, De Laeter J. 1988. Cadmium mass fractionation in unequilibrated ordinary chondrites[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 89(2): 163–169.
- Rubin E, Ramaswami A. 1998. The potential for phytoremediation of MTBE[J]. *Water Research*, 35(5): 1348–1353.
- Rudnick R, Gao S. 2014. Composition of the continental crust[J]. *Treatise on Geochemistry*, 4: 1–51.
- Sands D G, Rosman K, De Laeter J. 2001. A preliminary study of cadmium mass fractionation in lunar soils[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 186(1): 103–111.
- Schmitt A D, Galer S, Abouchami W. 2009. Mass-dependent cadmium isotopic variations in nature with emphasis on the marine environment[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 277(1/2): 262–272.
- Shao Minghao, Zuo Shengpeng, Hong Wenxiu. 2020. Environmental monitoring and ecological restoration effects on limnodrilus hoffmeisteri[J]. *Environmental Science Survey*, 39(2): 1–9 (in Chinese with English abstract).
- Shen X, Dai M, Yang J W, Sun L, Tan X, Peng C S, Ali I, Naz I. 2021. A critical review on the phytoremediation of heavy metals from environment: Performance and challenges[J]. *Chemosphere*, 291(3): 132979.
- Shiel A E, Weis D, Cossa D, Orians K. 2013. Determining provenance of marine metal pollution in French bivalves using Cd, Zn and Pb isotopes[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 121(1): 155–167.
- Shiel A E, Weis D, Orians K J. 2010. Evaluation of zinc, cadmium and lead isotope fractionation during smelting and refining[J]. *Science of the Total Environment*, 408(11): 2357–2368.
- Singh N, Megharaj M, Kookana R S, Naidu R, Sethunathan N. 2004. Atrazine and simazine degradation in Pennisetum rhizosphere[J]. *Chemosphere*, 56(3): 257–263.
- Song Wenrui, Zhu Chuanwei, Yang Zhen, Wu Yunzhu, Li Qiankun, Gao Lisheng, Zhang Jiawei, Zhang Yuxu, Fan Haifeng, Wen Hanjie. 2023. Genesis of the Nayongzhi lead–zinc deposit in Guizhou Province: Constraints from Cd isotopes and trace elements[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 42(1): 206–214 (in Chinese with English abstract).
- Sonke J E, Sivry Y, Viers J, Freydier R, Dejonghe L, André L,

- Aggarwal J K, Fontan F, Dupré B. 2008. Historical variations in the isotopic composition of atmospheric zinc deposition from a zinc smelter[J]. *Chemical Geology*, 252(3/4): 145–157.
- Sossi P A, Nebel O, O'Neill H S C, Moynier F. 2017. Zinc isotope composition of the Earth and its behaviour during planetary accretion[J]. *Chemical Geology*, 477: 73–84.
- Sun Y C, Chi P H, Shiue M Y. 2001. Comparison of different digestion methods for total decomposition of siliceous and organic environmental samples[J]. *Analytical Sciences the International Journal of the Japan Society for Analytical Chemistry*, 17(12): 1395.
- Tan Decan, Zhu Jianming, Li Shehong, Ren Kun, Zhao Bo, Wang Jing, Zeng Li. 2017. The principle and application of isotopic double spike technique: The application[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 36(6): 948–954 (in Chinese with English abstract).
- Tan Decan, Zhu Jianming, Wang Jing, Tao Faxiang, Zeng Li. 2016. The principle and application of isotopic double spike technique I: Principle[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 35(1): 138–145 (in Chinese with English abstract).
- Tian Weili, Liu Dan, Wu Jiasen, Wang Lijiang, Chen Kunbai. 2013. Application of animal and plant combination remediation technology in complex heavy metals contaminated soil[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 27(5): 188–192.
- Tu Guangchi, Gao Zhenmin, Hu Ruizhong, Zhang Qian, Li Chaoyang, Zhao Zhenhua, Zhang Bao. 2004. *Dispersed Element Geochemistry and Metallogenic Mechanism*[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1–400 (in Chinese).
- Viehmann S, Hohl S V, Kraemer D, Bau M, Walde D H G, Galer S J G, Jiang S Y, Meister P. 2018. Metal cycling in Mesoproterozoic microbial habitats: Insights from trace elements and stable Cd isotopes in stromatolites[J]. *Gondwana Research*, 67(1): 101–114.
