

低温环境下 Zn 同位素分馏的若干重要过程

李 津, 朱祥坤, 唐索寒

(中国地质科学院 地质研究所 国土资源部同位素地质重点实验室 北京 100037)

摘要: 锌同位素是一种新的地球化学示踪剂, 详细了解锌同位素分馏过程与机理是运用其解决科学问题的关键。本文对前人研究的吸附、沉淀、扩散、还原、生物过程中的锌同位素分馏研究结果进行了系统总结。在沉淀过程中, 沉淀富集轻同位素, 随着扩散距离增加, 溶液 Zn 同位素组成变轻; 还原生成的金属 Zn 富集轻同位素; 在生物参与的 Zn 地球化学循环过程中, 硅藻表面吸附重同位素, 但生物本身优先利用轻同位素。

关键词: 锌同位素; 质量分馏; 吸附; 生物作用

中类分图号: P597+.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2008)05-0465-07

Some important processes of Zn isotope fractionation in low temperature environments

LI Jin, ZHU Xiang-kun and TANG Suo-han

(Laboratory of Isotope Geology, MLR, Institute of Geology, CAGS, Beijing 100037, China)

Abstract: Zn isotopes is a new geochemical tracer, and a prerequisite for using them to constrain some important geochemical processes lies in the adequate understanding of the processes and mechanism of Zn isotope fractionation. This paper presents a review of current understanding of mass fractionation processes in low temperature environments, which include adsorption, precipitation, diffusion, reduction and biological processes. During the process of carbonate precipitation, the precipitates are depleted in heavy Zn isotopes; the mass fractionation increases with the increasing of diffusion distance; metallic Zn reduced from $Zn(II)_{aq}$ is enriched in light Zn isotopes; during biologically related processes, the heavier Zn isotopes are preferentially adsorbed on the surface of diatoms, whereas lighter Zn isotopes are preferentially utilized for biological metabolism.

Key words: Zn isotopes; mass fractionation; adsorption; biological processes

锌是自然界中主要的过渡族元素之一, 以 +2 价分布于各类岩石和生物体中, 并广泛参与成岩、成矿作用和生命活动过程。自然界中, Zn 主要以闪锌矿和菱锌矿两种矿物存在。生物体中, Zn 是六大酶系列和大多数调节蛋白的重要组成元素 (Berg and Shi, 1996)。现代海水中, Zn 是痕量营养元素, 其生物可利用性可能制约海洋初级生产, 进而影响全球气候变化 (Morel *et al.*, 1994)。另外, 当 Zn 的浓度累计超过一定量时, 会成为环境污染物。因此, 示踪 Zn 的来源和循环过程对于了解 Zn 的可利用性对生态系统结构以及全球变化的影响、预防和治理 Zn 的污染都具有重要意义。

锌在自然界中有 5 个稳定同位素: ^{64}Zn 、 ^{66}Zn 、 ^{67}Zn 、 ^{68}Zn 和 ^{70}Zn , 丰度分别为 48.63%、27.90%、4.10%、18.75% 和 0.62%。近年来多接收电感耦合等离子体质谱仪 (MC-ICP-

MS) 的应用, 大大提高了锌同位素分析方法的精度。目前研究显示, ^{66}Zn 在自然界中的一般变化范围为 $-0.91\% \sim 1.4\%$ (Cloquet *et al.*, 2006), 远大于目前 MC-ICP-MS 的分析精度 ($0.1\% \sim 2\sigma$)。因此, 对于 Zn 同位素的研究, 有可能示踪 Zn 的来源和循环过程, 为自然界中的一些重要地质、生物过程提供新的制约 (Maréchal and Albarède, 2002; Maréchal and Sheppard, 2002; Rodushkin *et al.*, 2004; Pokrovsky *et al.*, 2005b; Weiss *et al.*, 2005; Gélalbert *et al.*, 2006; Viers *et al.*, 2007; John *et al.*, 2007; Balistieri *et al.*, 2008; Kavner *et al.*, 2008)。

Zn 作为一个新的稳定同位素体系, 正确运用它对重大问题进行制约的前提和关键是对其质量分馏机理与过程有足够的认识。近年来一些学者对不同过程的 Zn 同位素分馏进行

收稿日期: 2008-07-21; 修订日期: 2008-08-18

基金项目: 国家 973 项目 (2007CB411408)、基本科研业务费 (J0702)、国家自然科学基金重点项目 (40331005)

