

文章编号: 1000-4734(2022)04-0435-05

# 低镉火成岩地质样品镉含量的 准确测定及其意义

高立生<sup>1,2</sup>, 朱传威<sup>2\*</sup>, 宋文睿<sup>2,3</sup>, 李乾坤<sup>2,4</sup>, 张羽旭<sup>2</sup>, 樊海峰<sup>2</sup>, 温汉捷<sup>2</sup>

(1. 昆明理工大学 国土资源工程学院, 云南 昆明 650093; 2. 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 550081; 3. 中国地质大学(武汉) 资源学院, 湖北 武汉 430074; 4. 中国科学院大学 资源与环境学院, 北京 100049)

**摘要:** 镉元素在火成岩中的含量多为  $100 \times 10^{-9}$  级别, 由于基体效应、同质异位素和离子团等的干扰, 精确测定火成岩中镉含量一直存在挑战。本研究选取 2 个国际常用的火成岩标准 (BCR-2, 玄武岩; OU-3, 花岗岩), 通过 3 种不同的测试方法测定其中的镉含量, 包括常规法、树脂分离法和双稀释剂法。结果显示, 常规微量方法获得的 2 个标样的镉含量高于推荐值或报道值 2~3 倍, 但经树脂分离后的测试值与推荐值基本一致。由于树脂分离过程可能存在镉的丢失, 双稀释剂法能校正树脂分离过程中造成的镉同位素分馏, 校正后的镉含量比树脂分离法获得的镉含量更高, 进一步验证了树脂分离过程对镉含量的影响。相较于 ICP-MS, 由于 MC-ICP-MS 具有更高的测试精度和准确度, 因此, 我们推荐 BCR-2 和 OU-3 的镉含量分别为 195 ng/g 和 260 ng/g, 其中本研究获得 OU-3 的镉含量比推荐值低 (推荐值为 380 ng/g), 而 BCR-2 与多数文献报道值接近。本研究对调查火成岩样品中镉及其同位素组成提供了基础。

**关键词:** 镉含量; BCR-2; OU-3; 质谱测定; 双稀释剂法

**中图分类号:** P595; P623

**文献标识码:** A

**doi:** 10.16461/j.cnki.1000-4734.2022.42.044

**第一作者:** 高立生, 男, 1996 年生, 硕士研究生, 矿物学、岩石学、矿床学专业. E-mail: 769054742@qq.com

## Accurate determination of Cd contents in low-Cd igneous rock standards and its implications

GAO Li-sheng<sup>1,2</sup>, ZHU Chuan-wei<sup>2\*</sup>, SONG Wen-rui<sup>2,3</sup>, LI Qian-kun<sup>2,4</sup>, ZHANG Yu-xu<sup>2</sup>,  
FAN Hai-feng<sup>2</sup>, WEN Han-jie<sup>2</sup>

(1. Faculty of Land Resource Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China;

3. School of Earth Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China;

4. College of Resources and Environment, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** Cadmium (Cd) concentrations in igneous rocks are generally at  $100 \times 10^{-9}$  level. Due to matrix effect, isobaric and molecular interferences, it is still a big challenge to accurately determine Cd concentrations in igneous rocks. In this study, three methods, including traditional method, chemical purification method using anion exchange resin separation, and double spike method, have been employed to measure Cd concentrations in two international igneous rock standards including the basalt (BCR-2) and granite (OU-3). The results show that Cd concentrations of two standards obtained by using traditional method are two to three times higher than their respective reference values and/or reported values. However, Cd concentrations obtained through chemical purification by using anion exchange resin separation are similar to their respective reference values and/or reported values. Due to possible Cd loss in the process of chemical purification