- Viers J, Oliva P, Nonell A, Gélalbert A, Sonke J E, Freyrier R, Gainville R, Dupré B. 2007. Evidence of Zn isotopic fractionation in a soil–plant system of a pristine tropical watershed (Nsimi, Cameroon)[J]. *Chemical Geology*, 239(1/2): 124–137.
- Vogelmeier C, König G, Bencze K, Fruhmann G. 1987. Pulmonary involvement in zinc fume fever[J]. *Chest*, 92(5): 946–948.
- Voldrichova P, Chrastny V, Sipkova A, Farkas J, Novak M, Stepanova M, Krachler M, Veselovsky F, Blaha V, Prechova E, Komarek A, Bohdalkova L, Curik J, Mikova J, Erbanova L, Pacherova P. 2014. Zinc isotope systematics in snow and ice accretions in Central European mountains[J]. *Chemical Geology*, 388(1): 130–141.
- Wan Dan, Chen Jiubin, Zhang Ting, An Yuchen, Shuai Wangcai. 2022. Cadmium isotope fractionation and its applications in tracing the source and fate of cadmium in the soil: A review[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 41(3): 341–352 (in Chinese with English abstract).
- Wang Jing, Wei Heng, Pan Bo. 2023. Accumulation characteristics and probabilistic risk assessment of Cd in agricultural soils across China[J]. *Environmental Science*, 44(7): 4006–4016 (in Chinese with English abstract).
- Wang Shuguang, Liu Shetang, Namkha Norbu, Xu Yan. 2016. Application of zinc isotopic tracing technology in soil pollution traceability[J]. *Western Development (Land Development and Engineering Research)*, (2): 61–65 (in Chinese with English abstract).
- Wang Weizhong, Zhang Zhaohui, Wen Hanjie, Zhu Chuanwei, Zhang Yuxu. 2020. The application of Cd isotopes in the paleo–environment reconstruction: A case study of the Frasnian–Famennian mass extinction event in the Late Devonian[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 39(1): 80–88 (in Chinese with English abstract).
- Wang Yinquan, Zhou Taofa, Li Xiangling. 2013. Progress in the application of cadmium isotope tracing technology in the source analysis of cadmium pollution in soil and sediments[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 33(2): 713–714 (in Chinese).
- Wang Z Z, Liu S A, Liu J G, Huang J, Xiao Y, Chu Z Y, Zhao X M, Tang L M. 2016. Zinc isotope fractionation during mantle melting and constraints on the Zn isotope composition of Earth's upper mantle[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 198(1): 151–167.
- Wang Zhongwei, Yuan Wei, Chen Jiubin. 2015. Zn stable isotope geochemistry: A review[J]. *Earth Science Frontiers*, 22(5): 84–93 (in Chinese with English abstract).
- Weber T, John S, Tagliabue A, DeVries T. 2018. Biological uptake and reversible scavenging of zinc in the global ocean[J]. *Science*, 361(6397): 72–76.
- Wei R F, Guo Q J, Wen H J, Yang J X, Peters M, Zhu C W, Ma J, Zhu G X, Zhang H Z, Tian L Y. 2015. 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*, 7(6): 264–272.
- Wei Rongfei, Guo Qingjun, Yang Junxing, Zhu Guangxu, Zhang Hanzhi, Marc Peters, Wang Chunyu, Wan Yingxin. 2021. Application and progress of Cd isotope technology in environmental science[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 33(2): 525–536 (in Chinese with English abstract).
- Wei Shuhe, Xu Lei, Han Ran, Dou Xuekai, Yang Wei. 2019. Review on combined electrokinetic and phytoremediation technology for soil contaminated by heavy metal[J]. *Journal of Nanjing Forestry University (Natural Sciences Edition)*, 43(1): 154–160 (in Chinese with English abstract).
- Wei Shuhe, Zhou Qixing, Wang Xin, Zhang Kaisong, Guo Guanlin. 2004. A newly discovered cadmium hyperaccumulating plant (*Solanum nigrum* L)[J]. *Chinese Science Bulletin*, 24: 2568–2573 (in Chinese).
- Weiss D J, Mason T F D, Zhao F J, Kirk G J, Coles B J, Horstwood M S. 2005. Isotopic discrimination of zinc in higher plants[J]. *New Phytologist*, 165(3): 703–710.
- Weiss D J, Rausch N, Mason T, Coles B J, Wilkinson J J, Ukonmaanaho L, Arnold T, Nieminen T M. 2007. Atmospheric deposition and isotope biogeochemistry of zinc in ombrotrophic peat[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(14): 3498–3517.
