Cd 同位素地质样品的预处理方法研究

张羽旭^{1,2},温汉捷¹,樊海峰¹,王加昇^{1,2},张锦让^{1,2}

(1. 中国科学院地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室,贵州 贵阳 550002; 2. 中国科学院研究生院,北京 100039)

摘 要:考察了文献报道的地质样品中 Cd 同位素测试前的化学分离纯化和富集方法(预处理方法)中的离子 交换树脂单柱法回收率低的原因,并在该方法的基础上做了改进,优化了离子交换柱的洗涤顺序和洗液用 量。改进后的离子交换树脂单柱法 Cd 回收率达99.82%,主要干扰元素(Sn、In、Zn、Pb)和基质元素的去除 效果均较理想,能更好地满足 Cd 同位素的测定要求。

关键词: Cd 同位素; 离子交换; 分离提纯; 预处理

中图分类号: 0433.4; TF804.3 文献标识码: A 文章编号: 1004-4957(2010)06-0633-05 doi: 10.3969/j.issn.1004-4957.2010.06.022

Chemical Pre-treatment Methods for Measurement of Cd Isotopic Ratio on Geological Samples

ZHANG Yu-xu^{1,2}, WEN Han-jie¹, FAN Hai-feng¹, WANG Jia-sheng^{1,2}, ZHANG Jin-rang^{1,2} (1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. The Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: The causes of low-recovery for cadmium(Cd) separated and purified by the ion exchange resin one-column procedures were investigated. Based on the ion exchange resin one-column procedures, a proved method was proposed and the washing procedure and the volume of washing solution was adjusted. The results indicated that the recovery of Cd was up to 99.82%, the potential interferences on Cd isotopes (including Sn, In, Zn, Pb and other interfering matrix elements) were present at negligible levels. The improved method could meet the needs of the measurement of Cd isotopic ratio.

Key words: Cd isotope; ion exchange; separation and purification; pre-treatment

随着 MC - ICP ~ MS 和新的分析测试技术的出现,近年来对 Cd 同位素的研究也迅速发展并取得了 较好的研究成果。目前,Cd 同位素研究主要集中在陨石、月壤等示踪行星、星云演化和示踪海洋营养 物质的循环和演化以及示踪人为的 Cd 污染源等方面^[1-7]。在测定地质样品中 Cd 同位素比值前必须对 样品进行分离和纯化操作,以除去¹⁰⁶ Pd 对¹⁰⁶ Cd、¹⁰⁸ Pd 对¹⁰⁶ 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 以及其它基质的干扰。目前文献报道的 Cd 分离与纯化方法主要有离子 交换树脂双柱法^[2]、离子交换树脂单柱法^[8]及改进的离子交换树脂单柱法^[9]。相比较而言,后两种方 法操作过程较简单,为大多数实验室采用。离子交换树脂双柱法需用同位素双稀释剂法监测和校正仪 器的质量歧视效应,操作过程繁琐。本文考察了文献[8-9] Cd 回收率不高的原因,并在文献[9] 基础 上进行了改进,重新确定了离子交换树脂单柱法的操作步骤。

1 实验部分

1.1 仪器及测量参数

ICP - OES: 美国 Varian 公司 Vista MPX 型电感耦合等离子体发射光谱。测试参数: RF 功率 1.20 kW, 等离子气流速 15.0 L/min, 辅助气流速 1.50 L/min, 雾化器压力 240 kPa, 一次读数时间 5 s, 仪器稳定延时 15 s, 进样延时 30 s, 泵速 15 r/min, 清洗时间 10 s, 读数次数 5 次。

第一作者:张羽旭(1974-),男,贵州印江人,博士研究生

收稿日期: 2009-11-06; 修回日期: 2010-05-06

基金项目:国家"973"资助项目(2007CB411402);国家自然科学基金资助项目(40773034,40873014,40930425)

