第 58 卷 第 5 期
2025 年（总 243 期）

西 北 地 质
NORTHWESTERN GEOLOGY

Vol. 58 No. 5
2025(Sum243)

引文格式：杨华炜，孙国超，许星颖月，等. 高精度 Cd 同位素分析测试方法的建立及其地质应用[J]. 西北地质，2025，58(5)：171−178. DOI：10.12401/j.nwg.2025056

Citation：YANG Huawei，SUN Guochao，XU Xingyingyue，et al. Establishment of High Precision Cd Isotope Analysis Method and Its Geological Application[J]. Northwestern Geology，2025，58(5)：171−178. DOI：10.12401/j.nwg.2025056

高精度 Cd 同位素分析测试方法的建立及其地质应用

杨华炜[1]，孙国超[2]，许星颖月[2]，徐利强[1]，张飞[1]，张达玉[1,*]

（1. 合肥工业大学资源与环境工程学院，安徽 合肥 230009；2. 中国科学技术大学地球和空间科学学院，岩石圈演化与环境演变全国重点实验室，安徽 合肥 230026）

摘 要：镉(Cd)有 8 个稳定同位素，且具有高度挥发性(半凝聚温度 Tc=430 K，1 Pa)，导致其在地球和陨石中的丰度都很低，这给精确测试 Cd 同位素带来了极大难度。近年来随着多接收电感耦合等离子质谱(MC-ICP MS)的广泛应用，使得精确测定 Cd 同位素比值成为可能。笔者优化了 Cd 的分离纯化步骤，并建立了采用双稀释剂校正的高精度 Cd 同位素测试方法。通过优化酸性体系、树脂体积、淋洗液浓度和淋洗液量，Cd 的回收率达到 99.5%，残留元素/Cd 比率＜0.07%，可以有效地实现 Cd 与基质元素(Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Pd、Ag、In、Sn、Sm、Pb)的分离，能更好地满足 Cd 同位素的测定要求。已有研究表明，热液系统中的地质过程(如硫化物沉淀、流体运移及温度变化等)会导致 Cd 同位素分馏，尤其是在低温体系中分馏作用显著，而高温体系中分馏作用较弱。Cd 同位素数据在铅锌矿床的成因类型判别、成矿流体演化以及成矿物质来源示踪等矿床学研究中具有重要意义。使用文中建立的新方法，笔者对铜陵地区的新桥和荷花山矿区的闪锌矿样品进行了测试，测得的 Cd 同位素数据指示了铅锌矿床的成因类型判别、成矿流体演化以及成矿物质来源等地质问题。

关键词：Cd 同位素；分离纯化；MC-ICP MS；双稀释剂

中图分类号：P597　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：1009-6248(2025)05-0171-08

Establishment of High Precision Cd Isotope Analysis Method and Its Geological Application

YANG Huawei[1], SUN Guochao[2], XU Xingyingyue[2], XU Liqiang[1], ZHANG Fei[1], ZHANG Dayu[1,*]

（1. School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, Anhui, China；
2. School of Earth and Space Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, Anhui, China）

Abstract：Cadmium (Cd) has eight stable isotopes and is highly volatile (semi-condensed temperature Tc= 430 K, 1 Pa), resulting in low abundance in the earth and meteorites, which makes it very difficult to accurately measure Cd isotopes. In recent years, with the wide application of multi-receiver inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP MS), it is possible to accurately determine the isotope ratio of Cd. In this paper, the

收稿日期：2024-12-03；**修回日期**：2025-04-02；**责任编辑**：曹佰迪

基金项目：深地国家科技重大专项(2025ZD1006003)，安徽省自然资源厅科技项目(2023-K-17、2021-g-2-11)联合资助。

作者简介：杨华炜(2000−)，男，硕士生，地质资源与地质工程专业。E−mail：2022110695@mail.hfut.edu.cn。

* **通讯作者**：张达玉(1985−)，男，教授，博士研究生导师，矿物学岩石学矿床学专业。E−mail：dayuzhang@hfut.edu.cn。

separation and purification steps of Cd were optimized, and a high precision Cd isotope measurement method with double diluent correction was established. By optimizing the acid system, resin volume, eluent concentration and eluent volume, the recovery rate of Cd is 99.5%, and the residual element/Cd ratio & lt≤0.07%, which can effectively realize the separation of Cd from matrix elements (Zn, Ga, Ge, Zr, Nb, Mo, Pd, Ag, In, Sn, Sm, Pb) and better meet the requirements of Cd isotope determination. Previous studies have shown that geological processes in hydrothermal systems, such as sulfide precipitation, fluid migration and temperature changes, will lead to Cd isotope fractionation, especially in low temperature systems, while in high temperature systems, fractionation is weak. Cd isotope data are of great significance in the discrimination of genetic types of lead-zinc deposits, the evolution of ore-forming fluids and the tracing of ore-forming material sources. Using the new method established in this paper, we have tested the sphalerite samples from Xinqiao and Hehuashan mining areas in Tongling area. The measured Cd isotope data indicate the geological problems such as genetic type discrimination, ore-forming fluid evolution and ore-forming material sources of lead-zinc deposits.