作者简介: 李 津 (1980-), 女, 助理研究员, 同位素地球化学专业, E-mail: lijn80119@hotmail.com; 通讯作者 朱祥坤, E-mail: xiangkun@cags.net.cn

了实验研究,其中包括吸附过程、沉淀过程、扩散过程、还原过程、生物过程等。这些研究结果为低温环境下 Zn 同位素分馏理论构筑了基本的理论框架,为 Zn 同位素技术的应用奠定了必要的理论基础。本文对低温条件下 Zn 同位素分馏过程进行了比较系统的总结,希望对今后 Zn 同位素研究有一定的借鉴作用。

Zn 同位素组成一般用 $\delta^{66}\text{Zn}$ 表示:

$$\delta^{66}\text{Zn} = \left[\left(\frac{{}^{66}\text{Zn}/{}^{64}\text{Zn}}{\text{样品}} \right) / \left(\frac{{}^{66}\text{Zn}/{}^{64}\text{Zn}}{\text{标准}} \right) - 1 \right] \times 1000$$

$$\Delta_{\text{A-B}} = \delta_{\text{A}} - \delta_{\text{B}}$$

本文中 Zn 同位素组成,除特别说明外,都以 JMC 3-0749C 溶液为标准溶液。

1 吸附过程中的锌同位素分馏

1.1 离子交换过程中的锌同位素分馏

Maréchal 和 Albarède (2002) 研究了室温下离子交换过程中的 Zn 同位素分馏。实验过程中,他们使用 AG MP-1 型阴离子交换树脂,12 mol/L HCl 作为淋洗液,结果发现溶液中的 $\text{Zr}(\text{Zn}_{\text{aq}})$ 富集重同位素,吸附在树脂上的 $\text{Zr}(\text{Zn}_{\text{ad}})$ 富集轻同位素。 Zn_{aq} 与 Zn_{ad} 之间 ${}^{66}\text{Zn}/{}^{64}\text{Zn}$ 的平衡分馏系数较小(图 1), α 为 1.000 024,而使用 0.5 mol/L HNO_3 淋洗树脂时, Zn_{aq} 与 Zn_{ad} 几乎没有 Zn 同位素分馏。

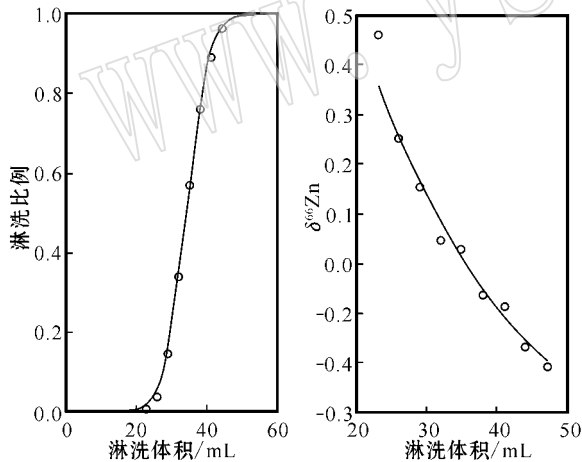


图 1 使用 12 M HCl 洗脱 Zn 的过程中产生的同位素分馏 (引自 Maréchal 和 Albarède, 2002)

Fig. 1 Zn isotope fractionation during ion exchange chromatography (from Maréchal and Albarède, 2002)

1.2 矿物表面吸附过程中的锌同位素分馏

Pokrovsky 等(2005b)研究了常见的几种矿物如针铁矿、赤铁矿、水钠锰矿、软锰矿、金刚砂和水铝矿吸附 Zn 的过程中发生的 Zn 同位素分馏。实验在 25℃ 恒温环境中进行,加入 NaNO_3 将溶液的离子强度调节至 0.01 mol/L,并通过 NaOH 和 HNO_3 调节溶液的 pH 值。实验结束后,通过离心和过滤将矿物和残余溶液分离。结果发现随着溶液 pH 值的增

