

李海涛, 杨鑫, 雷华基, 等. 镉稳定同位素研究进展[J]. 岩矿测试, 2021, 40(1): 1 - 15.
LI Hai - tao, YANG Xin, LEI Hua - ji, et al. Research Progress of Cadmium Stable Isotopes[J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(1): 1 - 15.
【DOI: 10. 15898/j. cnki. 11 - 2131/td. 202012090160】

镉稳定同位素研究进展

李海涛, 杨鑫, 雷华基, 杨艳, 靳兰兰, 胡圣虹*
(中国地质大学(武汉)地球科学学院, 生物地质与环境地质国家重点实验室, 湖北 武汉 430074)

摘要: Cd 具有挥发性和亲硫性, 在海洋环境中 Cd 为微量营养元素, 而在生态环境及农业土壤环境中 Cd 为有毒元素。因此, 镉同位素被应用于海洋科学、地球科学、环境科学及农业科学研究, 并展现出巨大的应用潜力。本文总结了近年来富含有机质的环境样品、植物样品和生物样品的消解方法, 以及 Cd 分离纯化及双稀释剂校正方法的研究进展。采用微波、高压灰化和高氯酸消解等样品前处理方法均可消除有机质对镉同位素测定的影响; 基于 AG MP - 1(M) 树脂 - 盐酸淋洗体系可有效分离基体及干扰元素, 不会导致镉同位素分馏; $^{111}\text{Cd} - ^{113}\text{Cd}$ 同位素双稀释剂校正体系的测试精度高, 可达 0.1‰Cd/amu 。同时, 本文阐述了镉同位素在海洋科学、地球科学、环境科学及农业科学领域研究的最新进展和认识。镉同位素已成功应用于构建海洋生物地球化学 Cd 循环体系、反演古海洋环境及初级生产力变化, 硫化物矿床成矿流体演化、成矿物质来源示踪及不同成因矿床类型判别研究, 环境体系 Cd 污染源的源区判别、农田面源 Cd 来源及其运移、循环及储存机制研究。本文提出需要进一步开展镉同位素分馏机制及分馏模型的研究, 构建 Cd 稳定同位素地球化学体系。

关键词: 镉同位素; 双稀释剂校正; 同位素分馏效应; 同位素示踪; 古环境演化; 污染物源区判别

要点:

- (1) 总结了近年来富含有机质样品的消解、分离纯化方法及双稀释剂校正的镉同位素分析技术研究进展。
 - (2) 归纳了镉同位素在海洋科学、地球科学、环境科学和农业科学领域研究的最新进展和认识。
 - (3) 深入探讨镉同位素分馏机制及镉同位素分馏效应影响因素, 有助于构建镉同位素生物分馏地球化学示踪体系。
- 中图分类号: O614. 242; O628 文献标识码: A

高精度的多接收器电感耦合等离子体质谱仪(MC - ICP - MS)和热电离质谱仪(TIMS)同位素分析技术的进步, 推动了非传统稳定同位素($\text{Mg}^{[1]}$ 、 $\text{Fe}^{[2-5]}$ 、 $\text{Cu}^{[6-7]}$ 、 $\text{Zn}^{[8-10]}$ 等)地球化学的发展。镉(Cd)因其独特的地球化学性质及同位素分馏机制, 显示其地球化学示踪的潜力 $^{[11-15]}$ 。已有研究表明, 蒸发/冷凝 $^{[16-17]}$ 、生物作用 $^{[18-20]}$ 及沉淀/吸附过程 $^{[21-25]}$ 是导致镉同位素分馏的主要机制。Cd 易以类质同象的形式取代 Zn 而进入矿物晶格中, 其同位素变化可用于矿床成因、成矿流体演化及矿物风化过程研究; 海洋环境体系中 Cd 作为微量营养元素被浮游生物吸收利用而产生明显同位素分馏, 可用于营养物质生物循环和初级生产力指示研究; 在高温工业过程中, 镉同位素因蒸发/冷凝过程发生分馏, 成为工业污染源区判别的示踪指标。然而, 大多地质及环境样品中 Cd 含量极低, 痕量、超痕量 Cd 元素含量的准确测定及高精度的同位素分析仍是一项具有挑战性的研究工作。

尽管镉同位素的研究还处于起步发展阶段, 但从图 1 统计的每年发表的镉同位素研究论文来看, 呈现

收稿日期: 2020 - 12 - 09; 修回日期: 2020 - 12 - 30; 接受日期: 2021 - 01 - 02
基金项目: 国家自然科学基金项目(41773013); 国家重点研发计划项目“农田地质高背景重金属污染机理研究”(2017YFD0800300)
作者简介: 李海涛, 博士研究生, 地球化学专业。E - mail: lht2020122020@163.com。
通讯作者: 胡圣虹, 教授, 博士生导师, 主要从事分析地球化学研究。E - mail: shhu@cug.edu.cn。

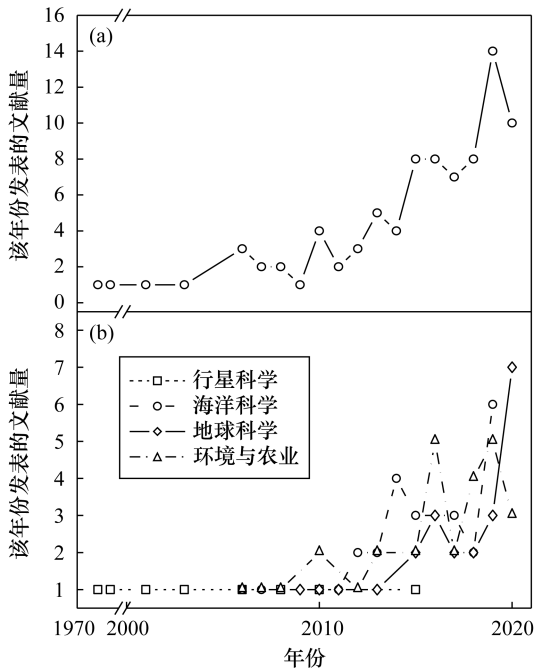


图 1 (a) 镉同位素每年发表的应用类文献量统计;
(b) 镉同位素每年在各领域发表的文献量统计
Fig. 1 (a) The volume of applied literature published annually on Cd isotopes; (b) The volume of literature published annually on Cd isotopes in research areas

出论文数量上的明显增长和应用领域的拓展趋势,说明镉同位素及其应用研究正逐渐被研究者关注并有望成为一种重要的地球化学示踪手段和方法。纵观镉同位素及其应用研究历程(图 1b),早期镉同位素研究,由于同位素测试精度有限,且地外样品(如陨石样品、月球上土壤和岩石样品)中 Cd 受到热过程或宇宙射线的影响会发生较大的同位素分馏,对镉同位素的研究多聚焦于天体科学^[11];之后的研究发现,表层海水浮游生物对 Cd 的吸收利用及高温工业生产中的蒸发/冷凝过程会导致较大的镉同位素分馏,人们将镉同位素研究重心转移到海洋科学及环境科学领域^[11]。近年来,随着同位素分析技术的进步、测试精度的提高^[26-27]以及对生物作用分馏机制研究的深入^[28-29],镉同位素应用逐渐拓展到农业科学^[30-32]和矿床学^[21,33-35]及古环境^[36-38]等地球科学领域,充分展示了镉同位素独特的应用优势和潜力。

本文对近年来镉同位素最新研究成果进行总结,详细阐述了样品前处理过程中的消解方法及分离纯化方法和双稀释剂校正技术研究进展,归纳了镉同位素在海洋科学、地球科学、环境科学及农业科学中的最新应用和认识(为方便比较不同实验室发表的数据,本文将所有镉同位素数据统一为 ϵ 值表示)。

1 镉同位素样品前处理方法与分析测试技术

1.1 样品前处理方法

样品中有机质的存在严重影响镉同位素测定的准确度和精密度。Pallavicini 等^[39]使用高温高压密闭消解、超级微波消解和 550℃ 灰化三种前处理方法处理动物内脏、蘑菇及树叶等有机质含量较高的样品,三种处理方式的镉同位素测试结果基本一致,证实这三种方式都能很好地消除样品中的有机质,并且 550℃ 灰化操作不会产生镉同位素分馏。Wei 等^[40]对比了植物样品采用高氯酸消解有机质和未消解有机质两种情况下 Cd 分离纯化后的回收率,发现未消解有机质样品的总回收率存在异常,高达 131%,证实了样品中的有机质确实会对 Cd 的分离纯化过程产生显著影响。这些研究表明,使用微波、高温灰化和高氯酸消解等方式都能很好地消解样品中的有机质,并且在处理过程中不会导致同位素分馏。Lv 等^[41]采用干灰化法和高压灰化法去除土壤和植物样品中有机质,发现高压灰化法不会导致 Cd 损失,不影响镉同位素测试结果,而干灰化法会造成不同比例的 Cd 损失,导致镉同位素测试结果失真,因此,干灰化法不适用于镉同位素比值测定中有机质的去除。

Park 等^[42]研究了环境样品镉同位素分析的前处理流程,对煤灰、土壤、生活及工业淤泥样品分别采用 6 种不同的酸提取法和全消解法进行处理,结果显示酸提取法的回收率为 2.6% ~ 89.1%,全消解法的回收率为 21.6% ~ 88.7%,而且不同方法的 Cd 回收率受样品类型的影响很大。例如,使用氢氟酸全消解法处理灰尘样品 Cd 的回收率较低,而使用全消解法处理工业淤泥样品 Cd 的回收率比酸提取法高。Park 等^[42]比较了不同方法的镉同位素测试数据及 Cd 回收率,发现样品前处理方法的选择会影响最终的镉同位素测试数据,Cd 回收率大于 80% 的前处理方法处理的样品溶液,同位素测试结果是相似的^[42]。因此,Park 等^[42]提出当环境样品前处理的 Cd 回收率大于 80% 时,才能准确测定其镉同位素比值。

