

<https://doi.org/10.3799/dqkx.2025.122>



改进的两柱 Cd 色谱分离流程和高精度的 Cd 同位素分析

钟桥辉^{1,4}, 彭冰钰^{1,4}, 何炽凤^{1,4}, 郭家凯^{1,4}, 初高彬², 尹露³, 李杰^{1*}

1. 中国科学院广州地球化学研究所, 深部地球过程与资源国家重点实验室, 广东广州 510640
2. 广州市拓岩检测技术有限公司, 广东广州 510640
3. 河北地质大学, 河北省战略性关键矿产资源重点实验室, 河北石家庄 050031
4. 中国科学院大学地球与行星科学学院, 北京 100101

摘要: 地质和环境样品中 Cd 同位素组成的准确、高精度分析对于研究海洋初级生产力、古环境变化、重金属 Cd 污染的溯源、硫化物矿床的成因和海洋 Cd 循环等领域具有重要意义。然而, 环境和地质样品的低 Cd 含量和复杂基体给高精度 Cd 同位素分析带来挑战。针对地质和环境样品, 开发了一种高效可靠的两柱 Cd 色谱分离流程和高精度的 Cd 同位素测定方法。在第一柱 AG-MP-1M 阴离子交换树脂中, 主要基体元素(包括 $\geq 99\%$ 的 Sn)被优先去除, 随后 Cd 及少量残余的 Sn 用 4 mL 1 M HNO₃ 溶液快速洗脱。与传统第二柱分离 Cd 常用的 TRU.Spec、UTEVA 和 BPHA 萃取树脂不同, 除了 Mo、Sn、Zr 等元素, TOPO 树脂还能有效去除其他潜在残余基体元素(如 Mg、Fe、Pb、Ti、V、Ag、Cu、Zn 等), 且避免了树脂来源有机质引入的问题。Cd 同位素比值在 Neptune Plus MC-CP-MS 上测定, 仪器的质量分馏采用 Cd 的双稀释剂法(¹¹¹Cd-¹¹³Cd)校正。两个标准溶液(NIST SRM 3108 和 Spex Cd)长期测量值的外部精度优于 0.05‰。采用优化的两柱 Cd 色谱分离流程处理地质和环境标准样品, 其测定的 Cd 同位素值在误差范围内与文献报道值一致, 证实了该方法准确可靠且高效实用。此外, 首次报道了国内的地质标样 GSR-2、GSR-3 及土壤标样 GSS-6a 的 Cd 同位素组成, 这些参考数据为不同实验室间 Cd 同位素分析能力的评估和数据质量控制提供了依据。综上, 本研究为地质和环境样品的高精度 Cd 同位素分析建立了一种高效实用的可靠分析方法。

关键词: Cd 同位素; TOPO 树脂; 色谱分离; 双稀释剂法; 地球化学。

中图分类号: P597.2

文章编号: 1000-2383(2025)07-2511-14

收稿日期: 2025-06-05

Improved Two-Column Cd Chromatographic Separation Procedure and High-Precision Cd Isotope Analysis

Zhong Qiaohui^{1,4}, Peng Bingyu^{1,4}, He Chifeng^{1,4}, Guo Jiakai^{1,4}, Chu Gaobin², Yin Lu³, Li Jie^{1*}

1. State Key Laboratory of Deep Earth Processes and Resources, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China
2. Guangzhou Tuoyan Analytical Technology Co. Ltd., Guangzhou 510640, China
3. Hebei Key Laboratory of Strategic Critical Mineral Resources, Hebei GEO University, Shijiazhuang 050031, China
4. College of Earth and Planetary Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China

基金项目: 国家重点研发计划项目(No. 2023YFF0803704); 广东省自然科学基金项目(No. 2024A1515010037)。

作者简介: 钟桥辉(1993-), 男, 博士研究生, 研究方向为金属稳定同位素分析方法研发。ORCID: 0000-0003-3825-8405. E-mail: 1102058215@qq.com

* 通讯作者: 李杰, E-mail: jieli@gig.ac.cn

引用格式: 钟桥辉, 彭冰钰, 何炽凤, 郭家凯, 初高彬, 尹露, 李杰, 2025. 改进的两柱 Cd 色谱分离流程和高精度的 Cd 同位素分析. 地球科学, 50(7): 2511-2524.

Citation: Zhong Qiaohui, Peng Bingyu, He Chifeng, Guo Jiakai, Chu Gaobin, Yin Lu, Li Jie, 2025. Improved Two-Column Cd Chromatographic Separation Procedure and High-Precision Cd Isotope Analysis. *Earth Science*, 50(7): 2511-2524.

Abstract: Accurate and high-precision analysis of Cd isotope composition in geological and environmental samples is of great significance for the study of marine primary productivity, paleoenvironmental changes, traceability of heavy metal Cd pollution, genesis of sulfide deposits, and marine Cd cycles. However, the low Cd content and complex matrix of environmental and geological samples pose challenges to high-precision Cd isotope analysis. For geological and environmental samples, this study developed an efficient and reliable two-column Cd chromatographic separation procedure and a high-precision Cd isotope determination method. In the first column of AG-MP-1M anion exchange resin, a large amount of the matrix, including $\geq 99\%$ ratio of Sn, was removed first, then Cd and a small amount of Sn were rapidly eluted using 4 mL of 1M HNO₃ solution. Unlike the traditional second-column separation of Cd using TRU, Spec, UTVEA and BPHA extraction resins, in addition to Mo, Sn and Zr elements, TOPO resin can further separate other potential residual matrix elements such as Mg, Fe, Pb, Ti, V, Ag, Cu and Zn, etc., without causing problems with resin-derived organic matter. Cadmium isotope ratio was conducted on Neptune Plus MC-CP-MS, using double spike method (¹¹¹Cd-¹¹³Cd) for instrumental mass discrimination correction. The long-term external reproducibility for two standard solutions (NIST SRM 3108 and Spex Cd) was better than $\pm 0.05\%$ (2SD). Geological and environmental standard samples processed by the presented two-column Cd chromatographic separation procedure and then determined the $\delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{NIST 3108}}$ values are consistent with the values reported in the literature within uncertainty, confirming the accuracy, reliability and efficiency of this method. Furthermore, the Cd isotope compositions of the domestic geological standard samples GSR-2 and GSR-3, and soil standard sample GSS-6a are reported for the first time, which are beneficially for evaluating the analytical capabilities between different laboratories and data quality control. Overall, this study will provide efficient and convenient new technique for the accurate and high-precision Cd isotope analysis of geological and environmental samples.

Key words: Cd isotope; TOPO resin; chromatographic separation; double spike method; geochemistry.

0 引言

镉(Cd)是一种过渡金属元素,属于稀散元素。尽管它广泛分布于地球的各个圈层,但其丰度普遍较低。例如,Cd在地幔($<0.1 \times 10^{-6}$)和地壳(0.2×10^{-6})中的含量均远低于 1×10^{-6} (Baskaran, 2011)。由于Cd与Zn具有相似的地球化学性质,自然界中Cd主要以类质同象的方式取代Zn而在硫化物如铅锌矿、闪锌矿和黄铁矿等中富集(温汉捷等, 2019)。在生态及农业环境中,Cd属于剧毒重金属元素,具有很低的生物致死剂量,其可以通过农作物、水产渔业的间接摄入以及被污染饮用水的直接摄入等途径对人体健康产生威胁;Cd已被全球很多国家和地区如美国、欧盟和中国等列为优先控制的重金属污染物(Cullen and Maldonado, 2012; Zhong *et al.*, 2020)。在海洋环境中,Cd与 PO_4^{4-} 具有很好的相关性,被列为类营养元素,其在海水剖面有营养元素的分布特征。Cd在绝大部分动物和植物中没有生物学功能,但在某些海洋硅藻中可作为一种特定碳酸酐酶催化位点的锌替代物(Lane *et al.*, 2005)。Cd主要以 Cd^{2+} 形式广泛参与地球上不同的地质和环境过程(Baskaran, 2011)。随着Cd同位素分析技术的进步,不同地质和环境过程Cd同位素分馏机理研究已经取得了进展,包括硫化矿物和母岩的风化过程(Zhang *et al.*, 2016; Zhu *et al.*, 2018)、无机矿物和

有机质的吸附过程(Wasylenki *et al.*, 2014; Ratié *et al.*, 2021)、Cd与碳酸盐矿物或硫化氢共沉淀过程(Horner *et al.*, 2011; Guinoiseau *et al.*, 2019)、生物吸收Cd的过程(Horner *et al.*, 2013; John and Conway, 2014)和农作物-土壤体系中Cd的迁移和储存过程(Wiggenhauser *et al.*, 2016)。同时,Cd同位素体系也被广泛应用于生物地球化学的研究领域,包括(1)示踪海洋Cd元素的地球化学循环(Abouchami *et al.*, 2011; Sieber *et al.*, 2019); (2)反演古海洋初级生产力变化和极端的生物灭绝事件等(Hohl *et al.*, 2017; Zhang *et al.*, 2023); (3)示踪环境重金属污染的来源(Wen *et al.*, 2015; Liao *et al.*, 2022)和(4)示踪铅锌矿床的成矿物质来源及成因(Li *et al.*, 2024)。