Keywords：Cd isotope；separation and purification；MC-ICP MS；Double diluents

镉（Cd）元素位于元素周期表第五周期第 IIB 族，是一种亲铜的稀散元素（冯新斌等，2021），具有^{106}Cd（1.25%）、^{108}Cd（0.89%）、^{110}Cd（12.47%）、^{111}Cd（12.80%）、^{112}Cd（24.11%）、^{113}Cd（12.23%）、^{114}Cd（28.74%）和^{116}Cd（7.52%）等 8 个稳定同位素。Cd 同位素相对质量差异高达 9.4%（Rehkämper et al., 2012；朱传威等，2015），因此被广泛用于地球和行星科学各分支学科的研究中，如宇宙化学系统演化（Rosman et al., 1975, 1988；Lodders 2003）、铅锌矿床形成过程（Zhu et al., 2013, 2014）、海洋环境中镉元素生物循环（Lacan et al., 2006；Xue et al., 2012）、古海洋生产力水平重建（Lacan et al., 2006；王伟中等，2020）以及追踪地表环境中 Cd 的来源（Zhong et al., 2020；Bao et al., 2022；万丹等，2022）等。

目前，学界主要使用热电离质谱（TIMS）和多接收质谱仪（MC- ICP MS）两种方法来进行 Cd 同位素测试。与 TIMS 测试方法相比，MC-ICP MS 在 Cd 同位素测试方面具有一定的优势，如分析速度快、样品消耗量少、信号灵敏度和测试精度高等优点（Zhong et al., 2020；李海涛等，2021），因此成为当前主流的测试仪器。但因 Cd 具有高的第一电离能（8.99 eV），Cd 在 ICP 离子源中的离子化效率高，测试过程中易产生同质异位素的干扰，如^{108}Pd 对^{108}Cd、^{110}Pd 对^{110}Cd、^{112}Sn 对^{112}Cd、^{113}In 对^{113}Cd、^{114}Sn 对^{114}Cd、^{116}Sn 对^{116}Cd，以及 Zn、Zr、Mo、Ge、Ga、Ag、Nb、Ru、Se 与 Ar、O 所形成的等离子体团等（Wombacher et al., 2003；Cloquet et al., 2005；段桂玲等，2016），导致获得 $\delta^{114/110}$Cd 的精度较低，无法区分大多数地质和环境样品中的 Cd 同位素分馏。故对含 Cd 样品而言，使用 MC-ICP MS 进行 Cd 同位素测试之前需要进行 Cd 元素的分离纯化。

现今文献中报道的 Cd 同位素的分离纯化方法分为单柱或双柱两类（Wombacher et al., 2003；Cloquet et al., 2005；段桂玲等，2016；谢胜凯等，2020）。前人早期使用双柱法进行分离纯化，首先采用阴离子交换树脂 AG1-X8 去除大部分基质元素，然后使用 TRU Spec 树脂将残余的 Sn 与 Cd 进一步分离（Wombacher et al., 2003）。虽然先后采用 AG1-X8 阴离子交换树脂和 TRU Spec 树脂能够从样品中能有效分离 Cd，但 Cd 的回收率仍较低，且增加了实验复杂性。此后，Cloquet 等（2005）对双柱法进行了改进（单柱法），使用 AG-MP-1M 阴离子交换树脂和不同浓度梯度的 HCl 去除样品中的基质元素。根据 Cd 和其他基质元素在 AG-MP-1M 阴离子交换树脂上分配系数的差异，使用单根 AG-MP-1M 阴离子交换树脂以及不同浓度梯度的 HCL 有效的将 Cd 从环境样品中分离，但 Cd 的回收率通常小于 95%。

在以 HCl 为介质分离纯化 Cd 时，有部分 Sn 仍残留在 AG-MP-1M 上，导致测试过程存在 Sn 干扰（张羽旭等，2010）。Strelow 等（1978）发现在用 HBr（0.25 N）代替 HCl 时，AG-MP-1M 阴离子交换树脂上 Cd 的分配系数大于 50 000，而 Sn 的分配比小于 1。段桂玲等（2016）首次提出用 0.1 mol/L HBr + 0.5 mol/L HNO3 复合酸进行含 Cd 样品的分离纯化，可有效去除 AG-MP-1M 阴离子交换树脂上 Sn 和其他干扰元素。在此基础上，谢胜凯等（2020）使用 AG-MP-1M 阴离子交换树脂在氢溴酸体系中分离 Cd，在 Cd 分离过程中，采用

0.25N HBr 上柱分离, 达到了 Cd 回收率和 Sn 淋洗率的分离要求, 且使镉回收率达到了 99.1%。低 Cd 含量的天然地质样品具有更为复杂的共生组分, 若要达到上机测试的浓度要求, 样品需求量会增大; 天然样品的 Cd 同位素质量数跨度大, 干扰元素多, 酸淋洗体积大, 方法难以复现等问题仍然存在。与其他金属稳定同位素测试相似, 对含 Cd 样品进行分离纯化是获取其高精度 Cd 同位素数据的前提(张羽旭等, 2010; Rehkämper et al., 2012)。因此, 精确有效地分离纯化 Cd 元素在技术上仍有待进一步完善(吕树彬等, 2024)。

笔者在已报道的 Cd 同位素分离纯化及测试方法的基础上, 改进和完善了 Cd 的分离纯化流程与测试方法, 提升了 Cd 的回收率及测试精度, 建立了快速准确的天然样品的 Cd 同位素分析方法, 对拓展 Cd 同位素在地质学研究中的应用具有重要的实践意义。

1　实验流程

文中在大量实验基础上, 改进了仅使用阴离子交换树脂(AG-MP-1M)完成 Cd 同位素的分离纯化过程的方法。本次实验工作在中国科学技术大学岩石圈演化与环境演变全国重点实验室完成。实验流程简述如下。