- Wen H J, Zhu C W, Zhang Y X, Cloquet C, Fu S H. 2016. Zn/Cd ratios and cadmium isotope evidence for the classification of lead–zinc deposits[J]. *Scientific Reports*, 6: 25273.
- Wiggenhauser M, Bigalke M, Imseng M, Keller A, Rehkämper M, Wilcke W, Frossard E. 2018. Using isotopes to trace freshly applied cadmium through mineral phosphorus fertilization in soil–fertilizer–plant systems[J]. *Science of the Total Environment*, 648(1): 779–786.
- Wiggenhauser M, Bigalke M, Imseng M, Müller M, Keller A, Murphy K, Kreissig K, Rehkämper M, Wilcke W, Frossard E. 2016. Cadmium isotope fractionation in soil–wheat systems[J].

- Environmental Science & Technology, 50(17): 9223–9231.
- Wolf R E, Todd A S, Brinkman S, Lamothe P J, Smith K S, Ranville J F. 2009. Measurement of total Zn and Zn isotope ratios by quadrupole ICP–MS for evaluation of Zn uptake in gills of brown trout (*Salmo trutta*) and rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*)[J]. *Talanta*, 80(2): 676–684.
- Wombacher F, Rehkämper M, Mezger K, Bischoff A, Münker C. 2008. Cadmium stable isotope cosmochemistry[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(2): 646–667.
- Wombacher F, Rehkämper M, Mezger K. 2004. Determination of the mass-dependence of cadmium isotope fractionation during evaporation[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(10): 2349–2357.
- Wombacher F, Rehkämper M, Mezger K, Belshaw N, Gall L, Halliday A N. 2003. Stable isotope compositions of cadmium in geological materials and meteorites determined by multiple-collector ICPMS[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(23): 4639–4654.
- Wu J F, Boyle E A. 1997. Low blank preconcentration technique for the determination of lead, copper, and cadmium in small-volume seawater samples by isotope dilution ICPMS[J]. *Analytical Chemistry*, 69(13): 2464–2470.
- Wu Wei, Zhang Zhixin, Niu Honghong, Wang Weiwei, Cai Yuhong. 2014. Analysis of soil heavy metal pollution and remediation measures[J]. *Agriculture and Technology*, 8: 249–251 (in Chinese).
- Wu Xiaomei, Ye Meifeng, Wu Feilong, Lin Daiyan. 2018. Cu and Zn accumulations in myriophyllum spicatum for purification of pig farm biogas slurry[J]. *Fujian Journal of Agricultural Sciences*, 33(11): 1195–1200 (in Chinese with English abstract).
- Xiang Zhonglan. 2001. The harm of excessive zinc supplementation to the human body[J]. *Modern Medicine Health*, 9: 727 (in Chinese).
- Xiang Zuopeng, Li Bo, Wang Xinfu, Tang Guo. 2020. Characteristics of Zn isotopic composition of sphalerite in different lead–zinc deposits[J]. *Journal of Kunming University of Science and Technology (Natural Science)*, 45(1): 32–41 (in Chinese with English abstract).
- Xie R C, Galer S J G, Abouchami W, Rijkensberg M J A, de Baar H J W, De Jong, J, Andreae M O. 2017. Non-Rayleigh control of upper-ocean Cd isotope fractionation in the western South Atlantic[J]. *Earth and Planetary Science Letters* 471: 94–103.
- Xiong Jieqian, Gong Xiaofeng, Jiang Liang, Li Haoling, Yuan Shaofen, Lin Yuan, Wu Li. 2021. Toxic effects of zinc and cadmium on the benthic organisms in sediments of Lake Poyang and verification of quality guideline[J]. *Journal of Lake Sciences*, 33(6): 1687–1700 (in Chinese with English abstract).
- Xu Huiting, Zhang Weiwen, Shen Xuyang, Fu Juyang, Chen Feifei, Wang Yan, Yang Meng, Zhao Tonghe, Zhu Weiqin. 2019. Advances in remediation of heavy metal contaminated soils by in situ chemical fixation[J]. *Hubei Agricultural Sciences*, 58(1): 10–14 (in Chinese with English abstract).
- Xue Z C, M Rehkämper M, Schönbacher M, Statham P J, Coles B J. 2012. A new methodology for precise cadmium isotope analyses of seawater[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 402(2): 883–893.
- Xue Z, Rehkämper M, Horner T J, Abouchami W, Middag R, van de Flied T, de Baar H J W. 2013. Cadmium isotope variations in the Southern Ocean[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 382: 161–172.