测定Cd同位素比值需要先通过色谱分离纯化样品中的Cd元素,然而干扰Cd同位素测试的基体元素如Zn、Ga、Zr、Ge、Mo和Sn等元素的含量远高于Cd(表1),这给地质和环境样品中Cd元素的色谱分离过程以及高精度Cd同位素分析带来很大挑战。目前,Cd元素的色谱分离方法主要可以概括为两类:(1)以阴离子交换树脂AG1-X8为主的纯化方法。针对地球岩石矿物和地外的陨石样品,Wombacher *et al.* (2003)率先建立了两柱的Cd色谱分离方法。在第一柱的AG1-X8(100~200目)树脂中,Wombacher *et al.* (2003)先用不同浓度的HCl洗脱

表 1 干扰 Cd 同位素测试的多原子团和同质异位素元素 (Wombacher *et al.*, 2003)

Table 1 Isobars and molecular interfering ions for Cd isotopic measurements (Wombacher *et al.*, 2003)

质量数/丰度	多原子团	同质异位素
$^{106}\text{Cd}(1.25\%)$	$^{66}\text{Zn}^{40}\text{Ar}^+$, $^{90}\text{Zr}^{16}\text{O}^+$,	
$^{108}\text{Cd}(0.89\%)$	$^{68}\text{Zn}^{40}\text{Ar}^+$, $^{92}\text{Zr}^{16}\text{O}^+$, $^{92}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$	^{108}Pd
$^{110}\text{Cd}(12.5\%)$	$^{70}\text{Zn}^{40}\text{Ar}^+$, $^{70}\text{Ge}^{40}\text{Ar}^+$, $^{94}\text{Zr}^{16}\text{O}^+$, $^{94}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$, $^{92}\text{Mo}^{18}\text{O}^+$, $^{109}\text{Ag}^1\text{H}^+$, $^{93}\text{Nb}^{17}\text{O}^+$	^{110}Pd
$^{111}\text{Cd}(12.8\%)$	$^{71}\text{Ga}^{40}\text{Ar}^+$, $^{95}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$, $^{97}\text{Mo}^{14}\text{N}^+$, $^{93}\text{Nb}^{18}\text{O}^+$	
$^{112}\text{Cd}(24.1\%)$	$^{72}\text{Ge}^{40}\text{Ar}^+$, $^{96}\text{Zr}^{16}\text{O}^+$, $^{96}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$, $^{96}\text{Ru}^{16}\text{O}^+$, $^{98}\text{Mo}^{14}\text{N}^+$, $^{76}\text{Se}^{36}\text{Ar}^+$	^{112}Sn
$^{113}\text{Cd}(12.2\%)$	$^{73}\text{Ge}^{40}\text{Ar}^+$, $^{97}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$, $^{99}\text{Ru}^{14}\text{N}^+$, $^{77}\text{Se}^{36}\text{Ar}^+$	^{113}In
$^{114}\text{Cd}(28.7\%)$	$^{74}\text{Ge}^{40}\text{Ar}^+$, $^{98}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$, $^{98}\text{Ru}^{16}\text{O}^+$, $^{100}\text{Ru}^{14}\text{N}^+$, $^{100}\text{Mo}^{14}\text{N}^+$, $^{77}\text{Se}^{36}\text{Ar}^+$, $^{74}\text{Se}^{40}\text{Ar}^+$	^{114}Sn
$^{116}\text{Cd}(7.49\%)$	$^{76}\text{Ge}^{40}\text{Ar}^+$, $^{100}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$, $^{100}\text{Ru}^{16}\text{O}^+$, $^{76}\text{Se}^{40}\text{Ar}^+$, $^{80}\text{Se}^{36}\text{Ar}^+$	^{116}Sn

大量的基体元素,再用 HNO_3+HBr 的混合溶液洗脱 Sn 和 Zn,最后用 2 M (M 为 mol/L) HNO_3 洗脱 Cd. 随后, Cd 溶液中残余的 Sn 用 TRU Spec 树脂 (0.12 mL) 进一步去除 (Wombacher *et al.*, 2003). 该色谱分离方法被后来很多研究者采用和改进以处理不同类型的样品如岩石矿物、植物、土壤和海水 (Ripperger and Rehkämper, 2007; Liu *et al.*, 2020; Guo *et al.*, 2022). 在 Wombacher *et al.* (2003) 的基础上, Liu *et al.* (2020) 调整了加载到树脂的 HCl 浓度和淋洗酸的体积,同时用更大体积的 HNO_3+HBr 混合溶液以洗脱更多的 Sn 和 Zn,建立了单柱的 AG1-X8 树脂 (100~200 目) 分离土壤、沉积物和岩石中 Cd 的纯化方法. (2) 以阴离子交换树脂 AG-MP-1M (100~200 目) 为主的纯化方法. 针对高 Cd 含量的环境样品, Cloquet *et al.* (2005) 率先建立了快速的单柱 Cd 色谱分离法. 在 AG-MP-1M (100~200 目) 树脂中, Cloquet *et al.* (2005) 采用 HCl 浓度递减的溶液不断洗脱基质元素, Cd 最后用 0.001 2 M HCl 洗脱,但 Cd 溶液中有很少量的残余 Sn. 在 Cloquet *et al.* (2005) 的基础上,后来的研究者改进并优化了化学流程的 HCl 浓度和体积,以便更好地处理和分离纯化不同类型样品的 Cd 和干扰元素,但是对于低 Cd 含量的地质或环境样品的 Sn 残余问题依然无法解决 (Pallavicini *et al.*, 2014; Li *et al.*, 2018; Tan *et al.*, 2020; Peng *et al.*, 2021; Zhong *et al.*, 2023a). 最近, Zhong *et al.* (2023b) 发现不同浓度的 HCl+HF 混合溶液介质下, Sn 在 AG-MP-1M 树脂上具有不同的吸附能力,而 Cd 在树脂上的吸附能力不受影响,实现单柱从低 Cd 含量的地质和环境样品对 Cd 和基体元素包括 Sn 的高效分离,但是这个流程需要使用较多体积的 HF 溶液. 为了完全分

离 Cd 与 Sn, 有研究者在第一柱 AG-MP-1M 树脂分离后,再用 AG-MP-1M (Tan *et al.*, 2020)、TRU. Spec 树脂 (Peng *et al.*, 2021)、BPHA 树脂 (Zhong *et al.*, 2023a) 或者 UTEVA 树脂 (Zhang *et al.*, 2024) 进一步去除残余的 Sn. 然而,使用 TRU. Spec 树脂可能存在树脂源的含磷有机质干扰 Cd 同位素测试的问题 (Gault-Ringold and Stirling, 2012; Murphy *et al.*, 2016; Zhong *et al.*, 2023a). Murphy *et al.* (2016) 提出,可采用 *n*-heptane 萃取法去除 Cd 溶液中的含磷有机质. Zhang *et al.* (2024) 也发现 UTEVA 树脂中的含磷有机质会被洗脱至 Cd 溶液中,导致质谱检测出现显著的磷 (P) 信号峰. 为解决此问题,他们采用 CG-71 吸附树脂与 UTEVA 树脂串联装填 (CG-71 在底层),显著降低了 Cd 溶液中检测到的磷信号. 同样, BPHA 树脂的少量有机组分也会被洗脱至 Cd 溶液 (Zhong *et al.*, 2023a). BPHA 树脂经 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HNO}_3$ 氧化后产生的分解产物 (硝酸、二氧化碳和水) 不干扰 Cd 同位素测试,但多次氧化操作会显著降低实验效率并增加引入 Cd 空白污染的风险. 因此,针对地质和环境样品 Cd 色谱分离过程中存在的 Sn 分离效率低及潜在有机质引入的问题,本研究旨在建立一种基于 AG-MP-1M 和 TOPO 树脂的高效、环境友好的双柱色谱分离流程. 当前,国内外发表的 Cd 同位素分析方法研究主要集中于美国地质调查局 (USGS) 的标准物质. 然而,这些标样价格昂贵且现已难以获取,而国产地质与环境标准物质的 Cd 同位素数据却鲜有报道. 结合 Cd 的双稀释剂方法,本实验主要选择低 Cd 含量的国产地质和环境样品来验证分析方法的准确和可靠性,为不同实验室间 Cd 同位素分析能力的评估和数据质量控制提供参考.

1 Cd 元素的分离纯化

1.1 实验试剂及材料准备

实验室购买的氢氟酸(HF)、浓硝酸(HNO_3)和浓盐酸(HCl)都是BVIII级,这些酸都使用 Savillex DST-1000 亚沸蒸馏器(美国)蒸馏 1~2 次获得.超纯水(Milli-Q,电阻率为 $18.2 \text{ M } \Omega \cdot \text{cm}$)使用 Millipore 系统(美国)制得.实验过程使用的不同浓度的 HNO_3 、HCl 和 HF 主要使用 NaOH 标准溶液和酚酞指示剂进行标定;根据酸浓度选择 1.000 或者 0.100 mol/L NaOH 标准溶液进行标定. NIST SRM 3108 Cd 从美国国家标准与技术研究所(NIST)购买. Spex Cd 由中国地质大学(北京)朱建明教授慷慨提供. Cd、Sn、Mo 和 Zn 的 ICP-MS 标准溶液($1\,000 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)购于中国北京有色金属研究总院(BGRIM). 土壤 GSS-1a(GBW07401a)、土壤 GSS-6a(GBW07406a)、水系沉积物 GSD-3a(GBW07303a)、水系沉积物 GSD-5a(GBW07305a)、安山岩 GSR-2(GBW07104)和玄武岩 GSR-3(GBW07105)购买自中国地质分析研究中心. 环己烷和三正辛基氧磷(TOPO)均购买自麦克林公司. Amberchrom CG-71 树脂($50 \sim 100 \mu\text{m}$ particle size, Supelco Inc., USA)购买自美国罗门哈斯公司.