1.1　样品消解

本次样品消解过程如图 1 所示。

(1)称取适量样品(>100 ng Cd)置于特氟龙溶样罐中, 用去离子水湿润后、加入 1∶1∶1 的浓盐酸(BVIII 电子级, 纯化两次)、浓硝酸(BVIII 电子级, 纯化两次)、浓氢溴酸(BVIII 电子级, 纯化两次)的混合酸总计 3 ml 并摇匀。将溶样罐置于电热板上, 在 150 ℃ 下加热消解(24～48 h), 期间不断震荡至样品完全溶解。

(2)打开罐盖, 将溶样罐置于电热板上, 并在 100 ℃ 下低温蒸干, 再沿罐壁滴加 1～2 ml 浓硝酸, 同时转动溶样罐摇匀后盖上溶样罐盖并旋紧, 放在控温电热板上(150 ℃)加热 24 h 左右, 进一步氧化改变 Cd 的离子态。

(3)打开溶样罐, 样品蒸至近干, 将控温电热板升温至 180 ℃, 赶尽样品中氟。

(4)在样品中加入等比例的 0.5 N H_3BO_3 和 2 N HCl 混合酸, 摇匀后对样品进行络合, 在 100 ℃ 低温条件下蒸干。

(5)最后加入 2 ml 0.25 N HBr, 将其放在电热板上 120 ℃ 进行保温。

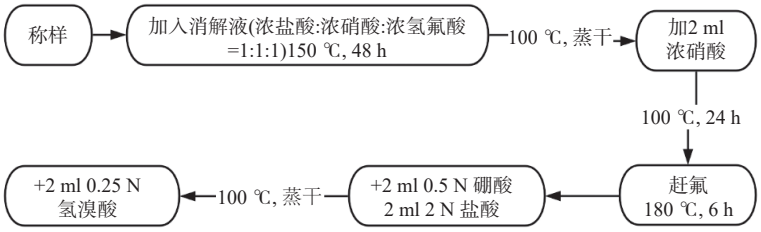


图1　样品消解流程图

Fig. 1　Sample digestion flow chart

1.2　分离纯化

首先将 1.5 ml AG-MP-1M 阴离子交换树脂(Bio-rad 100～200 mesh)填充到离子交换柱(内径 4 mm、外径 8 mm、容量 15 ml)中, 依次用 5 mL 0.5 N HNO_3 和 5 mL Milli-Q H_2O 清洗, 最后用 5 mL 0.25 N HBr 平衡树脂。Cd 在层析柱中分离纯化过程如表 1 所示。

待树脂平衡完成后, 将 2 ml 0.25 N HBr 中的样品溶液加载到层析柱中, 随后加入 12 ml 0.25 N HBr 洗脱基质, 这是因为在 HBr 环境下 Cd 在 AG-MP-1M 阴离子交换树脂上中具有极高的分配系数(>50 000)会牢牢吸附在树脂上, 而大部分的基质元素(例如 Zn、

表 1　Cd 在层析柱中分离纯化过程

Tab. 1　Separation and purification process of Cd in chromatography column

试剂	用量	备注
AG-MP-1M树脂	1.3 ml	填充树脂
0.5 N HNO_3	5 ml	清洗树脂
Mini Q H_2O	5 ml	清洗树脂
0.25 N HBr	5 ml	平衡树脂
0.25 N HBr	2 ml	上样
0.25 N HBr	12 ml	淋洗基质
2 N HCl	2 ml	转换体系
0.05 N HCl	14 ml	洗脱Pb
0.000 6 N HCl	12 ml	回收Cd
Mini Q H_2O	10 ml	清洗树脂

Ga、Ge、Zr、Nb、Pd、Ag、In、Sn、Sm)具有极低的分配系数,易从树脂上洗脱。之后再加入 2 ml 2 N HCl 将树脂由氢溴酸环境切换成盐酸环境中,加入 14 ml 0.05 N HCl 洗脱树脂上吸附的 Mo 与 Pb。最后再用 12 ml 0.000 6 N HCl 回收 Cd,最终可得到干净且回收率高的 Cd 的“纯净溶液”。

依次用 1 ml 的离心管收集整个过程中被淋洗出的溶液,用 ICP MS 测定每管溶液中元素的响应值,确定各个元素在淋洗过程中从树脂上的脱落顺序,得到其淋滤曲线,并准确划分 Cd 的最佳回收区间。

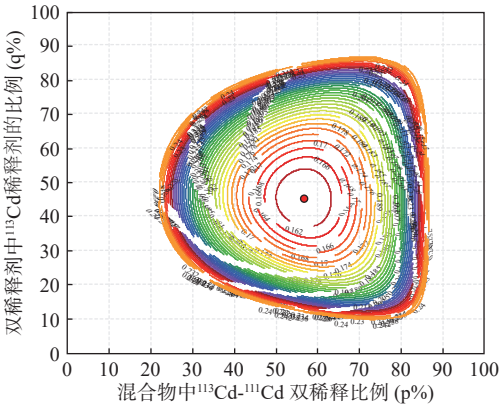
1.3 双稀释剂选取与标定

双稀释剂法可以有效矫正化学分离和质谱分析测试过程中的同位素分馏。笔者按照 Rudge 等(2009)中 Double Spike Toolbox 的描述,选取 ^{111}Cd-^{113}Cd 作为双稀释剂,因为它们在样品/稀释剂比例变化很大时仍能保持良好的分析精度以及更小的理论分析误差。笔者用于双稀释剂计算的同位素包括 ^{110}Cd-^{111}Cd-^{113}Cd-^{114}Cd,表达结果中以 ^{110}Cd 作为分母。双稀释购自 Isoflex(USA, www.isoflex.com),均以氧化物形式储存,^{111}Cd-^{113}Cd 纯度分别为 97.20% 和 94.80%。双稀释剂标定包括以下 3 个步骤。