- Yang B, Zhu X K, He X X, Tang S H. 2019. Zn isotopic evolution in early Ediacaran ocean: A global signature[J]. *Precambrian Research*, 320: 472–483.
- Yan Jialei, Li Yanbin. 2023. Research progress on the biogeochemical cycling of cadmium in the ocean[J]. *Environmental Chemistry*, 42(3): 720–732 (in Chinese with English abstract).
- Yan X R, Zhu M Q, Li W, Peacock C L, Ma J Y, Wen H J, Liu F, Zhou Z B, Zhu C W, Yin H. 2021. Cadmium isotope fractionation during adsorption and substitution with iron (Oxyhydr) oxides[J]. *Environmental Science & Technology*, 55(17): 11601–11611.
- Yang Hongfei, Yan Mi, Yao Jing, Wang Youbao, Liu Dengyi. 2007. Impact of Cu and Zn pollution on rape growth and soil enzyme activity[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 7: 1484–1490 (in Chinese with English abstract).
- Yang J L, Li Y B, Liu S Q, Tian H Q, Chen C Y, Liu J M, Shi Y L. 2015. Theoretical calculations of Cd isotope fractionation in hydrothermal fluids[J]. *Chemical Geology*, 391: 74–82.
- Yang S C, Lee D C, Ho T Y. 2012. The isotopic composition of Cadmium in the water column of the South China Sea[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 98(1): 66–77.
- Yang W J, Ding K B, Zhang P, Qiu H, Cloquet C, Wen H J, Morel J L, Qiu R L, Tang Y T. 2019. Cadmium stable isotope variation in a mountain area impacted by acid mine drainage[J]. *Science of the Total Environment*, 646: 696–703.
- Yang Yong, He Yanming, Luan Jingli, Liu Jingyang, Guo Yuwen. 2012. Comprehensive analysis on soil remediation technologies of international contaminated sites[J]. *Environmental Science & Technology*, 35(10): 92–98 (in Chinese with English abstract).
- Yao Zhennan, Niu Kaizhi, Li Ming, Xu Ziqian. 2021. Engineering investigation of chemical washing removing Cd, Pb and As in soil[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 48(12): 154–156 (in Chinese with English abstract).
- Yin X Z, Wei R F, Chen H D, Zhu C W, Liu Y Z, Wen H J, Guo Q J, Ma J. 2021. Cadmium isotope constraints on heavy metal sources in a riverine system impacted by multiple anthropogenic activities[J]. *Science of the Total Environment*, 750: 141233.
- Yu Wenyu, Hao Tongfeng, Nanhai Lin, Zhang Shulin, Zhang Qingjing. 2023. Research progress of Aquatic plant in the treatment of heavy metal pollution in water[J]. *Modern Agricultural Science and Technology*, 841(11): 156–158, 164 (in Chinese).
- Zhang G L, Liu Y S, Moynier F, Zhu Y T, Wang Z C, Hu Z C, Zhang L, Li M, Chen H H. 2020. Zinc isotopic composition of the lower continental crust estimated from lower crustal xenoliths and granulite terrains[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 276: 92–108.
- Zhang J P, Zhuang Z X, Chen C X, Huang H B, Qi S L, Wang X R. 2008. Study on the distributions of lead and cadmium in rats by ICP–MS with stable isotope tracer[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 27(8): 835–838 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Lihao, Bai Jiaojie, Tian Ruiyun, Wang Guochang, You Laiyong, Liang Jiani, Ci Kaidong, Liu Mengli, Kou Leyong, Zhou Lingli, Zhou Jun, Wu Dafu, Sun Bin, Zhou Jing. 2023. Cadmium remediation strategies in alkaline arable soils in Northern China: Current status and challenges[J/OL]. *Acta Pedologica Sinica*: 1–13. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/32.1119.P.20230612.1349.002.html> (in Chinese with English abstract).
- Zhang X C, Huang J, Gong Y Z, Zhang L L, Huang F. 2022a. Climate

- influence on zinc isotope variations in a loess-paleosol sequence of the Chinese Loess Plateau[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 321: 115-132.
- Zhang X Y, Chen L H, Wang X J, Hanyu T, Hofmann A W, Komiya T, Nakamura K, Kato Y, Zeng G, Gou W X, Li W Q. 2022b. Zinc isotopic evidence for recycled carbonate in the deep mantle[J]. *Nature Communications*, 13(1): 6085.
- Zhang Y X, Wen H J, Zhu C W, Fan H F, Luo C G, Liu J, Cloquet C. 2016. Cd isotope fractionation during simulated and natural weathering[J]. *Environmental Pollution*, 216(16): 9-17.
