

doi: 10.13745/j.esf.2015.05.006

# 锌稳定同位素地球化学综述

王中伟<sup>1,2</sup>, 袁 玮<sup>1,2</sup>, 陈玖斌<sup>1,\*</sup>

1. 中国科学院 地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550081
2. 中国科学院大学, 北京 100049

WANG Zhongwei<sup>1,2</sup>, YUAN Wei<sup>1,2</sup>, CHEN Jiubin<sup>1,\*</sup>

1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

WANG Zhongwei, YUAN Wei, CHEN Jiubin. Zn stable isotope geochemistry: A review. *Earth Science Frontiers*, 2015, 22 (5): 084-093

**Abstract:** Zinc (Zn) is a requisite trace element for life, related to human activities, with exceptional biologic and public health importance. In the past decades, the development of sample purification technology and the application of MC-ICP-MS have allowed for precise measurements of Zn isotopic ratios in various environments. Based on the study of Zn isotopes, significant progress has been made on understanding the behavior of Zn in terrestrial and extra-terrestrial reservoirs. In this paper, we give a review of previous studies of Zn isotope and systematically summarize the progresses and/or results in aspects of the analytical methods, experiment and theory of Zn isotopic fractionation, and Zn isotopic compositions in different reservoirs, respectively. We suggest that Zn isotopes could be widely applied in the future in cosmochemistry, environmental geochemistry, paleoclimate reconstruction and environmental health and bio-medical fields, and will greatly increase our awareness on the global biogeochemical cycle of Zn and other metals.

**Key words:** Zn stable isotopes; isotope fractionation; geochemical cycle; reservoir; tracer

**摘 要:** 锌是生物生命必需的微量元素和与人类活动息息相关的金属元素。随着样品纯化技术的提高和新一代质谱仪的开发应用, 锌同位素体系已成为近年发展起来的金属(非传统)稳定同位素地球化学的一个热点领域, 得到国内外学者的广泛研究。对最新的锌稳定同位素研究结果进行了系统总结, 分别从分析方法、分馏理论、储库同位素组成以及应用等方面进行了论述。锌同位素已被广泛应用到天体化学、海洋、大气以及地球深部等诸多地球科学研究领域, 大大提高人们对全球锌及其他重金属元素生物地球化学循环的认识。锌同位素在宇宙化学、环境地球化学、古气候环境重建以及健康及生物医学领域将具有非常大的应用前景。

**关键词:** 锌同位素; 同位素质量分馏; 地球化学循环; 储库; 示踪

中图分类号: P597.2 文献标志码: A 文章编号: 1005-2321(2015)05-0084-10

## 0 引言

锌是一种过渡族金属元素, 在地壳中锌是仅次于铁、铝和铜的另一种常见金属。锌以  $Zn^{2+}$  形式存在于大气圈、水圈、生物圈和固体地球中, 并广泛参

与到各种地质作用中。锌在工业、生物医学和食品业等领域也有广泛的用途<sup>[1]</sup>。同时锌是生命活动必需的一种微量元素, 是生物体内多种酶或辅酶的组成成分, 对生物的生命活动起着重要作用。虽然锌是生物生命必需的微量元素, 但在高浓度时却成为有毒元素<sup>[1-2]</sup>。因此详细了解锌在自然界中的循环

收稿日期: 2015-04-01; 修回日期: 2015-05-03

基金项目: 国家自然科学基金项目(U1301231); 中国科学院“百人计划”项目(2011-853)

作者简介: 王中伟(1989—), 男, 博士研究生, 研究方向: 锌稳定同位素环境地球化学。E-mail: yeswangzhongwei@163.com

\* 通讯作者简介: 陈玖斌(1971—), 男, 研究员, 博士生导师, 研究方向: 金属稳定同位素地球化学和微量元素地球化学。E-mail: chenjiubin@vip.gyig.ac.cn

<http://www.earthsciencefrontiers.net.cn> 地学前缘, 2015, 22(5)

意义重大,而锌的稳定同位素为认清锌的地球化学循环开辟了新视野。

锌有<sup>64</sup>Zn、<sup>66</sup>Zn、<sup>67</sup>Zn、<sup>68</sup>Zn和<sup>70</sup>Zn 5个稳定同位素,平均丰度分别为 48.63%、27.90%、4.10%、18.75%和 0.62%<sup>[3]</sup>。早期受分析技术的影响,锌同位素的发展并未引起足够重视。Blix 等<sup>[4]</sup>及 Rosman<sup>[5]</sup>最早测试了自然样品中的锌同位素组成,由于分析技术有限,所测样品的同位素组成范围在测试误差之内,因此认为锌在自然界中几乎不存在同位素分馏。随着分析技术的提高,尤其是近年来多接收电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)的开发应用,锌同位素研究得到大力发展<sup>[6]</sup>。即使像锌这种难以电离的元素,MC-ICP-MS 仍可以精确测定其同位素比值。1999年, Marechal 等<sup>[7]</sup>发表的关于怎样利用多接收电感耦合等离子体质谱仪精确分析铜和锌同位素的文章,为锌同位素的研究奠定了基础。自此锌同位素被广泛应用于天体化学、地质学、环境学和生物医学等研究领域<sup>[7-9]</sup>。对比传统的元素形态和浓度研究,锌同位素技术在示踪锌的来源和迁移转化过程中具有不可比拟的优越性,不但有助于确定其来源、量化各种来源的贡献比例,还能为追踪锌在自然界中的变化规律提供科学依据<sup>[10]</sup>。因此锌同位素必然在各个领域中有着非常大的应用潜力和前景。

本文回顾近年来国内外有关锌同位素的分析方法、分馏实验和理论、各种储库的组成以及不同研究领域中的应用,在此基础上,对可能获得突破的锌同位素研究领域和方向提出展望。

## 1 锌同位素的分析方法

### 1.1 锌同位素标准物质和表示方法

目前,国际上采用的锌同位素标准物质主要有欧洲标准物质研究研制的锌 IRMM-3702 和法国里昂大学提供的由 Johnson Matthey 公司配制的 JMC3-0749L。Marechal 等<sup>[7]</sup>首次利用 MC-ICP-MS 分析锌同位素时,便将 JMC3-0749L 溶液作为标准物质。目前学术界也通常采用 JMC3-0749L 作为锌同位素测试时的标准溶液。如本文中无特殊说明外,锌同位素的表示均以 JMC3-0749L 为标准。锌同位素组成一般采用  $\delta$  值表示,即样品同位素比值相对于标准物质同位素比值的千分差,具体计算为

$$\delta^{XX}\text{Zn} = \left[ \left( \frac{{}^{XX}\text{Zn}/{}^{64}\text{Zn}}{\text{样品}} / \left( \frac{{}^{XX}\text{Zn}/{}^{64}\text{Zn}}{\text{标准}} - 1 \right) \right) \times 1000\right] \text{‰}$$