(1)采用蒙特卡洛方法计算最佳稀释比以及两个单稀释剂的比值(图 2)(Rudge et al., 2009, Feng et al., 2015)。结果显示,最优稀释比为 56.71%,对应的 ^{111}Cd∶^{113}Cd 值为 54.91∶45.09。根据计算的双稀释组成,准确称量相应质量的 ^{111}Cd 和 ^{113}Cd 稀释剂分别置于 30 ml PFA 溶样罐中,并加入 50%v/v 盐酸,盖盖拧紧置于 100 ℃ 电热板上直至完全溶解。随后,根据计算的双稀释剂组成,取一定质量的 ^{111}Cd 和 ^{113}Cd 稀释剂先后至于 1 L 的 PFA 容器中,用 2% HNO_3 将其稀释至 200×10^{-9}。

(2)Cd 同位素比值为 NIST SRM 3108 的相对值,$\delta^{114/110}Cd_{SRM\ 3108}=((^{114}Cd/^{110}Cd)_{sample}/(^{114}Cd/^{110}Cd)_{SRM\ 3108}-1)*1\,000$,因此必须对 NIST 3108 中各个 Cd 同位素的组成进行准确测量,这里按 Klaver 等(2019)的方法在 Neptune Plus 上进行测试。多次测量 20×10^{-9} 的 NIST SRM 3108 镉溶液,并基于指数法的内部归一化方法校正质量分馏(即归一化至 ^{111}Cd/^{114}Cd = 0.445 26)(Abouchami et al., 2013)。

(3)确定双稀释剂和一系列标准混合物(双稀释剂比例为 0.2~0.8)的同位素比值。校准的双稀释剂溶液的同位素比值由迭代计算得到,这个迭代过程类似于使用牛顿–拉夫森迭代法(Albarède et al., 2004)。不过,在这种情况下,测得的 NIST SRM 3108 值被视为双稀释剂的“真实”组成,而测得双稀释剂同位素组成的值被视为样品的初始比值。因此,获得校准的双稀释组成是相对于 NIST SRM 3108 的 ^{114}Cd/^{110}Cd 值的相对比值。需要注意的是,在其它 Neptune Plus 上获得的 SMR 3108 的 $\delta^{114/110}Cd_{SRM\ 3108}$ 值可能会偏离零基准,这可能是由于这两台仪器的分馏行为差异所致。这种偏差在样品和同位素标准中是一致且稳定的,因此可以在后续的 SSB 校正中进行修正。通过向 50 ng 标准或样品中添加约 50 ng 的双稀释剂,获得了最佳的稀释剂/样品比(混合物中 50% 的双稀释剂)(表 2)。虽然这些结果与理论计算结果之间稍有差距,但从稀释比和双稀释剂比值变化模拟结果上看,采用笔者标



采用蒙特卡洛计算方法(Rudge et al. 2009, Feng et al. 2015),使用同位素为 ^{110}Cd-^{111}Cd-^{113}Cd-^{114}Cd;等高线以 $\delta^{114}/^{110}Cd_{SRM3108}$ 值的最佳误差的 1% 为间隔;中央的红点表示计算得到的最佳双稀释剂组成

图2 ^{111}Cd-^{113}Cd 双稀释剂误差等值线随稀释比和单稀释剂比例变化图

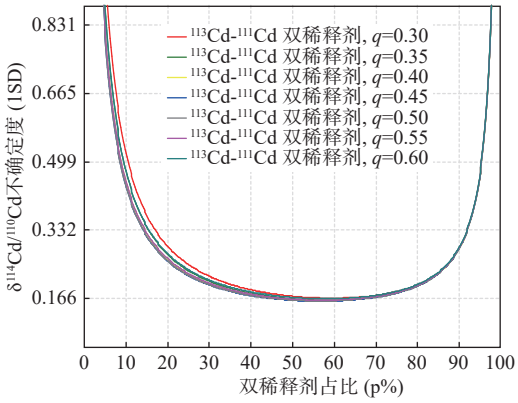
Fig. 2 The variation of ^{111}Cd-^{113}Cd double diluent error isoline with dilution ratio and single diluent ratio

表 2 NIST 3108 和双稀释剂 Cd 同位素组成

Tab. 2 Isotope composition of NIST 3108 and double diluent Cd

同位素	NIST 3108	双稀释剂
^{110}Cd	0.127	0.008
^{111}Cd	0.131	0.502
^{112}Cd	0.246	0.015
^{113}Cd	0.125	0.461
^{114}Cd	0.294	0.013
^{116}Cd	0.077	0.001

定的稀释剂与用最佳稀释比计算得到的稀释剂矫正出的数据结果并无差别(图 3)。



q 表示^{113}Cd 占^{111}Cd-^{113}Cd 双稀释剂的比例

图3　不同单稀释剂比例和稀释比条件下模拟计算误差

Fig. 3　The error of simulation calculation under the condition of different single diluent ratio and dilution ratio