实验室的离心管、枪头、PE 树脂柱、PFA 溶样杯(7、14 mL 型号)和 bomb 都需要先预清洗. 新买的 AG-MP-1M 树脂用 4 M HCl 溶液、超纯水和 3 M HNO_3 溶液反复浸泡清洗,最后保存在 0.5 M HCl 溶液.

TOPO 树脂的制备按 TOPO:CG-71 树脂 = $1:2(m/m)$ 的比例配置而成. 简要来说,先称取 8 g 的 CG-71 树脂到烧杯内,再将溶解于环己烷有机试剂(30 mL)的 TOPO(4 g)倒入烧杯中,充分摇匀搅拌 TOPO 与 CG-71 树脂以确保 TOPO 负载到 CG-71 树脂上,树脂低温($<60^\circ\text{C}$)蒸干后备用. TOPO 树脂在硝酸条件下对 Cd 几乎不吸附,而对 Sn 有一定的吸附能力;但在盐酸条件下,对 Cd 与 Sn,尤其是后者具有很强的吸附能力,因此有潜力被用于 Cd 与 Sn 的分离.

1.2 样品溶解

对于岩石、沉积物和土壤样品,将含有 $30 \sim 40 \text{ ng}$ Cd 含量的样品粉末称到 bomb 中. 根据 Zhang *et al.* (2018) 评估样品和稀释剂混合比例对 Cd 同位素测试影响的实验中,稀释剂占混合溶液(标样和稀释剂)比例会影响样品的 $\delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{NIST 3108}}$ 值,其中合

适的配比范围是 $0.3 \sim 0.7$. 基于此,按样品:稀释剂 Cd 浓度 = $1:1$ 的比例,将 Cd 双稀释剂溶液称到 bomb. 随后, bomb 中加入 1 mL 浓 HNO_3 (15 mol/L) 和 2 mL 浓 HF (22 M),在钢套内密封后置于 195°C 烘箱中反应 72 h ,溶解固体矿物和有机物质. 钢套冷却后,把样品完全从 bomb 转移到 PFA 杯中蒸干,按 $\text{HCl}:\text{HNO}_3 = 3:1(v/v)$ 加入 3.6 mL 的浓酸到 PFA 杯中,在 80°C 的加热板上过夜反应,然后开盖低温蒸干. 随后,在 PFA 杯中加入 4 mL 的 6 M HCl 进一步溶解样品. 最后,样品蒸干后,将样品溶液重新溶解在 $2 \sim 3 \text{ mL}$ 的 2 M HCl 中以待化学分离;样品色谱分离前需要离心 10 min (按 $4\,000 \text{ r/min}$ 的转速),取上清液上样.

1.3 Cd 的化学纯化

Cd 的色谱分离流程详见表 2. 简要来说,在第一柱中,将 2 mL AG-MP-1M 树脂装入 PE 柱 ($15 \text{ cm} \times 6 \text{ mm}$ 直径),树脂依次用 1 M HNO_3 和 Milli-Q 清洗,用 2 M HCl 溶液平衡. 样品加载到色谱柱后,分别用 2 M HCl 、 $2 \text{ M HCl} + 3 \text{ M HF}$ 、 0.05 M HCl 和 0.015 M HCl 去除基体;最后, Cd 与很少量的残余 Sn、其他潜在痕量基体用 1 M HNO_3 快速洗脱下来. 蒸干后,用 0.1 mL 浓 HCl 溶解转换为氯的介质后再蒸干. 最后, Cd 样品用 0.5 mL 1 M HCl 重新溶解以待第二柱化学分离. 在第二柱中,将约 0.2 mL TOPO 树脂装入 PE 柱 ($6 \text{ cm} \times 3 \text{ mm}$ 直径),树脂依次用 3 mL 1 M HNO_3 和 1 mL Milli-Q 水清洗,用 1 M HCl 溶液平衡. 样品加载到色谱柱后,用 $1 \text{ M HCl} + 0.1 \text{ M HNO}_3$ 溶液进一步洗脱其他潜在基体;Cd 用 $1 \text{ M HCl} + 0.5 \text{ M HNO}_3$ 溶液洗脱;待 Cd 溶液蒸干后,加入约 0.02 mL 浓 HNO_3 溶解样品并转换为硝酸介质,再次蒸干后,样品用 0.02 mL 浓 HNO_3 溶解,随后加入 0.98 mL 的 Milli-Q 水混匀,待 Cd 同位素测试. TOPO 树脂每次化学分离后都舍弃,不再回收利用.

1.4 Cd 的质谱分析

在标定 Cd 色谱分离流程的实验过程中,淋洗曲线的样品使用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS, Thermo-Scientific x-2 系列)进行测定. 对于 ICP-MS 测量期间的漂移校正,所有样品中添加 Rh 作为内部参考. 元素的相对标准偏差(RSD)均优于 10% .

Cd 同位素比值使用广州市拓岩科技有限公司的 Neptune Plus MC-ICP-MS 进行测定. Cd 同位素测量在静态模式和低质量分辨率(~ 400)下进行. 样

表 2 两柱的 Cd 色谱分离流程		
Table 2 The two-column chromatographic separation procedure of Cd		
柱流程	试剂	体积(mL)
第一柱: AG-MP-1M 树脂(2 mL)		
平衡	2 M HCl	10
上样	2 M HCl	2~3
基体(Mg, Ca, Ni, Fe, Ga, Ge, Ag, Zr, etc.)	2 M HCl	6
基体(Mo, In, Pb)	2 M HCl+3 M HF	16
基体(Zn, Sn, In)	0.05 M HCl	16
基体(Sn, In)	0.015 M HCl	8
残余基体	1 M HNO ₃	2
接收 Cd	1 M HNO ₃	3
第二柱: TOPO 树脂(0.2 mL)		
平衡	1 M HCl	2
上样	1 M HCl	0.5
残余基体	1 M HCl+0.1 M HNO ₃	3
接收 Cd	1 M HCl+0.5 M HNO ₃	0.8

表 3 MC-ICP-MS 测试过程的典型仪器参数

Table 3 Typical instrumental setup during Neptune Plus MC-ICP-MS analysis

仪器参数	Neptune Plus
RF 功率	1 056 W (每天优化)
辅助气	0.88 L·min ⁻¹ (每天优化)
样品气	1.04 L·min ⁻¹ (每天优化)
冷却气	16.00 L·min ⁻¹
连接锥	H 样品锥 + X 截取锥
放大器	10 ¹¹ Ω
积分时间	4.19 s
膜去溶	Aridus II
吹扫气	2.74 L·min ⁻¹
辅助气(氮气)	2.6 L·min ⁻¹
雾室温度	104 ℃
脱溶温度	140 ℃
Cd 灵敏度	1 200~1 521 V·ppm ⁻¹
雾化器	MicoFlow PFA-100; 流速: 100 μL·min ⁻¹
杯 结 构	L4
	L3 ¹¹⁰ Cd
	L2 ¹¹¹ Cd
	L1 ¹¹² Cd
	C ¹¹³ Cd
	H1 ¹¹⁴ Cd
	H2 ¹¹⁶ Cd
	H4 ¹¹⁷ Sn

品测试使用 Aridus II(Teledyne CETAC Technologies Omaha, NE, USA)和 100 μL·min⁻¹的 PFA 雾化系统.对于 10 ng·mL⁻¹的 Cd 溶液,典型的信号强度

(¹¹⁰Cd)为 1.5~1.9 V,对应的仪器灵敏度为 1 200~1 521 V·ppm⁻¹.样品测试 40 个循环,每次循环的积分时间为 4.194 s.两个样品测量之间用两个 3% (v/v) HNO₃ 溶液依次清洗仪器的进样系统,直到 ¹¹⁰Cd 信号降低到 2 mV 以下. MC-ICP-MS 典型的工作参数如表 3 所示.仪器的质量分馏用 Cd 的双稀释剂法校正.