(其中 XX 分别指 66、67、68 和 70)<sup>[5-7]</sup>。

### 1.2 样品前处理

#### 1.2.1 固体样品的前处理

进行同位素分析时,残留的基质可能对锌同位素信号产生干扰,必须对样品进行提纯;同时为提高锌同位素的检测精度,还要对低浓度样品进行浓缩<sup>[7,11]</sup>。进行浓缩提纯的最好的方法就是化学分离,目前国际上通用的方法是基于树脂交换的色谱柱法。Marechal 等<sup>[7]</sup>1999年首次尝试使用阴离子交换树脂 AGMP-1,将固体样品中的铜、铁和锌从基质中分离出来。但这一方法容易提前把铜洗脱出来,并且用酸量大。之后,该方法被国际上不同实验室进行了改进,以改正铜被过早洗脱、浓酸用量大、过程空白高和实验时间长等缺点<sup>[11-12]</sup>。Chen 等<sup>[12]</sup>对该阴离子交换树脂法进行了优化改进,用 6 mol/L HCl 取代了先前常用的 7 mol/L HCl 甚至更高浓度的 HCl 进样和洗脱铜。这一方法的改进不但降低了盐酸的浓度从而解决了高浓度盐酸挥发的问题,还可以将钴和铜完全分离以避免钴对铜、锌同位素分析的干扰,真正实现了铜、铁和锌的高效分离。

#### 1.2.2 液体样品的前处理

对于一些特殊的研究对象,例如自然水样,由于其中锌浓度很低,满足不了直接检测锌稳定同位素的需要,很大程度上限制了自然水体中锌同位素的发展<sup>[12]</sup>。由于需要添加大量的高纯酸,并且这些高纯酸产生的过程空白也会影响最后的分析结果,因此, Marechal 等的方法不适用于低浓度水溶液中锌的分离提纯<sup>[7,12]</sup>。尽管 Borrok 等<sup>[13]</sup>用先蒸发大量水溶液再用 AGMP-1 树脂浓缩提纯的方法实现了高浓度液态样品中锌同位素分析,但是该方法蒸发时间长,造成的空白高,大大限制了其在自然水体等低浓度环境中锌同位素研究中的应用。Balistrieri 等<sup>[14]</sup>在 Borrok 等的基础上进行了改动,但并没有解决需要蒸发大量水溶液这一难题。2009年,Chen 等建立了一种新的直接从自然水体中浓缩提纯锌的双树脂柱方法<sup>[10-11]</sup>。首先用阳离子交换树脂 Chelex-100 对大量水体(可达几 L)进行锌浓缩,然后用阴离子交换树脂 AG-1×4 进行分离提纯,将锌从铜、镍等主微量元素中分离出来。通过以上 2 次过柱后锌的浓度能达到自然样品中的 1 000 倍,完全满足锌同位素的测试要求。该方法使直接检测自然水体中锌同位素组成成为可能<sup>[10-11]</sup>。Chen 等<sup>[15]</sup>还建立了一个用阴离子单树脂对富含铁、硫酸根的火

山热液中的锌进行浓缩提纯的色谱法。因此,针对不同的环境样品,可以选取不同的浓缩提纯方法对锌进行浓缩提纯以精确检测其同位素组成。

### 1.3 质量歧视校正

与传统的质谱仪相比,多接收电感耦合等离子体质谱仪 MC-ICP-MS 具有灵敏度高的优势<sup>[3]</sup>。但在同位素分析过程中“质量歧视效应”却难以避免。质量歧视效应既可能源自外部进样系统,也可能产生于等离子体离子化过程以及质谱内部离子传输过程,因此受本身参数设置以及外部检测条件如溶液 pH、基质成分和浓度以及温度等变化的影响<sup>[6,9,16-19]</sup>。仪器的质量歧视效应可以采用元素内标法、双稀释剂法、样品—标准—样品交叉法等进行校正<sup>[11,20]</sup>。由于样品—标准—样品交叉法对仪器的稳定性要求较高,并且要求标准和样品的质量偏差相同,在锌同位素实际测试过程中并不常使用。应用双稀释剂法,要求待测元素至少有 4 个不同的稳定同位素,且双稀释剂纯度要高<sup>[3,17]</sup>。此外,还必须要考虑试剂配制(过高或过低都会影响最终的锌稳定同位素分析结果)和仪器分析造成的误差传导对最终检测结果的影响,只有这样,双稀释剂法才可能给出精确的测量值<sup>[21]</sup>。Marechal 等<sup>[7]</sup>提出了经验元素—内标对比法(EEN),并成功运用到锌同位素的测试中。使用该方法,在样品和标准溶液中加入与锌质量数相近的铜,同步测定出锌和铜同位素,根据测定出的铜同位素比值和经验值计算出样品中锌同位素比值。该方法不仅可以消除仪器不稳定带来的影响,同时还可减少标准的使用量,被广泛应用到锌同位素的测试中<sup>[12]</sup>。

## 2 锌同位素分馏实验及分馏理论

正确运用锌同位素体系对锌的地球化学循环进行研究的前提和关键是充分认识其质量分馏过程与机理。为此,近年来一些学者对不同过程的锌同位素分馏进行了实验研究,对影响锌同位素分馏的因素有了基本的了解。实验表明,许多物理和生物化学过程都可能使锌同位素发生分馏,既包括动力学过程也有热力学过程。矿物吸附、生物吸收、化学扩散、离子交换和蒸发冷凝等过程都会导致锌同位素分馏。除蒸发冷凝过程外,颗粒物吸附、植物吸收等过程使锌同位素发生分馏的范围一般较小(一般小于 0.50‰)。这些研究结果为研究自然环境中锌同

位素分馏奠定了基础<sup>[9,14,22-31]</sup>。

Marechal 和 Albarede<sup>[9]</sup>研究了离子交换过程中的锌同位素分馏。他们在室温下用 AGMP-1 阴离子交换树脂对锌进行分离,检测离子交换过程中的锌同位素分馏,实验结果表明树脂中富集轻的锌同位素,最初的洗脱液中偏向于富集重的锌同位素。Marechal 等<sup>[22]</sup>实验模拟  $ZnCl_2$  和  $Zn(NO_3)_2$  溶液分别在 30 °C 和 50 °C 条件下,分别与方解石反应生成菱锌矿( $ZnCO_3$ )的过程中导致的锌同位素分馏,结果发现菱锌矿富集轻同位素,他们还发现温度对锌同位素的分馏影响并不明显<sup>[22-23]</sup>。Rodushkin 等<sup>[24]</sup>研究了 20 °C 下锌同位素在不同扩散溶液中扩散过程的分馏情况,结果表明锌同位素分馏随着扩散距离增加,溶液中的锌同位素组成(相对于原始溶液)逐渐减小, $\delta^{66}Zn$  的变化超过  $-0.30\text{‰}$ 。因此,Rodushkin 等<sup>[24]</sup>认为在研究水体中不同浓度样品的锌同位素组成时,必须考虑扩散作用的影响。Kavner 等<sup>[25]</sup>实验模拟电解还原  $ZnSO_4$  溶液生成金属锌过程中的同位素分馏,结果发现金属锌富集轻的锌同位素。