通讯作者: 温汉捷, Tel: 0851-5891723, E-mail: wenhanjie@vip.gyig.ac. cn

ICP – MS: ELAN DRC-e 型等离子质谱仪。仪器工作条件: 十字交叉雾化器、Scott 双通道雾室、 2 mm 石英进样管、射频(RF)功率 1 500 W。仪器检出限:⁹Be < 6.0 ng/L, ⁵⁹Co < 1.0 ng/L, ¹¹⁵In < 1.0 ng/L, ^{238U <} 1.0 ng/L (标准模式), ⁸⁰Se < 8.0 ng/L(DRC 模式)。MC – ICP – MS: Nu Plasma MC – ICP – MS。仪器工作条件: RF 功率 1 350 W, 进样量 100 μL/min, 样品和标准测定均用 3 个 blocks (每个 blocks 包含 15 个 cycles)。样品和标准均用 0. 15 mol/L 的硝酸作为介质, 用样品 – 标准法 校正质量分馏, 以 Spex Cd 标准为 Cd 同位素标准。

1.2 试 剂

离子交换树脂: 0.075~0.15 mm (100~200 目)的 AG - MP-1M,离子交换树脂经饱和食盐水浸泡 12 h 后,用较稀的食盐水冲洗,再用去离子水洗去残余的 NaCl。然后用 3 倍树脂体积的 1 mol/L NaOH 冲洗树脂,经去离子水洗至中性后,再用 3 倍树脂体积的 1 mol/L HCl 冲洗树脂,最后用去离子水洗至中性备用。离子交换柱规格:内径 0.6 cm,长 12 cm,材料为玻璃。浓盐酸、浓硝酸、浓氢氟酸为优级纯,1.2、0.30、0.012、0.001 2、2.0、0.060 mol/L 的 HCl 均为亚沸二次蒸馏,实验用水为超纯水。

1.3 样品的制备及溶解方法

Cd 同位素地质样品储备液:称取2g贵州都匀牛角塘铅锌矿选矿厂的尾矿和1.5gPGE(铂族元素)样品于聚四氟己烯烧杯中,加入一定量的乙酸镉和氯化亚锡,用少量水湿润,加王水和HF于电热板上溶解完全并蒸干,最后定容至50mL,备用。

1.4 预处理方法的验证及改进

分别取2 mL Cd 同位素地质样品储备液蒸干后配成1 mL 1.2 mol/L HCl 溶液和2 mL 2 mol/L HCl 溶液, 按文献[8-9]进行预处理, 流经树脂的各种洗液收集后用 ICP - OES 分析。

取 3 份 2 mL Cd 同位素地质样品储备液蒸干后配成 2 mL 2 mol/L HCl 溶液,分别按改进的预处理 步骤进行实验,并收集流经树脂的各种洗液用 ICP – MS 分析。

2 结果与讨论

2.1 预处理方法的验证实验结果

表1~2分别为参照文献[8-9]的预处理方法得到的实验结果。由结果可知,两种方法均能较好地 消除元素 Sn、In、Pb和 Zn 的影响,且 Pd 的浓度(包括原始组成和经离子交换柱后的洗液)均低于仪器 的检出限,但 Cd 的回收率不高,其中参照文献[8]的回收率为 62.44%, Cd 损失发生在用 0.012 mol/L HCl 洗涤的步骤上,损失约 38%。参照文献[9]的回收率为 84.77%, Cd 损失也发生在 HCl 洗涤的步骤上。

由于无法确定文献[9]方法的 Cd 损失是只发生在 0.012 mol/L HCl 的洗涤步骤,还是 0.012 mol/L HCl 和 0.06 mol/L HCl 两次洗涤的步骤上,本文对该方法的这两个步骤顺序进行调换(结果见表 3)。 实验结果表明 0.06 mol/L HCl 洗涤的步骤不会损失 Cd,只有 0.012 mol/L HCl 洗涤的步骤会损失 Cd。

	Table	e 1 Analytical results	$\rho/(\mathrm{mg} \cdot \mathrm{L}^{-1})$					
Eluent	Volume V/mL	Remark	Cd	In	Pb	Pd	Sn	Zn
AG – MP-1M	2	Resin						
1.2 mol/L HCl	10	Condition						
Sample	1	Sample load						
1.2 mol/L HCl	4	Remove matrix						
0.3 mol/L HCl	15	Remove Pb, Sn	0.062	_ *	6.690	-	0.073	1162
0.012 mol/L HCl	17	Remove Zn, Sn, Pb	30. 31	-	0.033	-	0.245	297. 9
0.001 2 mol/L HCl	16	Collect Cd	48.72	0.001	0.019	-	-	0.462
Primitive component			78.02	0.002	6.251	-	14.80	1287
Recovery of Cd R/%			62. 44			· · · · · ·		