以 NIST SRM 3108 为基准标样, Cd 同位素组成表示为样品的 Cd 同位素比值与 NIST SRM 3108 的同位素比值之间的千分偏差,采用 δ^{114/110}Cd 表示,计算公式如下:

$$\delta^{114/110}\text{Cd}=[(^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd})_{\text{sample}}/(^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd})_{\text{NIST SRM3108}}-1]\times 10^3.$$

(1)

2 结果与讨论

2.1 Cd 元素色谱纯化流程的优化

笔者研究团队前期的实验表明, TOPO 树脂显示分离 Cd、Sn 和 Mo 的潜力.本研究首先评估了 Cd、Sn 和 Zn 在一系列 HCl 和 HNO₃ 溶液梯度下(0.1、0.5、1、2、3 M)在 TOPO 树脂上的吸附能力.分别称取适量 TOPO 树脂置于 5 mL 离心管中,随后加入 4 mL 含有 4 000 ng·mL⁻¹ Cd、Sn、Zn 的溶液.该溶液中 HCl 和 HNO₃ 的浓度按实验设计梯度变化.将试管在摇床摇匀 4 h 后离心.样品上清液用 2% HNO₃ 稀释后在 ICP-MS 上测定.元素的分配系数(*K_d*)根据 Younes *et al.* (2020)的方法计算,公式为:

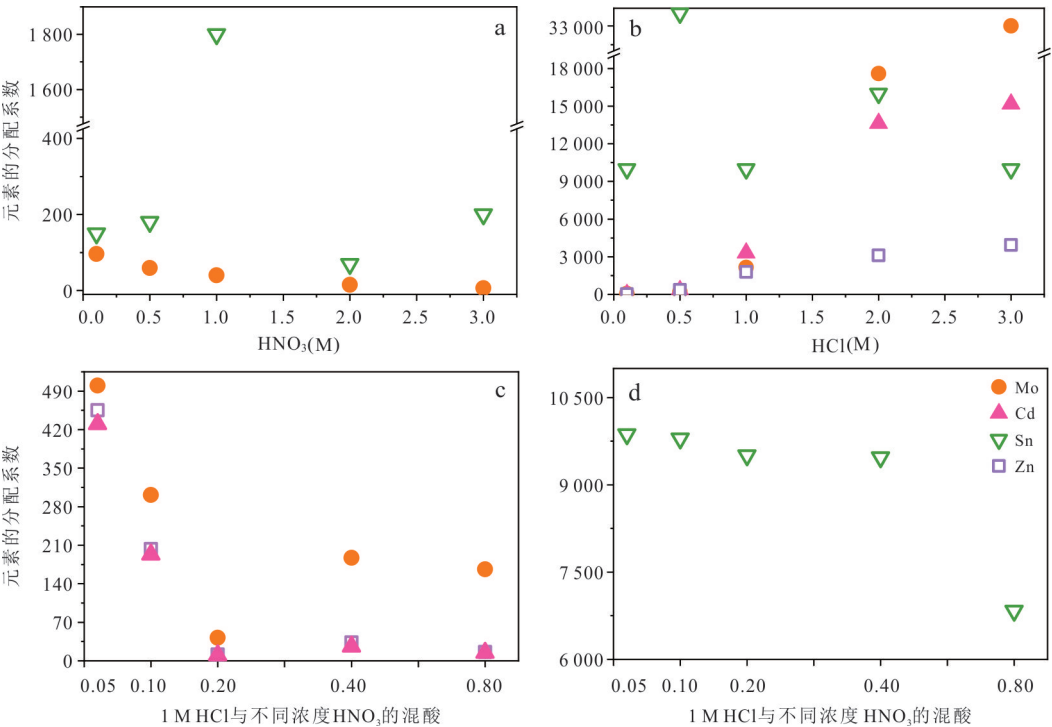


图 1 不同酸介质下,Cd、Zn、Sn 和 Mo 在 TOPO 树脂的分配系数

Fig.1 Distribution coefficients of Cd, Zn, Sn and Mo in TOPO resin under different acid media

$$K_d = \frac{(C_i - C_{aq})}{C_{aq}} \times \frac{V}{M_s}, \quad (2)$$

式中 C_i 和 C_{aq} 分别为树脂吸附前后的液相浓度,单位为 $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$; M_s 为树脂质量,单位为 g ; V 为溶液体积,单位为 mL .

结果如图 1 所示,其中 Mo 的吸附数据来自笔者研究团队. HNO_3 介质下, Cd 和 Zn 在 TOPO 树脂的分配系数都低于 10 (详见附件 1), Mo 的分配系数略大于 Cd 和 Zn, 而 Sn 在实验范围内的分配系数都大于 Cd、Zn 和 Mo (图 1a). 这些结果说明 HNO_3 介质下, Cd 和 Zn 在 TOPO 树脂上的吸附能力很低, Mo 的吸附能力略高于 Cd 和 Zn, Sn 则有相对较高的吸附能力 (图 1a). 在 HCl 介质下, 随着 HCl 浓度增大, Zn、Cd 和 Mo 的分配系数也增大, 尤其是 Cd 和 Mo, 说明在 TOPO 树脂上的吸附能力不断增强. 在 HCl 介质下, Sn 在 TOPO 树脂上的分配系数最大, 但在研究的 HCl 范围内具有很大的变化 (图 1b). 结合 HNO_3 和 HCl 条件下 TOPO 树脂对 Cd、Sn 和 Zn 显示不同的吸附能力, 本研究又评估了 $\text{HCl} + \text{HNO}_3$ 的混合酸溶液梯度下 Cd、Sn 和 Zn 在 TOPO 树脂上的吸附能力; 混合酸溶液中 HCl 的浓度固定为 1 M HCl, 逐渐增大 HNO_3 的浓度 (分别为 0.05、0.1、0.2、0.4、0.8 M). HNO_3 和 HCl 混合酸溶液

的吸附实验条件与纯 HNO_3 或者 HCl 的一致. 实验结果如图 1c、1d 所示, Sn、Cd 和 Zn 的分配系数都随着 HNO_3 浓度的增大而逐渐降低, 其中 Cd 的分配系数略低于 Zn, Sn 的分配系数远高于 Cd 和 Zn. 另外, 混酸介质下 Mo 的分配系数先降低后略微增大, 远小于 Sn, 但是高于 Cd 和 Zn. 这些结果表明 Mo、Sn 和 Cd 在 TOPO 树脂有潜力被完全分离. 根据以上实验结果, 本研究尝试用岩石标样 GSR-3 评估 TOPO 树脂单柱分离 Cd 与基体元素的能力. 如图 2a 所示, Mg、Fe、Ti、Cu、Ga、Zr、Ba 和 Pb 等基体元素可以在 1 M HCl、1 M HCl+0.05 M HNO_3 和 1 M HCl+0.1 M HNO_3 溶液条件下优先被洗脱. 随后, Cd 及少量比例的 Zn 被 1 M HCl+0.8 M HNO_3 溶液洗脱, 而 Mo 和 Sn 仍被保留在树脂上. 鉴于大部分自然样品中 Zn/Cd 浓度比高达 500 倍以上, 上述结果表明 TOPO 树脂不适合用于单柱流程分离 Cd, 但适合作为双柱流程中的第二柱, 用于选择性分离 Cd 与 Mo、Sn 等元素. 基于以上的结果, 本实验调整了混合酸中 HCl 和 HNO_3 的浓度以尽可能分离 Cd 与 Zn, 以单元素的合成溶液 (Cd:Zn:Mo:Sn=1:5:5:20) 作为实验样品, TOPO 树脂调整为 0.2 mL. 如图 2b 所示, 前两柱的混合酸 1 M HCl+0.5 M HNO_3 溶液 (0.8 mL) 可以洗脱约 99% 的 Cd, 没有 Zn 被洗脱; 额