1.4　MC-ICP MS 测试

在 MC-ICP MS 测试时需要对仪器进行质量干扰校正, 常用方法共有样品标准交叉法(SSB)、外标法和双稀释剂法(DS)3 种。目前, 双稀释剂法对 MC-ICP MS 仪器质量歧视效应及质谱干扰的校正效果好, 精度高, 是现阶段最为严谨的 Cd 同位素分馏校正方法。笔者采用双稀释剂法进行校正, 实验过程中使用的 3 种纯 Cd 标准溶液, 包括 NIST SRM 3108、BAM I012 Cd (Zhong et al., 2023b)和 Spex Cd (Zhong et al., 2023a)。

将回收的 Cd 的“纯净溶液”, 进行 100 ℃ 蒸干, 并加入 2 ml 2% 的 HNO_3 溶液, 将得到溶液进行浓度匹配后, 使用自由雾化进样方式引入质谱。为避免交叉污染, 样品测试完成后分别使用 5 wt% 和 2 wt% HNO_3 对进样体系进行清洗, 然后再进行下一个样品的测试。需要注意的是, 高浓度 Cd 样品须适当稀释后再测试, 以保证仪器的灵敏度。样品 Cd 同位素测试全部采用静态方式, 法拉第杯结构参考 Guo 等(2022): L3=^{110}Cd, L2=^{111}Cd, Ll=^{112}Cd, Center=^{113}Cd, H1=^{114}Cd, H2=^{115}In, H3=^{116}Cd, H4=^{117}Sn。测试过程中的仪器参数见表 3。为了获得高精度 Cd 同位素测定结果, 本实验采用了 Ni 锥和 X 提取锥和膜去溶装置(Aridus II), 通常使用 100 μl/min 雾化器时, ^{114}Cd 的信号强度为 2～2.5 V(溶液中 Cd 浓度为 20 ng/mL)。在样品测试之前, 使用 NIST 3108 100 ng/mL 的标准溶液对 Neptune Plus 进行参数优化, 以获得最高灵敏度和最佳峰形。

表 3　Neptune Plus 测试过程中的仪器参数

Tab. 3　Instrument parameters during Neptune Plus testing

参数	值
冷却气	～16 l/min
辅助气	～0.8 l/min
雾化气	～0.85 l/min
分辨率	低分辨
锥组合	Jet + X (nickel)
RF能量	1 200
膜去溶	Aridus II
吹扫气	～1.1/min
雾化流量器	～100 μl/min
检测器	Faraday cup
灵敏度	～300 V/ppm 114Cd
循环次数	30 cycle/次 *2次
积分时间	4.194 s
清洗时间	240 s

2　结果与讨论

2.1　分离纯化流程优化

本工作改进了 Cd 在 HBr 体系中分离纯化方法, 在大量实验基础上使用 7 种标准物质(GSR-1、GSR-3、GSD-12、GSS-5a、GSP-2、BHVO-2、BCR-2)中分离纯化 Cd, 得到 Cd 回收的最佳区间为 28～36 mL(图 4), 即使在高 Cd 含量的铅锌矿石样品时, 也能够得到相同淋洗区间。

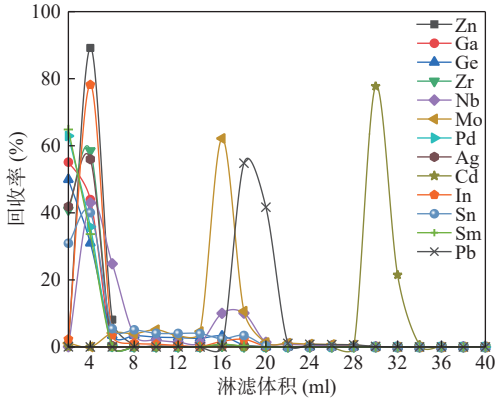


图4　Cd 与干扰元素的淋洗曲线(GSR-1、GSR-3、GSD-12、GSS-5a、GSP-2、BHVO-2、BCR-2)

Fig. 4　Elution curves of Cd and interfering elements (GSR-1, GSR-3, GSD-12, GSS-5a, GSP-2, BHVO-2, BCR-2)

文中将溶解在 0.25 N HBr 中的国际标样(GSR-1、GSR-3、GSD-12、GSS-5a、GSP-2、BHVO-2、BCR-2)加载到 AG-MP-1M 阴离子交换树脂上并进行 Cd 分离试验。在经过多次的平行实验发现,0.000 6 N HCl 淋洗 Cd 的效果最好,干扰强烈的基质元素(Mo、Pd、In、Sn、Pb)的去除率>99.8%。虽然在纯水条件下也可以有效的洗脱 Cd,但前人研究表明在稀盐酸条件下淋洗 Cd 时,Pd 可以吸附在树脂上而不被淋洗下来,而在纯水条件下,二者都会被淋洗下来。

对于天然样品 Cd 含量较低的,为保证上机测试的含量,在溶样时需称取足够多的样品(>250 mg),在上样时需 10 ml 才能完全溶解样品,在上柱时为了使目标元素完全吸附在树脂上,需分步上样,每次 2 ml。若一次上样会导致样品在重力作用以及上方样品的压力的状态下,溶液快速阴离子交换树脂,使得目标元素未有充足时间与树脂进行离子交换,导致样品的提前出溶,回收率低,故需分部上样保证其 Cd 回收率。对于 Cd 含量高的样品,溶样量少且简单迅速,过柱分离的效果会更好。