锌是生命活动中不可缺少的微量元素,生物参与过程中必然引起锌同位素分馏。Gelabert 等<sup>[26]</sup>研究了硅藻表面吸附锌过程中导致的锌同位素分馏,结果发现硅藻表面富集重的锌同位素。在植物中,重的锌同位素往往富集在根茎系统中,而植物叶子会相对富集轻的锌同位素<sup>[27-28]</sup>。Balistrieri 等<sup>[14]</sup>研究了在不同 pH 条件下六方针铁矿表面吸附锌的过程中发生的锌同位素分馏,作者认为 Zn—O 键长和键能的改变导致了锌在矿物表面和溶液中的同位素分馏。此外,Pokrovsky 等<sup>[29]</sup>研究了针铁矿、赤铁矿、水钠锰矿、软锰矿、刚玉和三水铝矿吸附锌的过程中产生的锌同位素分馏,结果表明锌同位素分馏值不超过 0.20‰。作者认为表面络和模型的微观结构和键能有可能控制吸附过程中锌的同位素分馏。并且认为无机吸附过程是仅次于生物作用的导致锌同位素发生分馏的第二个重要因素<sup>[23,29]</sup>。

锌同位素分馏理论方面,Fujii 等<sup>[30]</sup>计算了锌的硫化物、氯化物及碳酸根等不同赋存形态间的同位素分馏系数,这些结果有助于后期研究热液系统中锌同位素分馏的情况。之后,Fujii 和 Albarede<sup>[31]</sup>于 2012 年计算了锌与磷酸盐、柠檬酸盐及苹果酸盐之间的同位素效应,为研究锌及其同位素在植物和土壤中的迁移转化奠定了基础。在此基础上,近期

Fujii 等<sup>[32]</sup>又在 *Geochimica et Cosmochimica Acta* 上发表文章,系统计算并预测了锌、铁、铜和镍在各种无机(水合阳离子、氢氧化物、氯化物、硫酸盐、硫化物和磷酸盐)和有机(柠檬酸盐和氨基磷酸)复合物之间的配分函数及同位素分馏系数,为研究这些重金属元素的生物地球化学过程提供了理论支持。

### 3 不同储库中的锌同位素组成

大量学者为了解不同储库中锌同位素变化,对

不同地质样品的锌同位素组成进行了测定(图 1)。不同的锌同位素组成,反映了不同的地质作用和机理,对掌握锌在自然界中的生物地球化学循环具有重大的意义。

#### 3.1 天体

天体物质中锌同位素组成变化范围最大,为  $-4.00\text{‰} \sim 6.00\text{‰}$ <sup>[5,33]</sup>。不同类型的陨石具有不同的锌同位素组成,如碳质球粒陨石  $\delta^{66}\text{Zn}$  值变化范围为  $-2.65\text{‰} \sim 0.52\text{‰}$ ,普通球粒陨石  $\delta^{66}\text{Zn}$  值变化范围为  $-1.30\text{‰} \sim 0.76\text{‰}$ ,铁陨石  $\delta^{66}\text{Zn}$  值变化

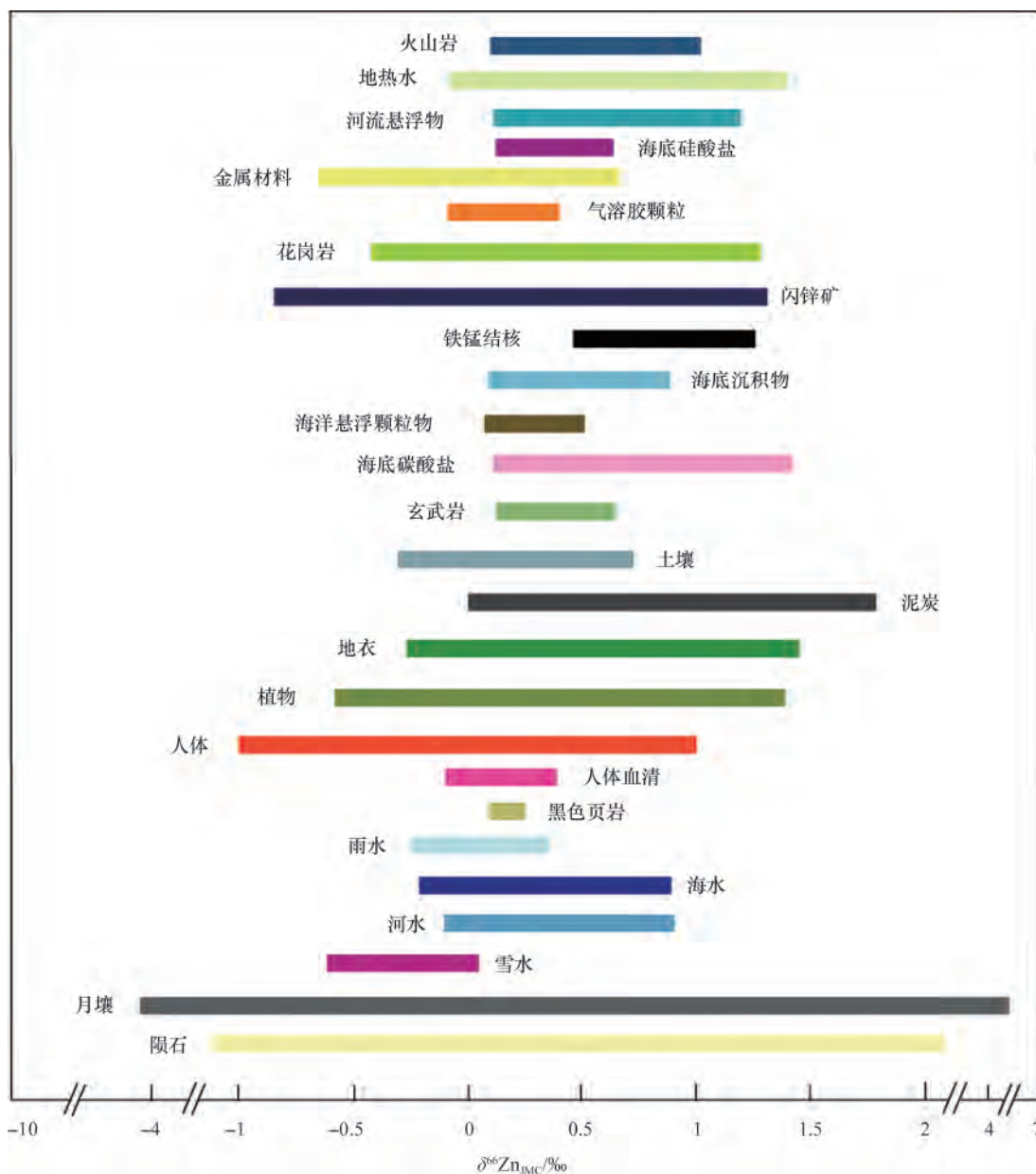


图 1 不同自然样品中的锌同位素组成  
(引自文献[5,10-12,26-27,32-53,55,59])