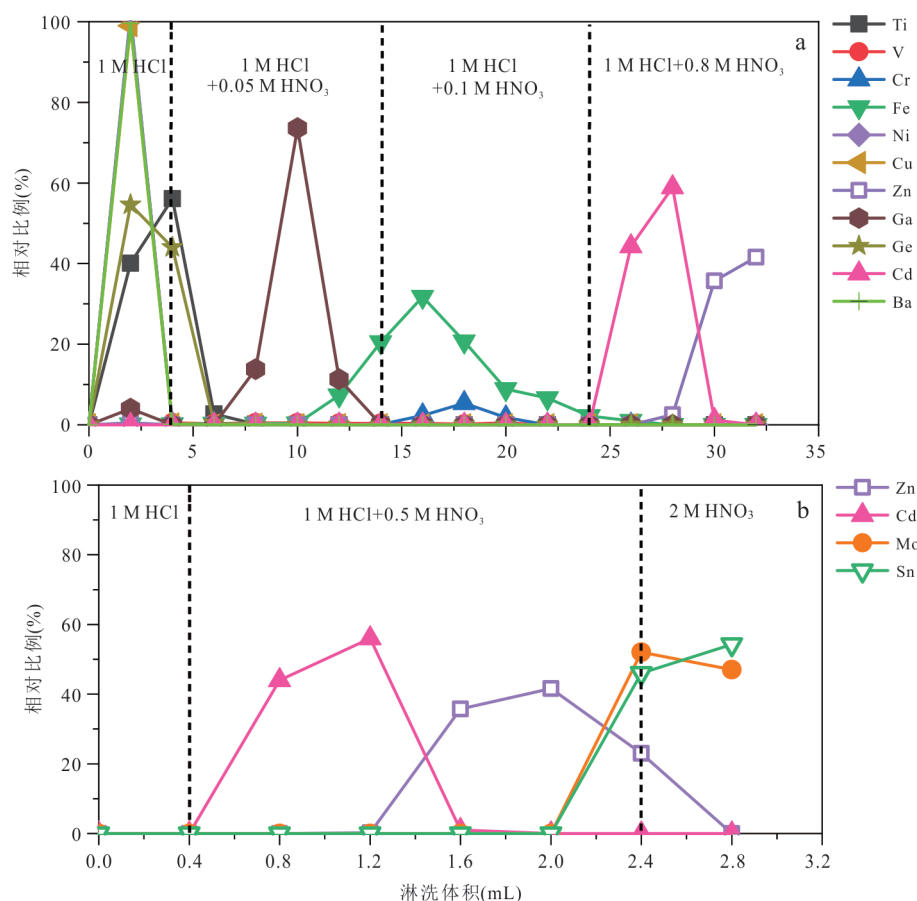


图 2 不同酸介质下 Cd 的化学分离曲线

Fig.2 Chemical separation curves of Cd under different acid media

a. 0.5 mL TOPO 树脂, GSR-3; b. 0.2 mL TOPO 树脂, 单元素的混合标准溶液

外约 1% 的 Cd 和 Zn 被随后 0.4 mL 1 M HCl+0.5 M HNO₃ 溶液洗脱. 虽然 TOPO 树脂也是含磷的高分子成分, 在分离的样品中未检测到 P 的信号, 说明 TOPO 树脂很好吸附在惰性树脂上. 与 BPHA (Zhong *et al.*, 2023a)、TRU Spec 树脂 (Wombacher *et al.*, 2003; Peng *et al.*, 2021; Guo *et al.*, 2022) 和 UTEVA (Zhang *et al.*, 2024) 不同, 除了 Sn、Zr 和 Mo, TOPO 树脂还能进一步纯化分离基体元素包括 Mg、Ca、Ti、Fe、Cu、Zn、Ba 和 Pb 等 (图 2a), 接收的 Cd 溶液中也不含树脂来源的有机质. 因此, 相对 TRU Spec、BPHA 和 UTEVA 萃取树脂, 本研究推荐 TOPO 树脂作为第二柱分离 Cd 与残余 Sn 的树脂.

在 Cloquet *et al.* (2005) 和 Zhong *et al.* (2023b) 方法基础上, 在第一柱的 AG-MP-1M 树脂中, 大量的 Sn 先使用 2 M HCl+3 M HF 洗脱, Zn 和其他残余的基体使用低浓度的 HCl 去除; 最后 Cd 与少量残余 Sn 用 1 M HNO₃ 溶液快

速洗脱 (图 3). Cd 溶液中残余的 Sn 及其他潜在的痕量基体用 TOPO 树脂进一步去除 (图 2b). 综合以上结果, 本研究优化的两柱 Cd 色谱分离流程可以高效地纯化地质和环境样品的 Cd.

2.2 全流程的 Cd 空白

随着质谱分析技术的进步, Cd 同位素的分析精度和灵敏度显著提高, 这显著降低了对样品 Cd 的需求量, 也意味着需要更加关注实验过程的 Cd 空白污染问题. 研究表明实验室的手套包括丁腈、乙烯基、氯丁橡胶和无乳胶粉手套与实验室器具 (如离心管、移液枪的枪头) 之间单次简单的接触可以释放大量的基体 (Garçon *et al.*, 2017). 本实验室的全流程 Cd 空白用 Cd 的双稀释剂法确定. 从样品消解到最终 Cd 同位素测定的 Cd 空白量在 0.03~0.07 ng 之间, 约占色谱分离样品量 (约 30 ng Cd) 的 0.2%. 这表明全流程的 Cd 空白对 Cd 同位素分析的影响可以忽略.

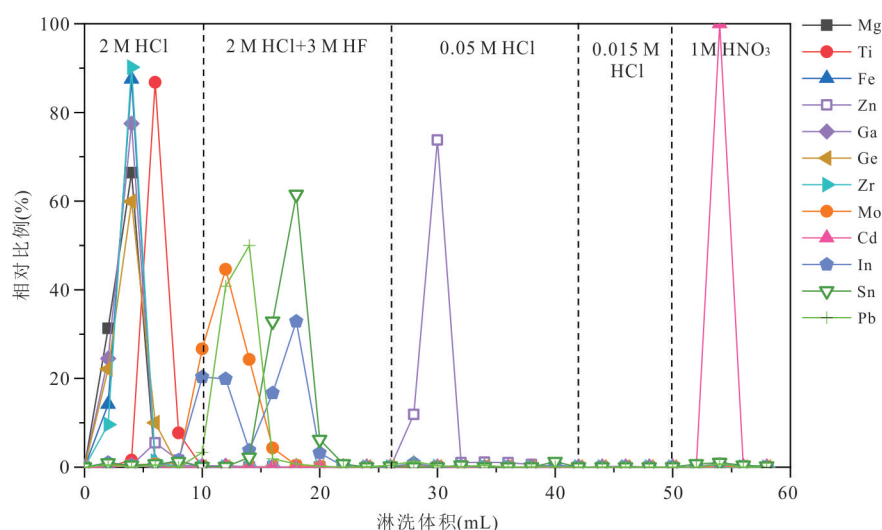


图3 阴离子交换树脂的Cd化学分离曲线

Fig.3 Chemical separation curve of Cd using anion exchange resin AG-MP-1M

2.3 基体对Cd同位素的影响

如表1所示, Sn、In和Pd与Cd同位素有同质异位素的直接干扰, 而Zn、Ga、Zr、Ge、Ag、Mo、Ru和Se则能通过形成氧化物、氯化物和氮化物等多原子团产生间接的同重干扰(Wombacher *et al.*, 2003; Liu *et al.*, 2020; Tan *et al.*, 2020). 为了评估新建的两柱Cd色谱分离流程去除主要干扰元素的效率, 纯化后的地质和环境标样中Cd和干扰元素的信号使用ICP-MS进行测定. 除了P/Cd和Zn/Cd比值在0.000 1~0.000 15之间, 纯化的Cd溶液中Ga/Cd、Ge/Cd、Zr/Cd、Nb/Cd、Mo/Cd和Ag/Cd比值低于0.000 1(图4), 表明这些干扰元素不太可能产生多原子团的干扰(Liu *et al.*, 2020; Tan *et al.*, 2020). 同样, 在纯化的Cd样品中Pd/Cd、In/Cd和Sn/Cd比值分别低于0.000 003、0.000 006和0.000 008, 也低于可能引起同质异位干扰的水平(Liu *et al.*, 2020; Tan *et al.*, 2020; Peng *et al.*, 2021). 这些结果说明本研究建立的两柱Cd色谱分离方案适用于地质和环境样品中Cd元素的纯化和Cd同位素比值的高精度分析.

2.4 Cd同位素测试方法的准确度与重现性

在MC-ICP-MS测试过程Cd同位素过程中, 本研究反复分析NIST SRM 3108溶液(基准标样)和Spex Cd(二级参考标样)以评估仪器的稳定性和准确性. NIST SRM 3108溶液近两年内的平均测试结果为 $-0.001\text{‰} \pm 0.043\text{‰}$ ($\delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{NIST 3108}}$, 2SD, $n=500$)(图5a). 在测样品Cd同位素的过程中, 每测试4个样品后间插测定Spex Cd. Spex

Cd平均测试的 $\delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{NIST 3108}}$ 值为 $-2.122\text{‰} \pm 0.039\text{‰}$ (2SD, $n=30$)(图5b), 与Li *et al.* (2018)和Tan *et al.* (2020)报道的结果一致. 两个Cd同位素标准溶液的长期外部重现性优于 $\pm 0.05\text{‰}$ (2SD). 综上所述, 本研究的Cd同位素测试方法可以进行高精度的Cd同位素分析.

2.5 地质和环境标样的Cd同位素组成分析

为了验证新建的Cd同位素分析方法的准确和可靠性, 本研究多次独立溶解样品、多次色谱分离样品的Cd, 并测试其Cd同位素组成. 具体的分析结果详见表4和图6. 安山岩GSR-2和玄武岩GSR-3的Cd同位素组成是首次被报道. 安山岩GSR-2测定的 $\delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{NIST 3108}}$ 值为 $0.080\text{‰} \pm 0.037\text{‰}$ (2SD, $n=6$), 与文献报道的美国地质调查局(USGS)安山岩标样AGV-2($0.080\text{‰} \pm 0.05\text{‰} \sim 0.21\text{‰} \pm 0.04\text{‰}$)和W-2($0.027\text{‰} \pm 0.046\text{‰}$)(Liu *et al.*, 2020; Tan *et al.*, 2020; Pickard *et al.*, 2022; Zhong *et al.*, 2023a)的Cd同位素组成很接近. 玄武岩GSR-3测定的 $\delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{NIST 3108}}$ 值为 $0.155\text{‰} \pm 0.066\text{‰}$ (2SD, $n=6$). 该玄武岩标样的Cd同位素组成与USGS的BHVO-2($-0.031\text{‰} \pm 0.077\text{‰} \sim 0.15\text{‰} \pm 0.03\text{‰}$)、BCR-2($-0.03\text{‰} \pm 0.06\text{‰} \sim 0.10\text{‰} \pm 0.02\text{‰}$)和BIR-1a($0.03\text{‰} \pm 0.05\text{‰} \sim 0.17\text{‰} \pm 0.09\text{‰}$)(Liu *et al.*, 2020; Tan *et al.*, 2020; Pickard *et al.*, 2022; Zhong *et al.*, 2023a; Chang *et al.*, 2023; Devos *et al.*, 2024)也较一致. 安山岩GSR-2和玄武岩GSR-3的 $\delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{NIST 3108}}$ 值与固体硅酸盐地球($-0.06\text{‰} \pm 0.03\text{‰}$, BSE)和大陆上地壳($0.03\text{‰} \pm 0.10\text{‰}$)没有显著的差异