- Zhang Ying. 2018. The impact of zinc pollution on soil and plants[J]. *Vacation Tour*, 8: 86-87 (in Chinese).
- Zhang Yuxu, Wen Hanjie, Fan Haifeng, Wang Jiasheng, Zhang Jinrang. 2010. Chemical pretreatment methods for measurement of Cd isotopic ratio on geological samples[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 29(6): 633-637 (in Chinese with English abstract).
- Zhao Yu. 2020. Characteristics and risk assessment of heavy metal Cd pollution of shallow groundwater and surface water in main stream of Weihe River, China[J]. *Journal of Earth Sciences and Environment*, 42(2): 267-277 (in Chinese with English abstract).
- Zheng Guihong, Tang Lingling, Sun Jianmei, Liu Zhanmin, Cheng Chao, Feng Zhaojun. 2014. The effect of zinc on oxidative damage of koi tissues[J]. *Jiangsu Agricultural Sciences*, 42(3): 187-189 (in Chinese).
- Zhong Q H, Zhou Y C, Tsang D C W, Liu J, Yang X, Yin M L, Wu S J, Wang J, Xiao T F, Zhang Z F. 2020. Cadmium isotopes as tracers in environmental studies: A review[J]. *Science of the Total Environment*, 736: 139585.
- Zhong Songxiong, Li Xiaomin, Li Fangbai. 2021. Cadmium isotopes fractionation in soil-plant systems: A review[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 58(4): 825-836 (in Chinese with English abstract).
- Zhou Jiadong, Ma Dandan, Liu Min, Hong Xiaohui, Fu Jiahui, Jiang Luman, Lü Dandan, Fang Jiaqi, Cao Yong, Li Weidong. 2020. On the accumulation and purification of three kinds of aquatic plants to heavy metals[J]. *Journal of Hangzhou Normal University (Natural Science Edition)*, 19(1): 57-63 (in Chinese with English abstract).
- Zhou Zhen, Huang Li, Huang Guodi, Ma Customs, Peng Gang. 2023. Passivation and remediation of cadmium and zinc contaminated soil by biochar and sepiolite[J]. *Journal of Huazhong Agricultural University*, 42(2): 158-166 (in Chinese).
- Zhu C W, Liao S L, Wang W, Zhang Y X, Yang T, Fan H F, Wen H J. 2018. Variations in Zn and S isotope chemistry of sedimentary sphalerite, Wusihe Zn-Pb deposit, Sichuan Province, China[J]. *Ore Geology Reviews: Journal for Comprehensive Studies of Ore Genesis and Ore Exploration*, 95: 639-648.
- Zhu C W, Wen H J, Zhang Y X, Fan H F, Fu S H, Xu J, Qin T R. 2013. Characteristics of Cd isotopic compositions and their genetic significance in the lead-zinc deposits of SW China[J]. *Science China Earth Sciences*, 56(12): 2056-2065.
- Zhu C W, Wen H J, Zhang Y X, Fu S H, Fan H F, Cloquet C. 2017. Cadmium isotope fractionation in the Fule Mississippi Valley-type deposit, Southwest China[J]. *Mineralium Deposita*, 52(5): 675-686.
- Zhu Chuanwei, Wen Hanjie, Zhang Yuxu, Fan Haifeng, Liu Jie, Zhou Zhengbing. 2015. Analytical technique for cadmium stable isotopes and its applications[J]. *Earth Science Frontiers*, 22(5): 115-123 (in Chinese with English abstract).
- Zhu Chuanwei, Wen Hanjie, Zhang Yuxu, Fan Haifeng, Fu Shaohong, Xu Juan, Qin Tingrong. 2013. Characteristics of Cd isotopic compositions and their genetic significance in the lead-zinc deposits of SW China[J]. *Scientia Sinica (Terrae)*, 43(11): 1847-1856 (in Chinese).
- Zhu Mingde, Wang Shuzhi, Zhang Cheng'e. 1990. The effect of zinc on soil bioactivity[J]. *Journal of Agro-environmental Science*, 2: 6-9, 13-48 (in Chinese).
- Zhu X K, O'Nions R K, Guo Y, Belshaw N S, Rickard D. 2000. Determination of natural Cu-isotope variation by plasma-source mass spectrometry: Implications for use as geochemical tracers[J]. *Chemical Geology*, 163(1): 139-149.
- Zhu Z Y, Jiang S Y, Yang T, Wei, H Z. 2015. Improvements in Cu-Zn isotope analysis with MC-ICP-MS: A revisit of chemical purification, mass spectrometry measurement and mechanism of Cu/Zn mass bias decoupling effect[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 393: 34-40.