首先样品在 2 ml 0.25 N HBr 的介质中,加载到 AG-MP-1M 阴离子交换树脂上,紧接着加入 12 ml 0.25 N HBr 淋洗基质元素,可以有效地除去大多数基体元素(例如 Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Pd、Ag、In、Sn、Sm),并且使用 HBr 体系,能够很好的规避 Sn 洗脱不干净的情况,极大限度的降低了 Sn 对 Cd 同位素测试的干扰(图 4)。此外,从淋滤曲线上还可以看出,Pd 和 In 也得到了有效的洗脱。随后,用 2 ml 2 N HCL 切换酸性环境后,在使用 14 ml 0.05 N HCl 将溶液中的 Pb 洗脱,最后使用 12 ml 0.000 6 N HBr 回收 Cd。在通过大量的淋洗实验得到的数据来看,Cd 的回收率可达到 99.5% 以上。

多接收电感耦合质谱仪(MC-ICP MS)在测试 Cd 同位素时,某些元素可产生直接同量异位素干扰,或者可能在 Cd 同位素分析过程中与 N、Ar、O 形成氮化物、氩化物和氧化物相关的分子干扰。为评估本方法的有效性,笔者根据上述淋洗参数,从 7 种标准物质(GSR-1、GSR-3、GSD-12、GSS-5a、GSP-2、BHVO-2、BCR-2)中提取 Cd,这些物质通过以上方法分离纯化。测试结果表明,残留元素/Cd 比率<0.07%(图 3),且除 Nb 外,Zn、Ga、Ge、Zr、Pd、Ag、In、Sn 等基质元素的基质元素/Cd 比值<0.04,这说明基质元素被有效地从含 Cd 溶液中去除,干扰元素含量低于 Cd 同位素分析过程中可能引起基质效应或分子和同量异位素干扰的水平。

2.2 MC-ICP MS 测试结果

基于文中上述建立的方法,笔者对安徽省两个典型铅锌–多金属矿床(新桥和荷花山)的 Cd 同位素进行了测试,测试过程中采用 BAM I012 Cd 和 Spex Cd 监控双稀释剂对仪器的质量分馏矫正情况。考虑到笔者 Cd 流程的回收率>99.5%,同时闪锌矿的淋滤曲线与笔者采用天然样品得到 Cd 元素的区间一致,且目前并没有已知 Cd 同位素值的单矿物标准,笔者在此并未采用岩石标样对流程进行监控。测试过程中对数据进行处理,监控标准 BAM I012 Cd 和 Spex Cd 测出的 $\delta^{114/110}$Cd 测量的测试结果分别为−1.35±0.04‰(2SD)和−2.04±0.04‰(2SD)。新桥矿床闪锌矿样品的 $\delta^{114/110}Cd_{SRM\ 3018}$ 值为−0.12±0.05‰,$\delta^{112/110}Cd_{SRM\ 3018}$ 值为 −0.06±0.06‰,与王银泉等(2014)得的数据基本一致(−0.57±0.01‰～0.73±0.02‰);荷花山矿床闪锌矿的 $\delta^{114/110}Cd_{SRM\ 3018}$ 值为 0.2±0.04‰,$\delta^{112/110}Cd_{SRM\ 3018}$ 值为 −0.10±0.03‰),与刘光贤等(2017)得到的数据基本一致(早期为 0.09‰～0.30‰、晚期为−0.05‰～0.52‰)(图 5)。

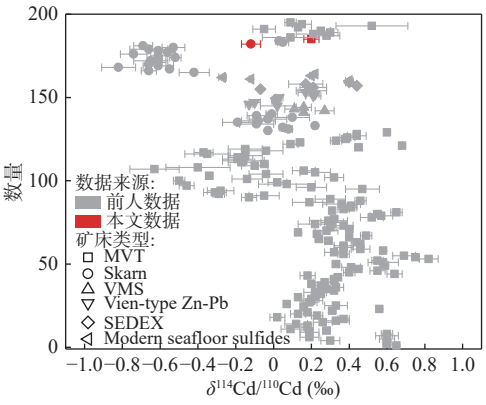


图5 已有矿床与新桥(红圆)以及荷花山(红方)的 $\delta^{114/110}$Cd 的对比图

Fig. 5 Comparison of $\delta^{114/110}$ Cd of existing deposits with those of Xinqiao (red circle) and Hehuashan (red side)

由于 Cd 具有亲硫性,且 Cd^{2+}和 Zn^{2+}具有相似的地球化学行为和离子半径,因此 Cd^{2+}可通过类质同象方式置换 Zn^{2+}进入闪锌矿晶格,在此过程中轻 Cd 优先进入固相,从而导致 Cd 同位素发生分馏。研究表明,热液系统中的地质过程(如生物活动、硫化物沉淀、流体运移及温度变化等)会导致 Cd 同位素分馏(Wombacher et al., 2008),尤其是在低温体系中分馏作

用显著, 而高温体系中分馏作用较弱。Cd 同位素数据在铅锌矿床的成因类型判别、成矿流体演化以及成矿物质来源示踪等矿床学研究中具有重要意义, 例如闪锌矿样品的 Cd 同位素组成在不同成矿阶段反映了成矿流体的演化及物质来源特征。