1.2 镉的分离纯化方法

Cd 的纯化与分离在于有效地去除基体元素、同量异位素和多原子离子对镉同位素分析测试的影响。在镉同位素研究早期,人们建立了陨石样品、地质样品、海水样品及环境样品的分离纯化方法(表 1)。近年来重点开展了对富含有机质的环境样品、植物样品及生物样品的 Cd 分离纯化方法研究。

Pallavicini 等^[39]采用 2mL AG MP-1M 树脂对富含碳的环境样品进行分离纯化,先将样品溶解于 4mL 2mol/L 盐酸中并加入柱子,再依次用 8mL 2mol/L 盐酸、12mL 0.3mol/L 盐酸、12mL 0.012mol/L 盐酸和 24mL 0.0012mol/L 盐酸洗脱基体、Pb、Zn 和 Cd 元素,获得 Cd 回收率大于 98%,该方法对基体、Pb 和 Zn 元素洗脱效果好(洗脱率分别为 98%、90% 和 99%),能将 Cd 从样品复杂的基体中分离开来,样品总负荷量可达 0.02%。Wei 等^[40]比较了前人报道的 Cd 分离纯化方法对植物样品的处理效果,发现 Zhu 等^[47]提出的方案处理效果最好,Cd 回收率大于 95%,且该方法对 Sn、Pb、Pd 等元素的洗脱率高,使用该方案处理植物样品时,仅一次过柱就可以满足上机测试要求。Li 等^[27]将树脂的使用量改为 2.5mL,依次加入 10mL 2mol/L 盐酸、30mL 0.3mol/L 盐酸、20mL 0.06mol/L 盐酸和 10mL 0.012mol/L 盐酸洗脱基体和干扰元素(Al、Cr、Zr、Zn 和 Sn),然后用 15mL 0.0012mol/L 盐酸洗脱收集 Cd,该方法 Cd 回收率大于 97.3%,空白小于 100pg,适用于复杂基体的样品。Park 等^[42]用 2mL AG MP-1 树脂处理环境样品,使用 10mL 1.2mol/L 盐酸和 10mL 0.012mol/L 盐酸洗脱基体及 Zn 元素,最后用 10mL 0.0012mol/L 盐酸洗脱并收集 Cd,该方法为目前步骤最简单的方法,Cd 回收率高(94.8%~99.3%)。Tan 等^[26]改进淋洗流程,添加了 10mL

1mol/L 盐酸的淋洗步骤,该操作可洗脱 95% 的 Mo 和 99% 的 In;为进一步去除 Sn,需按程序进行 2 次过柱,该方法 Cd 回收率大于 90%,空白约为 140pg,对 Mo、In 和 Sn 去除效果好。总的来说,使用 AG MP-1 或 AG MP-1M 树脂进行 Cd 的分离纯化时,基本无镉同位素分馏^[42],且 AG MP-1 或 AG MP-1M 树脂其孔隙度大、承载力强和离子交换速度快,对基体及干扰元素去除效果好,适用范围广,应用于 Cd 分离纯化具有很大优势,是目前最优的选择。

1.3 镉同位素分析测试技术

镉同位素的准确测定大多采用 TIMS 和 MC-ICP-MS。MC-ICP-MS 以分析速度快、样品消耗量少、信号灵敏度和测试精度高而成为镉同位素测试的首选方法。MC-ICP-MS 的质量歧视效应的校正方法主要有样品标准交叉法(standard sample bracketing,SSB)、外标法和双稀释剂法(double spike,DS)三种。SSB 和外标法受非质谱干扰影响较大,测试精度分别为 0.1~1.5εCd/amu 和 0.2~0.8εCd/amu^[11]。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,是目前较为理想的镉同位素测试校正方法^[48]。双稀释剂法是将已知准确同位素组成的双稀释剂加入待测样品中,通过双稀释剂的分馏来校正仪器的质量歧视效应的方法。该方法对基体效应校正效果好,且在柱分离之前加入双稀释剂,可准确地校正仪

表 1 Cd 分离纯化方法
Table 1 Separation and purification methods of Cd

样品类型	树脂类型	依次加入的淋滤酸种类	流程空白 (pg)	Cd 回收率 (%)	文献来源
陆地矿物	Dowex AG 50-X8	-	3000	50	DeLaeter 等(1975) ^[43]
陨石、地球样品 和矿物	AG 1-X8	3/0.5/1/2/8mol/L 盐酸, 0.5mol/L 硝酸-0.1mol/L 氢溴酸-2mol/L 硝酸	20	98	Wombacher 等(2003) ^[44]
土壤、锰结核、 工厂煅烧产物	AG MP-1	1.2/0.3/0.06/0.012/ 0.0012mol/L 盐酸	<20	<95	Cloquet 等(2005) ^[45]
水系沉积物	AG MP-1	1.2/0.3/0.06/0.012/ 0.0012mol/L 盐酸	<200	>90	Gao 等(2005) ^[46]
硫化物、植物	AG MP-1M	2/0.3/0.06/0.012/ 0.0012mol/L 盐酸	<100	99.82	Zhu 等(2013) ^[47] Wei 等(2016) ^[28]
富有机质环境样品	AG MP-1M	2/0.3/0.012/ 0.0012mol/L 盐酸	50~230	-	Pallavicini 等(2014) ^[39]
土壤、水系沉积物	AG MP-1M	2/0.3/0.06/0.012/ 0.0012mol/L 盐酸	<100	-	Li 等(2018) ^[27]
土壤、水系沉积物	AG MP-1	2/0.3/0.06/ 0.012/0.0012mol/L 盐酸	-	94.8~99.3	Park 等(2020) ^[42]
基体复杂的低 Cd 含量地质样品	AG MP-1M	2/1/0.3/0.06/0.012/ 0.0012mol/L 盐酸,两次	90~140	>90	Tan 等(2020) ^[26]

注:“-”表示文献中未给出数据。

器和实验操作导致的同位素分馏^[48]。Ripperger^[49]报道采用¹¹⁰Cd - ¹¹¹Cd 双稀释剂法来校正 MC - ICP - MS 的质量歧视效应,该双稀释剂体系较好地校正了海水样品测试过程中严重的¹¹⁰Pd 质谱干扰,精度约为 0.25 ~ 0.4εCd/amu。Horner 等^[23]采用¹¹¹Cd - ¹¹³Cd 双稀释剂体系来校正 MC 的质量歧视效应,将精度提高到 0.20 ~ 0.30εCd/amu。Xue 等^[50]通过优化仪器测试条件,结合¹¹¹Cd - ¹¹³Cd 双稀释剂体系法校正,将测试精度提高至 0.13 ~ 0.20εCd/amu。Martinkova 等^[51]同样使用¹¹¹Cd - ¹¹³Cd 双稀释剂体系对 MC - ICP - MS 测试结果进行校正,精度约为0.15 εCd/amu。Chrastný 等^[52]使用¹⁰⁶Cd - ¹¹⁶Cd 双稀释剂体系进行校正,测试精度约为 0.05 ~ 0.2εCd/amu。Tan 等^[26]使用¹¹¹Cd - ¹¹³Cd 双稀释剂体系并优化 Neptune Plus 仪器测试条件,将¹¹²Cd 的信号灵敏度增加到 640V/ppm,使得 5ng Cd 的 NIST SRM 2711a 上机测试精度达到 0.038‰,这是目前低进样量的最好精度。表 2 列出了近年来有关镉同位素研究分析技术及精度,对比¹¹⁰Cd - ¹¹¹Cd 和¹¹¹Cd - ¹¹³Cd 双稀释剂体系,其中¹¹¹Cd - ¹¹³Cd 双稀释剂体系具有测试精度高,并有效避免了 Sn 和 Pd 对¹¹⁶Cd 和¹¹⁰Cd 等干扰的优势。对于¹⁰⁶Cd - ¹¹⁶Cd 双稀释剂体系是否具有更好优势,目前的实验数据暂时无法确定。

2 镉同位素在海洋科学研究中的应用

海洋环境中,Cd 为微量营养元素,浮游生物吸收利用过程中会产生明显的镉同位素分馏,因此,镉同位素被应用于海洋营养元素循环和初级生产力研究^[58-60]。早期研究发现,表层海水浮游生物作用是影响 Cd 循环的主导因素,导致海水剖面独特的 Cd 浓度和同位素变化:表层海水镉同位素组成变化较大,Cd 浓度越低的样品,镉同位素组成越重,而深层海水 Cd 含量较高,镉同位素组成偏重但基本恒定^[11]。最近的研究表明,除生物作用外,水体混合、Cd 的外源输入及输出和有机结合 Cd 等因素也会影响 Cd 在海水中的循环,导致某些海域的 Cd 含量与镉同位素组成关系存在异常。

水体混合对海水剖面 Cd 含量与其同位素关系影响明显。Yang 等^[61]研究发现西菲律宾海深层温跃层海水的 Cd 及其同位素之间不存在线性关系,而与温度和盐度呈现出相关性,说明该温跃层 Cd 浓度及其同位素组成受水体混合主导。Yang 等^[62]研究发现西北太平洋黑潮和亲潮区域温跃层和深水区的海水Cd浓度和同位素组成与其电位密度分布