- Zhu Zhiyong, Zhu Xiangkun, Yanh Tao. 2020. A fully automated chemical separation and purification system and its application to isotope analysis[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 39(3): 384-390 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 常海伟, 刘代欢, 贺前锋. 2018. 重金属污染农田微生物修复机理研究进展[J]. *微生物学杂志*, 38(2): 114-121.
- 符志友, 冯承莲, 赵晓丽, 郭文景, 孙思杨, 刘新妹, 王宇, 李晓峰, 吴丰昌. 2019. 我国流域水环境中铜、锌的生态风险及管理对策[J]. *环境工程*, 37(11): 70-74.
- 何天荣. 1995. 乡村企业土法冶炼氧化锌对人体的危害与预防[J]. *劳动安全与健康*, 3: 30.
- 侯李云, 曾希柏, 张杨珠. 2015. 客土改良技术及其在神污染土壤修复中的应用展望[J]. *中国生态农业学报*, 23(1): 20-26.
- 胡宏韬, 程金平. 2009. 土壤锌污染修复实验研究[J]. *环境科学与技术*, 32(10): 53-56, 102.
- 黄施棋, 龚迎莉, 田世洪, 梁正伟, 朱春会. 2023. 锌同位素在地球科学研究中的新进展[J]. *地质学报*, 97(4): 1002-1029.
- 黄益宗, 郝晓伟, 雷鸣, 铁柏清. 2013. 重金属污染土壤修复技术及其修复实践[J]. *农业环境科学学报*, 32(3): 409-417.
- 孔静, 郭庆军, 魏荣菲, 朱光旭, 胡健. 2017. 锌稳定同位素分析方法及其在环境科学研究中的应用[J]. *生态学杂志*, 36(6): 1718-1726.
- 李福燕, 张黎明, 李许明, 郭彬, 陈柳燕, 漆智平. 2006. 土壤-植物系统锌污染与修复技术研究进展[J]. *安徽农业科学*, 22: 5920-5921, 5979.
- 李海涛, 杨鑫, 雷华基, 杨艳, 靳兰兰, 胡圣虹. 2021. 镉稳定同位素研究进展[J]. *岩矿测试*, 40(1): 1-15.
- 李津, 朱祥坤, 唐索寒. 2008. 低温环境下 Zn 同位素分馏的若干重要过程[J]. *岩石矿物学杂志*, 27(5): 465-471.
- 李熠, 陈熹, 肖丕显, 马琼, 吴国. 2020. 中国镉超富集植物种类组成及分布特征研究[J]. *中国野生植物资源*, 39(6): 11-16.
- 李争显, 李伟, Lei Jiajun, Li Qianyu, 刘林涛, 周廉. 2020. 常见金属元素对人体的作用及危害[J]. *中国材料进展*, 39(12): 934-944.
- 李智, 许英奎, 朱丹, 李世杰, 李雄耀, 刘建忠. 2023. 锌同位素在行星科学中的研究进展[J]. *矿物学报*, 43(3): 273-283.
- 梁莉莉, 刘从强, 王中良, 朱祥坤, 宋柳霆, 李津. 2008. 喀斯特高原湖泊生物地球化学过程中的锌同位素特征[J]. *岩石矿物学杂志*, 27(4): 326-334.

- 刘梦蜀, 张群, 张英男, 张兆峰, 黄方, 于慧敏. 2019. 镉同位素分析方法及国际标样的镉同位素组成[C] //中国矿物岩石地球化学学会第17届学术年会论文集, 989.
- 刘意章, 肖唐付, 朱建明. 2015. 镉同位素及其环境示踪[J]. 地球与环境, 43(6): 687-696.
- 马桂云, 张振华, 严少华, 唐婉莹. 2003. 重金属对鱼类污染的研究进展[J]. 江苏环境科技, 16(2): 38-40.
- 马蕾, 李丹丹, 吕逸文, 王勋, 王泽洲, 李孟伦, 杨春, 瞿媛汝, 舒梓坦, 刘盛遨. 2022. 锌同位素地球化学及应用研究进展[J]. 地球化学, 51(2): 161-175.
- 苗鑫, 陈林捷, 周飞杨, 刘星, 何栋, 郑洪涛, 朱振利. 2021. 高精度镉同位素分析样品消解方法对比研究[J]. 分析测试学报, 40(6): 947-953.