表1 参照文献[8] 预处理方法的实验结果

* no detected

从表 1~3 的数据可发现: Cd 的损失主要发生在 0.012 mol/L HCl 洗涤的步骤上,且 Q 值(Q = 0.012 mol/L HCl 的体积/离子交换柱中所装填的树脂体积)越大,Cd 的损失率越大。参照文献[8]方法的 Q = 17/2 = 8.5,Cd 损失约 38%;文献[9]方法的 Q = 20/3 = 6.7,Cd 损失约 15%。

表 2 参照文献[9] 预处理方法的实验结果 Table 2 Analytical results for the pre-treatment method of literature

 $\rho/(\mathrm{mg}\cdot\mathrm{L}^{-1})$

 $\rho/(\mu g \cdot L^{-1})$

Eluent	Volume V/mL	Remark	Cd	In	Pb	Pd	Sn	Zn
AG – MP-1M	3	Resin						
2 mol/L HCl	20	Condition						
Sample	2	Sample load						
2 mol/L HCl	8	Remove matrix						
0.3 mol/L HCl	20	Remove Pb	0.001	-	6.712	-	0, 01	760. 0
0.012 mol/L HCl	20	Remove Zn, Sn	6. 137	~	0.023	-	0.045	728.6
0.06 mol/L HCl	6	Remove Sn	7.008	0.078	-	-	-	0. 704
0.001 2 mol/L HCl	10	Collect Cd	66.13	0.047	0.032	-	-	0.187
Primitive component			78.02	0.002	6. 251	-	14.80	1 287
Recovery of Cd R/%	<u> </u>		84.77					

2.2 预处理方法的改进

根据表4的实验步骤对方法进行改 进,结果分别见表5~7。结果表明, 方法1的Cd回收率为5 820/6 151 = 94.62%, 方法2的Cd回收率为5 890/ 6 151 = 95.76%, 方法 3 的 Cd 回收率 为6 140/6 151 ≈ 99.82%。3 种方法的 主要干扰元素(Sn、In、Zn、Pb)和基 质元素(除 W 和 TI 外)的去除效果均较 理想,但方法3的效果更明显。由于在 Pd 分析过程中未加稀释剂, 故不能准 确计算 Pd 的浓度值, 但从样品分析时 Pd 的仪器信号值来看, 3 种方法的去 Pd 效果均不理想,去除率未超过10%。 但大多数地质样品中 Pd 的含量低,不 足以干扰 Cd 同位素的测定,针对个别 Pd 含量高的样品,可通过测定¹⁰⁵ Pd 来 校正 Pd 的干扰。3 种方法中 Tl 的去除 率均约55%,去除效果不理想;方法1 中 W 的去除率约72%, 方法2 中 W 的

表3 对文献方法步骤调整后的实验结果

Table 3 Analytical results for the improved method $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$

Eluent	Cd	In	Рь	Pd	Sn	Zn
0.3 mol/L HCl	0.051	0.008	6. 699	_		882.9
0.06 mol/L HCl	0.008	-	0.013	-	1.00	614. 9
0.012 mol/L HCl	12.35	0.031	0.016	-	0.073	3. 543
0.001 2 mol/L HCl	67.64	0.022	0.008	-	0.008	0. 194
Primitive component	78.02	0.002	6.251	-	14.80	1 287
Recovery of Cd R/%	86. 69					

表4 3种改进方法操作步骤

	Table	4	Experimental	operation	processes	for	improved	methe	ds
--	-------	---	--------------	-----------	-----------	-----	----------	-------	----

Eluent	Method 1 volume V/mL	Method 2 volume V/mL	Method 3 volume V/mL	Remark
AG – MP-1 M	3	3	3	Resin
2 mol/L HCl	20	20	20	Condition
Sample	2	2	2	Sample load
2 mol/L HCl	10	10	10	Remove matrix
0.3 mol/L HCl	30	30	30	Remove Pb
0.06 mol/L HCl	12	20	20	Remove Sn
0.012 mol/L HCl	15	10	5	Remove Zn, Sn
0.001 2 mol/L HCl	20	20	20	Collect Cd

去除率约80%, 方法3中W的去除率约91%, W和TI不直接干扰Cd同位素的测定。

表5 改进方法1的实验结果*

Table 5	Analytical	results	for t	he first	improved	method	•
---------	------------	---------	-------	----------	----------	--------	---