**收稿日期:** 2021-07-26

**基金项目:** 国家自然科学基金项目 (编号: 42073010); 贵州省科技计划项目 (编号: [2019]1459)

\* 通讯作者, E-mail: zhuchuanwei@mail.gyig.ac.cn

using anion exchange resin separation, the Cd isotopic fractionation caused by the anion exchange resin separation process can be calibrated by using the double spike method. Indeed, Cd concentrations analyzed by using the double spike method are higher than those obtained by using the chemical purification method. This further has verified the influence of the anion exchange resin separation process on the contents of samples. The precision and accuracy of the MC-ICP-MS are higher than those of the ICP-MS. Our suggested Cd concentration of 195 ng/g of the BCR-2 basalt is well in accordance with those reported values in many literatures. Our suggested Cd concentration of 260 ng/g of the OU-3 granite is much lower than the reference value of 380 ng/g. This study has provided fundamental information for investigating Cd contents and Cd isotopic compositions of igneous rocks.

**Keywords:** cadmium concentration; BCR-2; OU-3; mass spectrometry; double-spike method

从地球化学的角度而言,地球是由多种元素形成的,其中铁、氧、硅和镁等4种元素占比约90%,而其他11种元素(如钙、硫等)的含量介于0.01至1%,剩下的其他元素总百分比约0.1%或者更少<sup>[1]</sup>。然而,不同地质过程能导致这些占比较少量的微量元素在特定地质背景下富集并形成大型-超大型的矿床,其富集系数达数万倍甚至更高。作为微量元素的典型代表,分散元素(亦称“分散元素”,包括镉、铟、镓、铼、铊、铋、锗、硒和碲等)在地壳中的丰度极低,多为 $10^{-6}\sim 10^{-9}$ 级,较难形成独立的矿床<sup>[2]</sup>。随着科技的发展,这些元素在高科技领域(如光学、半导体等)有着“工业味精”的美称,是不可或缺的重要战略金属资源<sup>[3-4]</sup>。因此,研究富分散元素矿床中分散元素的富集规律和物质来源对了解该类型矿床成因具有重要科学意义,亦对寻找该类型矿床具有重要的经济意义。遗憾的是,由于分散元素在地壳中丰度极低,已有的示踪手段多专注研究富分散元素的矿床成因,对分散元素的富集和来源等研究相对较少<sup>[5]</sup>。随着质谱技术的发展,地质样品中金属稳定同位素的准确测定成为可能,这为分散元素研究提供了新的手段<sup>[6]</sup>。作为分散元素的典型代表,镉同位素在矿床中显示了巨大的应用潜力。Zhu等<sup>[7]</sup>和Wen等<sup>[8]</sup>对我国不同类型铅锌矿床的镉同位素研究发现,不同类型的铅锌矿床具有明显不同的镉同位素组成。Zhu等<sup>[9]</sup>对云南富乐富镉铅锌矿床的镉同位素研究表明,在矿体尺度上,镉同位素呈现规律的变化,说明镉同位素在矿体寻找上的潜力。然而,由于镉在潜在矿源层中的含量极低,常用的树脂分离法因无法准确获取镉含量而导致回收率误差极大,导致镉同位素的数据质量存在不确定性。同时,低金属含量样品的稳定同位素测定一般采用的是双稀释剂法来校正树脂分离过程的同位素分馏并增强同位素测试过程中的信号强度,但该方法亦要求准确获取样品中的镉含量,进而配置相应的稀释剂和样品的比例。作为地壳的重要岩石类型,准确测定火成岩中镉含量对研究镉同位素在不同岩石中的分布规律和分配机制有重要意义。遗憾的是,由于基质效应、同质异位素(如 $^{114}\text{Sn}$ 、 $^{112}\text{Sn}$ 对 $^{114}\text{Cd}$ 、 $^{112}\text{Cd}$ )和离子团( $^{95}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$ 对 $^{111}\text{Cd}$ )等的干扰,同一样品的质谱测定(ICP-QMS)镉含量仍存在较大的误差,如Du等<sup>[10]</sup>对国际玄武岩标样(BCR-2)中镉含量的测定结果为0.155  $\mu\text{g/g}$ ; Hu和Gao<sup>[11]</sup>报道的该标样值为0.75  $\mu\text{g/g}$ ; Liu等<sup>[12]</sup>利用稀释剂法测定该标样的值为0.209  $\mu\text{g/g}$ 。基于此,本研究尝试通过对2个国际标样(BCR-2和OU-3)的研究,探讨准确测定低镉地质样品中镉含量的方法。