近年来, 铅锌矿床中 Cd 同位素的研究表明, MVT 型铅锌矿床中闪锌矿的 Cd 同位素组成较宽, $\delta 1^{14/110}$Cd 值为−0.63‰～0.82‰(平均值为 0.2±0.6‰)(Zhu et al., 2021), 而矽卡岩型铅锌矿床中 Cd 同位素组成相对均一(0.03‰～0.22‰, 平均值为 0.1±0.2‰)(Wen et al., 2016)。这些数据揭示了 Cd^{2+}通过直接取代 Zn^{2+}结合到闪锌矿晶体中的机制, 并为铅锌矿床成因分类及成矿过程研究提供了重要依据。Cd 含量与同位素组成的相关性已成为铅锌矿床分类及成矿物质来源研究的重要指示指标(Wen et al., 2016; Xu et al., 2020; Zhu et al., 2021; Zhao et al., 2023)

3　结论

(1) 本次工作建立的双稀释剂校正的高精度 Cd 同位素分析方法。通过对分离纯化流程的优化, 使得 Cd 回收率达 99.5% 以上, 残留元素/Cd 比率＜0.07%, 可以有效地将 Cd 与基质元素(Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Pd、Ag、In、Sn、Sm、Pb), 显著完善了天然样品的 Cd 同位素分离纯化流程。

(2) 标准品的 Cd 同位素测试结果与标准值和文献报道的值吻合, 总的来看, 本方法测试准确度和精确度均较高, 能够用于地质样品的 Cd 同位素测试, 并且 Cd 同位素数据对铅锌矿床的成因、成矿流体演化以及成矿物质来源等研究具有重要意义。

参考文献(References):

段桂玲, 段瑞春, 等. 土壤样品镉同位素分析中 Cd 与 Sn 有效分离方法的改进[J]. 岩矿测试, 2016, 35(1): 10−16.

DUAN Guiling, DUAN Ruichun, et al. Improvement on Effective Separation between Cadmium and Tin in Soil Samples for the Determination of Cadmium Isotopic Composition[J]. Rock and Mineral Analysis, 2016, 35(1): 10−16.

冯新斌, 曹晓斌, 付学吾, 等. 环境地球化学研究近十年若干新进展[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2021, 40(2): 253−289+516−517.

FENG Xinbin, CAO Xiaobin, FU Xuewu, et al. Some Progresses in Environmental Geochemistry Study in China in the Past Decade[J]. Bulletin of Mineraligy, Petrology and Geochemistry, 2021, 40(2): 253−289+516−517.

李海涛, 杨鑫, 雷华基, 等. 镉稳定同位素研究进展[J]. 岩矿测试, 2024, 44(7): 1852−1857.

LI Haitao, YANG Xin, LEI Huaji, et al. Research Progress of Cadmium Stable Isotopes[J]. Rock and Mineral Analysis, 2024, 44(7): 1852−1857.

吕树彬, 杨婉琪, 李福生. 基于主成分分析和宽度学习系统的土壤铅镉重金属元素定量分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2024, 44(7): 1852−1857.

LÜ Shubin, YANG Wanqi, LI Fusheng. Quantitative Analysis of Lead and Cadmium Heavy Metal Elements in Soil Based on Principal Component Analysis and Broad Learning System[J]. Spectro-scopy and Spectral Analysis, 2024, 44(7): 1852−1857.

刘光贤, 袁峰, 邓宇峰, 等. 铜陵荷花山铅锌矿区闪长岩类 LA-ICP-MS 锆石 U-Pb 年代学、地球化学特征及地质意义[J]. 岩石学报, 2017, 33(11): 3581−3598.

LIU Guangxian, YUAN Feng, DENG Yufeng, et al. Chronology, geochemical characteristics and geological significance of diorite LA-ICP-MS ZIRCON U-Pb in Hehuashan lead-zinc mining area, Tongling[J]. Acta Petrologica Sinica, 2017, 33(11): 3581−3598.

万丹, 陈玖斌, 张婷, 等. 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, 2022, 41(3): 341−352.

WAN Dan, CHEN Jiubin, ZHANG Ting, et al. Cadmium Isotope Fractionation and Its Applications in Tracing the Source and Fate of Cadmium in the Soil: A Review[J]. Rock and Mineral Analysis, 2022, 41(3): 341−352.

王伟中, 张朝晖, 温汉捷, 等. 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, 2020, 39(1): 80−88.

WANG Weizhong, ZHANG Zhaohui, WEN Hanjie, et al. 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 Mineraligy, Petrology and Geochemistry, 2020, 39(1): 80−88.

王银泉. 铜陵市新桥矿区土壤重金属污染评价及源解析研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2014.

WANG Yinquan. Pollution Assessment and Source Apportionment ofHeavy Metals in Soils around XinQiao Mining Area in-Tongling, Anhui ProvinceByWang Yinquan[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2014.

谢胜凯, 曾远, 刘瑞萍, 等. AG-MP-1M 在氢溴酸体系中分离镉的方法[J]. 核化学与放射化学, 2020, 42(4): 256−261.

XIE Shengkai, ZENG Yuan, LIU Ruiping, et al. Separation of Cadmium in Hydrobromic Acid by Anion Resin AG-MP-1M[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2020, 42(4): 256−261.

张羽旭, 温汉捷, 樊海峰, 等. Cd 同位素地质样品的预处理方法

研究[J]. 分析测试学报, 2010, 29(6): 633−637.

ZHANG Yuxu, WEN Hanjie, FAN Haifeng, et al. Chemical Pretreatment Methods For Measurement of Cd Isotopeic Ratio on Geological Samples[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2010, 29(6): 633−637.