- 彭毛, 刘波, 邢小苗, 周业丰, 王卓然, 李成, 魏建林. 2022. 稻田重金属镉污染治理效果研究[J]. 粮食科技与经济, 47(5): 4.
- 任邦方, 凌文黎, 张军波, 张永清, 段瑞春. 2007. Zn同位素分析方法及其地质应用[J]. 地质科技情报, 26(6): 30-35.
- 邵明昊, 左胜鹏, 洪文秀. 2020. 霍甫水丝蚓 (*Limnodrilus hoffmeisteri*) 环境监测与生态修复效应研究进展[J]. 环境科学导刊, 39(2): 1-9.
- 宋文睿, 朱传威, 杨振, 吴云柱, 李乾坤, 高立生, 张嘉玮, 张羽旭, 樊海峰, 温汉捷. 2023. 贵州纳雍枝铅锌矿床成因研究: 来自镉同位素和微量元素的约束[J]. 矿物岩石地球化学通报, 42(1): 206-214.
- 谭德灿, 朱建明, 李社红, 任堃, 赵博, 王静, 曾理. 2017. 同位素双稀释剂法的原理与应用 II: 应用部分[J]. 矿物岩石地球化学通报, 36(6): 948-954.
- 谭德灿, 朱建明, 王静, 陶发祥, 曾理. 2016. 同位素双稀释剂法的原理与应用 I: 原理部分[J]. 矿物岩石地球化学通报, 35(1): 138-145.
- 田伟莉, 柳丹, 吴家森, 王立江, 陈昆柏. 2013. 动植物联合修复技术在重金属复合污染土壤修复中的应用[J]. 水土保持学报, 27(5): 188-192.
- 涂光炽, 高振敏, 胡瑞忠, 张乾, 李朝阳, 赵振华, 张宝. 2004. 分散元素地球化学及成矿机制[M]. 北京: 地质出版社, 1-400.
- 万丹, 陈玖斌, 张婷, 安宇宸, 帅旺财. 2022. 镉同位素分馏及其在示踪土壤镉来源和迁移转化过程中的应用进展[J]. 岩矿测试, 41(3): 341-352.
- 王静, 魏恒, 潘波. 2023. 中国农田土壤 Cd 累积分布特征及概率风险评价[J]. 环境科学, 44(7): 4406-4416.
- 王曙光, 刘社堂, 南卡俄吾, 徐艳. 2016. 锌同位素示踪技术在土壤污染溯源中的应用[J]. 西部大开发(土地开发工程研究), (2): 61-65.
- 王伟中, 张朝晖, 温汉捷, 朱传威, 张羽旭. 2020. 镉同位素在古环境重建中的应用: 以晚泥盆世弗拉期—法门期生物灭绝事件为例[J]. 矿物岩石地球化学通报, 39(1): 80-88.
- 王银泉, 周涛发, 李湘凌. 2013. 镉同位素示踪技术在土壤和沉积物镉污染源解析中的应用进展[J]. 矿物学报, 33(2): 713-714.
- 王中伟, 袁玮, 陈玖斌. 2015. 锌稳定同位素地球化学综述[J]. 地学前缘, 22(5): 84-93.
- 魏荣菲, 郭庆军, 杨俊兴, 朱光旭, 张哈芝, Marc Peters, 王春雨, 万鹰昕. 2014. 镉同位素技术在环境科学研究中的应用进展[J]. 生态学杂志, 33(2): 525-536.
- 魏树和, 徐雷, 韩冉, 窦薛楷, 杨微. 2019. 重金属污染土壤的电动-植物联合修复技术研究进展[J]. 南京林业大学学报(自然科学版), 43(1): 154-160.
- 魏树和, 周启星, 王新, 张凯松, 郭观林. 2004. 一种新发现的镉超积累植物龙葵 (*Solanum nigrum* L.) [J]. 科学通报, 24: 2568-2573.
- 吴晓梅, 叶美锋, 吴飞龙, 林代炎. 2018. 狐尾藻对生猪养殖场沼 Cu、Zn 的富集与净化效果[J]. 福建农业学报, 33(11): 1195-1200.
- 武巍, 张之鑫, 牛红红, 王巍巍, 蔡玉红. 2014. 浅析土壤重金属污染及修复措施[J]. 农业与技术, 8: 249-251.
- 向中兰. 2001. 补锌过量对人体的危害[J]. 现代医药卫生, 9: 727.
- 向佐朋, 李波, 王新富, 唐果. 2020. 不同类型铅锌矿床中闪锌矿的 Zn 同位素组成特征[J]. 昆明理工大学学报: 自然科学版, 45(1): 32-41.