Fig. 1 Isotopic compositions of Zn in different reservoirs

范围为 $-0.59\text{‰} \sim 3.68\text{‰}$ <sup>[33-34]</sup>。Paniello 等<sup>[35]</sup>报道了月球火山岩  $\delta^{66}\text{Zn}$  变化可达  $8.60\text{‰}$ 。

### 3.2 生物圈

锌作为一种生命必需的微量元素,广泛参与到生命活动中。因而掌握生物体中锌同位素组成特征,有利于进一步了解锌在生态系统中的迁移转化及其地球化学行为,为研究金属元素在地球各圈层与生物圈之间的相互作用打下基础。高等植物样品中的  $\delta^{66}\text{Zn}$  变化范围很大,为 $-0.60\text{‰} \sim 1.30\text{‰}$ <sup>[27-28,36]</sup>。不同生物组织中  $\delta^{66}\text{Zn}$  变化范围为 $-0.50\text{‰} \sim 1.00\text{‰}$ <sup>[7,37-38]</sup>。Weiss 等的研究<sup>[28]</sup>表明,植物根部和芽相对于枯枝落叶和大部分表层土壤通常富集重的锌同位素。总的来说,植物会将轻的锌同位素向地表部分运输,因此叶的  $\delta^{66}\text{Zn}$  相对于根部偏负<sup>[27-28]</sup>。Dolgoplova 等的研究结果<sup>[39]</sup>表明,常被作为研究大气污染物载体的地衣,其  $\delta^{66}\text{Zn}$  值变化范围为 $0.40\text{‰} \sim 1.40\text{‰}$ ,因此,地衣中的锌同位素特征可能成为研究大气沉降造成的重金属污染的重要工具。

近些年,锌同位素在动物及生物医学等领域研究也成为国际热点,不同组织或器官中发现明显不同的锌同位素组成。Balter 等<sup>[38]</sup>发现绵羊不同的组织器官  $\delta^{66}\text{Zn}$  值表现出明显差异,如对比  $\delta^{66}\text{Zn}$  值为 $0.20\text{‰}$ 的食物而言,绵羊肝脏富集轻的锌同位素, $\delta^{66}\text{Zn}$  值为 $-0.50\text{‰}$ ;而骨骼富集重的 Zn 同位素, $\delta^{66}\text{Zn}$  值为 $0.50\text{‰}$ 。人体中不同组织器官也发现具有明显不同的  $\delta^{66}\text{Zn}$ ,如肝脏中为 $-1.00\text{‰}$ ,而骨骼中达到 $1.00\text{‰}$ ,总的变化值达到 $2.00\text{‰}$ <sup>[40]</sup>。Costas-Rodriguez 等<sup>[41]</sup>调查发现,不同饮食结构的人,其血液中的锌同位素值明显不同,素食主义者血液中的锌同位素值为 $0.26\text{‰}$ ,明显高于杂食性人群体内的 $0.12\text{‰}$ 。

### 3.3 大气圈

锌可以在大气中长距离传输,因此大气是全球锌地球化学循环的重要载体,大气中的锌同位素研究也引起了国内外诸多学者的关注。目前,大气中同位素研究的主要对象为大气气溶胶、汽车尾气过滤下来的颗粒物等环境样品<sup>[36,42]</sup>。Cloquet 等<sup>[36,42]</sup>在对法国东北地区某个城市的研究中发现城市气溶胶中的  $\delta^{66}\text{Zn}$  值变化在 $0.00\text{‰} \sim 0.30\text{‰}$ ,这明显有别于 Luck 报道的城市雨水中  $\delta^{66}\text{Zn}$  值偏负的研究结果。城市垃圾焚烧烟道气体中的  $\delta^{66}\text{Zn}$  平均值为 $0.13\text{‰}$ <sup>[36]</sup>。John 等<sup>[43]</sup>指出锌的沸点( $907\text{ }^{\circ}\text{C}$ )远低于

于冶炼炉中的温度,在锌蒸发的过程中,轻的锌同位素被优先排放,正因如此,大气圈往往以富集轻的锌同位素为特征,而区别于土壤和岩石中的锌同位素组成。

### 3.4 水圈

水圈在整个锌循环过程中扮演着至关重要的角色。前人已经对雨水、河水、海洋及冰雪等样品中的锌同位素做了研究。通过研究城市和农村地区雨水中的锌同位素组成,发现城市地区雨水的锌同位素组成( $-0.20\text{‰} \sim -0.10\text{‰}$ )明显低于农村地区( $0.00\text{‰} \sim 0.15\text{‰}$ ),并认为此差异并非自然作用产生,而是受到人类活动干扰而引起的<sup>[36,42]</sup>。Chen 等<sup>[10-12]</sup>对塞纳河流域锌同位素进行了系统研究,结果表明,巴黎市区雨水中  $\delta^{66}\text{Zn}$  的变化范围为 $0.18\text{‰} \sim 0.20\text{‰}$ ;塞纳河河水的锌同位素值从源头到河口具有明显降低的趋势,从源头的 $0.58\text{‰}$ 到入海口的 $0.07\text{‰}$ ;而城市污水中的锌同位素组成明显偏低,如地表径流  $\delta^{66}\text{Zn}$  值为 $0.10\text{‰}$ ,污水处理厂排出污水的值为 $-0.03\text{‰} \sim 0.08\text{‰}$ ,屋顶径流  $\delta^{66}\text{Zn}$  值的变化范围为 $-0.02\text{‰} \sim -0.07\text{‰}$ 。这些具有不同  $\delta^{66}\text{Zn}$  值的人为水源最终汇入塞纳河中,进而对塞纳河锌同位素组成产生影响。Voldrichova 等<sup>[44]</sup>分析了欧洲中部山脉的雪样和冰样,显示雪样中  $\delta^{66}\text{Zn}$  的变化范围为 $-0.60\text{‰} \sim 0.14\text{‰}$ ,冰样中  $\delta^{66}\text{Zn}$  的变化范围为 $-0.67\text{‰} \sim 0.14\text{‰}$ 。Zhao 等对海水的研究结果<sup>[45]</sup>表明,南大西洋表面海水的锌同位素组成变化很大,从 $0.07\text{‰}$ 到 $0.80\text{‰}$ 。但在低于 $1\ 000\text{ m}$ 的深度时,南大西洋、北大西洋和北太平洋海水的  $\delta^{66}\text{Zn}$  值都相对均一,其平均值为 $(0.53 \pm 0.14)\text{‰}$ 。Little 等<sup>[46]</sup>研究了全球不同入海河流中的锌同位素组成,发现  $\delta^{66}\text{Zn}$  变化范围为 $-0.12\text{‰} \sim 0.88\text{‰}$ ,在此基础上,计算出河流输入海洋的  $\delta^{66}\text{Zn}$  平均值为 $0.33\text{‰}$ ,明显比海水中  $\delta^{66}\text{Zn}$  的平均值( $0.50\text{‰}$ )偏轻。