表 2 镉同位素研究分析测试技术及精度

Table 2 Measurement methods of Cd isotope analysis and their accuracy

文献来源	校正方法	仪器	±2SD (εCd/amu)
Wombacher 等 (2003) ^[44]	Ag - ,Sb - normalization	MC - ICP - MS	0.2 ~ 0.8
Wombacher 等 (2004) ^[17]	SSB	MC - ICP - MS	1.0 ~ 1.5
Cloquet 等(2005) ^[45]	SSB	MC - ICP - MS	0.1 ~ 0.5
Schediwy 等(2006) ^[53]	¹⁰⁶ Cd - ¹¹¹ Cd DS	TIMS	2.0
Lacan 等(2006) ^[54]	Ag normalization	MC - ICP - MS	0.8
Ripperger and Ripperger(2007) ^[49]	¹¹⁰ Cd - ¹¹¹ Cd DS	MC - ICP - MS	0.2 ~ 0.3
Gao 等(2008) ^[46]	SSB	MC - ICP - MS	0.2 ~ 0.3
Schmitt 等(2009) ^[55]	¹⁰⁶ Cd - ¹⁰⁸ Cd DS	TIMS	0.07
Shiel 等(2009) ^[56]	Ag normalization	MC - ICP - MS	0.2 ~ 0.8
Horner 等(2010) ^[24]	¹¹¹ Cd - ¹¹³ Cd DS	MC - ICP - MS	0.2 ~ 0.3
Xue 等(2012) ^[50]	¹¹¹ Cd - ¹¹³ Cd DS	MC - ICP - MS	0.13 ~ 0.2
Pallavicini 等(2014) ^[39]	Ag normalization	MC - ICP - MS	0.2 ~ 1
Wen 等(2015) ^[57]	SSB	MC - ICP - MS	0.2
Chrastný 等(2015) ^[52]	¹⁰⁶ Cd - ¹¹⁶ Cd DS	MC - ICP - MS	0.05 ~ 0.2
Martinkova 等(2016) ^[51]	¹¹¹ Cd - ¹¹³ Cd DS	MC - ICP - MS	0.15
Zhang 等(2018) ^[48]	¹¹¹ Cd - ¹¹³ Cd DS	MC - ICP - MS	0.1
Tan 等(2020) ^[26]	¹¹¹ Cd - ¹¹³ Cd DS	MC - ICP - MS	0.1

注: Ag - ,Sb - normalization 为 Ag 或 Sb 外标法;SSB 为样品标准交叉法;DS 为双稀释剂法;2SD 为多次测试得到重现性两倍的相对误差,统一换算成 εCd/amu 表示方式。

具有相关性,表明水体混合物理过程为该区域深水区 Cd 循环的主导因素。此外,表层海水也会受到水体混合作用的影响。Xie 等^[63]研究发现南大西洋表层海水 Cd 含量低的样品,镉同位素组成相对均一(ε^{114/110}Cd 约为 +7.3),该学者认为这有可能是上涌的深层海水和表层海水混合导致。上述研究表明,水体混合作用普遍存在于不同深度海域中,对海水的 Cd 浓度及其同位素组成有着重大影响,同时也暗示着镉同位素能应用于指示水体混合。

河流及大气气溶胶是主要的外源 Cd 输入源。Lambelet 等^[64]研究发现西伯利亚河河水(Cd:0.02 ~ 0.06nmol/kg;ε^{114/110}Cd = 2 ± 1)和北冰洋海水(Cd:0.1 ~ 0.25nmol/kg;ε^{114/110}Cd = 5.5 ± 0.5)的混合,导致入海口混合区样品的 Cd 浓度及其同位素组成介于两者之间(Cd:0.02 ~ 0.46nmol/kg;ε^{114/110}Cd = 1.4 ~ 5.7),说明河水输入会对表层海水的组成造成一定影响。但西伯利亚河河水 and 瑞典 Kalix 河河水组成(ε^{114/110}Cd = -3.8 ± 1.0)具有较大差异,表明河流输入 Cd 的影响有显著的区域变化特征^[64]。另一方面,Bridgestock 等^[65]研究表明热

带大西洋大气气溶胶的镉同位素组成集中于 $-1.9 \sim +1.9$ 之间,较之表层海水明显富集轻镉,证实气溶胶的输入可能导致表层海水负偏。此外, Yang 等^[66]研究发现中国南海表层海水镉同位素组成偏重不明显,提出这可能是因为气溶胶带来大量的 Zn 和 Mn 元素,抑制了表层海水中浮游生物对 Cd 的吸收,导致镉同位素生物分馏不明显。因此,表层海水的镉同位素组成出现异常时,要考虑到河流及大气气溶胶等外源输入的影响。

海洋成因碳酸盐岩、硫化镉 (CdS) 和大陆架沉淀物的沉积也会导致海水镉同位素组成发生明显变化。Horner 等^[23]模拟方解石沉淀过程,发现轻镉易进入碳酸盐岩矿物晶格,并随着方解石沉淀而离开海水环境,这是海水的重要轻镉输出方式。Janssen 等^[67]研究发现在东北太平洋及北大西洋海域缺氧地区 (ODZs), Cd 与磷酸盐的线性关系不复存在,与氧化区相比, ODZs 海水的 Cd 含量明显偏低,镉同位素组成更重,该学者认为这是 CdS 沉淀于 ODZ 的生物微粒表面,并随之下沉带走导致的。Guinoiseau 等^[68]模拟 CdS 沉淀过程,发现沉淀出来的 CdS 相对于海水明显富轻镉,且海水盐度越高,分馏程度越小。由此可见, CdS 沉淀会导致 ODZs 海水的镉同位素组成正偏,该特征还可应用于判断水体是否缺氧。Janssen 等^[69]在研究东北太平洋海水剖面时,发现大陆架沉积物较之相应海水明显富轻镉,表明大陆架沉积物沉淀是海洋轻镉的重要输出方式,平衡着海洋输入输出和深层海水的镉同位素组成。

2017 年以后,人们发现有机络合镉对 Cd 匮乏的表层海水的镉同位素组成有着重大影响。Xie 等^[63]针对南大西洋表层海水 Cd 浓度与同位素组成的异常关系,提出除深层海水上涌以外的另一可能解释:有机络合镉富集轻镉,无机镉被生物吸收利用后,有机镉释放轻镉,使得海水整体的镉同位素组成维持恒定并未表现出极度富重镉的特征。Xie 等^[62]和 George 等^[70]分别研究了西北太平洋和西南太平洋,在分析表层海水异常镉同位素变化原因时,都认为有机络合镉可能对镉同位素组成产生了影响。

3 镉同位素在地球科学研究中的应用

3.1 镉同位素在古环境研究中的应用

Cd 具有亲石性,能取代 Ca 进入方解石 (CaCO_3) 矿物晶格。方解石沉淀模拟实验^[23]证明海相碳酸盐岩记录着原始海水的镉同位素信息,这为镉同位素应用于古环境研究提供了理论可能性。

在此基础上,学者们开始对实际样品进行研究,探究镉同位素是否能提供古环境演化信息。John 等^[71]研究了澳大利亚南部雪球地球事件时期盖帽白云岩剖面的镉同位素组成变化情况,发现部分层位白云岩的镉同位素组成比乙酸提取残留的陆源部分偏轻约 2ε ,这表明镉同位素在结晶过程中发生了较小的分馏,导致部分层位白云岩组成的负偏,这与方解石模拟实验结果^[23]一致;而其他层位的镉同位素组成相对明显偏重。该学者认为这是因为表层海水受生物吸收作用的影响富集重镉,沉淀的白云岩记录了其镉同位素特征。Hohl 等^[72]在研究华南新元古代晓峰河剖面时,利用稀土元素含量、氮和碳同位素等多个地球化学指标探讨陆源输入、硫化物沉淀、无机碳酸盐沉淀和海洋初级生产力因素对碳酸盐岩中记录的镉同位素数据的影响。该剖面记录的古海水 $\varepsilon^{114/110}\text{Cd}$ 值为 $-3.96 \sim +2.97$,该学者认为这主要受浮游生物吸收作用控制,但其他可能导致镉同位素变化的因素也需要谨慎考虑。Viehman 等^[73]研究了巴西中元古代地层穹隆状和共生型叠层石的主量、微量元素和镉同位素组成,发现穹隆状叠层石的镉同位素组成 ($\varepsilon^{114/110}\text{Cd} = -1.15 \sim -0.34$) 与上大陆地壳基本一致,说明其 Cd 来源于大陆风化作用,而共生型叠层石的镉同位素组成变化较大 ($\varepsilon^{114/110}\text{Cd} = -6.98 \sim +6.86$),且其镉同位素变化与 Cd 和 U 元素含量呈负相关,与 Mn 和 Ce 元素呈正相关,表明这些叠层石形成于不同古微生物氧化还原梯度,该研究也表明微量元素和镉同位素数据具有指示古微生物栖息地环境和地球早期微生物生命活动的巨大潜力。Hohl 等^[74]采用分步淋滤的方式提取华南扬子台地大塘坡组富有机质页岩的碳酸盐相、有机质、硫化物相和硅酸盐相组分,测试结果为 $\varepsilon^{114/110}\text{Cd}_{\text{碳酸盐相}} = -8.52 \sim 1.31$, $\varepsilon^{114/110}\text{Cd}_{\text{有机质}} = +0.26 \sim +5.75$, $\varepsilon^{114/110}\text{Cd}_{\text{硅酸盐相}} = +1.17 \sim +6.34$,该学者提出有机质组分代表着还原性环境中光养生物的镉同位素组成,光养生物吸收表层海水中的轻镉,导致沉淀形成的有机质组分相对富集轻镉同位素。Dickson 等^[75]对晚侏罗世 Kimmeridge 黑色页岩带和早侏罗世 Posidonia 页岩两个著名的未成熟富有机质泥岩进行人工成熟实验,发现有机质热演化过程不会导致残余岩体中 Cd、Zn 和 Mo 同位素发生明显变化,验证了富有机质海相泥岩的同位素特征可以保留原始的古沉积信息,但由于有机质热演化过程会导致岩石与金属有机碳 (TOC) 比值增大,在使用该指标时,需考虑此作用的影响。上述的研究