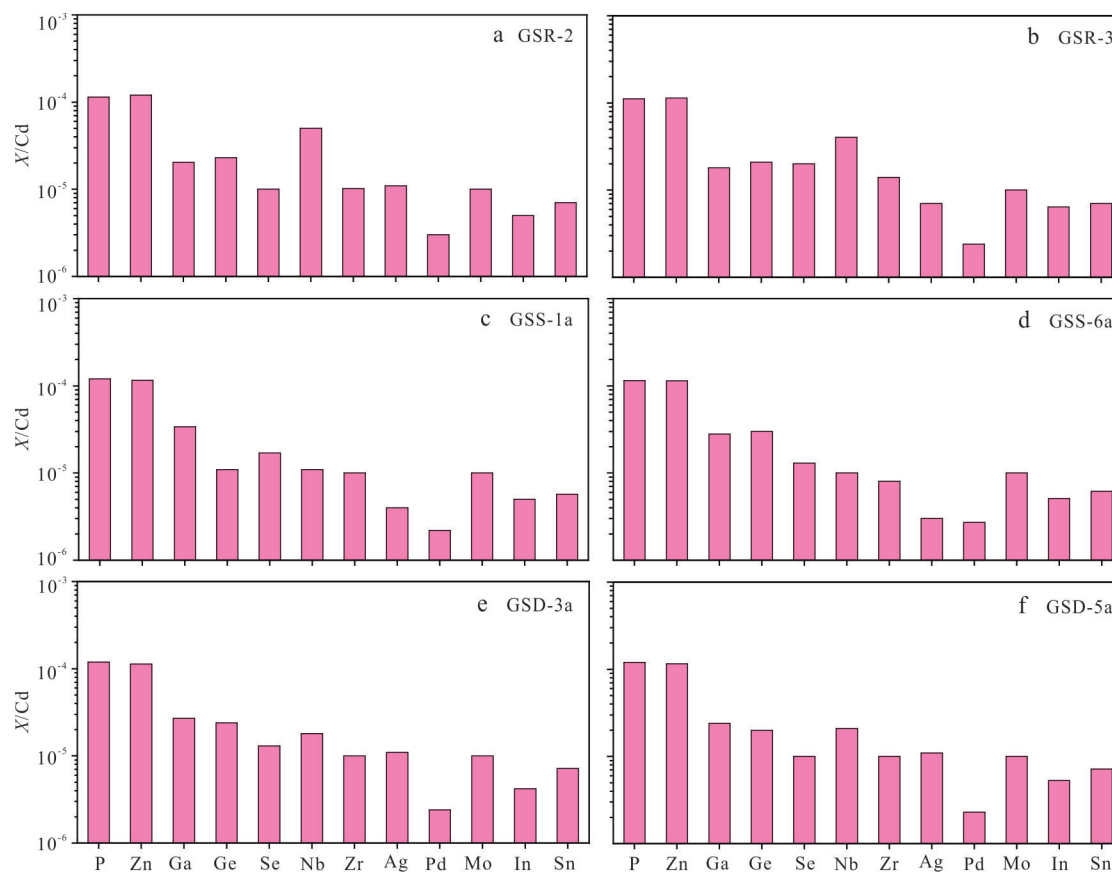


图4 Cd色谱分离流程分离基体的效率

Fig.4 The efficiency of the Cd chromatographic separation protocols in separating the matrix

基体元素与Cd的浓度比表示为 $[X]/[Cd]$,其中X表示基体元素

(Schmitt *et al.*, 2009; Pickard *et al.*, 2022).

本研究也分析了4个土壤和沉积物标样,其中GSS-6a的Cd同位素组成是首次报道.水系沉积物GSD-3a测定的 $\delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{NIST3108}}$ 值为 $-0.085\text{‰} \pm 0.061\text{‰}$ (2SD, $n=6$),与Peng *et al.* (2021) ($-0.08\text{‰} \pm 0.04\text{‰}$)和Zhong *et al.* (2023b) ($-0.095\text{‰} \pm 0.055\text{‰}$)报道的 $\delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{NIST3108}}$ 值很吻合.水系沉积物GSD-5a分析的Cd同位素值为 $0.056\text{‰} \pm 0.047\text{‰}$ (2SD, $n=7$),误差范围内与文献报道的 $\delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{NIST3108}}$ 值一致($0.01\text{‰} \pm 0.02\text{‰} \sim 0.062\text{‰} \pm 0.046\text{‰}$) (Tan *et al.*, 2020; Peng *et al.*, 2021; Zhong *et al.*, 2023b).土壤GSS-1a分析的 $\delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{NIST3108}}$ 值为 $-0.060\text{‰} \pm 0.058\text{‰}$ (2SD, $n=6$),与Zhong *et al.* (2023b)的分析结果很接近($-0.078\text{‰} \pm 0.050\text{‰}$).与沉积物GSD-3a、GSD-5a和土壤GSS-1a样品的Cd同位素组成不同,测定的GSS-6a的 $\delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{NIST3108}}$ 值为 $-0.303\text{‰} \pm 0.052\text{‰}$ (2SD, $n=8$),远小于固体硅酸岩地球和大陆上地壳(Schmitt *et al.*, 2009; Pickard *et al.*, 2022).Tan *et al.* (2020)测定了四川盆地的农业土壤、湖南七宝山矽卡岩铜多金属矿区黄

红壤(GSS-5)和广西宜山石灰岩风化土(GSS-4)的Cd同位素组成,3个土壤样品的 $\delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{NIST3108}}$ 值分别为 $-0.111\text{‰} \pm 0.044\text{‰}$ 、 $-0.308\text{‰} \pm 0.016\text{‰}$ 和 $-0.694\text{‰} \pm 0.010\text{‰}$.湖南七宝山矽卡岩铜多金属矿区和广西宜山石灰岩风化的土壤样品与本研究的多金属矿区黄红壤样品GSS-6a(广东省阳春锡山钨锡多金属矿区)都显著负集偏轻的Cd同位素成分,这与硫化物矿或者土壤母岩风化过程中偏重的Cd组分优先被释放,而残余相富集偏轻的Cd成分的分馏方向一致(Zhang *et al.*, 2016; Zhu *et al.*, 2018).同时,次生矿物的粒度和硫化物的风化产物对自然风化过程中硫化物的组成和分馏也有显著影响(Zhu *et al.*, 2018).比如云南省金顶铅锌矿区泚江两岸土壤的 $\delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{NIST3108}}$ 值介于 $-0.10\text{‰} \pm 0.03\text{‰} \sim -0.39\text{‰} \pm 0.02\text{‰}$,显示偏轻的Cd同位素特征且有较大的变化范围(Zhang *et al.*, 2016).因此,金属矿区土壤GSS-1a和GSS-6a的Cd同位素组成差异可能受到

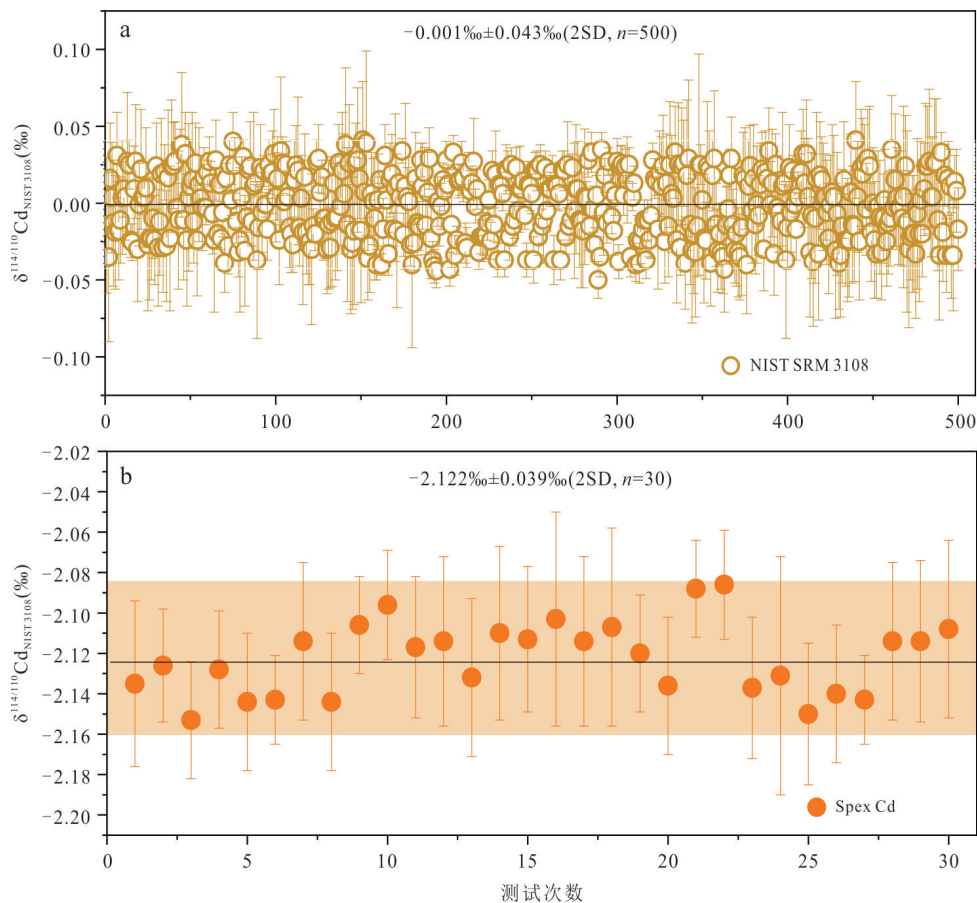


图 5 (a) NIST SRM 3108 和 (b) Spec-Cd 的 $\delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{NIST 3108}}$ 值的长期重现性