### 3.5 地壳

不同种类的地质样品具有不同的锌同位素组成。一些学者对欧洲黄土中的锌同位素做了研究,其  $\delta^{66}\text{Zn}$  的变化范围为 $0.30\text{‰} \sim 0.38\text{‰}$ <sup>[42]</sup>。Marechal 等<sup>[7]</sup>研究了黑色页岩和沙尘中的锌同位素组成,其  $\delta^{66}\text{Zn}$  值为 $0.17\text{‰} \sim 0.32\text{‰}$ 。Pichat 等的研究<sup>[47]</sup>表明,海相碳酸盐  $\delta^{66}\text{Zn}$  值总体偏高,变化范围为 $0.13\text{‰} \sim 1.34\text{‰}$ ,而铁锰结核中  $\delta^{66}\text{Zn}$  值的变化范围为 $0.53\text{‰} \sim 1.16\text{‰}$ 。全球不同地区闪锌矿

$\delta^{66}\text{Zn}$  值的变化范围为  $-0.75\% \sim 1.33\%$  [3,7,47-49]。Mason 等 [16] 发现了硫化物矿物中  $\delta^{66}\text{Zn}$  值变化的最大范围为  $-0.43\% \sim 1.33\%$ , 黄铜矿中  $\delta^{66}\text{Zn}$  的平均值为  $0.40\%$ 。王跃等 [50] 认为可以通过地壳中不同地质样品的平均锌同位素组成对地壳的锌同位素进行估算, 认为地壳中的锌同位素组成在  $0.31\%$  左右。

### 3.6 地幔

直接测定幔源锌同位素组成比较困难, 但可通过火山或岩浆活动进入地表的地幔物质, 来推测地幔锌同位素组成。Chen 等 [51] 研究了基拉韦厄火山岩浆湖和赫克拉火山两套火山岩系列中的锌同位素组成, 结果发现岩浆分异过程造成的锌同位素分馏并不明显, 其  $\delta^{66}\text{Zn}$  值不超过  $0.10\%$ 。据此, 他们认为地球中地幔系统锌同位素组成是相对均一的, 并且估算整体硅酸盐地球 (BSE) 中  $\delta^{66}\text{Zn}$  值为  $(0.28 \pm 0.05)\%$ 。Ben Othman 等的研究结果 [52] 表明, 洋中脊玄武岩 (MORB) 中  $\delta^{66}\text{Zn}$  平均值为  $0.25\%$ 。Herzog 等 [53] 报道了十个留尼汪岛的洋岛玄武岩 (OIB) 样品中  $\delta^{66}\text{Zn}$  变化范围为  $0.30\% \sim 0.41\%$ , 两个来自尼拉贡戈火山的玄武岩样品  $\delta^{66}\text{Zn}$  值为  $0.22\% \sim 0.37\%$ , 两个来自默拉皮火山的安山岩样品中  $\delta^{66}\text{Zn}$  值为  $0.23\% \sim 0.25\%$ 。这些玄武岩或火山岩的锌同位素总体分布范围为  $0.22\% \sim 0.41\%$ , 平均值为  $0.27\%$ 。前人的研究说明如果地幔中锌同位素相对均一, 其同位素组成应与玄武岩相近, 即在  $0.27\%$  附近。

## 4 锌稳定同位素在地球化学研究中的应用

锌的稳定同位素最重要的应用是示踪锌的来源。已报道的数据中  $\delta^{66}\text{Zn}$  变化范围达到  $10.00\%$ , 其中最大变化值发现在陨石和月球样品中, 地球样品中总的  $\delta^{66}\text{Zn}$  变化范围为  $3.00\%$  [3], 相对于分析误差  $0.04\%$ , 这个变化范围已经非常明显。因此锌同位素可被广泛应用到天体化学、生物学、环境科学、矿床学、海洋地球化学等研究领域。

### 4.1 天体化学

Paniello 等 [35] 报道了月球火山岩  $\delta^{66}\text{Zn}$  变化范围达  $8.60\%$ , 并认为  $\delta^{66}\text{Zn}$  变化主要产生于大面积挥发过程, 支持了月球大碰撞成因说。Luck 等的研究 [33] 表明, 不同类型的陨石具有不同的锌同位素组

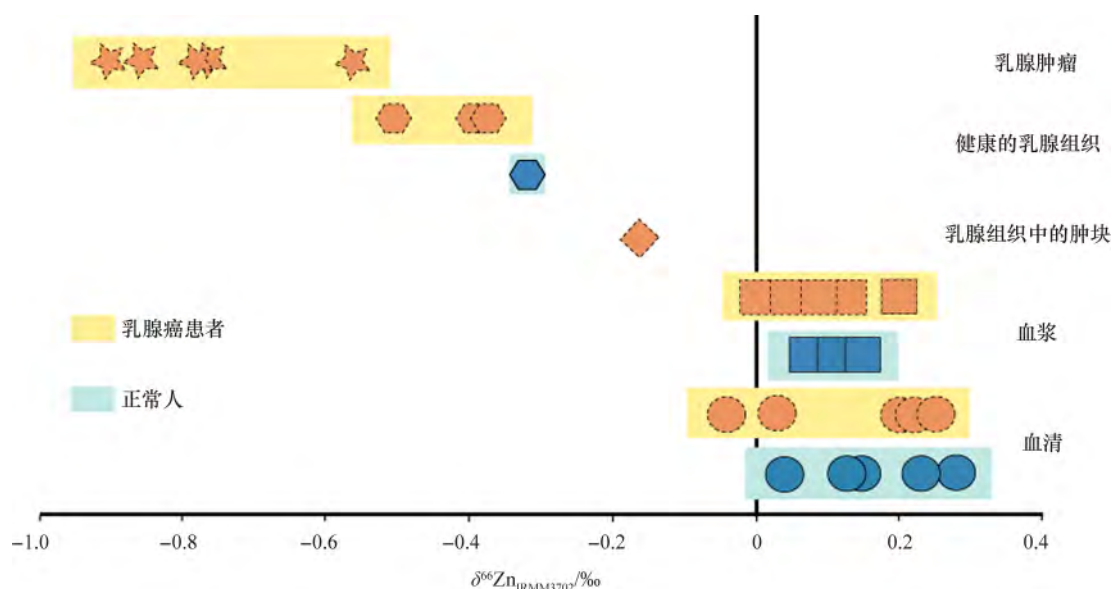
成, 其变化与陨石中的锌具有相似挥发性的某些微量元素如锰、锆等及  $\delta^{18}\text{O}$  值存在线性相关。因此, 解读这些变化有助于了解太阳系星云的早期形成过程和陨石母体的演化过程。