-													
Element	Ι	I	_Π	ĪV	V	VI	Element	Ι	П	Ш	IV	V	VI
Cd	-	4.13	5.57	201.0	5 820	6 151	Ag	_	-	_	-	-	1.42
Sn	-	160.3	200. 1	1.14	0.48	3 914	Sb	79.37	6.09	-	0.13	0.04	89.35
In	0.009	0.47	0.56	0.002	0.03	10. 90	Cs	0.54	0.007	0.001	- ,	0.001	0.52
Pb	11.18	576.6	1.35	0.41	0.10	511.9	Ba	9. 78	-	-	-	-	8.87
Zn	0.47	141 000	15 100	4.10	-	147 000	La	0.73	-	-	-	-	0.69
W	0.22	0.06	0.04	0.03	0.03	0.12	Ce	3.80	-	-	-	-	3.61
Tl	-	0.005	0.007	0.03	0. 22	0.55	Pr	0.20	-	_	-	-	0.18
Li	1.79	0.11	0.08	0.11	0.14	1.48	Nd	0.61	-	_	-	-	0. 59
Be	0.05	-	-	-	-	0.04	Sm	0.19	-	-	-	-	0.21
\mathbf{Sc}	0.65	-	-	-	-	0.84	Eu	0.07	-	-	-	0.002	0.07
v	10, 10	_	_	-		10.90	Gd	0.26	-	_	-	_	0.25

分析测试学报	

(
Element	I	Π	Ш	N	V	VI	Element	Ι	11	III	ĪV	V	VI
Cr	240.0	_		_	_	236.0	Tb	0.04	_		-	-	0.04
Co	43.00	-	_	-	-	41.40	Dy	0.23	-	-	-	-	0.21
Ni	698.0	-	-	_	-	689.0	Ho	0.05	-	-	-	-	0.05
Cu	433.1	6. 76	_	_	_	429.9	Er	0.13	-	-	-	-	0.13
Ga	6.97	0.03	-	-	_	6.51	Tm	0.02	_	_	-	-	0.01
Ge	0.02	_	_	_	_	0.03	Yb	0.11	-	-	-	-	0.10
As	26.47	0.06	_	-	_	26.81	Lu	0.02	-	-	-	-	0.02
Rb	8.17	0.11	0.02	0.01	0.007	7.64	Hf	0.15	-	0.03	-	-	0.15
Sr	6.84	-	_	-	_	6.43	Та	0.001	_	_	-	-	0.008
Y	1.23	-	-	_	_	1.16	Bi	0.05	0.01		0.009	0.006	0.13
Zr	6.83	-	-	_	_	6.80	Th	0.07	-	_	-	-	0.07
Nb	0.30	0.001	_	_	_	0.67	U	0.13	0.03	0.001	0.005	-	0.15
Мо	0.44	0.40	-	_	_	1.85							

* I is 2 mol/L HCl, II is 0.3 mol/L HCl, II is 0.06 mol/L HC, IV is 0.012 mol/L HCl, V is 0.0012 mol/L HCl, VI is primitive component