## 1 实验部分

### 1.1 样品准备及镉化学分离

本研究选取了2种国际通用的火成岩标样,其中BCR-2为玄武岩标样,而OU-3为花岗岩标样。BCR-2批号为0802,无镉含量推荐值;OU-3批号为1/28,镉推荐值为0.38  $\mu\text{g/g}$ 。样品消解和纯化在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完成。本研究采用3种测试方法:即1)常规微量测试法,称样量为50 mg;2)树脂分离法,通过树脂分离镉,然后测定分离后样品中的镉含量,称样量在0.3 g左右;3)镉双稀释剂测试法,称样量在1 g左右,根据称取样品的镉总量,按1:1比例

加入同位素比值已知的镉同位素双稀释剂。本研究的样品消解以 0.3 g 样品为例: ~0.3 g 国际标准样品称于 50 mL 特氟龙溶解罐中, 加入 5 mL 王水后封盖并在电热板 (160 °C) 消解 24 h。冷却后加入 3 mL 纯的氢氟酸, 蒸干后, 再用 5 mL 王水消解 24 h, 温度设定为 160 °C。对于常规方法的样品, 样品经蒸干后加入 5 mL 2% (体积分数) 的硝酸, 用质谱测定镉含量。而需要树脂分离的样品, 样品需再次蒸干后, 加入 5 mL 2 mol/L 盐酸, 用作镉同位素的化学分离。其他称样量的样品, 根据实际称样量调整相应消解酸的用量。双稀释剂法的样品根据称取的镉总量, 加入相应的镉同位素双稀释剂, 使得样品和稀释剂比例为 1:1, 样品经过树脂分离后用质谱测定。本实验室采用的镉双稀释剂为  $^{111}\text{Cd}$ - $^{110}\text{Cd}$  (比例为 2:1), 纯度大于 96%, 稀释剂镉同位素比值的标定等方法见文献 [13-14]。

镉同位素的化学分离纯化采用 Bio-Rad AG-MP-1M 阴离子树脂, 采用的方法为已报道的镉同位素分离方法<sup>[15-16]</sup>, 具体步骤如下: 1) 将 3 mL 树脂灌注树脂柱中; 2) 树脂柱经超纯水清洗并用 2 mol/L 盐酸平衡; 3) 加入样品后, 依次用 10 mL 2 mol/L 盐酸, 30 mL 0.3 mol/L 盐酸, 20 mL 0.06 mol/L 盐酸和 7 mL 0.012 mol/L 盐酸洗脱, 最后用 20 mL 0.0012 mol/L 盐酸洗涤树脂并收集洗脱液。洗脱液在电热板蒸干后 (温度为 110 °C), 加入 3 mL 2% (体积分数) 的硝酸, 用作镉含量测试。该方法处理的样品镉回收率高于 95%。

## 1.2 样品的质谱测定及计算方法

样品测试在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完成。本研究采用的质谱为电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS; Agilent, 8900) 和多接收电感耦合等离子体质谱仪 (MC-ICP-MS; Thermal Fisher, Neptune), 2 种质谱器参数设置见表 1。在 ICP-MS 测试过程中,  $^{103}\text{Rh}$  作为内标元素, 监测内标回收率及稳定性, 实验室内

