

锌稳定同位素分析方法及其在环境科学研究中的应用

孔 静^{1,2} 郭庆军^{1,3*} 魏荣菲^{1,2} 朱光旭⁴ 胡 健⁴

(¹中国科学院地理科学与资源研究所环境修复与资源工程研究室, 北京 100101; ²中国科学院大学, 北京 100049; ³中国科学院大学资源与环境学院, 北京 100049; ⁴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, 贵阳 550081)

摘 要 锌的广泛使用使得大量锌通过冶金、农业、能源使用等途径进入到环境中, 随着多接收电感耦合等离子体质谱(MC-ICP-MS)的出现, 锌同位素在环境污染源示踪方面逐渐得到应用。本文对近年来锌同位素的研究成果及锌同位素体系进行了总结, 分别从纯化分离与浓缩富集、仪器质量歧视校正、锌同位素的组成与分馏机理以及锌同位素在土壤、沉积物、水体、大气和植物污染源示踪中的应用等方面进行了论述。锌元素是生物体所需的必要元素, 生物吸收、矿物吸附、蒸发冷凝等作用都会导致其分馏, 深入开展锌同位素分馏机理研究, 完善锌同位素在各物质储库中的分布, 将有助于推动锌同位素在环境科学领域的广泛应用。

关键词 锌同位素; 污染源; 示踪; 环境科学

Measurement and application of zinc stable isotope in environmental science. KONG Jing^{1,2}, GUO Qing-jun^{1,3*}, WEI Rong-fei^{1,2}, ZHU Guang-xu⁴, HU Jian⁴ (¹Center for Environmental Remediation, Institute of Geographic Sciences and Natural Resources Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China; ²University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; ³College of Resources and Environment, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; ⁴State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China).

Abstract: Zinc is widely used in metallurgy, agriculture and energy, which make lots of zinc enter into the environment. The emergence of multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry has gradually allowed for the application of zinc isotope in tracing the sources of pollution. Referring to the previous studies of zinc isotopes, this paper discusses the progress in aspects of the purification and enrichment method, the instrument mass fractionation correction method, composition of zinc isotope in natural substances and isotopic fractionation mechanism. The applications of zinc isotope as a probe in contaminated soil, sediment, water, and atmosphere are also discussed. Zinc is necessary to life. The isotopic fractionation of zinc isotope can occur during the process of biological absorption, mineral adsorption, evaporation, condensation, and so on. More information about the variation of zinc isotope composition in different reservoirs is needed and the related mechanism of isotopic fractionation should be further studied, which can contribute to the widespread use of zinc isotope in the field of environmental science.

Key words: zinc isotope; pollution source; tracing; environmental science.

锌是一种过渡金属元素, 在自然界中分布广泛,

中国科学院“率先行动”计划特色研究所培育建设项目(TSYJS01)、国家自然科学基金项目(41625006、41603012)和中国博士后科学基金(2016M600122)资助。

收稿日期: 2016-10-18 接受日期: 2017-03-06

* 通讯作者 E-mail: guoqj@igsnrr.ac.cn

多以 Zn^{2+} 的形式存在, 并大量储存在于闪锌矿(ZnS)和菱锌矿($ZnCO_3$)中, 在地壳中的平均含量为 $71 \mu g \cdot g^{-1}$ (Cloquet *et al.*, 2008)。作为营养元素, 锌参与到各种生物代谢过程中, 是生物体内酶、蛋白、核素和激素的重要组成部分, 对大多数生物的

生长、发育起着关键作用(Yin *et al.* 2016)。锌具有不可降解性,在环境中可长期存在,对生态系统和人体健康造成潜在危害。植物吸收过量的锌($>300 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)可导致自身功能和结构无序,人体吸收过量的锌会影响铁、铜等微量元素的吸收,引起缺铁性贫血,导致小儿软骨病的发生(李焕等,2014)。锌的广泛使用使得大量锌通过冶金(采矿、冶炼、表面加工)、农业(化肥、农药、畜肥)、能源使用(发电、汽油)、污水污泥、地表径流等途径进入到自然环境中,造成了大气、土壤、河流和地下水的污染,其中铅锌矿冶炼是最大的锌污染源(Fekiacova *et al.* 2015; Yin *et al.* 2016)。

1999年,Maréchal等利用多接收等离子质谱仪(MC-ICP-MS)精确分析了样品中铜和锌同位素的比值,锌同位素的研究自此展开。随后锌同位素被广泛应用于天体化学、地质学、环境科学、植物学和海洋学等研究领域(Weiss *et al.*, 2005; Moynier *et al.* 2006; Sonke *et al.* 2008; Conway *et al.* 2014)。与传统的元素形态和浓度研究对比,锌同位素示踪技术可以帮助识别环境中污染物的来源和迁移转化过程,量化各污染源的贡献比例,为重金属锌污染的控制和治理提供科学依据(Chen *et al.*, 2008; 李焕等,2014),因此锌同位素在环境污染防治领域中有着非常大的应用潜力和前景。

通过查阅近年来国内外研究文献,本文总结了锌同位素的分析与测定方法、锌同位素的组成与分馏机理,重点分析了锌同位素作为示踪技术在环境科学领域中的应用,同时对未来锌同位素的研究提出了展望。

1 锌同位素的分析与测定

1.1 锌同位素的表示方法与标准物质

锌有5种稳定同位素,分别是 ^{64}Zn 、 ^{66}Zn 、 ^{67}Zn 、 ^{68}Zn 和 ^{70}Zn ,平均丰度为48.63%、27.90%、4.10%、18.75%、0.62%,平均相对原子质量为65.37777(Albarede *et al.*, 2004)。自然界中锌的同位素值变化较小,一般采用 δ 值表示,即样品与标准物质同位素比值的偏差的1000倍。 ^{64}Zn 、 ^{66}Zn 具有较高的丰度,测试时精度可达0.10‰,而 ^{70}Zn 丰度较低,现有的仪器无法精确测定。通常选用 ^{64}Zn 、 ^{66}Zn 、 ^{68}Zn 标识同位素的组成,如 $\delta^{66/64}\text{Zn}$ 、 $\delta^{68/64}\text{Zn}$ (Black *et al.* 2011)。