结果进一步证实,碳酸盐岩和叠层石中的自生碳酸盐岩及富有机质页岩中的有机质组分都很好地保存了当时海水的信息,镉同位素可提供古环境演化信息。

另一方面,镉同位素还被应用于古海洋初级生产力研究。Georgiev 等^[76]分析了已报道的不同海洋生产力与 Cd 含量及镉同位素组成的关系,提出海洋中营养物质和初级生产力关系的三种可能模型:低营养物质-初级生产力消费完全模型、高营养物质-初级生产力消费完全模型和高营养物质-初级生产力消费不完全模型。Georgiev 等^[76]还研究了东格陵兰和挪威大陆架中部二叠纪晚期的海洋页岩,其氮同位素和草莓状黄铁矿等沉积氧化还原指标显示古格陵兰岛为具有强烈上升流的硫化环境,古挪威为具有增强上升流的缺氧环境,而镉同位素变化与有机碳密切相关,说明其分馏主要受生物作用控制,暗示其可以应用于指示表层海水养分的利用率;结合地层沉积氧化还原指标和镉同位素数据变化,可以推测出二叠纪末海洋发生了严重缺氧事件,但海洋初级生产力是增强的。Zhang 等^[36]对二叠纪-三叠纪煤山剖面地层碳酸盐岩的镉同位素组成进行研究,发现二叠纪地层 $\epsilon^{114/110}\text{Cd}$ 值偏重且变化较小,表明晚二叠纪海洋初级生产力高并较为稳定,而灭绝线处 $\epsilon^{114/110}\text{Cd}$ 值的急剧减小说明古海洋初级生产力在飞速下降。该研究表明 P-T 大灭绝事件可能起源于古海洋初级生产者大量死亡。Hohl 等^[77]使用分步淋滤的方法对寒武纪牛蹄塘组早期

富有机质页岩不同相展开研究,发现碳酸盐相的镉同位素组成与全岩总有机碳(TOC)和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 呈负相关关系,并与氧化还原敏感元素和生物必需金属元素浓度出现协同变化,暗示扬子台地早寒武世南华盆地存在着氧化还原和初级生产力的联合演化。王伟中等^[78]对广西桂林泥盆世弗拉期-法门期(F-F)杨堤剖面的镉同位素展开研究,发现在F-F灭绝事件前中后期,地层 $\epsilon^{114/110}\text{Cd}$ 变化依次为-0.8~-3.8、-5.5~-1.2、-1.5~0.2,这种正偏变负偏再恢复正偏的变化趋势反映事件前后,海洋初级生产力发生了由强变弱再恢复的变化,暗示 F-F 之交的生物灭绝事件是海洋初级生产力下降所导致。

总体而言,在证实镉同位素变化为生物作用主导的前提下,镉同位素变化可以指示古海洋初级生产力的变化。

3.2 镉同位素在矿床学研究中的应用

Cd 具有亲硫性,能以类质同象的形式置换 Zn 进入含锌矿物的矿物晶格,该过程中轻镉易进入固相,导致镉同位素发生分馏。在矿床学研究中,镉同位素被成功应用于铅锌矿床成因类型判别^[21,47]、成矿流体演化^[33]及成矿物质来源示踪研究^[79],已报道的矿床镉同位素组成数据如表3所示。

在矿床成因类型判别应用研究方面,Zhu 等^[47]系统研究了不同成因类型矿床闪锌矿的镉同位素组成,采用“Cd 元素-同位素”组合用于 MVT (Mississippi Valley-type deposit,密西西比河谷型)、类 SEDEX (sedimentary exhalative deposit,喷流

表3 铅锌矿床镉同位素数据

Table 3 Cd isotope data of lead-zinc deposits

铅锌矿床名称	成因类型	样品类型	$\epsilon^{114/110}\text{Cd}$	文献来源
会泽矿床	类 SEDEX 型	闪锌矿	-1.9 ~ +2	Zhu 等(2013) ^[47]
		方铅矿	-16.4 ~ -6.9	
杉树林矿床	类 SEDEX 型	闪锌矿	-4.5 ~ +0.1	Zhu 等(2013) ^[47]
富乐矿床	MVT 型	闪锌矿	-4.1 ~ +5.9	Zhu 等(2013) ^[47] ;Zhu 等(2016) ^[33] ; Wen 等(2016) ^[21]
牛角塘矿床	MVT 型	闪锌矿	-7 ~ +0.7	Zhu 等(2013) ^[47]
金顶矿床	MVT 型	闪锌矿	-6.3 ~ +5.7	Zhu 等(2013) ^[47] ;Li 等(2019) ^[29]
天宝山矿床	MVT 型	闪锌矿	-1.0 ~ +4.6	Zhu 等(2016) ^[79] ;Wen 等(2016) ^[21]
大喇叭矿床	MVT	闪锌矿	+1.6 ~ +3.8	Wen 等(2016) ^[21]
白音诺尔矿床	矽卡岩型	闪锌矿	-2.5 ~ 0	Wen 等(2016) ^[21]
呷村矿床	VMS 型	闪锌矿	-1.1 ~ +0.5	Wen 等(2016) ^[21]
沙沟矿床	岩浆热液型	闪锌矿	-0.5 ~ 0	Wen 等(2016) ^[21]
大宝山矿床	斑岩型	闪锌矿	-0.7	Wen 等(2016) ^[21]
狼山矿床	SEDEX 型	闪锌矿	-2.9 ~ +2.2	Wen 等(2016) ^[21]
海洋硫化物	-	闪锌矿+黄铁矿	-4.9 ~ +3.5	Wen 等(2016) ^[21]

- 沉积矿床) 及 VMS (火山块状硫化物矿床, volcanic - associated massive sulfide deposit) 等不同矿床类型的划分, 但 VMS 型矿床与其他两类矿床投图重叠区域较多。在此基础上, Wen 等^[21] 提出使用 Cd 元素含量、Zn/Cd 及镉同位素组成对高温型 (矽卡岩型、VMS 型、岩浆热液型及斑岩型矿床), 低温型 (MVT 型矿床) 及喷流沉积型 (SEDEX 型矿床及海底硫化物) 等不同成因矿床进行研究。其中, 低温类型矿床样品 Cd 含量高 (2415 ~ 34981 μg/g), Zn/Cd 值低 (17 ~ 201), $\epsilon^{114/110}\text{Cd}$ 值变化范围大且富重镉 (-2.1 ~ +4.8); 喷流沉积型矿床样品 Cd 含量低 (595 ~ 996 μg/g), Zn/Cd 值高 (316 ~ 368), 富轻镉 (-6 ~ +2.4); 高温类型矿床闪锌矿具有中等的 Cd 含量 (2410 ~ 4126 μg/g) 及 Zn/Cd 值 (155 ~ 223)、 $\epsilon^{114/110}\text{Cd}$ 值变化小 (-3.6 ~ +0.6) 的特征。然而, 该方案无法解释 Zhu 等^[47] 报道的金顶和牛角塘低温类型矿床出现极富轻镉样品的现象。随后, Li 等^[29] 对金顶矿床的 Zn、Cd 和 S 同位素展开研究, 发现极富轻 Zn 和轻镉同位素的闪锌矿往往也极富重硫同位素, 表明这些样品可能是受细菌还原硫作用的影响; 硫酸盐还原细菌在还原硫酸盐时会将复杂有机质 (原油、沥青等) 分解成为可溶性有机配体 (乙酸、草酸等), 这些简单有机质与成矿热液中的 Zn 和 Cd 结合成有机络合物, 影响硫化物沉淀过程中的同位素分馏^[63], 间接地导致极端富轻镉及轻 Zn 同位素闪锌矿的出现^[29]。研究表明, 微生物的参与会导致 MVT 型矿床出现极富轻镉的特征, 暗示镉同位素可以应用于判别生物成因及非生物成因的 MVT 型矿床。

另外, 在不同成矿阶段, 闪锌矿样品的镉同位素组成能提供成矿流体演化及成矿物质来源信息^[33, 79]。Zhu 等^[33] 研究发现富乐矿床早期黑棕色闪锌矿 ($\epsilon^{114/110}\text{Cd} = -0.5 \sim 3.5$) 比晚期浅色闪锌矿 ($\epsilon^{114/110}\text{Cd} = 3.2 \sim 5.9$) 明显富集轻镉同位素, 且两类样品的 Fe 含量、Cd/Zn 比值及硫同位素组成的空间变化具有差异, 说明它们是由不同成矿过程沉淀形成: 黑棕色闪锌矿 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值与 $\delta^{34}\text{S}$ 值呈负相关, 而与 Cd/Zn 比值呈正相关, 可能是基底流体及赋矿地层流体混合沉淀形成; 浅色闪锌矿的 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值与 $\delta^{34}\text{S}$ 值呈正相关, 表明该些样品的镉同位素变化是硫化物沉淀作用导致。Zhu 等^[79] 对川滇黔地区的天宝山矿床开展研究, 发现该矿床闪锌矿的 $\epsilon^{114/110}\text{Cd}$ 值变化范围相比当地其他矿床 (富