加(pH=3.55~9.36),吸附在矿物表面的 Zn 迅速增加,逐渐接近 100%。当矿物为针铁矿、水钠锰矿、软锰矿、金刚砂和水铝矿时, $\Delta^{66}\text{Zn}_{\text{Zr}(\text{II})_{\text{aq}}-\text{Zr}(\text{II})_{\text{ad}}}$ [其中 $\text{Zr}(\text{II})_{\text{aq}}$ 为残留在溶液中的 $\text{Zr}(\text{II})$, $\text{Zr}(\text{II})_{\text{ad}}$ 为吸附在矿物表面的 $\text{Zr}(\text{II})$] 随 pH 值的变化不明显,分别为 0.20‰、0.17‰、-0.10‰、-0.10‰ 和 -0.13‰(图 2)。Zn 同位素分馏与 pH 值没有明显的相关性,也就是 Zn 同位素分馏与吸附的比例没有明显的相关性,所以本文认为该吸附实验达到了同位素平衡;当矿物为赤铁矿时,pH 值为 5.5 和 5.8~6.7 时 $\Delta^{66}\text{Zn}_{\text{Zr}(\text{II})_{\text{aq}}-\text{Zr}(\text{II})_{\text{ad}}}$ 分别为 -0.61‰ 和 -0.02‰(图 2)。

$\text{Zr}(\text{II})$ 在溶液中与水分子形成络合物的配位数为六, $\text{Zr}(\text{II})$ 与针铁矿和金刚砂表面形成的络合物的配位数为四(Bochatay and Persson, 2000; Trainor *et al.*, 2000; Trivedi *et al.*, 2001a, 2001b; Waychunas *et al.*, 2002; Roberts *et al.*, 2003; Pan *et al.*, 2004; Li *et al.*, 2004)。 $\text{Zr}(\text{II})$ 与软锰矿和水铝矿表面形成的络合物的配位数为五或六(Trainor *et al.*, 2000; Roberts *et al.*, 2003; Pan *et al.*, 2004; Pokrovsky 等(2005b)认为矿物表面形成的络合物的 Zn—O 键均比水溶液中的短,但 $\text{Zr}(\text{II})_{\text{ad}}$ 与 $\text{Zr}(\text{II})_{\text{aq}}$ 之间的 Zn 同位素分馏与 Zn—O 键的长短无关,同时还认为分馏的大小与矿物是否含水、矿物表面的吸附常数无关,并且指出无机矿物表面吸附 Zn 导致的 ${}^{66}\text{Zn}/{}^{64}\text{Zn}$ 同位素分馏较小(0.2‰~0.3‰),不是导致自然环境中的 Zn 同位素变化的主要原因。

Balisteri 等(2008)通过混合富含金属的矿山废水与相对纯净的河水模拟自然形成的无定型 $\text{Fe}(\text{III})$ 氧化物/氢氧化物吸附 Zn 导致的 Zn 同位素分馏的过程,并在实验室中(20~22℃)研究了合成的六方针铁矿吸附各种含 Zn 物质(天然水、合成的矿山废水、 NaNO_3 溶液)导致 Zn 同位素分馏的过程。结果表明重同位素优先吸附到矿物表面。Balisteri 等(2008)认为吸附过程是封闭体系的平衡同位素分馏, $\text{Zr}(\text{II})_{\text{aq}}$ 与吸附在矿物表面的 $\text{Zn}(\text{II})_{\text{ad}}$ 的 ${}^{66}\text{Zn}/{}^{64}\text{Zn}$ 的分馏系数是 $\alpha_{\text{Zr}(\text{II})_{\text{aq}}-\text{Zr}(\text{II})_{\text{ad}}} = 0.999 48$ 。相比于水溶液中离子,矿物表面的金属—O 键短,配位数低,键能强,键能发生变化是导致同位素分馏的原因。

Pokrovsky 等(2005b)和 Balisteri 等(2008)的实验结果是不同的。前者认为 Zn 同位素分馏与键能没有明显关系,而后者则认为键能越强,发生的 Zn 同位素分馏越大。究竟是什么机制在控制过渡族元素在固-液相之间的同位素分馏目前还不很清楚,稳定同位素质量分馏的基本理论认为重同位素优先进入键能强的化合物中(Criss, 1999)。具体是什么原因导致二者的结果不同还有待于进一步研究。

2 沉淀过程中的锌同位素分馏

Maréchal 和 Sheppard(2002)研究了 ZnCl_2 和 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_2$ 溶液分别在 30℃ 和 50℃ 条件下,分别与方解石反应生成菱锌