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

其中:XX分别指66、67、68和70。

锌同位素并没有统一的国际标准,各实验室最开始常采用自己的标准,造成实验结果难以比较分析。目前普遍采用的是法国里昂大学研制由Johnson Matthey公司配制出的JMC-3-0749L标准和欧洲标准物质研究所研制出的IRMM-3702标准。文中所引用的数据均已统一为JMC3-0749L标准物质(Cloquet *et al.* 2008; 王中伟等,2015)。

1.2 固体样品中锌的分离纯化

环境样品中的固体样品包括岩石、沉积物、土壤、植物等,不同的样品采用不同的消解方式。土壤和沉积物样品一般采用 $\text{HF-HNO}_3\text{-HClO}_4$ 消解,或 $\text{HF-HNO}_3\text{-HCl}$ 消解,再加 H_2O_2 去除有机质,硅酸盐样品一般采用 $\text{HF-HNO}_3\text{-HClO}_4$ 消解,含铜和锌的矿物用王水进行消解,植物一般采用 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 消解(Maréchal *et al.*, 1999; 梁莉莉等,2006; Aucour *et al.* 2011; Zhu *et al.* 2015)。

消解后的样品溶液中含有杂质,对锌同位素的测定产生干扰,通常采用层析色谱柱法对消解液中的锌进行提纯。Maréchal等(1999)首次利用AG MP-1树脂实现了固体样品中铜、铁、锌的纯化分离。Chen等(2009a)使用 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 代替 $7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 进行纯化分离,减少了高浓度盐酸的用量,将铜与钴完全分离,避免了钴对后续同位素分析的干扰,锌回收率达到100%,整个过程空白为19 ng。Zhu等(2015)进一步简化了纯化分离的过程,通过对比实验证明 H_2O_2 的添加与否、树脂用量减少为1.3 mL对最终洗脱过程没有影响, $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 可以很好地实现铜、铁、锌的分离,锌回收率达到100%,整个过程空白为23 ng。

1.3 液体样品中锌的浓缩富集和纯化分离

液体样品包括海水、河水、雨水、地下水等。自然水体中锌含量较低,因此分离纯化前要进行浓缩富集。常用浓缩富集方法有溶剂萃取法、共沉淀法和离子交换色谱法(Moneesha *et al.* 2016)。溶剂萃取法即向样品中加入亲水性的螯合剂,如二硫代氨基甲酸酯,络合疏水性的过渡金属,再用有机溶剂进行萃取,萃取剂内加入硝酸进行分解,使得过渡金属离子重新进入水溶液中。这种方法简便易操作,缺点是测定锌同位素时无法避免二硫代氨基甲酸酯中 ^{32}S 的干扰。共沉淀法向样品中加入氨水形成氢氧化镁沉淀,沉淀与上清液分离后再利用离子交换色谱分析法将锌从镁中分离,这种方法的缺点是镁

去除不尽导致 $^{24}\text{Mg}^{40}\text{Ar}$ 干扰 ^{64}Zn 的测定。离子交换色谱法即利用阳离子交换树脂对样品中的锌离子进行分离,锌的回收率可达 $100.8\% \pm 0.7\%$ 。这种方法的缺点是洗脱液中含有大量的钙、镁离子。

Bermin等(2006)首先测定了海水中的锌同位素,并对共沉淀法和离子交换色谱法进行了对比,色谱分离法采用Chelex-100树脂,先用 $2.5\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HNO}_3$ 清洗树脂,再用 $2.5\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HNO}_3$ 洗脱收集锌溶液,过程空白为 2 ng ,共沉淀法试剂空白较小为 1.3 ng ,且对超低浓度海水更有效。后色谱分离法不断被优化,过程空白不断降低。Moneesha等(2016)采用Toyopearl AF-Chelate 650M树脂对海水中的锌进行富集,树脂被 $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HNO}_3$ 和 HCl 清洗,清洗后用 $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$ 洗脱锌。洗脱的溶液干燥再溶解后采用AG1-X8(200~400目)树脂进行分离纯化, $0.5\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HNO}_3$ 洗脱收集锌。此方法回收率为99%,整个浓缩富集和纯化分离过程空白仅为 0.5 ng 。

Chen等(2009b)采用两步分离法对雨水和河水中的锌同位素进行分离纯化,第一步采用Chelex-100树脂对锌进行了富集浓缩,将样品加入硝酸酸化后过树脂,并采用 $12.59\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HNO}_3$ 洗脱收集锌溶液。第二步采用AG1-X4树脂(200~400目)对锌进行分离纯化,用 $0.5\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HNO}_3$ 洗脱收集锌溶液。此方法锌回收率为 $100\% \pm 1\%$,浓缩富集和分离纯化的过程空白分别为 6.8 ng 和 15 pg 。

1.4 Zn同位素的测定及质量歧视校正

自然界中锌同位素的分馏较小($\delta^{66}\text{Zn} \sim 1.7\text{‰}$),远小于其他过渡金属(如 $\delta^{65}\text{Cu} \sim 9\text{‰}$)(Wilkinson *et al.* 2005)。Rosman(1972)采用热电离同位素质谱仪(Thermal Ionization Mass Spectrometry, TIMS)首次分析了自然样品中锌的同位素组成,由于测试精度大于 $1\text{‰} \sim 2\text{‰}$,远超过了自然界中锌同位素本身的变化,因此认为锌同位素几乎不存在分馏作用。20世纪90年代中期,多接收等离子质谱仪的出现使得锌同位素的测试精度得到极大的提高,达到 0.04‰ (Maréchal *et al.* 1999; 梁莉莉等 2006)。

校正仪器测定过程引起的质量分馏主要有3种方法:双稀释剂法 DSA、样品标准交叉法 SSB 和元素外标法 EEN(Bermin *et al.* 2006)。样品标准交叉法即在测定样品锌同位素值前后测定已知锌同位素值的标准,这种方法较为简单,但测试耗时间,对仪器稳定性要求较高且要求标准和样品质量分馏一