乐、会泽) 要小很多, 表明天宝山矿床的成因与这些矿床不同, 还发现在同一手标本上, 早期黑棕色闪锌矿异常地比晚期浅色闪锌矿富重镉, 该学者认为这是天宝山矿床成矿物质来源相对富集重镉且早晚成矿流体的镉同位素组成不均一所导致, 后结合硫同位素, 推断出天宝山矿床的成矿物质很可能来源于结晶基底。

已有学者对矿物沉淀过程中的镉同位素分馏机制进行了理论计算、模拟实验及实际样品研究^[21-22, 68]。Yang 等^[22] 首先用量子化学理论对成矿热液系统进行了研究, 结果显示不同配位物的镉同位素组成存在差异, 其中, 硫化氢镉配位物最富轻镉, 与氯化氢氧化镉配位物的同位素组成差异最大 ($T = 25^\circ\text{C}$, $\Delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{Cd}(\text{OH})\text{Cl}-\text{CdHS}^+} = +16.41$); 温度越高, 平衡分馏程度越小, 不同配位物之间的镉同位素组成差异越小, 沉淀形成硫化物时同位素分馏越小。Wen 等^[21] 通过实际样品数据计算得出低温和喷流沉积型矿床的分馏系数 α 为 0.99965, 高温型矿床的分馏系数 α 为 0.99980。高温型矿床的分馏系数更接近 1, 说明高温型矿床的镉同位素分馏相对较小, 这与理论计算结果^[22] 一致。Guinoiseau 等^[68] 通过模拟 CdS 矿物沉淀过程, 发现在不同盐度下, CdS 沉淀过程导致的镉同位素分馏程度具有差异 (纯水: $\alpha_{\text{CdS}-\text{Cd}_{\text{sol}}} = 0.99974$; 两倍现代海水盐度下: $\alpha_{\text{CdS}-\text{Cd}_{\text{sol}}} = 0.99986$), 该学者认为这是溶液中的离子占据 CdS 晶体位点, 阻碍 Cd 的沉淀导致, 此结果遵循封闭系统的瑞利分馏模型^[68]。

4 镉同位素在环境科学研究中的应用

4.1 高温工业污染源示踪研究

Cd 是重金属污染元素, 又具有挥发性, 在高温工业过程中, 镉同位素在蒸发/冷凝过程中发生较大分馏, 导致产物与原材料的镉同位素组成的差异, 被广泛应用于高温工业污染源示踪研究^[11, 16]。早期研究发现, 灰尘总是明显比炉渣或废水富集轻镉, 最大差异可达 10ϵ , 这被认为是在平衡条件下, Cd 金属逐渐蒸发, 从而形成富含轻镉同位素的气相, 灰尘为气相冷却凝结形成, 因而富集轻镉^[11]。近年来, Martinkova 等^[51] 测试了煤燃烧、金属冶炼和精炼、金属涂层和玻璃制造等工业原料及产物的镉同位素组成, 发现原料闪锌矿、方铅矿、煤及颜料的 $\epsilon^{114/110}\text{Cd}$ 值分别为 0.2 ~ 1、1.3、-2.3 和 -0.1, 而产物冶炼

厂炉渣及灰烬、火力发电厂炉渣及灰烬和玻璃制造中玻璃废弃物的 $\varepsilon^{114/110}\text{Cd}$ 值分别为 1.5 ~ 5.1、-3.2 ~ 4.4、58.6、-8.6 和 -3.0 ~ 2.1, 原料及产物之间的镉同位素差异很大, 说明这些工业过程会导致镉同位素分馏, 并且不同的工业流程会产生不同的分馏值, 表明镉同位素可应用于追踪环境中上述工业过程排放的污染。Martinkova 等^[51] 还发现不同处理方式产生的灰烬具有明显的镉同位素差异 ($\Delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{前-现}} = -7.6\varepsilon$), 提出这可能是工业技术改变导致。Bridgestock 等^[65] 测试了热带大西洋大气气溶胶的 $\varepsilon^{114/110}\text{Cd}$ 值在 -5.4 ~ +1.9 之间, 由于该地区冶炼产生的灰尘和人为 Cd 的同位素组成类似, 难以使用镉同位素示踪 Cd 源, 但该学者认为这是特例, 在其他地区, 两种大气来源的 Cd 或许可以用镉同位素进行辨别。Fouskas 等^[16] 对燃煤发电厂产物 (CCPs) 进行详细研究, 发现灰尘 (-5.1 ~ +4.7) 较之炉渣 (-7.5 ~ -5.2) 明显富集重镉, 与前人观察结果^[11] 完全相反。该学者认为这是因为煤燃烧过程中 Cd 分馏发生在冷凝过程而不是蒸发过程, 在冷凝阶段, 重镉会优先富集在灰尘颗粒表面, 导致灰尘富集重镉, 这说明工业技术对镉同位素分馏影响很大, 甚至会改变 Cd 分馏的发生阶段, 从而影响产物的镉同位素组成。Deng 等^[80] 收集并测试了冬季时我国 25 个代表性城市的 $\text{PM}_{2.5}$ 的镉和铅同位素组成, 发现燃煤供暖的城市和不供暖城市的 Cd、Pb 浓度和同位素组成有着较大差异, 且从这些指标中发现, 由于大气颗粒具有流动性, 不供暖城市 $\text{PM}_{2.5}$ 中的 Cd、Pb 主要来源于供暖城市的燃煤排放。上述研究表明, 镉同位素是示踪高温工业污染源的有力工具, 但工业技术对镉同位素分馏的影响不可忽视。

4.2 采矿活动产生的镉污染示踪研究

除了应用于示踪高温工业污染源, 人们还使用镉同位素追踪矿区采矿产生的灰尘和废水的污染。Wen 等^[28] 研究了金顶矿床附近土壤的镉和铅同位素组成, 发现其可用矿物和背景的二元混合模型进行解释: 研究区东北部区域土壤中镉和铅的污染来源于表层采矿活动、矿石精炼和矿渣堆; 西南部区域土壤中 Cd 和 Pb 的污染来源于尾矿库和地下采矿活动, 这表明土壤中的 Cd 和 Pb 污染主要是人为活动 (采矿和冶炼) 产生的灰尘沉积导致的。Yang 等^[81] 研究了大宝山矿区酸性矿山废水 (AMD) 对环

境的污染情况, 发现越靠近尾矿库的河水和沉积物样品, 具有越高的 Cd 含量且两者镉同位素组成差异越大, 最大为 $\Delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{河水-沉积物}} = 16.1$, 表明河水及沉积物受到尾矿库的污染。该学者认为两者巨大的差异可能是矿物尾矿快速风化所导致。

4.3 水-土壤体系中的镉同位素分馏研究

另外, 人们研究发现水-土壤体系中的土壤运移作用^[52] 和风化淋滤作用^[82] 会导致不可忽视的镉同位素分馏, 在使用镉同位素示踪水-土壤体系污染源时, 必须考虑上述作用的影响。Chrastný 等^[52] 首先报道了土壤剖面的镉同位素变化情况, 发现冶炼厂附近的中性土壤剖面上, 较深层土壤腐植质层明显比表层土壤富集轻镉, $\Delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{表层-腐植层}}$ 最大可达 11.83 ε , 并且这种差异与土地利用方式 (森林或草原) 无关, 这被认为是溶解 Cd 与固体土壤化合物的相互作用所导致, 说明在识别工业来源 Cd 时, 土壤迁移作用对镉同位素组成的影响不可忽视。Zhang 等^[82] 发现了金顶矿区河流的沉积物和两岸土壤之间存在着显著的镉同位素组成差异, $\Delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{沉积物-土壤}} = 5\varepsilon$, 这与淋滤实验结果 $\Delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{淋滤液-原矿}} = 4 \sim 5\varepsilon$ 、 $\Delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{淋滤液-残留物}} = 3.6 \sim 5.3\varepsilon$ 是极为相似, 说明土壤和沉积物之间的差异是由风化淋滤作用所导致, 表明在水-土壤系统中, 应用镉同位素示踪人为污染时, 需要考虑淋滤作用的自然贡献。

5 镉同位素在农业科学研究中的应用

5.1 土壤镉来源示踪研究

Cd 具有生物毒性, 是农业科学研究重点关注的元素之一, 镉同位素被应用于土壤和植物体系 Cd 金属来源示踪及其运移、循环及储存机制研究^[28,83]。如土壤中, Salmanzadeh 等^[83] 首先使用镉同位素对农业土壤中 Cd 长期通量情况进行研究, 测试了农业试验田 66 年间不同年份施加的磷肥和土壤的镉同位素组成, 分析结果表明长期使用磷肥会导致土壤镉同位素组成趋于与磷肥一致, 说明含 Cd 肥料的施加是土壤 Cd 积累的主因。Imseng 等^[84] 应用镉同位素及通量计算评估耕地 Cd 的输入途径 (大气沉积、磷肥、有机肥及风化作用) 和输出途径 (下渗液及农作物吸收) 对土壤 Cd 循环的影响, 发现土壤 Cd 的主要输入途径为磷肥和有机肥, 再次证实了 Salmanzadeh 等^[83] 的观点; 还发现植物吸收是土壤 Cd 的主要输出途径。