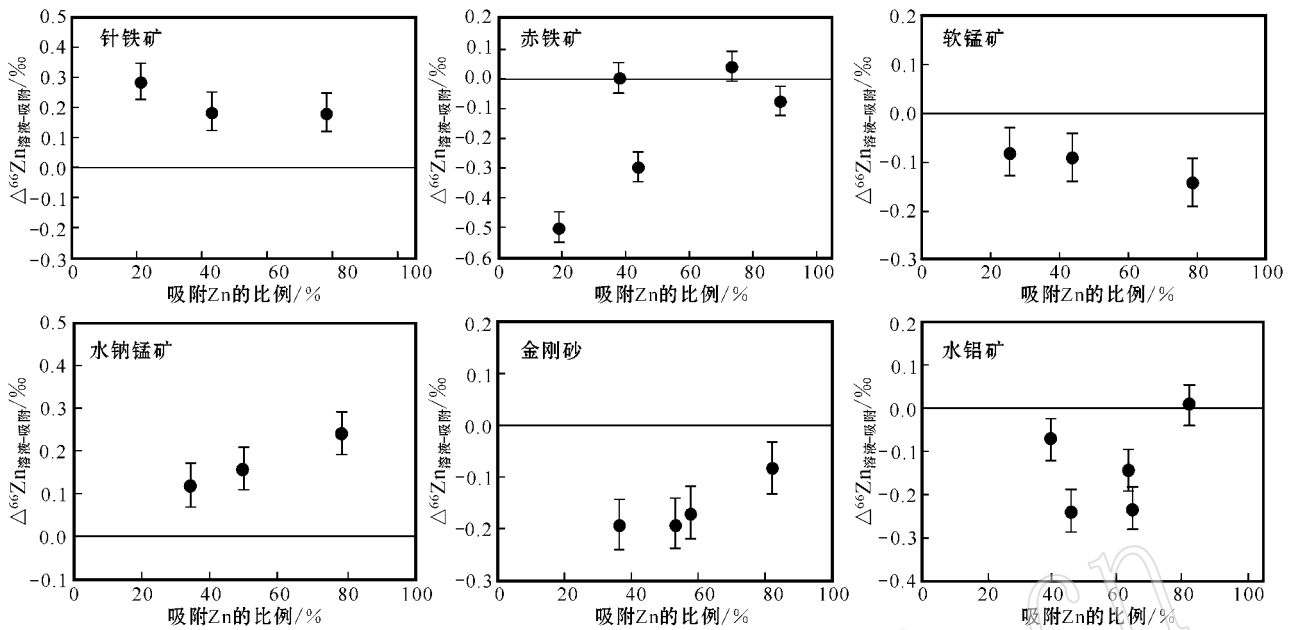


图 2 矿物吸附 Zn 的过程中产生的 Zn 同位素分馏 (引自 Pokrovsky 等 2005b)

Fig. 2 Zn isotope fractionation during adsorption on minerals (from Pokrovsky *et al.*, 2005b)

矿 ($ZnCO_3$) 的过程中导致的 Zn 同位素分馏。结果发现矿物中富集轻同位素, $^{66}Zn/^{64}Zn$ 分馏系数 $\alpha_{\text{溶液-菱铁矿}}$ 分别为 1.000 04 和 1.000 11。30℃ 下和 50℃ 下的实验结果在仪器误差范围内是一致的, 因此认为温度对 Zn 同位素分馏的影响不明显。

3 扩散过程中的锌同位素分馏

Rodushkin 等 (2004) 研究了 20℃ 下扩散过程中的 Zn 同位素分馏。Rodushkin 等 (2004) 分别使用两种不同的扩散池做了扩散的分馏实验: ① 将 1 mL 10g/L 介质为 0.84 mol/L 的 $Zn(NO_3)_2$ 注入聚丙烯试管底部, 将足够的石英砂加入试管底部并且将溶液完全覆盖, 将 9 mL 0.84 M HNO_3 注入; ② 将酸式滴定管的下端使用封口膜密封, 将相同浓度和介质的 $Zn(NO_3)_2$ 注入滴定管底部并将螺栓拧紧, 在螺栓上部注入 12 mL 0.84 M HNO_3 , 然后将螺栓轻轻打开。72 h 后, 将溶液移出, 使用 MC-ICP-MS 分析溶液的 Zn 同位素组成。以上两种实验的结果发现, 使用不同扩散池的分馏实验得到的结果是一致的。随着扩散距离增加, 溶液中的 Zn 同位素组成 (相对于原始溶液) 逐渐减小, $\delta^{66}Zn$ 的变化超过 -0.3‰ (图 3)。Rodushkin 等 (2004) 认为在研究水环境中不同浓度样品的同位素组成时, 必须考虑扩散作用的影响。

4 还原过程中的锌同位素分馏

Kavner 等 (2008) 研究了电解还原 $ZnSO_4$ 溶液生成金属 Zn 过程中的同位素分馏, 电镀液为 1 mol/L H_2SO_4 介质的 1 mol/L