致。元素外标法即向样品和标准中加入已知同位素值的标准,利用已知元素同位素比值的变化计算样品元素同位素的比值。如测定铅同位素时加入铊,测定镉同位素时加入银,测定锌同位素时加入铜。该方法测试过程简单,要求所加入元素与测定元素的质量分馏相似。双稀释剂法即向测试样品中加入含有已知同位素比值的相同元素的双稀释剂,适合拥有4种及以上同位素的元素,可纠正样品准备过程中的分馏,比如色谱柱离子交换过程引起的分馏,也可避免测试过程中样品与标准质量分馏的不同,避免加入其他元素时质量分馏的不同。该方法计算过程复杂,海水中锌同位素的测定多利用此方法。

2 锌同位素在自然界中分馏机制

2.1 生物作用

生物作用主要包括植物吸收和微生物作用。植物在吸收和转运土壤中锌的过程中会导致锌的分馏,地上部分富集较轻的同位素,地下部分富集较重的同位素(Weiss *et al.* 2005)。不同的植物对锌同位素的分馏作用不同,且植物高度越高,传输距离越长,体内锌同位素分馏越明显(陈森等 2014)。植物地上与地下部分锌同位素的差异也可能与培养液中锌浓度、土壤中锌含量和pH值以及土壤的氧化还原电位有关,高浓度的锌可促进植物体内锌同位素的分馏(Caldelas *et al.* 2011),土壤中锌含量和pH值影响土壤中的锌形态,进而影响到可被植物吸收的可交换态锌的浓度(Tang *et al.* 2012)。Arnold等(2015)研究表明,厌氧土壤中,水稻中锌同位素几乎不发生分馏,好氧土壤中水稻根部锌分馏作用明显。

微生物对土壤中锌同位素的影响主要包括两个方面:细胞表面的吸附和细胞内的吸收转化。Christos等(2014)研究了土壤混合菌液对锌同位素的分馏作用,结果表明 $\Delta^{66}\text{Zn}_{\text{吸附-溶液}} = +0.46\text{‰}$,细胞表面易吸附重的同位素, $\Delta^{66}\text{Zn}_{\text{吸收-溶液}} = -0.20\text{‰} \sim +0.50\text{‰}$,细胞内部则分馏机理较为复杂,主要取决于细菌种类、细菌生长期以及细菌生长环境等。

2.2 吸附作用

吸附过程主要包括无机吸附和有机吸附,吸附过程导致锌同位素发生分馏的主要原因是表面络和模型的微细结构和键能的改变(王中伟等 2015)。

无机吸附如矿物对锌的吸附,不同矿物对锌同位素的吸附作用导致同位素值变化不同,如:

$\delta\text{-MnO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (水锰钠矿) 吸附导致 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值变化范围约为 $+0.04\text{‰} \sim +0.07\text{‰}$, Fe_2O_3 (赤铁矿) $+0.11\text{‰} \sim +0.64\text{‰}$, Al_2O_3 (刚玉) $+0.14\text{‰} \sim +0.24\text{‰}$, $\beta\text{-MnO}_2$ (软锰矿) $+0.15\text{‰} \sim +0.18\text{‰}$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ (三水铝矿) $+0.12\text{‰} \sim +0.20\text{‰}$, FeOOH (针铁矿) $-0.08\text{‰} \sim -0.1\text{‰}$ (Pokrovsky *et al.*, 2005)。多数无机吸附导致锌同位素值的变化大于 0.2‰ , 同位素值的变化与离子强度、pH 值和停留时间有关 (Bryan *et al.*, 2015)。随 pH 值增加, 赤铁矿、磁铁矿和刚玉倾向于吸附轻同位素, 水铁矿倾向于吸附重同位素, 而 pH 值变化对软锰矿无影响 (Juillot *et al.*, 2008)。Little 等 (2014) 吸附试验表明, 铁锰氧化物对锌的吸附引起了 Zn-O 键长和键能的改变, 从而导致了锌在矿物表面和溶液中的同位素分馏。

有机吸附如土壤中的腐殖酸对锌的吸附, Jouvin 等 (2009) 采用静态吸附实验研究纯化的富里酸对锌的吸附作用, 结果表明, pH 值小于 6 时, 吸附作用几乎不导致分馏, 随着 pH 值得增加, Zn^{2+} 含量减少, $\Delta^{66}\text{Zn}_{\text{PHA-FreeZn}^{2+}} = +0.24 \pm 0.06\text{‰}$, 主要是由于 pH 值增加, Zn^{2+} 与有机物的络合作用增强, Zn-PHA 键长变短。

3 锌同位素在自然界中组成

3.1 月壤及陨石中锌同位素的组成

月壤中锌同位素的组成为 $-4.00\text{‰} \sim +6.39\text{‰}$, 月球玄武岩中锌同位素的组成为 $+0.17\text{‰} \sim +0.75\text{‰}$ (Moynier *et al.*, 2006)。碳质球粒陨石中锌同位素的组成为 $+0.16\text{‰} \sim +0.52\text{‰}$, 普通球粒陨石中锌同位素的组成为 $-1.30\text{‰} \sim +0.76\text{‰}$, 铁陨石中锌同位素的组成为 $-0.59\text{‰} \sim +6.9\text{‰}$ (Bridgestock *et al.*, 2014), 橄辉无球粒陨石中锌同位素的组成为 $+0.38\text{‰} \sim +1.04\text{‰}$ (Moynier *et al.*, 2010), 玻陨石中锌同位素值组成为 $+0.61\text{‰} \sim +2.04\text{‰}$ (Moynier *et al.*, 2009)。

月壤中的锌来源于岩石风化、火山岩浆和微流星体。与地球土壤相比, 月壤中的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值明显偏高, 月球岩石与地球岩石锌同位素值相似, 火山喷发导致锌蒸发产生锌同位素的分馏, 微流星体表层挥发和溅射作用也会导致质量较轻锌的蒸发, 因而产生同位素的分馏 (Moynier *et al.*, 2006)。与地球中锌同位素的组成相比, 陨石中 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值明显偏高, 且 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值与陨石中锌含量呈负相关, 分馏的大小与碰撞程度呈正相关, 表明陨石中锌同位素分馏可能是