### 4.2 生物及生物医学

锌是生命活动所必需的微量元素, 总的来说, 生物会优先利用轻的锌同位素。植物会将轻的锌同位素优先向地表部分运输, 因此地表茎叶  $\delta^{66}\text{Zn}$  相对于根部偏负 [27-28]。Balter 等 [38] 发现绵羊个体不同组织器官  $\delta^{66}\text{Zn}$  变化范围可达  $1.00\%$ , 对比食物锌同位素组成, 骨骼、肌肉和尿液等富集重同位素, 而血细胞、肾脏和肝脏等却富集轻的锌同位素。Costas-Rodriguez 等 [41] 2014 年报道了不同饮食结构的人其血液中的锌同位素值不同, 素食主义者血液中的锌同位素值为  $0.26\%$ , 总体上要高于杂食性人群体内的  $0.12\%$ 。Larner 等 [54] 2014 年对乳腺癌患者和正常人的乳腺组织中的  $\delta^{66}\text{Zn}$  调查, 发现乳腺癌患者的乳腺组织中  $\delta^{66}\text{Zn}$  值为  $-0.31\% \sim -0.61\%$ , 远低于正常人乳腺组织中的  $\delta^{66}\text{Zn}$  值  $0.00\% \sim -0.21\%$  (图 2)。因此, 人体病变可能会改变部分组织或器官锌同位素组成。

### 4.3 古环境古气候中的应用

锌在海洋中的地球化学循环与海洋生物生产力密切相关, 进而可能会导致大气中  $\text{CO}_2$  的变化并影响全球环境变化 [47]。Marechal 等 [8] 分析了世界各大洋中共 40 个 Fe-Mn 结核外壳样品的锌同位素组成, 以揭示不同海区、不同深度的海水中锌同位素组成的变化规律。这些样品的  $\delta^{66}\text{Zn}$  总体变化为  $0.53\% \sim 1.16\%$ , 平均值为  $(0.90 \pm 0.28)\%$ , 结果表明, Fe-Mn 结核的锌同位素组成与锌的含量并无相关性。Pichat 等 [47] 将  $\delta^{66}\text{Zn}$  的变化与冰期和间冰期的变化联系起来, 结果发现在间冰期,  $\delta^{66}\text{Zn}$  相对偏高, 冰期  $\delta^{66}\text{Zn}$  则相对偏低。据此认为  $\delta^{66}\text{Zn}$  的变化反映了海洋表层海水生物量的变化, 从而可间接指示当时气候的相对冷暖。研究还表明,  $\delta^{66}\text{Zn}$  的变化与赤道地区的太平洋东部的黄赤交角无关, 而可能与轨道离心率、岁差及赤道信风强度有关 [47,55-56]。Pons 等 [57] 研究了古太古代条带状铁建造中的锌同位素组成, 其  $\delta^{66}\text{Zn}$  变化值为  $1.00\%$ , 可能反映了当时陆壳的抬升。Kunzmann 等 [58] 分析了新元古代“雪球事件”后碳酸盐岩中的锌同位素组成, 认为其变化可能反映了末次冰期海洋冰川融化的两个阶段: 第一阶段“雪球事件”后强烈的大陆风化作用使



以 IRMM3702 为标准。

图 2 乳腺癌患者和正常人乳腺组织中的锌同位素组成对比

(引自文献[55])

Fig. 2 Variations in zinc isotope composition of breast cancer patients and controls

大量亏损<sup>66</sup>Zn的锌进入海洋;第二阶段,随着海洋初级生产力的恢复,海洋中藻类生物大量利用轻的<sup>64</sup>Zn,使表面海水<sup>66</sup>Zn值升高。

#### 4.4 火山热液及成矿

Chen等<sup>[15]</sup>在对瓜德罗普岛活火山的温泉热液及火山喷气的研究中,发现火山喷气、火山口岩石和温泉热液中的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 变化范围分别为 $-0.35\text{‰} \sim 0.21\text{‰}$ 、 $-0.14\text{‰} \sim 0.42\text{‰}$ 和 $-0.43\text{‰} \sim 1.01\text{‰}$ ,火山喷气和火山口岩石的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 变化范围都比较小,但是温泉热液中的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 变化范围很大。研究表明,高温水-岩相互作用过程会使溶液中优先富集重的锌同位素,从而使由火山热液向海洋输送的锌会以重的锌同位素为特征。John等<sup>[59]</sup>2008年指出,锌同位素在海底热液系统中,在流体中锌同位素往往高于矿体。值得一提的是,Pašava等<sup>[49]</sup>研究指出不同地层闪锌矿的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值不同,其研究区下石炭统和下白垩统两个地层中闪锌矿中的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值分别为 $0.24\text{‰}$ 和 $-0.75\text{‰} \sim 0.08\text{‰}$ ,并且高的锌同位素值反映闪锌矿从较高温度的酸性流体中迅速沉淀,而较低的锌同位素值最有可能是流体在较高pH和较低的温度条件下经过较长时间沉淀形成的闪锌矿。

#### 4.5 示踪污染源

锌同位素已被成功应用于河流、土壤、湖底沉积

物以及冶炼厂附近锌的来源示踪<sup>[13,28,48]</sup>。Chen等<sup>[10-12]</sup>和Borrok等<sup>[60-61]</sup>在对锌的来源进行同位素示踪时,均指出污染源锌同位素组成明显不同于自然源,并且运用锌同位素对污染源示踪,不仅明确了污染物质的来源,还定量计算出各端元的贡献比例。Matthies等<sup>[62]</sup>对废弃矿渣沥出液中的锌同位素进行了研究,发现锌同位素值和锌浓度并没有相关性,认为锌的迁移转换过程不会改变锌同位素值,据此说明沥出液中的锌同位素可以用来示踪锌的污染源。