Wiggenhauser 等^[30]采用 Cd 放射性同位素及稳定同位素技术追踪土壤-植物体系中的 Cd 循环,发现农作物吸收的 Cd 只占肥料的 3%,绝大部分 Cd 是累积富集于土壤中,导致土壤的 Cd 浓度增加,其镉同位素组成趋于肥料,与 Salmanzadeh 等^[83]结论一致。上述文献表明,镉同位素是追踪土壤 Cd 来源及研究土壤 Cd 循环的有力工具。

5.2 土壤-植物体系中的镉同位素分馏研究

土壤-植物体系研究中,Wei 等^[28]首先开展了植物体系镉同位素组成的研究,使用不同 Cd 浓度的培养液培养蓖麻及龙葵植物,实验测试发现 $\Delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{蓖麻-培养液}} = -7 \sim -2.2\varepsilon$, $\Delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{龙葵-培养液}} = -5.1 \sim -3.3\varepsilon$,说明植物优先摄取培养液中的轻镉同位素,导致土壤-植物体系的镉同位素发生分馏,且不同种类植物摄取作用导致的分馏程度具有差异。Wei 等^[28]还发现同一株植物不同部位的镉同位素组成有差异,其中 $\varepsilon^{114/110}\text{Cd}_{\text{根}} < \varepsilon^{114/110}\text{Cd}_{\text{茎}} < \varepsilon^{114/110}\text{Cd}_{\text{叶}}$,表明 Cd 在植物体内的运输过程也会产生分馏。Wiggenhauser 等^[85]对不同类型农业土壤中的小麦对 Cd 的摄取和运输情况进行研究,发现小麦秸秆明显比根富集重镉($\Delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{秸秆-根}} = 2.1 \sim 4.1\varepsilon$),果实最富重镉($\Delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{果实-秸秆}} = 1.0 \sim 5.1\varepsilon$),认为这是因为小麦根部及秸秆处的含硫基团易与轻镉结合,导致向上运输的这部分镉同位素组成变重,最终导致果实最富重镉。Barraza 等^[31]研究土壤-可可体系,发现可可叶、豆荚及果实的镉同位素组成明显不同于土壤,其中叶子和豆荚较之土壤富集重镉($\Delta^{114/110}\text{Cd} = 2.2 \sim 4.1\varepsilon$),但果实和叶子的镉同位素差异与可可的品种有关($\Delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{Nacional}} = -4 \sim -3.4\varepsilon$, $\Delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{CCN-51 hybrid}} = -2.1 \sim +0.5\varepsilon$,其中 Nacional 代表本地可可品种,hybrid 代表杂交可可品种),验证了 Wiggenhauser 等^[85]的观点。这些案例表明镉同位素在植物生理学研究领域具有潜力,可提供植物摄取、运输和储存 Cd 等生物地球化学过程的信息。

6 结论与展望

近年来,在镉同位素研究领域,对富含有机质样品的消解方法、Cd 分离纯化及双稀释剂校正方法方面取得一定的研究进展。随着镉同位素测试技术的进步和镉同位素分馏机制研究的深入,镉同位素也被成功应用于构建海洋生物地球化学 Cd 循环体

系、反演古海洋环境及初级生产力变化、提供矿床成矿和成矿流体演化信息、示踪环境 Cd 污染源和指示农田土壤面源 Cd 来源及其运移循环机制研究,并展示了镉同位素的研究应用潜力。

下一步可以在以下方面开展深入研究,获得新的进展或认识:①开展高灵敏度高精度的 Cd 元素、同位素分析方法研究,以获得超痕量样品(如灰岩、生物组织等)中准确的 Cd 元素含量和高精度的同位素比值信息;开展微区微量 Cd 元素、同位素地球化学研究,以精细刻画不同地质过程的同位素分馏效应和机制。②探讨物理、化学及生物过程的同位素分馏效应和分馏模型,揭示不同地质过程、生物过程导致的同位素分馏机制及其示踪效应。③微生物的吸收利用是导致镉同位素分馏的主要因素之一,需要开展不同环境介质下 Cd 生物分馏的研究,揭示微生物吸收利用 Cd 的同位素分馏机制和效应,建立镉同位素生物分馏地球化学示踪体系。

7 参考文献

[1] 唐波,王景腾,付勇. 不同地质储库中的镁同位素组成及碳酸盐矿物形成过程中的镁同位素分馏控制因素[J]. 岩矿测试,2020,39(2):162-173.
Tang B, Wang J T, Fu Y. Magnesium isotope composition of different geological reservoirs and controlling factors of magnesium isotope fractionation in the formation of carbonate minerals [J]. Rock and Mineral Analysis, 2020,39(2):162-173.

[2] 王跃,朱祥坤. 铁同位素体系及其在矿床学中的应用[J]. 岩石学报,2012,28(11):3638-3654.
Wang Y, Zhu X Q. Fe isotope systematics and its implications in ore deposit geology [J]. Acta Petrologica Sinica, 2012,28(11):3638-3654.

[3] Wang D, Sun X, Zheng Y, et al. Two pulses of mineralization and genesis of the Zhaxikang Sb-Pb-Zn-Ag deposit in southern Tibet: Constraints from Fe-Zn isotopes [J]. Ore Geology Reviews, 2017,84:347-363.

[4] Ding X, Ripley E M, Wang W, et al. Iron isotope fractionation during sulfide liquid segregation and crystallization at the Lengshuiqing Ni-Cu magmatic sulfide deposit, SW China [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2019,261:327-341.

[5] 秦燕,徐衍明,侯可军,等. 铁同位素分析测试技术研究进展[J]. 岩矿测试,2020,39(2):151-161.

- Qin Y, Xu Y M, Hou K J, et al. Progress of analytical techniques for stable iron isotopes[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2020, 39(2): 151–161.
- [6] Wu S, Zheng Y, Wang D, et al. Variation of copper isotopes in chalcopyrite from Dabu porphyry Cu–Mo deposit in Tibet and implications for mineral exploration[J]. *Ore Geology Reviews*, 2017, 90: 14–24.
- [7] 张兴超, 刘超, 黄艺, 等. 干法灰化处理对含有机质土壤样品铜同位素测量的影响[J]. *岩矿测试*, 2018, 37(4): 347–355.
- Zhang X C, Liu C, Huang Y, et al. The effect of dry – ashing method on copper isotopic analysis of soil samples with organic matter[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2018, 37(4): 347–355.
- [8] 何承真, 肖朝益, 温汉捷, 等. 四川天宝山铅锌矿床的锌–硫同位素组成及成矿物质来源[J]. *岩石学报*, 2016, 32(11): 3394–3406.
- He C Z, Xiao C Y, Wen H J, et al. Zb – S isotopic compositions of the Tianbaoshan carbonate-hosted Pb – Zn deposit in Sichuan, China: Implications for source of ore components[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2016, 32(11): 3394–3406.
- [9] 王中伟, 袁玮, 陈玖斌. 锌稳定同位素地球化学综述[J]. *地学前缘*, 2015, 22(5): 84–93.
- Wang Z W, Yuan W, Chen J B. Zn stable isotope geochemistry: A review[J]. *Earth Science Frontiers*, 2015, 22(5): 84–93.
- [10] 王悦, 朱祥坤. 锌同位素在矿床学中的应用: 认识与进展[J]. *矿床地质*, 2010, 29(5): 843–852.
- Wang Y, Zhu X K. Application of Zn isotopes to study of mineral deposits: A review[J]. *Mineral Deposits*, 2010, 29(5): 843–852.
- [11] 王丹妮, 靳兰兰, 陈斌, 等. 镉同位素体系及其在地球科学和环境科学中的应用[J]. *岩矿测试*, 2013, 32(2): 181–191.
- Wang D N, Jin L L, Chen B, et al. A review of the isotope system of cadmium and its applications in geosciences and environmental sciences[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2013, 32(2): 181–191.
- [12] Zhong Q H, Zhou Y C, Tsang D C W, et al. Cadmium isotopes as tracers in environmental studies: A review[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 736: 1–9.
- [13] 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 C W, Wen H J, Zhang Y X, et al. Analytical technique for cadmium stable isotopes and its applications[J]. *Earth Science Frontiers*, 2015, 22(5): 115–123.
- [14] 刘意章, 肖唐付, 朱建明. 镉同位素及其环境示踪[J]. *地球与环境*, 2015, 43(6): 687–696.
- Liu Y Z, Xiao T F, Zhu J M. Cadmium isotopes and environmental tracing[J]. *Earth and Environment*, 2015, 43(6): 687–696.
- [15] 魏荣菲, 郭庆军, 杨俊兴, 等. 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*, 2014, 33(2): 525–536.
- Wei R F, Guo Q J, Yang J X, et al. Application and progress of Cd isotope technology in environmental science[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2014, 33(2): 525–536.
- [16] Fouskas F, Ma L, Engle M A, et al. Cadmium isotope fractionation during coal combustion: Insights from two U. S. coal – fired power plants[J]. *Applied Geochemistry*, 2018, 96: 100–112.
- [17] Wombacher F, Rehkämper M, Mezger K. Determination of the mass – dependence of cadmium isotope fractionation during evaporation[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(10): 2349–2357.
- [18] 魏荣菲. 植物镉同位素分析测试方法的优化及其分馏特征研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2015.
- Wei R F. Study on the method of Cd isotope analysis and the characteristics of Cd isotope fractionation in plants[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2015.
- [19] Abouchami W, Galer S J G, de Baar H J W, et al. Bio – geochemical cycling of cadmium isotopes in the southern ocean along the Zero Meridian[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 127: 348–367.
- [20] Ripperger S, Rehkämper M, Porcelli D, et al. Cadmium isotope fractionation in seawater—A signature of biological activity[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2007, 261(3): 670–684.
- [21] Wen H, Zhu C, Zhang Y, et al. Zn/Cd ratios and cad – mium isotope evidence for the classification of lead – zinc deposits[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6(1): 25273.
- [22] Yang J, Li Y, Liu S, et al. Theoretical calculations of Cd