由于撞击过程导致的锌元素蒸发引起的 (Moynier *et al.*, 2010)。

3.2 土壤、沉积物和矿石中锌同位素的组成

法国北部铅锌矿周边未受污染的土壤中 $\delta^{66}\text{Zn}$ 为 $+0.25\text{‰} \sim +0.36\text{‰}$, 受污染的土壤中 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值为 $-0.53\text{‰} \sim +0.87\text{‰}$ (Juillot *et al.*, 2011)。沉积物中 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值受不同污染物的影响变化较大, 为 $-0.10\text{‰} \sim +0.95\text{‰}$ (Sonke *et al.*, 2008; Thapalia *et al.*, 2010)。碳酸盐中 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值为 $+0.8\text{‰} \sim +1.3\text{‰}$, 花岗岩中 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值为 $-0.60\text{‰} \sim +0.30\text{‰}$, 玄武岩中 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值为 $+0.30\text{‰} \sim +0.63\text{‰}$, 闪锌矿 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值为 $-0.43\text{‰} \sim +1.5\text{‰}$ (Juillot *et al.*, 2011)。

3.3 水体中锌同位素的组成

北大西洋海水中锌同位素锌同位素变化范围在 $-1.10\text{‰} \sim +0.90\text{‰}$, 其中表层 100 m 变化最大 $\delta^{66}\text{Zn}$ 为 $-1.10\text{‰} \sim +0.90\text{‰}$, 100 ~ 1000 m 之间, 锌同位素值不断升高, 从 -0.6‰ 上升至 $+0.6\text{‰}$, 1000 m 以下, 锌同位素值趋于稳定, 为 $+0.45\text{‰} \pm 0.24\text{‰}$ (Conway *et al.*, 2014)。东太平洋中, 25 m 处 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值为 $-0.15\text{‰} \pm 0.06\text{‰}$, 100 m 处 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值为 $-0.05\text{‰} \pm 0.09\text{‰}$, 200 ~ 400 m $\delta^{66}\text{Zn}$ 值变化范围为 $-0.10\text{‰} \sim +0.20\text{‰}$, 500 m 深度以下, 锌同位素的值趋于稳定, $\delta^{66}\text{Zn}$ 为 $+0.4\text{‰} \pm 0.03\text{‰} \sim +0.56\text{‰} \pm 0.03\text{‰}$ (Conway *et al.*, 2015)。南极极地海洋中 170 ~ 4000 m 的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值为 $0.53\text{‰} \pm 0.14\text{‰}$ (Zhao *et al.*, 2014)。

不同地区河流中的锌同位素有较大差异, 如北美、欧洲、亚洲和非洲河流中 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值分别为 $-0.12\text{‰} \sim +0.61\text{‰}$, $+0.07\text{‰} \sim +0.88\text{‰}$, $+0.31\text{‰} \sim +0.83\text{‰}$, $+0.04\text{‰} \sim +0.31\text{‰}$ (Szynkiewicz *et al.*, 2016)。同一条河流中的锌同位素值也有差异, 如美国格兰德河主干锌同位素值为 $-0.57\text{‰} \sim +0.41\text{‰}$, 河流上游锌同位素值为 $-0.07\text{‰} \sim +0.25\text{‰}$, 支流中 $\delta^{66}\text{Zn}$ 为 $-0.6\text{‰} \sim +0.2\text{‰}$, 地下水中 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值为 $-0.13\text{‰} \sim +0.12\text{‰}$ (Szynkiewicz *et al.*, 2016)。

3.4 大气中锌同位素的组成

大气中的锌污染已被广泛关注, 近 40 年来大气中锌的排放量在持续增长, 锌同位素用于示踪大气污染物的来源和污染途径将近 20 年 (Voldrichova *et al.*, 2014)。大气中约 40% 的锌来源于铅锌矿的冶炼, 冶炼过程中高温导致锌的蒸发, 因此铅锌矿周围气溶胶富集轻的同位素, $\delta^{66}\text{Zn}$ 值约为 $-0.67\text{‰} \sim -0.30\text{‰}$ (Mattielli *et al.*, 2009; Yin *et al.*, 2016)。机

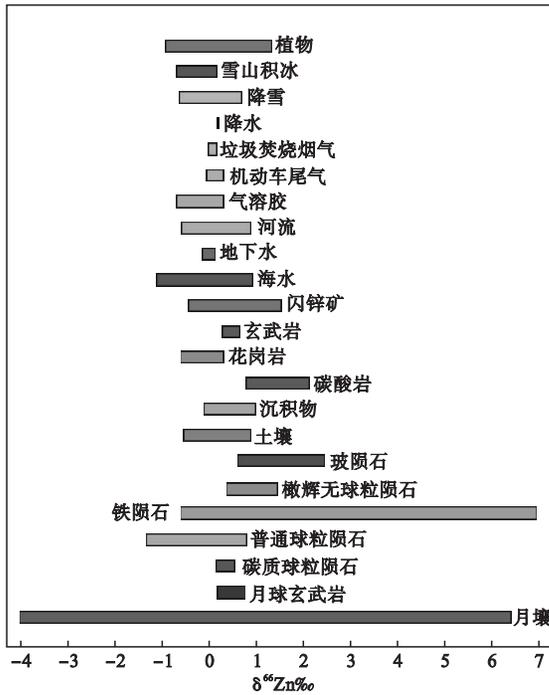


图1 不同环境样品中的锌同位素组成

Fig.1 Zinc isotopic composition in different environmental reservoirs

图中数据来源: Moynier *et al.*, 2006, 2009, 2010; Bridgestock *et al.*, 2014; Juillot *et al.*, 2011; Thapalia *et al.*, 2010; Conway *et al.*, 2014; Chen *et al.*, 2008; Voldrichova *et al.*, 2014; Yin *et al.*, 2016; 陈森等, 2014; Szykiewicz *et al.*, 2016; Cloquet *et al.*, 2006。

机动车尾气是大气中锌的另一主要来源,其 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值为 $-0.04\text{‰} \sim +0.30\text{‰}$ 。城市气溶胶 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值明显高于冶炼厂大气气溶胶,为 $0 \sim +0.30\text{‰}$ 。城市垃圾焚烧排放烟气中 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值为 $0 \sim +0.13\text{‰}$ (Cloquet *et al.*, 2006)。轮胎磨损释放的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值约为 0‰ (Thapalia *et al.*, 2010)。