表6 改进方法2的实验结果*

 $\rho/(\mu g \cdot L^{-1})$

Table 6Analytical results f						esults for	r the second improved method*				$ ho/(\mu g \cdot L^{-1})$		
Element	I	П	III	ĪV	V	VI	Element	I	Ш	Ш	ĪV	V	VI
Cd	0.06	4.01	7.05	9.55	5 890	6 151	Ag	-	_	_	_	-	1.42
Sn	-	160.3	251.0	0.63	1.39	3 914	Sb	77.87	6.89	0.04	0.11	0.04	89.35
In	0.006	0.45	0.71	-	0.02	10.90	Cs	0.56	0.005	0.004	-	0.001	0. 52
Pb	3.93	567.3	1.45	0.21	0.11	511.9	Ba	10.10	-	-	-	-	8.87
Zn	-	139 000	13 400	1.09	3.35	147 000	La	0.68	0.004	-	_	-	0.69
W	0.15	0.03	0.02	0.02	0.02	0.12	Ce	3.76	-	-	-	-	3.61
Tl	-	0.005	0.01	0.02	0.25	0.55	Pr	0.19	-	-	-	-	0.18
Li	1.72	0.05	0.09	0.04	0.002	1.48	Nd	0.57	-	-	-	-	0. 59
Be	0.08	-	-	-		0.04	Sm	0.20	-	-	-	-	0.21
Se	0.64	-	-		-	0.84	Eu	0.07	-	-	-	0.002	0.07
V	10. 10	-	-	-	-	10. 90	Gd	0.25	0.004	-	-	-	0.25
Cr	238.0	-	-	-	-	236.0	ТЬ	0.04	-	-	-	-	0.04
Co	42.60	-	-	-	-	41.40	Dy	0.21	0.001	-	-	-	0. 21
Ni	619. 0	-	-	-	-	689. 0	Ho	0.05	-	-	-	-	0.05
Cu	433. 1	7.44	-	-	-	429.9	Er	0.12	-	-	-	-	0.13
Ga	6.84	0.06	-	-	-	6. 51	Tm	0.01	-	-	-	-	0. 01
Ge	0.03	-		-	-	0.03	Yb	0.11	-	-	-	-	0.10
As	25.58	0.16		-	-	26.81	Lu	0.02	-	-	~	-	0.02
\mathbf{Rb}	8.27	0.11	0.03	0.002	0.001	7.64	Hſ	0.17	-	-	-	-	0.15
Sr	6. 99	-	-	-	-	6.43	Та	-	-	-	~	-	0.008
Y	1.18	0.009	-	-	-	1.16	Bi	0.008	0. 01	-	0.001	0.003	0.13
Zr	6.41	-	-	-	-	6.80	Th	0.07	-	-	~	-	0.07
Nb	0.26	0.05	-	-	-	0.67	U	0.12	0.03	0.002	0.004	-	0.15
Mo	0. 49	1.51	_		-	1.85							

* I – M were the same as those in table 5

表7 改进方法3的实验结果*

Table 7 Analytical result for the third

improved	method *	<i>ρ</i> ∕(μg•	L^{-1})

Element	Ι	II	Ш	IV	V	VI	Element	Ι	П	Ш	ĪV	V	VI
Cd	0.14	4.47	6.25	0.16	6 140	6 151	Ag	_	_	_	~	_	1.42
Sn	-	177.7	232.4	0.32	0.36	3 914	Sb	80.87	5.19	0.03	~	0.004	89.35
In	0.02	0.48	0.64	-	0. 02	10. 90	Cs	0.53	0.006	0.003	~	-	0.52
РЬ	25.65	526. 1	1.46	0.06	0.07	511.9	Ba	9.61	_	-	-	-	8.87
Zn	-	140 000	11 500	-	-	147 000	La	0.69	-	-	~	-	0.69
W	0.32	0. 01	0.01	0.02	0.01	0.12	Ce	3.65	-	-	-	-	3.61
Tì	-	0.005	0.008	0.008	0.26	0.55	Pr	0.19	-	-	-	_	0.18
Li	1.43	0.04	0.04	0.08	0.07	1.48	Nd	0.59	_	_	-	-	0. 59
Be	0.01	-	-	-	-	0.04	Sm	0.18	_	-	-	_	0. 21
Sc	0.66	-	-		-	0.84	Eu	0.07	_	_	-	0.002	0.07
V	9.96	-	_	-	_	10.90	Gd	0.23	_	-	_	-	0.25

(续表7)

Element	I	<u> </u>	Ш	ĪV	V	VI	Element	Ι	П	II	IV	V	VI
Cr	225.0	_	_	-	_	236.0	Tb	0.04	_	_	_	_	0.04
Co	40.50	-	-	-	-	41.40	Dy	0.21	-	-	-	-	0.21
Ni	610.0	-	-	-	-	689.0	Ho	0.04	-	-		-	0.05
Cu	425.2	5.95	-		-	429.9	Er	0.12	-	-	-	-	0.13
Ga	6.75	0.04	-		-	6.51	Tm	0.01	-	-	-	-	0.01
Ge	0.03		-	-	-	0.03	Yb	0.10	-	-	-	-	0.10
As	27.15	0.10	-	-	-	26.81	Lu	0.01	-	-	-	-	0.02
Rb	7.90	0.11	0.02	-	0.001	7.64	Hf	0.15	-	-	-	-	0.15
Sr	6.94	-	-		-	6.43	Та	0.15	-	-	-	-	0.008
Y	1.17	-	-		-	1.16	Bi	0.03	0. 01	-	0.01	0.006	0.13
Zr	6.74	-		-	_	6.80	Th	0.07	-	-	-	-	0.07
Nb	0.93	0.02	-	-	-	0.67	U	0.13	0.02	0.003	0.001	-	0.15
Mo	0.71	0.74		-	_	1.85							