部标样监控仪器准确度。加入双稀释剂的样品 (混合样) 镉含量测定需要采用 MC-ICP-MS 测定镉同位素的比值, 进样浓度为 50 ng/mL, 进样速率为 50  $\mu\text{L}/\text{min}$ ,  $^{114}\text{Cd}$  信号为 1.6 伏。测试过程中, Pd 信号强度亦被检测, 根据自然丰度扣除  $^{110}\text{Pd}$  对  $^{110}\text{Cd}$  的影响。测试结果显示, 经过树脂分离后, 标样 BCR-2 和 OU-3 中  $^{105}\text{Pd}$  信号低于 0.01 伏, 因此,  $^{110}\text{Pd}$  对  $^{110}\text{Cd}$  的影响可忽略不计。同时, 空白样品的监控显示, 超净实验室的本体总量 (即 3 mL 镉总量) 低于 1 ng。通过测定的混合样的  $^{111}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$  比值、镉的自然丰度、加入稀释剂的量和稀释剂的镉同位素比值反算镉含量, 其中双稀释标定的  $^{111}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$  比值为 1.85110<sup>[13]</sup>, 自然界  $^{111}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$  比值为 1.024<sup>[7]</sup>。由于测试过程中仪器会对同位素有质量歧视效应, 必须校正仪器的同位素比值, 进而计算样品的真实同位素比值。根据双稀释剂的原理和仪器的测定值, 混合样品的真实同位素比值可根据牛顿迭代法计算获取, 详细原理见文献[17-18]。根据双稀释剂标定获得的镉同位素真实比值和仪器测试的镉同位素比值, 迭代法可获取仪器对混合样品的分馏系数  $\beta$ 。由于仪器的质量分馏符合指数定律:

$$R_{\text{校正后}} = R_{\text{测定值}} (m_{111}/m_{110})^{\beta} \quad (1)$$

其中  $R_{\text{测定值}}$  为仪器测定的  $^{111}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$  比值;  $m_{111}$  和  $m_{110}$  为  $^{111}\text{Cd}$  和  $^{110}\text{Cd}$  的质量数;  $\beta$  为迭代法计算获得的质量分馏系数。样品中镉总量的计算如下: 假定质谱测定的混合样品  $^{111}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$ 、 $^{112}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$  和

表 1 质谱仪测试镉含量及同位素过程中的相关参数设置

Table 1. Instrumental operating conditions for analyzing Cd contents and Cd isotopic ratios by using the Agilent 8900 and Neptune Plus

ICP-MS (Agilent 8900)		MC-ICP-MS (Neptune Plus)	
仪器设置	仪器参数	仪器设置	仪器参数
等离子体模式	高灵敏度	质量分辨率	低灵敏度
雾化气流量	1.07 L/min	RF 电压	1200 伏
RF 功率	1550 W	锥	Jet+X 锥
RF 匹配	1.30 V	Block	2
等离子体气体流量	15 L/min	每 Block 测试次数	15 次
蠕动泵	0.1 rps	样品气流量	~0.7 L/min
采集周期	0.31 秒	进样速率	50 $\mu\text{L}/\text{min}$
积分时间	0.1 秒	积分时间	4.194 秒

$^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$  比值为 1.7254977、0.3909882 和 0.4395555, 迭代法计算的仪器分馏系数为  $\beta=-1.3013464$ , 则根据公式 1, 混合样品  $^{111}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$  为 1.7052572; 假定样品加入的稀释剂总量为 100 ng, 样品的镉总量为  $X$ 。根据混合样品的真实同位素比值和镉同位素的自然丰度, 则混合样品中  $^{111}\text{Cd}$  的总量为  $0.128X+100\times 0.65$ , 而  $^{110}\text{Cd}$  的总量为  $0.125X+100\times 0.35$ , 因此,  $(0.128X+100\times 0.65)/(0.125X+100\times 0.35)$  为 1.7052572, 样品中的镉总量为 62.4 ng。