大气湿沉降则受当地大气污染物影响较大,城市降水中 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值为 $+0.18\text{‰} \sim +0.20\text{‰}$ (Chen *et al.*, 2008), 降雪中 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值为 $-0.60\text{‰} \sim +0.68\text{‰}$ 。雪山积冰中 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值为 $-0.67\text{‰} \sim +0.14\text{‰}$ (Voldrichova *et al.*, 2014)。

3.5 植物中锌同位素的组成

植物体内锌同位素的变化范围大致为 $-0.91\text{‰} \sim +1.30\text{‰}$ (陈森等, 2014)。Weiss 等(2005)采用水培法研究了水稻、西红柿和生菜中锌同位素的变化,相较于培养液,3种植物根部倾向富集锌的重同位素 ($\Delta^{66}\text{Zn}_{\text{根-培养液}} = +0.08\text{‰} \sim +0.18\text{‰}$),地上部分相对于根倾向富集轻同位素 ($\Delta^{66}\text{Zn}_{\text{根-芽}} = -0.13\text{‰} \sim -0.26\text{‰}$)。Aucour 等(2011)研究了超富集型鼠耳芥中锌同位素的分馏,发现超富集型鼠耳芥

$\Delta^{66}\text{Zn}_{\text{植株-培养液}} = -0.05 \pm 0.12\text{‰}$, $\Delta^{66}\text{Zn}_{\text{根-芽}} = -0.66 \pm 0.22\text{‰}$ 。Caldelas 等(2011)发现,芦苇根部锌同位素素值为 $\delta^{66}\text{Zn} = 0.50\text{‰}$,地上部分的嫩枝中 $\delta^{66}\text{Zn} = -0.50\text{‰}$ 。Couder 等(2015)研究黑麦草和欧洲油菜锌同位素分馏,发现两种植物中 $\Delta^{66}\text{Zn}_{\text{根-土壤}} = +0.05\text{‰} \sim +0.20\text{‰}$, $\Delta^{66}\text{Zn}_{\text{根-芽}} = -0.40\text{‰} \sim -0.04\text{‰}$ 。

4 锌同位素在环境科学领域中的应用

4.1 锌同位素在土壤和沉积物污染物示踪中的应用

土壤中的锌同位素值受人为端源影响较大,深部土壤与当地背景值相近,表层土壤则易受人为锌源影响,因此可以利用锌同位素示踪技术可以识别土壤和沉积物重金属污染物的来源 (Fekiacova *et al.*, 2015; Yin *et al.*, 2016)。锌在冶炼、电镀等过程会导致锌同位素的分馏,高温熔炼 ($1200\text{ }^{\circ}\text{C}$) 过程导致瑞利分馏,锌精矿相较于原矿石锌同位素值升高 $0.09\text{‰} \sim 0.17\text{‰}$,废气中锌同位素值降低 $0.40\text{‰} \sim 0.35\text{‰}$,矿渣中锌同位素值升高 $0.08\text{‰} \sim 1.53\text{‰}$ (Yin *et al.*, 2016)。电镀过程导致质量较轻的锌同位素优先沉淀,因而最终冶炼后的锌同位素值与原矿石中锌同位素值相近 (Shiel *et al.*, 2010)。铅锌矿冶炼对周边土壤的影响主要来自于矿渣飞灰和冶炼废气。Juillot 等(2011)通过对法国北部铅锌冶炼厂附近的污染的土壤剖面、矿渣及飞灰等锌同位素系统的研究发现,与铅锌矿距离较近的土壤剖面中 $0 \sim 12\text{ cm}$ 表层土壤中 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值为 $+0.54\text{‰} \pm 0.10\text{‰}$, $12 \sim 30\text{ cm}$ 处锌同位素值最高,为 $+0.81\text{‰} \sim +0.87\text{‰}$,与铅锌矿附近矿渣中锌同位素值接近,且土壤中出现了与矿渣中相同的组分——锌铁尖晶矿,表明矿渣为土壤的主要污染源。Bigalke 等(2010)发现,受铅锌矿大气排放物的影响,矿区周围 $1 \sim 5\text{ km}$ 范围表层土壤锌同位素值富集质量较轻的锌同位素,且随着采样点距离的增加,锌同位素值有所降低,表明与铅锌矿距离较远的土壤锌主要来源于冶炼废气。

Sonke 等(2008)研究了近60年铅锌矿周边湖泊中沉积物中锌同位素组成变化,结果表明,受铅锌矿矿渣的影响, $\delta^{66}\text{Zn}$ 值随时间由 $+0.14\text{‰}$ 增加至 $+0.30\text{‰}$ 。Thapalia 等(2010)利用锌、铜同位素示踪美国博林戈湖沉积物中污染物的来源,铅锌矿开采前,沉积物中 $\delta^{66}\text{Zn}$ 为 $+0.39\text{‰} \pm 0.09\text{‰}$,铅锌矿开采期间受采矿、冶炼等等影响,锌同位素值有所降低, $\delta^{66}\text{Zn}$ 为 $+0.14\text{‰} \pm 0.06\text{‰}$,采矿结束后沉积物中锌含