## 5 锌同位素地球化学展望

尽管锌同位素已被广泛应用于宇宙化学、地球化学和生物化学等领域,目前对于锌同位素的研究还十分有限,在检测分析、分馏机理方面还需要提高,但不可忽视的是,其在地球科学不同领域研究中还有广泛的应用前景。

(1)由于受到分析测试技术的影响,锌同位素的检测精度还不够高,大大限制了其同位素分馏程度较小的环境中的应用。这需要在降低试剂和过程空白的基础上,一是改善有关样品前处理方法,二是不断优化锌同位素的分析技术,以最终提高锌同位素分析测试精度。

(2)目前的研究主要集中在高锌含量的地质体或一些典型的与人类活动相关的研究对象中,很多储库中锌同位素的值还是空白,需要进一步完善和补充。

(3)生物地球化学过程中锌同位素分馏和相关分馏机制的认识,是广泛运用锌同位素开展地球科学不同领域研究的基础,这两方面的研究有待进一步深化和拓展。目前仅有少数学者对有限的吸附、沉淀、生物吸收等过程中的同位素分馏进行了实验研究,其同位素分馏机理的认知也仅限于一些特定的液态环境中。

(4)作为一个近些年发展起来的稳定同位素体系,锌同位素在天体化学、海洋、大气以及地球深部等领域还有很好的应用潜力。锌同位素在重建古气候、古环境甚至追溯古文明方面也具有特殊的研究价值。尤其值得提出的是,作为一个新的研究方向,锌同位素在健康及生物医学领域的研究正在成为国际研究热点,具有非常大的应用前景。

#### 参考文献

- [ 1 ] Seidl M, Huang V, Mouchel J M. Toxicity of combined sewer overflows on river phytoplankton: The role of heavy metals[J]. *Environmental Pollution*, 1998, 101(1): 107-116.
- [ 2 ] Graedel T, Beers D, Bertram M, et al. The multilevel cycle of anthropogenic zinc [J]. *Journal of Industrial Ecology*, 2005, 9(3): 67-90.
- [ 3 ] Albarede F. The stable isotope geochemistry of copper and zinc[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2004, 55(1): 409-427.
- [ 4 ] Blix R, Ubisch H V, Wickman F E. A search for variations in the relative abundance of the zinc isotopes in nature[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1957, 11: 162-164.
- [ 5 ] Rosman K J R. A survey of the isotopic and elemental abundance of zinc[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1972, 36: 801-819.
- [ 6 ] Archer C, Vance D. Mass discrimination correction in multiple-collector plasma source mass spectrometry: An example using Cu and Zn isotopes[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2004, 19(5): 656-665.
- [ 7 ] Maréchal C N, Télouk P, Albarede F. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry[J]. *Chemical Geology*, 1999, 156(1): 251-273.
- [ 8 ] Maréchal C N, Nicolas E, Douchet C, et al. Abundance of zinc isotopes as a marine biogeochemical tracer[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2000(5): 1-15.
- [ 9 ] Maréchal C, Albarède F. Ion-exchange fractionation of copper and zinc isotopes[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002, 66(9): 1499-1509.
- [ 10 ] Chen J B, Louvat P, Gaillardet J, et al. Direct separation of Zn from dilute aqueous solutions for isotope composition determination using multi-collector ICP-MS[J]. *Chemical Geology*, 2009, 259(3): 120-130.
- [ 11 ] Chen J B, Gaillardet J, Louvat P. Zinc isotopes in the Seine River waters, France: A probe of anthropogenic contamination[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(17): 6494-6501.
- [ 12 ] Chen J B, Gaillardet J, Louvat P, et al. Zn isotopes in the suspended load of the Seine River, France: Isotopic variations and source determination [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73(14): 4060-4076.
- [ 13 ] Borrok D, Wanty R B, Ridley W I, et al. Separation of copper, iron, and zinc from complex aqueous solutions for isotopic measurement [J]. *Chemical Geology*, 2007, 242(3): 400-414.
- [ 14 ] Balistrieri L S, Borrok D M, Wanty R B, et al. Fractionation of Cu and Zn isotopes during adsorption onto amorphous Fe (III) oxyhydroxide: Experimental mixing of acid rock drainage and ambient river water[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(2): 311-328.
- [ 15 ] Chen J B, Gaillardet J, Dessert C, et al. Zn isotope compositions of the thermal spring waters of La Soufriere volcano, Guadeloupe Island [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 127: 67-82.
- [ 16 ] Mason T F D, Dominik J W, Horstwood M, et al. High-precision Cu and Zn isotope analysis by plasma source mass spectrometry: Part 2. Correcting for mass discrimination effects [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2004, 19(2): 218-226.
- [ 17 ] 李焕, 陈玖斌, 蔡虹明. 河流重金属污染源同位素示踪研究进展: 以法国塞纳河锌同位素研究为例[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2014, 33(6): 941-949.
- [ 18 ] Malinovsky D. Fractionation of Fe and Zn isotopes: Methods and some applications in aqueous geochemistry [J]. *Applied Geology*, 2004, 57: 1402-1544.
- [ 19 ] Peel K, Weiss D, Sigg L. Zinc isotope composition of settling particles as a proxy for biogeochemical processes in lakes: Insights from the eutrophic Lake Greifen, Switzerland [J]. *Limnology and Oceanography*, 2009, 54(5): 1699.
- [ 20 ] Albarede F, Beard B L. Analytical methods for non-traditional isotope [J]. *Mineralogy & Geochemistry*, 2004, 55: 113-151.
- [ 21 ] Ghidan O Y, Loss R D. Zinc isotope fractionation analyses by thermal ionization mass spectrometry and a double spiking