## 2 测试结果与讨论

不同方法测定的 2 个标样的结果见表 2。ICP-MS 测试结果显示, 常规测试方法  $^{103}\text{Rh}$  回收率约 80%, 而通过树脂分离后的样品  $^{103}\text{Rh}$  回收率近 100%。基于内部标样的重现性, ICP-MS 仪器误差小于 5%, 而 MC-ICP-MS 测定  $^{111}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$  比值的 2 倍标准偏差 (2SD) 优于  $1\times 10^{-4}$ 。由表 2 可见, 常规微量处理方法 (约 50 mg) 测定 OU-3 的镉含量为 611 ng/g 比推荐值高 (380 ng/g); 而 BCR-2 测定的值与 Hu 和 Gao<sup>[11]</sup>报道的值接近 (750 ng/g), 但比 Du 等<sup>[10]</sup>和 Liu 等<sup>[12]</sup>报道的值偏高。然而, 当样品称样量提高至 0.3 g 或者更高时, BCR-2 测定的值相对稳定, 且与前人报道的值接近。这可能与样品称样量较小有关, 镉在样品中含量低导致质谱测试时镉信号较低, 从而导致镉同位素在测试过程中更易受基质效应和离子团等的干扰, 导致的测试值误差大。该结论可从相同称样量, 但经过纯化处理的 2 个标样的测试值得到佐证 (表 2)。当样品经过纯化处理后, 镉的同质异位素、离子团及基体效应被剔除, 获得的镉含量与称样量无关, 均在误差范围内。

表 2 不同处理方法获得的 2 个国际标样的镉含量

Table 2. Cd concentrations of two international standards obtained by using three different methods

常规法			树脂分离法			双稀释剂法		
样品号	称样量/g	w(Cd)/(ng/g)	样品号	称样量/g	w(Cd)/(ng/g)	样品号	称样量/g	w(Cd)/(ng/g)
BCR-2	0.05	671	BCR-2	0.05	178	BCR-2	1.2	195
OU-3	0.05	611	OU-3	0.05	243	OU-3	0.77	260
BCR-2	0.3	213	BCR-2	0.3	190			
OU-3	0.3	286	BCR-2	1.2	190			
BCR-2	1.2	230	OU-3	1.2	256			

注: 每样品单独处理两次, 所列值为平均值, 相对误差均低于 5%。

对比树脂分离法的样品, 同一标样称样量较少时, 镉含量比大称样量的样品相对较低, 这可能与树脂分离过程或测试过程中低称样量样品信号低等因素有关。当 BCR-2 称样量从 0.3 g 改变至 1.2 g 时, 获得的样品中镉含量一致。同时, 对比树脂分离法和双稀释剂法, BCR-2 和 OU-3 获得的镉含量数据在误差范围内一致, 说明 2 种方法均可靠。由于树脂分离过程仍存在可能的镉的丢失, 而双稀释剂法能很好地校正该部分镉的丢失: 1) 样品溶解时镉同位素双稀释剂已经加入到样品中, 且混合均匀; 2) 树脂分离导致可能的镉丢失, 但  $^{111}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$  比值不会随着镉回收率的改变而改变。因此, 我们推荐双稀释剂法的值为 BCR-2 和 OU-3 的镉含量值。需要指出的是, 高称样量常规微量法、双稀释剂法和树脂分离法获得的 OU-3 的镉含量均比推荐值低 (推荐值为 380 ng/g), 该国际标准的镉含量应为 260 ng/g。

## 3 结论

本研究通过改变称样量和改变测试方法等方案, 探讨 2 个国际标准中的镉含量, 并与前人发表的数据进行了对比。总体而言, 由于镉元素在地质样品中的含量均较低, 常规微量法因基质效应和同质异位素干扰等原因, 获得的镉含量均比树脂分离法和双稀释剂法高; 但当称样量提高至 0.3 g 及以上时, 质谱测定的值与前人报道的值接近。然而, 通过树脂分离后的样品, 因剔除了杂质元素和同质异位素