Fig.5 The long-term reproducibility of $\delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{NIST 3108}}$ values for (a) NIST SRM 3108 and (b) Spec-Cd

误差棒代表每次测量的两倍标准误差;浅色区域分别代表 NIST SRM 3108 和 Spec-Cd 的 $\delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{NIST 3108}}$ 值的两倍标准偏差

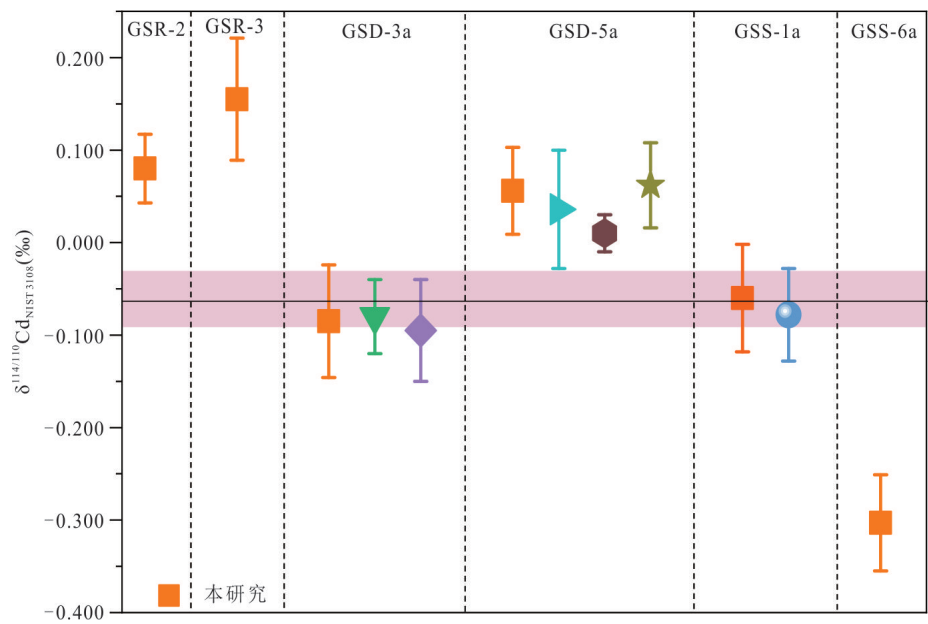


图 6 参考物质的 Cd 同位素组成包括本研究以前的数据

Fig.6 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ values of reference materials including the data from this study and previous studies

橙色正方形代表本研究数据,其他符号代表文献数据.误差棒代表两倍标准偏差(2SD).浅红色的区域表示 $\delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{BSE}} (-0.06\text{‰} \pm 0.03\text{‰}; \text{Pickard et al., 2022})$

表 4 参考标样的 Cd 同位素组成
Table 4 Cd isotopic composition of reference materials

样品/类型	Cd(10^{-6})	$\delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{NIST 3108}}$	2SD	<i>n</i>	数据来源
GSR-2(GBW07104)/安山岩	0.056	0.088	0.046	2	本研究
		0.065	0.024	2	本研究
		0.079	0.017	2	本研究
		0.080	0.037	6	平均值($M=3$)
GSR-3(GBW07105)/玄武岩	0.070	0.106	0.029	2	本研究
		0.173	0.017	2	本研究
		0.165	0.025	2	本研究
		0.155	0.066	6	平均值($M=3$)
GSD-3a(GBW07303a)/沉积物	0.509	-0.091	0.033	2	本研究
		-0.054	0.032	2	本研究
		-0.111	0.052	2	本研究
		-0.085	0.061	6	平均值($M=3$)
		-0.08	0.04		Peng <i>et al.</i> (2021)
GSD-5a(GBW07305a)/沉积物	1.52	-0.095	0.055		Zhong <i>et al.</i> (2023b)
		0.039	0.015	2	本研究
		0.042	0.042	2	本研究
		0.076	0.065	3	本研究
		0.056	0.047	7	平均值($M=3$)
		0.036	0.064		Tan <i>et al.</i> (2020)
		0.01	0.02		Peng <i>et al.</i> (2021)
GSS-1a(GBW07401a)/土壤	2.98	0.062	0.046		Zhong <i>et al.</i> (2023b)
		-0.079	0.048	2	本研究
		-0.062	0.040	2	本研究
		-0.040	0.057	2	本研究
		-0.060	0.058	6	平均值($M=3$)
GSS-6a(GBW07406a)/土壤	0.340	-0.078	0.050		Zhong <i>et al.</i> (2023b)
		-0.284	0.064	3	本研究
		-0.316	0.036	3	本研究
		-0.311	0.017	2	本研究
		-0.303	0.052	8	平均值($M=3$)

注:本文和文献的 Cd 同位素数据都是以 NIST SRM 3108 标样为基准;*n* 代表测量次数;*M* 代表标样独立消解次数;2SD 是两倍标准偏差。

母岩的风化产物和次生矿物粒度的影响。目前仅有硫化物金属矿物风化过程的 Cd 同位素分馏有报道,其他多金属矿物和不同类型的岩石矿物(花岗岩、碳酸盐岩等)的分馏过程还有待进一步研究限定。综上所述,本研究提出的两柱的 Cd 同位素分析方法分析地质和环境标样的 Cd 同位素组成与已发表的数据在误差范围内一致,表明该方法的准确和可靠性,且适用于不同基体(岩石、土壤和沉积物)样品的高精度 Cd 同位素分析。

3 结论

本研究建立了一种高效、实用的两柱 Cd 色

谱分离流程,能实现 Cd 与基体元素的高效分离,同时兼具高 Cd 回收率与低 Cd 空白水平。利用 AG-MP-1M 阴离子交换树脂优先去除 Sn 等主要基体元素后,Cd 溶液中的残余 Sn 及其他基体元素,再用 TOPO 树脂进行进一步分离。相比传统第二柱分离 Cd 的 TRU、Spec、UTVEA 或 BPHA 萃取树脂,TOPO 树脂可以去除更多潜在的残余基体,不仅限于 Mo、Sn 和 Zr,且不引入磷与有机质。Cd 同位素比值使用 Neptune Plus MC-CP-MS 联合 Cd 的双稀释剂法(^{111}Cd - ^{113}Cd)进行分析。Cd 同位素标准溶液(NIST SRM 3108 和 Spex Cd)长期分析的外部精度优于 0.05%。使用新建的 Cd 同位素分析方法处理地质和环境标准样品后,其测

定的 Cd 同位素组成在误差范围内与文献报道值很吻合。总之,本研究的结果证实新建立的两柱 Cd 色谱分离方法和 Cd 同位素的测定技术适用于地质和环境样品的高精度 Cd 同位素分析。