* I - VI were the same as those in table 5

2.3 方法的验证

Cd isotopic composition Table 8 $\delta^{114/110}$ Cd (‰) $\overline{\delta}^{112/110}$ Cd(‰) $\delta^{114/111}$ Cd(‰) Sample 2(sd) -0.98 -0.49 DB-5 0.18 DB-4 ~1.08 0.14 -0.58 XN-7 0.22 0.13 0.12 XN-6 0.18 0.11 0.10 0.14 -0.19 XN-4 -0.39 XN-3 -1.17 0.16 -0.60 XN-1 -0.58 0.16 -0.28 -0.70 ZJP-6 -1.37 0.14 ZJP-4 0.15 -0.81 - 1. 61

采集云南兰坪金顶铅锌矿区的土壤样 品,按照方法3的操作步骤,考察了本方 法中基体效应的干扰,分析结果见表8。 从表 8 可知, $\delta^{114/110}$ Cd 值、 $\delta^{112/110}$ Cd 值与 $\delta^{114/111}$ Cd 值符合质量分馏定律,未发现同 质异位素 Pd、Sn、In 的干扰以及其它基 质元素的干扰。

论 3 结

通过实验发现文献[8-9]的预处理方法中 Cd 回收率低是由 0.012 mol/L HCl 洗液的用量与所用离 子交换树脂的体积之间比值的大小引起的,并在此基础上做了改进。改进后的预处理方法 Cd 回收率可 达99.82%, 主要干扰元素(Sn、In、Zn、Pb)和基质元素(除W和TI外)的去除效果均较理想, 只是 Pd 的去除效果不理想,但大多数地质样品中 Pd 的含量低,不足以干扰 Cd 同位素的测定,针对个别 Pd 含量高的样品,可通过测定¹⁰⁵ Pd 来校正 Pd 的干扰。因此,改进后的方法可作为 Cd 同位素地质样品的 预处理方法。

参考文献:

- EIMERS M C, EVANS R D, WELBOURN P M. Partitioning and bioaccumulation of cadmium in artificial sediment sys-[1] tems: application of a stable isotope tracer technique [J]. Chemosphere, 2002, 46(4): 543-551.
- WOMBACHER F, REHKÄMPER M, MEZGER K, MÜNKER C. Stable isotope compositions of cadmium in geological mate-[2] rials and meteorites determined by multiple-collector ICPMS[J]. Geochim Cosmochim Acta, 2003, 67(23): 4639-4654.
- WOMBACHER F, REHKÄMPER M, MEZGER K. Determination of the mass-dependence of cadmium isotope fractiona-[3] tion during evaporation [J]. Geochim Cosmochim Acta, 2004, 68(10): 2349-2357.
- LACAN F, FRANCOIS R, JI Yongcheng, SHERRELL R M. Cadmium isotopic composition in the ocean[J]. Geochim [4] Cosmochim Acta, 2006, 70(20): 5104-5118.
- SCHEDIWY S, ROSMAN K J R, DE LAETER J R. Isotope fractionation of cadmium in lunar material [J]. Earth Planet [5] Sci Lett, 2006, 243(3/4): 326-335.
- RIPPERGER S, REHKÄMPER M. Precise determination of cadmium isotope fractionation in seawater by double spike [6] MC-ICPMS[J]. Geochim Cosmochim Acta, 2007, 71(3); 631-642.
- WOMBACHER F, REHKÄMPER M, MEZGER K, BISCHOFF A, MÜNKER C. Cadmium stable isotope cosmochemistry [7] [J]. Geochim Cosmochim Acta, 2008, 72(2): 646-667.
- CLOQUET C, ROUXEL O, CARIGNAN J, LIBOUREL G. Natural cadmium isotopic variations in eight geological refer-[8] ence 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.
- GAO Bo, LIU Ying, SUN Ke, LIANG Xirong, PENG Ping'an, SHENG Guoying, FU Jiamo. Precise determination of cad-[9] mium and lead isotopic compositions in river sediments [J]. Anal Chim Acta, 2008, 612(1): 114-120.

表 8 Cd 同位素组成

-0.71

-0.81

0.17 0.12

-0.27

-0.88-0.42

- 1.05

- 1.20