等, 低称样量样品 (0.05 g) 镉含量回归至前人报道值附近, 而高称样量样品镉含量的测试值比未分离样品亦降低了 10%。同时, 对比在高称样量情况下的树脂分离法和双稀释剂法, 树脂分离法的镉含量略低于双稀释剂, 这可能与树脂分离过程中有极少量镉的丢失有关。由于双稀释剂法的独特性, 该方法可以校正树脂分离过程中可能的镉丢失而导致的分离误差, 且 MC-ICP-MS 测定  $^{111}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$  比值精度极高, 因此, 该方法获得的镉含量数据在精度和准确度方面更高。最后, 根据本研究, 我们修订了 OU-3 镉含量的推荐值, 其镉含量应为 260 ng/g。

## 参 考 文 献:

- [1] 韩吟文, 马振东, 张宏飞, 等. 地球化学[M]. 北京: 地质出版社, 2003.
- [2] 涂光炽, 高振敏, 胡瑞忠, 等. 分散元素地球化学成矿机制[M]. 北京: 地质出版社, 2004.
- [3] 翟明国, 吴福元, 胡瑞忠, 等. 战略性关键金属矿产资源: 现状与问题[J]. 中国科学基金, 2019, 33(2): 106-111.
- [4] 温汉捷, 朱传威, 杜胜江, 等. 中国镓锗铊镉资源[J]. 科学通报, 2020, 65(33): 3688-3699.
- [5] Zhu C W, Wen H J, Zhang Y X, et al. Isotopic Geochemistry of Cadmium: A Review[J]. Acta Geologica Sinica (English Edition), 2015, 89(6): 2048-2057.
- [6] 樊海峰, 温汉捷, 胡瑞忠, 等. 分散元素(Ge, Cd, Tl)稳定同位素研究[J]. 地学前缘, 2009, 16(4): 344-353.
- [7] Zhu C W, Wen H J, Zhang Y X, 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.
- [8] Wen H J, Zhu C W, Zhang Y X, et al. Zn/Cd ratios and cadmium isotope evidence for the classification of lead-zinc deposits[J]. Scientific Reports, 2016, 6(1): 593-625.
- [9] Zhu C W, Wen H J, Zhang Y X, et al. Cadmium isotope fractionation in the Fule Mississippi Valley-type deposit, Southwest China[J]. Mineralium Deposita, 2017, 52(5): 675-686.
- [10] Du C, Luo L, Guo W, et al. Accurate Determination of Trace Cadmium in Geological Reference Materials by Closed Vessel Acid Digestion ETAAS[J]. Atomic Spectroscopy, 2015, 36(3): 141-145.
- [11] Hu Z, Gao S. Upper crustal abundances of trace elements: A revision and update[J]. Chemical Geology, 2008, 253(3/4): 205-221.
- [12] Liu M S, Zhang Q, Zhang Y N, et al. High-precision Cd Isotope Measurements of Soil and Rock Reference Materials By MC-ICP-MS with Double Spike Correction[J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 2019, 44(1): 169-182.
- [13] Zhang Y X, Wen H J, Zhu C W, 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.
- [14] Zhu C W, Wen H J, Zhang Y X, et al. Cadmium isotopic constraints on metal sources in the Huize Zn-Pb deposit, SW China. Geoscience Frontiers[J]. 2021, 12(6): 168-176.
- [15] 张羽旭, 温汉捷, 樊海峰. Cd 同位素地质应用及地质样品的预处理方法[J]. 矿物学报, 2009, 29(S1): 621-622.
- [16] 张羽旭, 温汉捷, 樊海峰, 等. Cd 同位素地质样品的预处理方法研究[J]. 分析测试学报, 2010, 29(6): 633-637.
- [17] 赵严, 温汉捷, 周正兵, 等. 同位素双稀释剂计算软件(DS\_CAL)的开发及其地球化学应用[J]. 地质学报, 2021, 95(5): 1644-1653.
- [18] 李津, 朱祥坤, 唐索寒. 双稀释剂法在非传统稳定同位素测定中的应用—以钼同位素为例[J]. 岩矿测试, 2011, 30(2): 138-143.