附件见 <https://doi.org/10.3799/dqkx.2025.122>。

References

- Abouchami, W., Galer, S. J. G., de Baar, H. J. W., et al., 2011. Modulation of the Southern Ocean Cadmium Isotope Signature by Ocean Circulation and Primary Productivity. *Earth and Planetary Science Letters*, 305(1–2): 83–91. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2011.02.044>
- Baskaran, M., 2011. Handbook of Environmental Isotope Geochemistry. Springer, New York.
- Chang, H., Zhu, J. M., Wang, X. L., et al., 2023. High-Precision Measurement of Cd Isotopes in Ultra-Trace Cd Samples Using Double Spike-Standard Addition MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 38(4): 950–962. <https://doi.org/10.1039/D3JA00047H>
- Cloquet, C., Rouxel, O., Carignan, J., et al., 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. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 29(1): 95–106. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2005.tb00658.x>
- Cullen, J. T., Maldonado, M. T., 2012. Biogeochemistry of Cadmium and Its Release to the Environment. In: Sigel, A., Sigel, H., Sigel, R.K.O., eds., Cadmium: From Toxicity to Essentiality. Springer Netherlands, Dordrecht, 31–62. https://doi.org/10.1007/978-94-007-5179-8_2
- Devos, G., Moynier, F., Creech, J., et al., 2024. Cadmium Isotope Composition of the Earth's Mantle Inferred from Analysis of Oceanic Basalts and Komatiites. *Chemical Geology*, 650: 121996. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2024.121996>
- Garçon, M., Sauzéat, L., Carlson, R. W., et al., 2017. Nitrile, Latex, Neoprene and Vinyl Gloves: A Primary Source of Contamination for Trace Element and Zn Isotopic Analyses in Geological and Biological Samples. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 41(3): 367–380. <https://doi.org/10.1111/ggr.12161>
- Gault-Ringold, M., Stirling, C. H., 2012. Anomalous Isotopic Shifts Associated with Organic Resin Residues during Cadmium Isotopic Analysis by Double Spike MC-ICPMS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 27(3): 449–459. <https://doi.org/10.1039/C2JA10360E>
- Guinoiseau, D., Galer, S. J. G., Abouchami, W., et al., 2019. Importance of Cadmium Sulfides for Biogeochemical Cycling of Cd and Its Isotopes in Oxygen Deficient Zones—A Case Study of the Angola Basin. *Global Biogeochemical Cycles*, 33(12): 1746–1763. <https://doi.org/10.1029/2019GB006323>
- Guo, C., Li, T., Li, G. J., et al., 2022. Precise/Small Sample Size Determination of Stable Cd Isotope Ratios of Geological Samples with Double Spike MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 37(11): 2470–2479. <https://doi.org/10.1039/D2JA00250G>
- Hohl, S. V., Galer, S. J. G., Gamper, A., et al., 2017. Cadmium Isotope Variations in Neoproterozoic Carbonates—A Tracer of Biologic Production? *Geochemical Perspectives Letters*, 32–44. <https://doi.org/10.7185/geochemlet.1704>
- Horner, T. J., Lee, R. B. Y., Henderson, G. M., et al., 2013. Nonspecific Uptake and Homeostasis Drive the Oceanic Cadmium Cycle. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 110(7): 2500–2505. <https://doi.org/10.1073/pnas.1213857110>
- Horner, T. J., Rickaby, R. E. M., Henderson, G. M., 2011. Isotopic Fractionation of Cadmium into Calcite. *Earth and Planetary Science Letters*, 312(1–2): 243–253. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2011.10.004>
- John, S. G., Conway, T. M., 2014. A Role for Scavenging in the Marine Biogeochemical Cycling of Zinc and Zinc Isotopes. *Earth and Planetary Science Letters*, 394: 159–167. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2014.02.053>
- Lane, T. W., Saito, M. A., George, G. N., et al., 2005. A Cadmium Enzyme from a Marine Diatom. *Nature*, 435(7038): 42. <https://doi.org/10.1038/435042a>
- Li, D. D., Li, M. L., Liu, W. R., et al., 2018. Cadmium Isotope Ratios of Standard Solutions and Geological Reference Materials Measured by MC-ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 42(4): 593–605. <https://doi.org/10.1111/ggr.12236>
- Li, X. Y., Zhou, J. W., Hu, P. J., et al., 2024. Colloids Control the Mobilization of Released Zinc- and Cadmium-Species in Calcite-Rich Soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 387: 12–27. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2024.11.003>
- Liao, R., Ratié, G., Shi, Z. M., et al., 2022. Cadmium Isotope Systematics for Source Apportionment in an Urban-Rural Region. *Applied Geochemistry*, 137: 105196. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2021.105196>

- Liu, M. S., Zhang, Q., Zhang, Y. N., et al., 2020. High-Precision Cd Isotope Measurements of Soil and Rock Reference Materials by MC-ICP-MS with Double Spike Correction. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 44(1): 169–182. <https://doi.org/10.1111/ggr.12291>
- Murphy, K., Rehkämper, M., Kreissig, K., et al., 2016. Improvements in Cd Stable Isotope Analysis Achieved through Use of Liquid-Liquid Extraction to Remove Organic Residues from Cd Separates Obtained by Extraction Chromatography. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 31(1): 319–327. <https://doi.org/10.1039/C5JA00115C>
- Pallavicini, N., Engström, E., Baxter, D. C., et al., 2014. Cadmium Isotope Ratio Measurements in Environmental Matrices by MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 29(9): 1570–1584. <https://doi.org/10.1039/C4JA00125G>
- Peng, H., He, D., Guo, R., et al., 2021. High Precision Cadmium Isotope Analysis of Geological Reference Materials by Double Spike MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 36(2): 390–398. <https://doi.org/10.1039/D0JA00424C>
- Pickard, H., Palk, E., Schönbächler, M., et al., 2022. The Cadmium and Zinc Isotope Compositions of the Silicate Earth—Implications for Terrestrial Volatile Accretion. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 338: 165–180. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2022.09.041>
- Ratié, G., Chrastný, V., Guinoiseau, D., et al., 2021. Cadmium Isotope Fractionation during Complexation with Humic Acid. *Environmental Science & Technology*, 55(11): 7430–7444. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c00646>
- Ripperger, S., Rehkämper, M., 2007. Precise Determination of Cadmium Isotope Fractionation in Seawater by Double Spike MC-ICPMS. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(3): 631–642. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.10.005>
- Schmitt, A. D., Galer, S. J. G., Abouchami, W., 2009. Mass-Dependent Cadmium Isotopic Variations in Nature with Emphasis on the Marine Environment. *Earth and Planetary Science Letters*, 277(1–2): 262–272. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2008.10.025>
- Sieber, M., Conway, T. M., De Souza, G. F., et al., 2019. Physical and Biogeochemical Controls on the Distribution of Dissolved Cadmium and Its Isotopes in the Southwest Pacific Ocean. *Chemical Geology*, 511: 494–509. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.07.021>
- Tan, D. C., Zhu, J. M., Wang, X. L., et al., 2020. High-Sensitivity Determination of Cd Isotopes in Low-Cd Geological Samples by Double Spike MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 35(4): 713–727. <https://doi.org/10.1039/C9JA00397E>
- Wasylenki, L. E., Swihart, J. W., Romaniello, S. J., 2014. Cadmium Isotope Fractionation during Adsorption to Mn Oxyhydroxide at Low and High Ionic Strength. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 140: 212–226. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.05.007>
- Wen, H. J., Zhang, Y. X., Cloquet, C., et al., 2015. Tracing Sources of Pollution in Soils from the Jinding Pb-Zn Mining District in China Using Cadmium and Lead Isotopes. *Applied Geochemistry*, 52: 147–154. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.11.025>
- Wen, H. J., Zhou, Z. B., Zhu, C. W., et al., 2019. Critical Scientific Issues of Super-Enrichment of Dispersed Metals. *Acta Petrologica Sinica*, 35(11): 3271–3291 (in Chinese with English abstract).
- Wiggenhauser, M., Bigalke, M., Imseng, M., et al., 2016. Cadmium Isotope Fractionation in Soil-Wheat Systems. *Environmental Science & Technology*, 50(17): 9223–9231. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b01568>
- Wombacher, F., Rehkämper, M., Mezger, K., et al., 2003. Stable Isotope Compositions of Cadmium in Geological Materials and Meteorites Determined by Multiple-Collector ICPMS. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(23): 4639–4654. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(03\)00389-2](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(03)00389-2)
- Younes, A., Alliot, C., Ali, J. S., et al., 2020. Production of Polonium from Bismuth and Purification Using TBP Resin and Sr Resin. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 324(2): 823–828. <https://doi.org/10.1007/s10967-020-07109-5>
- Zhang, L., Li, J., Xu, Y. G., et al., 2018. 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). *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 33(4): 555–562. <https://doi.org/10.1039/C8JA00016F>
- Zhang, Y. X., Wen, H. J., Fan, H. F., et al., 2023. Cadmium Isotopic Evidence for Reduced Deep-Water Marine Primary Productivity during the End-Permian Mass Extinction. *Earth and Planetary Science Letters*, 621: 118371. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2023.118371>
- Zhang, Y. X., Wen, H. J., Zhu, C. W., et al., 2016. Cd Isotope Fractionation during Simulated and Natural Weathering. *Environmental Pollution*, 216: 9–17. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.04.060>

- Zhang, Z. Y., Li, T., Li, B. C., et al., 2024. An Efficient Cd Two-Stage Column System for High-Precision Determination of Cd Isotopic Compositions by Double Spike MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 39(4): 1142–1151. <https://doi.org/10.1039/D3JA00468F>
- Zhong, Q. H., Li, J., Yin, L., et al., 2023a. 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. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 38(4): 939–949. <https://doi.org/10.1039/D2JA00411A>
- Zhong, Q. H., Yin, L., Li, J., et al., 2023b. A Single-Stage Anion Exchange Separation Method for Cd Isotopic Analysis in Geological and Environmental Samples by MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 38(11): 2291–2301. <https://doi.org/10.1039/D3JA00234A>
- Zhong, Q. H., Zhou, Y. C., Tsang, D. C. W., et al., 2020. Cadmium Isotopes as Tracers in Environmental Studies: A Review. *Science of the Total Environment*, 736: 139585. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139585>
- Zhu, C. W., Wen, H. J., Zhang, Y. X., et al., 2018. Cd Isotope Fractionation during Sulfide Mineral Weathering in the Fule Zn-Pb-Cd Deposit, Yunnan Province, Southwest China. *Science of the Total Environment*, 616–617: 64–72. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.10.293>

中文参考文献

- 温汉捷, 周正兵, 朱传威, 等, 2019. 稀散金属超常富集的主要科学问题. *岩石学报*, 35(11): 3271–3291.