朱传威, 温汉捷, 张羽旭, 等. Cd 稳定同位素测试技术进展及其应用[J]. 地学前缘, 2015, 22(5): 115−123.

ZHU Chuanwei, WEN Hanjie, ZHANG Yuxu, et al. Analtical technique for cadmium stable isotopes and its applications.[J]. Earth Science Frontiers, 2015, 22(5): 115−123.

Abouchami W, Galer G J S, Horner J T, et al. A Common Reference Material for Cadmium Isotope Studies–NIST SRM 3108[J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 2013, 37(1): 5−17.

Albarède F, Beard B. Analytical Methods for Non-Traditional Isotopes[J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2004, 55(1): 113−152.

Bao Zhongwen, Al Tom, Bain J, et al. Sphalerite weathering and controls on Zn and Cd migration in mine waste rock: An integrated study from the molecular scale to the field scale[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2022, 318: 1−18.

Cloquet C, Rouxel O, Carignan J, et al. Natural Cadmium Isotopic Variations in Eight Geological Reference Materials (NIST SRM 2711, BCR 176, GSS-1, GXR-1, GXR-2, GSD-12, Nod-P-1, Nod-A-1) and Anthropogenic Samples, Measured by MC-ICP-MS[J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 2005, 29(1): 95−106.

Feng L, Zhou L, Yang L, et al. Optimization of the double spike technique using peak jump collection by a Monte Carlo method: an example for the determination of Ca isotope ratios[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2015, 30(12): 2403−2411.

Guo C, Li T, Li G, et al. Precise/small sample size determination of stable Cd isotope ratios of geological samples with double spike MC-ICP-MS[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2022, 37(11): 2470−2479.

Lacan F, Francois R, Ji Y, et al. Cadmium isotopic composition in the ocean[J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 2006, 70(20): 5104−5118.

Klaver M, Coath D C. Obtaining Accurate Isotopic Compositions with the Double Spike Technique: Practical Considerations[J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 2019, 43(1): 5−22.

Lodders, Katharina. Solar System Abundances and Condensation Temperatures of the Elements[J]. Astrophysical Journal, 2003, 591(2): 1220−1247.

Rehkämper M, Wombacher F, Horner T J, et al. Natural and anthropogenic cd isotope variations. Handbook of Environmental Isotope Geochemistry Advances in Isotope Geochemistry[M]. Berlin: Springer, 2012: 125–154.

Rosman K J R, Laeter J R D. Cadmium mass fractionation in unequilibrated ordinary chondrites[J]. Earth &Planetary Science Letters, 1988, 89(2): 163−169.

Rosman K J R, deLaeter J R. The isotopic composition of cadmium in terrsetrial minerals[J]. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physic, 1975, 16: 385−394.

Rudge J F, Reynolds B C, Bourdon B. The double spike toolbox[J]. Chemical Geology, 2009, 265(3−4): 420−431.

Strelow F W E. Distribution coefficients and anion exchange behavior of some elements in hydro bromicnitric acid mixtures[J]. Analytical Chemistry, 1978, 50(9): 1359−1361.

Wen H, Zhu C, Zhang Y, et al. Zn/Cd ratios and cadmium isotope evidence for the classification of lead-zinc deposits[J]. Scientific Reports, 2016, 6: 25273.

Wombacher F, Rehkämper M, et al. Cadmium stable isotope cosmochemistry[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2008, 72(2): 646−667.

Wombacher F, Rehkämper M, Mezger K, et al. Stable isotope compositions of cadmium in geological materials and meteorites determined by multiple-collector ICPMS[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2003, 67(23): 4639−4654.

Xu C, Zhong H, Hu R, et al. Sources and ore-forming fluid pathways of carbonate-hosted Pb–Zn deposits in Southwest China: implications of Pb–Zn–S–Cd isotopic compositions[J]. Mineralium Deposita, 2020, 55: 491−513.

Xue Z, Rehkamper M, Schonbachler M, et al. A new methodology for precise cadmium isotope analyses of seawater[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2012, 402(2): 883−8933.

Zhao Z, Li G, Wei J, et al. Zinc and cadmium isotopic constraints on metal sources of the Xitieshan Zn–Pb deposit, NW China[J]. Ore Geology Reviews. 2023, 162, 105723.

Zhong Q H, Li J, Yin L, et al. A two-stage Cd purification method with anion exchange resin and BPHA extraction resin for high precision determination of Cd isotopic compositions by double spike MC-ICP-MS[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2023, 38: 939−949.

Zhong Q H, Yin L, Li J, et al. A single-stage anion exchange separation method for Cd isotopic analysis in geological and environmental samples by MC-ICP-MS[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2023b, 38(11): 2291−2301.

Zhong Qiaohui, Zhou Yuchen, Tsang D C W, et al. Cadmium isotopes as tracers in environmental studies: A review[J]. Science of The Total Environment, 2020, 736:139585.

Zhu C, Wen H. Cadmium isotopic constraints on metal sources in the Huize Zn–Pb deposit, SW China[J]. Geoscience Frontiers, 2021, 12(6): 101241.

Zhu C W, Wen H J, Fan H F, et al. Analytical technique of germanium stable isotopes and its geological applications[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 2014, 33(5): 965−970.

Zhu C W, Wen H J, Zhang Y X, et al. Characteristics of Cd isotopic compositions and their genetic significance in the lead-zincdeposits of SW China[J]. Science China Earth Sciences, 2013, 56(12): 2056−2065.