- isotope fractionation in hydrothermal fluids[J]. *Chemical Geology*, 2015, 391: 74 – 82.
- [23] Horner T J, Rickaby R E M, Henderson G M. Isotopic fractionation of cadmium into calcite [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2011, 312(1 – 2): 243 – 253.
- [24] Horner T J, Schönbächler M, Rehkämper M, et al. Ferro – manganese crusts as archives of deep water Cd isotope compositions [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2010, 11 (4), doi: 10. 3390/geosciences10010036.
- [25] Schmitt A D, Galer S J G, Abouchami W. Mass – dependent cadmium isotopic variations in nature with emphasis on the marine environment [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2009, 277(1 – 2): 262 – 272.
- [26] Tan D, Zhu J M, Wang X L, et al. High – sensitivity determination of Cd isotopes in low – Cd geological samples by double spike MC – ICP – MS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2020: 1 – 33.
- [27] Li D, Li M L, Liu W R, et al. Cadmium isotope ratios of standard solutions and geological reference materials measured by MC – ICP – MS [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2018, 42(4): 593 – 605.
- [28] Wei R, Guo Q, Wen H, et al. Fractionation of stable cadmium isotopes in the cadmium Tolerant *Ricinus communis* and hyperaccumulator *Solanum nigrum* [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6(1): 24309.
- [29] Li M L, Liu S A, Xue C J, et al. Zinc, cadmium and sulfur isotope fractionation in a supergiant MVT deposit with bacteria [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2019, 265: 1 – 18.
- [30] Wiggenhauser M, Bigalke M, Imseng M, et al. Using isotopes to trace freshly applied cadmium through mineral phosphorus fertilization in soil – fertilizer – plant systems [J]. *The Science of the Total Environment*, 2019, 648: 779 – 786.
- [31] Barraza F, Moore R E T, Rehkämper M, et al. Cadmium isotope fractionation in the soil – cacao systems of Ecuador a pilot field study [J]. *The Royal Society of Chemistry*, 2019, 9: 34011 – 34022.
- [32] Moore R E T, Ullah I, de Oliveira V H, et al. Cadmium isotope fractionation reveals genetic variation in Cd uptake and translocation by *Theobroma cacao* and role of natural resistance – associated macrophage protein 5 and heavy metal ATPase – family transporters [J]. *Horticulture Research*, 2020, 7(71): 1 – 11.
- [33] Zhu C, Wen H, Zhang Y, et al. Cadmium isotope fractionation in the fule Mississippi Valley – type deposit, Southwest China [J]. *Mineralium Deposita*, 2016, 52 (5): 675 – 686.
- [34] Wang D, Zheng Y Y, Mathur R, et al. Fractionation of cadmium isotope caused by vapour – liquid partitioning in hydrothermal ore – forming system: A case study of the Zhaxikang Sb – Pb – Zn – Ag deposit in southern Tibet [J]. *Ore Geology Reviews*, 2020, 119: 1 – 14.
- [35] Xu C, Zhong H, Hu R Z, 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 (3): 491 – 513.
- [36] Zhang Y, Wen H, Zhu C, et al. Cadmium isotopic evidence for the evolution of marine primary productivity and the biological extinction event during the Permian – Triassic crisis from the Meishan Section, South China [J]. *Chemical Geology*, 2018, 481: 110 – 118.
- [37] Sweere T C, Dickson A J, Jenkyns H C, et al. Zinc – and cadmium – isotope evidence for redox – driven perturbations to global micronutrient cycles during oceanic Anoxic Event 2 (Late Cretaceous) [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2020, 546: 1 – 11.
- [38] Sweere T C, Dickson A J, Jenkyns H C, et al. Controls on the Cd – isotope composition of Upper Cretaceous (Cenomanian – Turonian) organic – rich mudrocks from South Texas (Eagle Ford Group) [J]. *Geochemical at Cosmochimica Acta*, 2020, 287: 251 – 262.
- [39] Pallavicini N, Engstrom E, Baxter D C, et al. Cadmium isotope ratio measurements in environmental matrices by MC – ICP – MS [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2014, 29(9): 1570 – 1584.
- [40] Wei R, Guo Q, Wen H, et al. An analytical method for precise determination of the cadmium isotopic composition in plant samples using multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Analytical Methods*, 2015, 7(6): 2479 – 2487.
- [41] Lv W X, Yin H M, Liu M S, et al. Effect of the dry ashing method on cadmium isotope measurements in soil and plant samples [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2020, doi: 10. 1111/ggr. 12357.
- [42] Park J, Kim J, Lee K, et al. Comparison of acid extraction

- and total digestion methods for measuring Cd isotope Ratios of environmental samples [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2020, 192, doi: 10. 1007/s10661-019-8017-8.
- [43] Rosman K J R, de Laeter J R. The isotopic composition of cadmium in terrestrial minerals [J]. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics*, 1975, 16: 385-394.
- [44] 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.
- [45] 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.
- [46] Gao B, Liu Y, Sun K, et al. Precise determination of cadmium and lead isotopic compositions in river sediments [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2008, 612(1): 114-120.
- [47] Zhu C, Wen H, Zhang Y, et al. Characteristics of Cd isotopic compositions and their genetic significance in the lead-zinc deposits of SW China [J]. *Science China Earth Sciences*, 2013, 56(12): 2056-2065.
- [48] Zhang L, Li J, Xu Y G, et al. The influence of the double spike proportion effect on stable isotope (Zn, Mo, Cd, and Sn) measurements by multicollector-inductively coupled plasma-mass spectrometry (MC-ICP-MS) [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2018, 33(4): 555-562.
- [49] Ripperger S, Rehkämper M. Precise determination of cadmium isotope fractionation in seawater by double spike MC-ICPMS [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71(3): 631-642.
- [50] Xue Z, Rehkämper M, Schoenbaechler M, et al. A new methodology for precise cadmium isotope analyses of seawater [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2012, 402(2): 883-893.
- [51] Martinkova E, Chrastný V, Francova M, et al. Cadmium isotope fractionation of materials derived from various industrial processes [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 302: 114-119.
- [52] Chrastný V, Čadková E, Vaněk A, et al. Cadmium isotope fractionation within the soil profile complicates source identification in relation to Pb-Zn mining and smelting processes [J]. *Chemical Geology*, 2015, 405: 1-9.
- [53] Schediwy S, Rosman K J R, de Laeter J R. Isotope fractionation of cadmium in lunar material [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2006, 243(3): 326-335.
- [54] Lacan F, Francois R, Ji Y, et al. Cadmium isotopic composition in the ocean [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70(20): 5104-5118.
- [55] Schmitt A D, Galer S J G, Abouchami W. High-precision cadmium stable isotope measurements by double spike thermal ionisation mass spectrometry [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2009, 24(8): 1079-1088.
- [56] Shiel A E, Barling J, Orians K J, et al. Matrix effects on the multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometric analysis of high-precision cadmium and zinc isotope ratios [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2009, 633(1): 29-37.
- [57] Wen H, Zhang Y, Cloquet C, et al. Tracing sources of pollution in soils from the Jinding Pb-Zn mining district in China using cadmium and lead isotopes [J]. *Applied Geochemistry*, 2015, 52: 147-154.
- [58] Xie R C, Rehkämper M, Grasse P, et al. Isotopic evidence for complex biogeochemical cycling of Cd in the eastern tropical South Pacific [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2019, 512: 134-146.
- [59] Sieber M, Conway T M, de Souza G F, et al. High-resolution Cd isotope systematics in multiple zones of the southern ocean from the Antarctic circumnavigation expedition [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2019, 527, doi: 10. 1016/j. epsl. 2019. 115799.
- [60] Janssen D J, Abouchami W, Galer S J G, et al. Fine-scale spatial and interannual cadmium isotope variability in the subarctic northeast Pacific [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2017, 472: 241-252.
- [61] Yang S C, Lee D C, Ho T Y, et al. The isotopic composition of dissolved cadmium in the water column of the West Philippine Sea [J]. *Frontiers in Marine Science*, 2014, 1(61), doi: 10. 3389/fmars. 2014. 00061.
- [62] Yang S C, Zhang J, Sohrin Y, et al. Cadmium cycling in