- technique[J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2012, 309: 79-87.
- [22] Marechal C N, Sheppard S M F. Isotopic fractionation of Cu and Zn between chloride and nitrate solutions and malachite or smithsonite at 30 °C and 50 °C[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2002, 66(15): 484.
- [23] 李津, 朱祥坤, 唐索寒. 低温环境下 Zn 同位素分馏的若干重要过程[J]. 岩石矿物学杂志, 2008, 27(5): 465-471.
- [24] Rodushkin I, Stenberg A, Andrén H, et al. Isotopic fractionation during diffusion of transition metal ions in solution[J]. Analytical Chemistry, 2004, 76(7): 2148-2151.
- [25] Kavner A, John S G, Sass S, et al. Redox-driven stable isotope fractionation in transition metals: Application to Zn electroplating[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2008, 72(7): 1731-1741.
- [26] Gelabert A, Pokrovsky O S, Viers J, et al. Interaction between zinc and fresh water and marine diatom species: Surface complexation and Zn isotope fractionation[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2006, 70(4): 839-857.
- [27] Viers J, Oliva P, Nonell A, et al. Evidence of Zn isotopic fractionation in a soil-plant system of a pristine tropical watershed (Nsimi, Cameroon)[J]. Chemical Geology, 2007, 239(1): 124-137.
- [28] Weiss D J, Mason T F D, Zhao F J, et al. Isotopic discrimination of zinc in higher plants[J]. New Phytologist, 2005, 165(3): 703-710.
- [29] Pokrovsky O S, Viers J, Freyrier R. Zinc stable isotope fractionation during its adsorption on oxides and hydroxides[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 291(1): 192-200.
- [30] Fujii T, Moynier F, Pons M L, et al. The origin of Zn isotope fractionation in sulfides[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2011, 75: 7362-7643.
- [31] Fujii T, Albarède F. Ab initio calculation of the Zn isotope effect in phosphates, citrates, and malates and applications to plants and soil[J]. Plos One, 2012, 7(2): 1-5.
- [32] Fujii T, Moynier F, Blichert-Toft J, et al. Density functional theory estimation of isotope fractionation of Fe, Ni, Cu, and Zn among species relevant to geochemical and biological environments[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2014, 140: 553-576.
- [33] Luck J M, Ben O D, Albarède F. Zn and Cu isotopic variations in chondrites and iron meteorites: Early solar nebula reservoirs and parent-body processes[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2005, 69(22): 5351-5363.
- [34] Bridgestock L J, Williams H, Rehkämper M, et al. Unlocking the zinc isotope systematics of iron meteorites[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2014, 400: 153-164.
- [35] Paniello R C, Day J M, Moynier F. Zinc isotopic evidence for the origin of the Moon[J]. Nature, 2012; 490: 376-379.
- [36] Cloquet C, Carignan J, Libourel G. Isotopic composition of Zn and Pb atmospheric depositions in an urban periurban area of northeastern France[J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(21): 6594-6600.
- [37] Stenberg A, Andrén H, Malinovsky D, et al. Isotopic variations of Zn in biological materials[J]. Analytical Chemistry, 2004, 76(14): 3971-3978.
- [38] Balter V, Zazzo A, Moloney A P, et al. Bodily variability of zinc natural isotope abundances in sheep[J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2010, 24: 605-612.
- [39] Dolgoplova A, Weiss D J, Seltmann R, et al. Use of isotope ratios to assess sources of Pb and Zn dispersed in the environment during mining and ore processing within the Orlovka-Spokoinoe mining site (Russia)[J]. Applied Geochemistry, 2006, 21(4): 563-579.
- [40] Jaouen K, Gibert M, Lamboux A, et al. Is aging recorded in blood Cu and Zn isotope compositions [J]? Metallomics, 2013, 8(5): 1016-1024.
- [41] Costas-Rodríguez M, van Heghe L, Vanhaecke F. Evidence for a possible dietary effect on the isotopic composition of Zn in blood via isotopic analysis of food products by multi-collector ICP-mass spectrometry[J]. Metallomics, 2014, 6: 139-146.
- [42] Cloquet C, Carignan J, Lehmann M F, et al. Variation in the isotopic composition of zinc in the natural environment and the use of zinc isotopes in biogeosciences: A review[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2008, 390: 451-463.
- [43] John S G, Park J G, Zhang Z, et al. The isotopic composition of some common forms of anthropogenic zinc[J]. Chemical Geology, 2007, 45(1): 61-69.
- [44] Voldrichova P, Chrastny V, Sipkova A, et al. Zinc isotope systematics in snow and ice accretions in Central European mountains[J]. Chemical Geology, 2014, 388: 130-141.
- [45] Zhao Y, Vance D, Abouchami W, et al. Biogeochemical cycling of zinc and its isotopes in the Southern Ocean [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2014, 125: 653-672.
- [46] Little S H, Vance D, Walker-Brown C, et al. The oceanic mass balance of copper and zinc isotopes, investigated by analysis of their inputs, and outputs to ferromanganese oxide sediments [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2014, 125: 673-693.
- [47] Pichat S, Douchet C, Albarède F. Zinc isotope variations in deep-sea carbonates from the eastern equatorial Pacific over the last 175 ka [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2003, 210(1): 167-178.
- [48] Sonke J E, Sivry Y, Viers J, et al. Historical variations in the isotopic composition of atmospheric zinc deposition from a zinc smelter[J]. Chemical Geology, 2008, 252: 145-157.

- [49] Pašava J, Tornos F, Chrástný V. Zinc and sulfur isotope variation in sphalerite from carbonate-hosted zinc deposits, Cantabria, Spain[J]. Mineralium Deposita, 2014, 49(7): 797-807.
- [50] 王跃, 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): 833-852.
- [51] Chen H, Savage P S, Teng F Z, et al. Zinc isotope fractionation during magmatic differentiation and the isotopic composition of the bulk Earth[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2013, 369/370: 34-42.
- [52] Ben Othman D, Luck J M, Bodinier J L, et al. Cu-Zn variations in Earth's mantle[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2006, 70(18): 46.
- [53] Herzog G F, Moynier F, Albaredo F, et al. Isotopic and elemental abundances of copper and zinc in lunar samples, Zaganmi, Pele's hairs, and a terrestrial basalt[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2009, 73: 5884-5904.
- [54] Lerner F, Woodley L N, Shousha S, et al. Zinc isotopic compositions of breast cancer tissue[J]. Metallomics, 2015, 7(1): 107-112.
- [55] 梁莉莉, 刘丛强, 王中良, 等. 铜锌同位素方法在环境地球化学研究中的应用[J]. 地球与环境, 2006, 34(1): 81-89.
- [56] 朱祥坤, 王跃, 闫斌, 等. 非传统稳定同位素地球化学的创建与发展[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2013, 32(6): 651-688.
- [57] Pons M L, Fujii T, Rosing M, et al. A Zn isotope perspective on the rise of continents[J]. Geobiology, 2013, 11: 201-214.
- [58] Kunzmann M, Halverson G P, Sossi P A, et al. Zn isotope evidence for immediate resumption of primary productivity after snowball Earth[J]. Geology, 2012, 41(1): 27-30.
- [59] John S G, Rouxel O J, Craddock P R, et al. Zinc stable isotopes in seafloor hydrothermal vent fluids and chimneys[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2008, 269(1): 17-28.
- [60] Borrok D M, Wanty R B, Ridley W I, et al. Application of iron and zinc isotopes to track the sources and mechanisms of metal loading in a mountain watershed[J]. Applied Geochemistry, 2009, 24: 1270-1277.
- [61] Borrok D M, Nimick D A, Wanty R B, et al. Isotopic variations of dissolved copper and zinc in stream waters affected by historical mining[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2008, 72: 329-344.
- [62] Matthies R, Sinclair S A, Blowes D W. The zinc stable isotope signature of waste rock drainage in the Canadian permafrost region[J]. Applied Geochemistry, 2014, 48: 53-57.