- 熊捷廷, 弓晓峰, 江良, 李昊霖, 袁少芬, 林媛, 吴莉. 2021. 鄱阳湖水体沉积物中 Zn、Cd 对底栖生物的毒性效应及基准验证[J]. 湖泊科学, 33(6): 1687-1700.
- 徐慧婷, 张炜文, 沈旭阳, 傅巨阳, 陈菲菲, 王艳, 杨梦, 赵桐鹤, 朱维琴. 2019. 重金属污染土壤原位化学固定修复研究进展[J]. 湖北农业科学, 58(1): 10-14.
- 闫家蕾, 李雁宾. 2023. 海洋镉生物地球化学循环研究进展[J]. 环境化学, 42(3): 720-732.
- 杨红飞, 严密, 姚婧, 王友保, 刘登义. 2007. 铜、锌污染对油菜生长和土壤酶活性的影响[J]. 应用生态学报, 7: 1484-1490.
- 杨勇, 何艳明, 栾景丽, 刘景洋, 郭玉文. 2012. 国际污染场地土壤修复技术综合分析[J]. 环境科学与技术, 35(10): 92-98.
- 姚振楠, 钮恺之, 李明, 徐子茜. 2021. 化学淋洗法修复土壤中 Cd、Pb、As 的工程研究[J]. 广东化工, 48(12): 154-156.
- 俞文钰, 郝桐锋, 南海林, 张树林, 张清靖. 2023. 水生植物治理水体重金属污染的研究进展[J]. 现代农业科技, 841(11): 156-158, 164.
- 张建平, 庄峙厦, 陈成祥, 黄华斌, 齐士林, 王小如. 2008. 大鼠体内铅镉分布的稳定同位素示踪 ICP-MS 研究[J]. 分析测试学报, 27(8): 835-838.
- 张力浩, 白皎杰, 田瑞云, 王国昌, 游来勇, 梁家妮, 慈凯东, 刘梦丽, 寇乐勇, 周伶俐, 周俊, 吴大付, 孙斌, 周静. 2023. 中国北方碱性农田土壤镉污染修复: 现状与挑战[J/OL]. 土壤学报: 1-13. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/32.1119.P.20230612.1349.002.html>.
- 张莹. 2018. 锌污染对土壤和植物的影响[J]. 度假旅游, 8: 86-87.
- 张羽旭, 温汉捷, 樊海峰, 王加昇, 张锦让. 2010. Cd 同位素地质样品的预处理方法研究[J]. 分析测试学报, 29(6): 633-637.
- 赵玉. 2020. 渭河干流浅层地下水与地表水中重金属 Cd 污染特征及风险评价[J]. 地球科学与环境学报, 42(2): 267-277.
- 郑桂红, 唐玲玲, 孙建梅, 刘缠民, 程超, 冯照军. 2014. 重金属锌对锦鲤组织氧化损伤的作用[J]. 江苏农业科学, 42(3): 187-189.
- 钟松雄, 李晓敏, 李芳柏. 2021. 镉同位素分馏在土壤-植物体系中的研究进展[J]. 土壤学报, 58(4): 825-836.
- 周佳栋, 马丹丹, 刘敏, 洪小慧, 傅嘉辉, 蒋璐蔓, 吕丹丹, 方佳琪, 曹勇, 李伟东. 2020. 三种水生植物对重金属的富集及净化能力研究[J]. 杭州师范大学学报(自然科学版), 19(1): 57-63.
- 周振, 黄丽, 黄国棣, 马海关, 彭岗. 2023. 生物炭和海绵石复配对镉和锌复合污染土壤的钝化修复[J]. 华中农业大学学报, 42(2): 158-166.
- 朱传威, 温汉捷, 张羽旭, 樊海峰, 付绍洪, 徐娟, 覃廷荣. 2013. 铅锌矿床中的 Cd 同位素组成特征及其成因意义[J]. 中国科学: 地球科学, 43(11): 1847-1856.
- 朱传威, 温汉捷, 张羽旭, 樊海峰, 刘洁, 周正兵. 2015. Cd 稳定同位素测试技术进展及其应用[J]. 地学前缘, 22(5): 115-123.
- 朱铭莪, 王淑芝, 张成娥. 1990. 锌对土壤生物活性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2: 6-9, 13-48.
- 朱志勇, 朱祥坤, 杨涛. 2020. 自动分离提纯系统的研制及其在同位素分析测试中的应用[J]. 岩矿测试, 39(3): 384-390.