量增加而同位素值降低, $\delta^{66}\text{Zn}$ 为 $0.00\pm 0.10\text{‰}$, 主要来源于污染土壤。

4.2 锌同位素示踪技术在水体中的应用

输入海水中的锌端源同位素值在 $+0.10\text{‰} \sim +0.30\text{‰}$, 表层海水中的锌同位素值变化范围较大, 100 m 以下锌同位素值随海水深度逐渐增加, 最终稳定在 $+0.5\text{‰}$ 左右 (Conway *et al.*, 2014), 可能是由于以下几个原因导致的: (1) 海洋中浮游植物对锌的吸收可导致锌同位素的分馏, 并且优先摄取质量较轻的锌; (2) 深海有机物质中锌的分解、释放, 导致被浮游植物吸收的锌重新进入海水中; (3) 海洋表层有机颗粒物对锌的清除作用也可导致锌同位素的分馏, 且表层颗粒物易清除质量较重的锌; (4) 低氧环境下, 溶解态的锌易形成硫化锌沉淀, 产生锌同位素的分馏, 是否还有其他因素导致海水中锌同位素的分馏还需要进一步研究。因此, 研究海水中的锌同位素可帮助了解锌在海洋中的清除、吸收、再生循环过程, 了解全球海洋锌质量平衡, 且海水中可溶解态的锌与磷酸盐、硝酸盐和硅酸盐垂直分布趋于一致, 海水中锌同位素的研究对于了解海洋生物地球化学循环也有着重要作用 (Conway *et al.*, 2014)。锌同位素也可以用来示踪水体污染物的来源、运输途径及衰变过程。水体中锌的来源主要有轮胎磨损、汽油燃烧、矿石冶炼、镀锌制品的腐蚀、废水和城市地表径流等 (Sivry *et al.*, 2008)。Chen 等 (2008) 研究了法国塞纳河锌同位素组成, 发现 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值有明显的变化 ($+0.07\text{‰} \sim +0.58\text{‰}$), 与河两岸居民区金属屋顶中的锌、工厂排出物中的锌、化肥等污染源中锌同位素组成相对比得出, 人为源占河流溶解态锌的 90% 以上, 人为源中最主要的来源是屋顶沥滤液。Sivry 等 (2008) 研究表明, 尾矿下游地下水中锌同位素值为 $+1.18\text{‰} \sim +1.4\text{‰}$, 与矿渣锌同位素值相近, 表明地下水已受到尾矿渗滤污染。受矿业活动影响的地表水中锌同位素值相近, 均接近 $+0.20\text{‰} \sim +0.30\text{‰} \pm 0.09\text{‰}$ (Aranda *et al.*, 2012)。Skierszkan 等 (2016) 利用锌同位素示踪矽石山渗滤液中重金属的衰减过程, 酸性环境中, 渗滤液中的锌同位素值与原矿石相差不大, 碱性环境中, 铁锰氧化物等的吸附作用使得较重的锌被吸附, 随着 pH 值由 5 升至 9, 渗滤液中的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 由 $+0.30\text{‰}$ 降低 -0.35‰ 。

4.3 锌同位素在大气污染物示踪中的应用

锌同位素可以示踪大气污染物的来源、运输过程及分布。Mattielli 等 (2009) 研究了法国北部某铅

锌矿对周边 5 km 范围内的悬浮颗粒物与干沉降的影响, 研究表明, 由于高温冶炼导致瑞利分馏, 悬浮颗粒物的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 为 -0.67‰ , 主要来自于冶炼废气, 干沉降中 $\delta^{66}\text{Zn}$ 为 $+0.7\text{‰}$, 主要来源于矿渣堆产生的悬浮颗粒物。随着采样点的距离增加, 干沉降中锌同位素值不断降低, 矿渣悬浮物的影响不断减少。Voldrichova 等 (2014) 研究了捷克边境雪山顶上的降雪与积冰中锌同位素组成, 结果表明, 两者同位素值差异较大, 锌同位素来源不同, 两者均受周围污染源影响较大, 受当地风向影响较大, 靠近污染源的样品锌同位素值较轻。

4.4 锌同位素示踪技术在植物中的应用

锌同位素可以帮助认识锌在植物体内吸收过程、传输途径、储存机制, 帮助了解超富集植物对锌的耐性机制。Arnold 等 (2010) 研究了水稻根部对锌的吸收过程, 结果表明, 水稻根部分泌了一种麦根酸类物质, 促进根际锌重同位素的迁移。Houben 等 (2014) 研究表明, 根际土壤渗滤液锌同位素值大于非根际土壤 ($\delta^{66}\text{Zn} = +0.16\text{‰} \sim +0.18\text{‰}$)。

锌从培养液进入根部细胞的过程中主要有两个过程引起同位素的分馏: 根部细胞的吸收以及细胞壁的吸附、沉淀作用。Aucour 等 (2011) 采用水培法研究了超富集型鼠耳芥与非富集型鼠耳芥中锌同位素的分馏, 结果表明, 非富集型鼠耳芥 $\Delta^{66}\text{Zn}_{\text{植株-培养液}} = -0.19\text{‰} \pm 0.20\text{‰}$, 超富集型鼠耳芥 $\Delta^{66}\text{Zn}_{\text{植株-培养液}} = -0.05\text{‰} \pm 0.12\text{‰}$ 。由于培养液中锌浓度较低, 并没有磷酸锌沉淀在细胞壁中, 因此猜测低浓度的锌进入鼠耳芥根部细胞主要依靠细胞膜上的转运蛋白。Aucour 等 (2015) 利用 EXFAS 研究土壤-植物系统锌形态与同位素组成, 结果表明, 植物根部 CaCl_2 提取液中锌富集轻同位素, HCl 提取液中锌富集重同位素, 两种形态占根部锌总量的 57%。由此猜测, 根部富集重同位素主要是由于细胞壁沉淀和细胞液泡贮存的结果, 次要原因是由根部通过维管束的运输导致轻质同位素的分馏。

植物中的锌从根系转移到地上部分主要受两个过程控制: 从木质部薄壁细胞转载到导管和在导管中运输 (Yang *et al.*, 2006)。Couder 等 (2015) 研究了铅锌矿周边污染土壤中油菜和黑麦草对锌的吸收, 结果表明, 锌同位素在植物地上与地下部分分馏与单位质量的蒸腾作用呈显著负相关 ($R^2 = 0.83$), 说明高浓度锌污染条件下, 木质部的运输主要以被动运输为主, 依靠细胞膜内外的电化学梯度差, 通过

胞间连丝,将离子向上运输(陈森等,2014)。向上传输的过程中,较重的同位素更容易被木质部细胞壁吸附,而较轻的同位素则存在于木质部汁液中与有机酸结合,随蒸腾作用上升,上升速率随蒸腾作用的增加而增大。主动运输中需要转运蛋白的参与,目前关于主动运输中锌同位素的分馏还没有较清晰地解释。

5 结 语

锌同位素技术已被逐渐应用于环境科学领域的研究中,示踪污染物的来源以及迁移转化过程。但目前由于锌来源众多,形态复杂,环境中影响分馏的因素较多,锌同位素的检测分析和分馏机理仍需要深入的研究。