- the water column of the Kuroshio – Oyashio Extension Region; Insights from dissolved and particulate isotopic composition [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2018, 233: 66 – 80.
- [63] Xie R C, Galer S J G, Abouchami W, et al. Non – rayleigh control of upper – ocean Cd isotope fractionation in the western South Atlantic [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2017, 471: 94 – 103.
- [64] Lambelet M, Rehkämper M, de Fliedrt T V, et al. Iso – topic analysis of Cd in the mixing zone of Siberian rivers with the arctic ocean – new constraints on marine Cd cycling and the isotope composition of riverine Cd [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2013, 361: 64 – 73.
- [65] Bridgestock L, Rehkämper M, van de Fliedrt T, et al. The Cd isotope composition of atmospheric aerosols from the Tropical Atlantic Ocean [J]. *Geophysical Research Letters*, 2017, 44(6): 2932 – 2940.
- [66] Yang S C, Lee D C, Ho T Y. The isotopic composition of cadmium in the water column of the South China Sea [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, 98: 66 – 77.
- [67] Janssen D J, Conway T M, John S G, et al. Undocumented water column sink for cadmium in open ocean oxygen – deficient zones [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2014, 111(19): 6888 – 6893.
- [68] Guinoiseau D, Galer S J G, Abouchami W. Effect of cadmium sulphide precipitation on the partitioning of Cd isotopes; Implications for the oceanic Cd cycle [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2018, 498: 300 – 308.
- [69] Janssen D J, Abouchami W, Galer S J G, et al. Particulate cadmium stable isotopes in the subarctic northeast Pacific reveal dynamic Cd cycling and a new isotopically light Cd sink [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2019, 515: 67 – 78.
- [70] George E, Stirling C H, Gault – Ringold M, et al. Determination of trace cadmium in geological samples by membrane desolvation inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2019, 514: 84 – 95.
- [71] John S G, Kunzmann M, Townsend E J, et al. Zinc and cadmium stable isotopes in the geological record: A case study from the post – snowball Earth Nuccaleena cap dolostone [J]. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 2017, 466: 202 – 208.
- [72] Hohl S V, Galer S J G, Gamper A, et al. Cadmium isotope variations in Neoproterozoic carbonates—A tracer of biologic production? [J]. *Geochemical Perspectives Letters*, 2017, 3: 32 – 44.
- [73] Viehmann S, Hohl S V, Kraemer D, et al. Metal cycling in Mesoproterozoic microbial habitats; Insights from trace elements and stable Cd isotopes in stromatolites [J]. *Gondwana Research*, 2019, 67: 101 – 114.
- [74] Hohl S V, Jiang S Y, Viehmann S, et al. Trace metal and Cd isotope systematics of the Basal Datangpo Formation, Yangtze Platform (South China) indicate restrained (Bio)geochemical metal cycling in cryogenian seawater [J]. *Geoscience*, 2020, doi: 10. 3390/geosciences 10010036.
- [75] Dickson A J, Idiz E, Porcelli D, et al. The influence of thermal maturity on the stable isotope compositions and concentrations of molybdenum, zinc and cadmium in organic – rich marine mudrocks [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2020, 287: 205 – 220.
- [76] Georgiev S V, Horner T J, Stein H J, et al. Cadmium – isotopic evidence for increasing primary productivity during the Late Permian anoxic event [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2015, 410: 84 – 96.
- [77] Hohl S V, Jiang S Y, Wei H Z, et al. Cd isotopes trace periodic (bio)geochemical metal cycling at the verge of the Cambrian animal evolution [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2019, 263: 195 – 214.
- [78] 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 W Z, Zhang C H, Wen H J, 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 Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2020, 39(1): 80 – 88.
- [79] Zhu C, Wen H, Zhang Y, et al. Cadmium and sulfur isotopic compositions of the Tianbaoshan Zn – Pb – Cd deposit, Sichuan Province, China [J]. *Ore Geology Reviews*, 2016, 76: 152 – 162.
- [80] Deng L, Bi C J, Jia J P, et al. Effects of heating activities in winter on characteristics of PM_{2.5} – bound

Pb,Cd and lead isotopes in cities of China[J]. Journal of Cleaner Production,2020,265:1 – 10.

[81] Yang W J,Ding K B,Zhang P,et al. Cadmium stable isotope variation in a mountain area impacted by acid mine drainage [J]. The Science of the Total Environment,2019,646:696 – 703.

[82] Zhang Y,Wen H,Zhu C,et al. Cd isotope fractionation during simulated and natural weathering [J]. Environmental Pollution,2016,216:9 – 17.

[83] Salmanzadeh M,Hartland A,Stirling C H,et al. Isotope tracing of long – term cadmium fluxes in an agricultural soil[J]. Environmental Science and Technology,2017, 51(13):7369 – 7377.

[84] Imseng M,Wiggenhauser M,Keller A,et al. Fate of Cd in agricultural soils: A stable isotope approach to anthropogenic impact, soil formation, and soil – plant cycling [J]. Environmental Science and Technology, 2018,52(4):1919 – 1928.

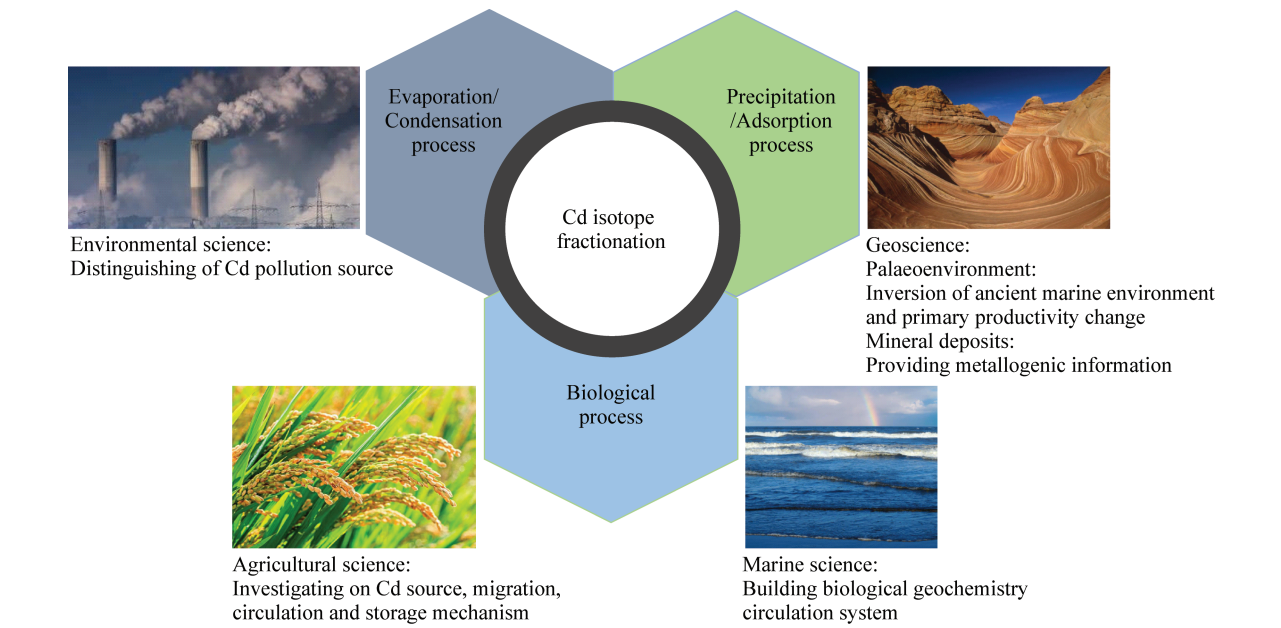
[85] Wiggenhauser M B,Moritz I M,Müller M,et al. Cadmium isotope fractionation in soil – wheat systems[J]. Environmental Science and Technology,2016,50(17): 1 – 32.

Research Progress of Cadmium Stable Isotopes

LI Hai – tao, YANG Xin, LEI Hua – ji, YANG Yan, JIN Lan – lan, HU Sheng – hong*
(State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, School of Earth Sciences, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430074, China)

HIGHLIGHTS

- (1) Recent advances in digestion, chemical separation of organic matter – rich samples and high – precision analytical technique with double spikes were reviewed.
- (2) The application of Cd isotopes in marine science, geoscience, environmental science and agricultural science were summarized.
- (3) Investigation of the Cd isotope fractionation mechanism and its controlling factors, which will be conducive to establishing the tracer system of Cd isotope biogeochemistry fractionation.



ABSTRACT

BACKGROUND: Cadmium is a volatile element with chalcophile affinity. In the marine environment, Cd is a micronutrient element, while in the ecological environment and agricultural soil environment, Cd is a toxic element. Therefore, Cd isotopes have been used in marine science, earth science, environmental science, and agricultural scientific research, and show great application potential.

OBJECTIVES: To summarize the high – precision analytical technology and applications of Cd isotopes in different research fields.

METHODS: The recent research progress in digestion methods, separation and purification of Cd, and double – spikes calibration methods for organic matter – rich environmental samples, plant samples and biological samples were summarized.

RESULTS: For organic matter – rich samples including environmental, plant and biological samples, microwave digestion, high – pressure ashing and perchloric acid digestion can eliminate the influence of organic matter in Cd isotope analysis. Combined AG MP – 1 (M) resin with hydrochloric acid leaching system can effectively separate the matrix and interfering elements, which will not result in Cd isotope fractionation. The precision of Cd isotope with $^{111}\text{Cd} - ^{113}\text{Cd}$ isotope double – spike correction was around 0.1‰Cd/amu . The application of Cd isotopes in marine science, geoscience, environmental science, and agricultural science were also summarized in this paper. Cadmium isotopes were used successfully for building marine biological geochemistry cycles, inversion of ancient marine environments and primary productivity change. In sulfide deposits, Cd isotopes were used to trace the evolution of ore fluids and the source of ore metals, and to discriminate different deposit types. In environmental systems, Cd isotopes were applied to distinguish Cd pollution sources, and to investigate Cd sources, migration, circulation and storage mechanisms in agricultural sciences.

CONCLUSIONS: The research of the high – precision Cd isotope analytical method and Cd isotope fractionation mechanism and model, will promote to establishment the tracer system of Cd isotope biogeochemistry fractionation and innovative development of non – traditional stable isotope geochemistry.

KEY WORDS: Cd isotope; double spike correction; isotopic fractionation effect; isotope tracer; paleoenvironmental evolution; discrimination of pollution source