(1) 完善分析测试技术。由于分析测试技术有限,锌同位素的检测精度还不足以满足分馏较小的样品中的测定,这需要不断改善样品处理技术,提高分离、富集效率,降低试剂空白和过程空白。

(2) 深入研究分馏机理。锌同位素分馏机理较为复杂,如生物吸收、矿物吸附、蒸发冷凝、离子交换、化学扩散等作用均可导致锌同位素的分馏,了解生物地球化学过程中锌同位素的分馏和相关机制,是将锌同位素广泛应用于环境污染示踪的基础。目前研究多集中在植物吸收、矿物吸附作用导致的分馏,而对于微生物作用、有机物吸附作用、蒸发冷凝等方面的研究十分不足,这也限制了锌同位素的应用。

(3) 丰富储库数据。目前自然界物质中关于锌同位素组成数据还不够完善,很多储库中的锌同位素值还是空白,需要进一步补充和完善。

(4) 与其他技术相结合。锌同位素技术在环境污染示踪领域不断发展,锌同位素示踪技术可以帮助识别环境中污染物的来源和迁移转化过程,但由于环境中锌的分馏机制复杂,很难做到量化各污染源的贡献比例,因此可以与同步辐射技术、其他同位素示踪技术等相结合,从而更加全面地了解污染源和污染过程。

参考文献

- 陈 森,朱建明. 2014. 植物中锌同位素的研究进展. *地球与环境*, **42**(4): 567-573.
- 李 焕,陈玖斌,蔡虹明. 2014. 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. *矿物*

岩石地球化学通报, **33**(6): 941-949.

- 梁莉莉,刘丛强,王中良,等. 2006. 铜锌同位素方法在环境地球化学研究中的应用. *地球与环境*, **34**(1): 81-89.
- 王中伟,袁 玮,陈玖斌. 2015. 锌稳定同位素地球化学综述. *地学前缘*, **22**(5): 84-93.
- Albarede F. 2004. The stable isotope geochemistry of copper and zinc. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **55**: 409-427.
- Aranda S, Borrok DM, Wanty RB, et al. 2012. Zinc isotope investigation of surface and pore waters in a mountain watershed impacted by acid rock drainage. *Science of the Total Environment*, **420**: 202-213.
- Arnold T, Kirk GJD, Wissuwa M, et al. 2010. Evidence for the mechanisms of zinc uptake by rice using isotope fractionation. *Plant, Cell and Environment*, **33**: 370-381.
- Arnold T, Markovic T, Kirk GJD, et al. 2015. Iron and zinc isotope fractionation during uptake and translocation in rice (*Oryza sativa*) grown in oxic and anoxic soils. *Comptes Rendus Geoscience*, **347**: 397-404.
- Aucour AM, Pichat S, Macnair MR, et al. 2011. Fractionation of stable zinc isotopes in the zinc hyperaccumulator *Arabidopsis halleri* and nonaccumulator *Arabidopsis petraea*. *Environmental Science & Technology*, **45**: 9212-9217.
- Aucour AM, Bedell JP, Queyron M, et al. 2015. Dynamics of Zn in an urban wetland soil-plant system: Coupling isotopic and EXAFS approaches. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **160**: 55-69.
- Bermin J, Vance D, Archer C, et al. 2006. The determination of the isotopic composition of Cu and Zn in seawater. *Chemical Geology*, **226**: 280-297.
- Bigalke M, Weyer S, Kobza J, et al. 2010. Stable Cu and Zn isotope ratios as tracers of sources and transport of Cu and Zn in contaminated soil. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **74**: 6801-6813.
- Black JR, Kavner A, Schauble EA. 2011. Calculation of equilibrium stable isotope partition function ratios for aqueous zinc complexes and metallic zinc. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **75**: 769-783.
- Bridgestock LJ, Williams H, Rehkämper M, et al. 2014. Unlocking the zinc isotope systematics of iron meteorites. *Earth and Planetary Science Letters*, **400**: 153-164.
- Bryan AL, Donga S, Wilkes EB, et al. 2015. Zinc isotope fractionation during adsorption onto Mn oxyhydroxide at low and high ionic strength. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **157**: 182-188.
- Caldas C, Don SG, Arais JL, et al. 2011. Zinc isotopic fractionation in *Phragmites australis* in response to toxic levels of zinc. *Journal of Experimental Botany*, **62**: 2169-2178.
- Cloquet CH, Carignan J, Libourel G. 2006. Isotopic composition

- of Zn and Pb atmospheric depositions in an urban/periurban area of northeastern France. *Environmental Science & Technology*, **40**: 6594–6600.
- Cloquet C, Carignan J, Lehmann MF, et al. 2008. Variation in the isotopic composition of zinc in the natural environment and the use of zinc isotopes in biogeosciences: A review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **390**: 451–463.
- Chen JB, Gaillardet J, Louvat P. 2008. Zinc isotopes in the Seine River waters, France: A probe of anthropogenic contamination. *Environmental Science & Technology*, **40**: 6494–6501.
- Chen JB, Gaillardet J, Louvat P, et al. 2009a. Zn isotopes in the suspended load of the Seine River, France: Isotopic variations and source determination. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **73**: 4060–4076.
- Chen JB, Louvat P, Gaillardet J, et al. 2009b. Direct separation of Zn from dilute aqueous solutions for isotope composition determination using multi-collector ICP-MS. *Chemical Geology*, **259**: 120–130.
- Christos F, Kafantaris A, David M, et al. 2014. Zinc isotope fractionation during surface adsorption and intracellular incorporation by bacteria. *Chemical Geology*, **366**: 42–51.
- Couder E, Mattielli N, Drouet T, et al. 2015. Transpiration flow controls Zn transport in *Brassica napus* and *Lolium multiflorum* under toxic levels as evidenced from isotopic fractionation. *Comptes Rendus Geoscience*, **347**: 386–396.
- Conway TM, John SG. 2014. The biogeochemical cycling of zinc and zinc isotopes in the North Atlantic Ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, **28**: 1111–1128.
- Conway TM, John SG. 2015. The cycling of iron, zinc and cadmium in the North East Pacific Ocean: Insights from stable isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **164**: 262–283.
- Fekiacova Z, Cornu S, Pichat S. 2015. Tracing contamination sources in soils with Cu and Zn isotopic ratios. *Science of the Total Environment*, **517**: 96–105.
- Houben D, Sonnet P, Tricot G, et al. 2014. Impact of root-induced mobilization of zinc on stable Zn isotope variation in the soil-plant system. *Environmental Science & Technology*, **48**: 7866–7873.
- Jouvin D, Louvat P, Juillot F, et al. 2009. Zn isotopic fractionation: Why organic matters. *Environmental Science & Technology*, **43**: 5747–5754.
- Juillot F, Maréchal C, Ponthieu M, et al. 2008. Zn isotopic fractionation caused by sorption on goethite and 2-lines ferrihydrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **72**: 4886–4900.
- Juillot F, Maréchal C, Morina G, et al. 2011. Contrasting isotopic signatures between anthropogenic and geogenic Zn and evidence for post-depositional fractionation processes in smelter-impacted soils from Northern France. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **75**: 2295–2308.
- Little SH, Sherman DM, Vance D, et al. 2014. Molecular controls on Cu and Zn isotopic fractionation in Fe-Mn crusts. *Earth and Planetary Science Letters*, **396**: 213–222.
- Maréchal CN, Télouk P, Albarède F. 1999. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry. *Chemical Geology*, **156**: 251–273.
- Mattielli N, Petita JCJ, Deboudt K. 2009. Pascal filament Zn isotope study of atmospheric emissions and dry depositions within a 5 km radius of a Pb-Zn refinery. *Atmospheric Environment*, **43**: 1265–1272.
- Moneesha S, Michael JE, Graham EM. 2016. A method for determining the isotopic composition of dissolved zinc in seawater by MC-ICP-MS with a ^{67}Zn - ^{68}Zn double spike. *Microchemical Journal*, **126**: 530–537.
- Moynier F, Albarede F, Herzog G, et al. 2006. Isotopic composition of zinc, copper, and iron in lunar samples. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **70**: 6103–6117.
- Moynier F, Beck P, Jourdan F, et al. 2009. Isotopic fractionation of zinc in tektites. *Earth Planet*, **277**: 482–489.
- Moynier F, Beck P, Yin QZ, et al. 2010. Volatilization induced by impacts recorded in Zn isotope composition of ureilites. *Chemical Geology*, **276**: 374–379.
- Pokrovsky OS, Viers J, Freyrier R. 2005. Zinc stable isotope fractionation during its adsorption on oxides and hydroxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, **291**: 192–200.
- Rosman KJR. 1972. A survey of the isotopic and elemental abundance of zinc. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **36**: 801–819.
- Shiel AE, Weis D, Orians KJ. 2010. Evaluation of zinc, cadmium and lead isotope fractionation during smelting and refining. *Science of the Total Environment*, **408**: 2357–2368.
- Sivry Y, Riotte J, Sonke J, et al. 2008. Zn isotopes as tracers of anthropogenic pollution from Zn-ore smelters: The Riou Mort-Lot River system. *Chemical Geology*, **255**: 295–304.
- Skierszkan EK, Mayer KU, Weis D, et al. 2016. Molybdenum and zinc stable isotope variation in mining waste rock drainage and waste rock at the Antamina mine, Peru. *Science of the Total Environment*, **550**: 103–113.
- Sonke J, Sivry Y, Viers J, et al. 2008. Historical variations in the isotopic composition of atmospheric zinc deposition from a zinc smelter. *Chemical Geology*, **252**: 145–157.
- Szynkiewicz A, Borrok DM. 2016. Isotope variations of dissolved Zn in the Rio Grande watershed, USA: The role of adsorption on Zn isotope composition. *Earth and Planetary Science Letters*, **433**: 293–302.
- Tang YT, Cloquet C, Sterckman T, et al. 2012. Fractionation of stable zinc isotopes in the field-grown Zn hyperaccumulator

- Nocca caerulescens* and the zinc-tolerant plant *Silene vulgaris*. *Environmental Science & Technology*, **46**: 9972–9979.
- Thapalia A , Borrok DM , Van Metre PC , *et al.* 2010. Zn and Cu isotopes as tracers of anthropogenic contamination in a sediment core from an urban Lake. *Environmental Science & Technology*, **44**: 1544–1550.
- Voldrichova P , Chrastny V , Sipkova A , *et al.* 2014. Zinc isotope systematics in snow and ice accretions in Central European mountains. *Chemical Geology*, **388**: 130–141.
- Weiss DJ , Mason TFD , Zhao FJ , *et al.* 2005. Isotopic discrimination of Zn in higher plants. *New Phytologist*, **165**: 703–710.
- Wilkinson JJ , Weiss DJ , Mason TFD , *et al.* 2005. Controls of zinc isotope variability in ore-forming systems preliminary constrains from the Zn-Pb Irish ore fields. *Econ. Geology*, **100**: 583–590.
- Yang XE , Li TQ , Yang JC , *et al.* 2006. Zinc compartmentation in root , transport into xylem , and absorption into leaf cells in the hyperaccumulating species of *Sedum alfredii* Hance. *Planta*, **224**: 185–195.
- Yin NH , Sivry Y , Benedetti M , *et al.* 2016. Application of Zn isotopes in environmental impact assessment of Zn-Pb metallurgical industries: A mini review. *Applied Geochemistry*, **64**: 128–135.
- Zhao Y , Vance D , Abouchami W , *et al.* 2014. Biogeochemical cycling of zinc and its isotopes in the Southern Ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **125**: 653–672.
- Zhu ZY , Jiang SY , Yang T , *et al.* 2015. Improvements in Cu-Zn isotope analysis with MC-ICP-MS: A revisit of chemical purification , mass spectrometry measurement and mechanism of Cu/Zn mass bias decoupling effect. *International Journal of Mass Spectrometry*, **393**: 34–40.
-
- 作者简介 孔 静,女,1991年生,博士研究生,主要研究方向为环境修复。E-mail: shandongkongjing@163.com
责任编辑 魏中青
-