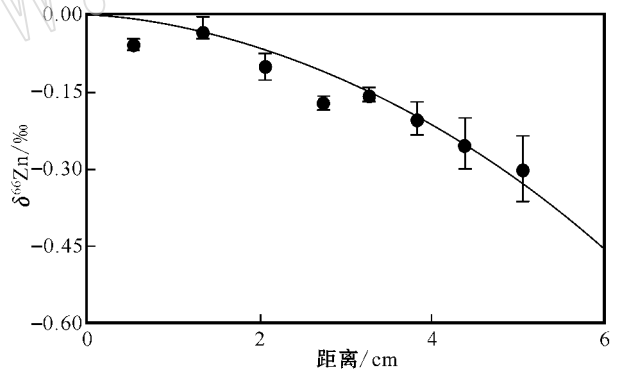


图 3 $\delta^{66}Zn$ 与扩散距离之间的相关关系 (引自 Rodushkin 等 2004)

Fig. 3 $\delta^{66}Zn$ as a function of diffusion distance (from Rodushkin *et al.*, 2004)

的 $ZnSO_4$ 。Kavner 等 (2008) 进行了两组电解实验研究, 第 1 组实验的目的是检验动力对于同位素分馏的影响, 研究使用不同的过电位 ($-25 \sim -800$ mV) 和不同的电荷总数 ($5 \sim 50$ C) 电解 Zn 时对同位素分馏的影响。结果发现金属 Zn 富集轻同位素, 相对于原始溶液 $\delta^{66}Zn$ 为 $-3.5\text{‰} \sim -2.45\text{‰}$, 并且过电位越大, 发生的 Zn 同位素分馏越小 (图 4)。实验还发现过电位相同时, 不同的电荷总数对于分馏的影响很小, 但总体的趋势是随着电荷总数的增加分馏减小 (Kavner *et al.*, 2008)。第 2 组实验是研究在固定过电位下 (-800 mV) 逐步电解过程中导致的 Zn 同位素分馏。实验过程中, 每通过 1000 C 电荷就更换一个新的阴极。通过对不同阴极上的金属

Zn 以及残余溶液中 Zn 的同位素分析发现,逐步电解过程中的 Zn 同位素分馏符合瑞利分馏模型,通过最小二乘法可以得出金属 Zn 与原始溶液间的 $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ 的瑞利分馏系数 α 为 0.9981 (图 5) (Kavner *et al.*, 2008)。

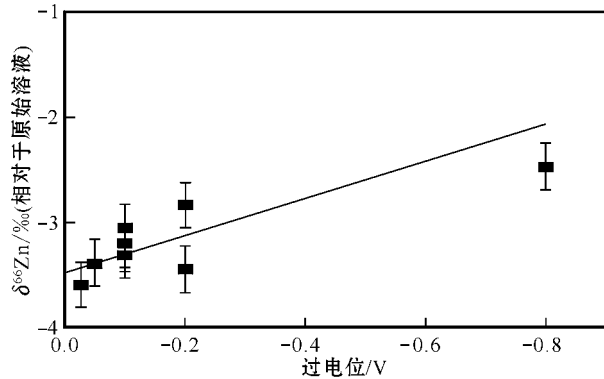


图 4 金属 Zn 的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 随过电位大小的变化 (引自 Kavner 等, 2008)

Fig. 4 Zn isotope fractionation as a function of overpotential (from Kavner *et al.*, 2008)

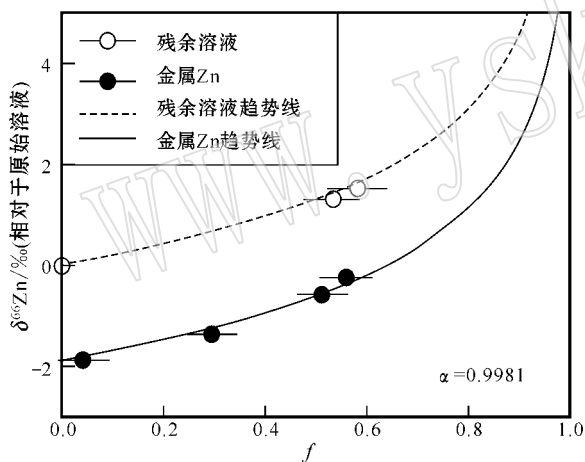


图 5 逐步电解过程中 $\delta^{66}\text{Zn}$ 随反应分数的变化 (引自 Kavner 等, 2008)

Fig. 5 Isotope evolution data and model of isotope fractionation during stepwise electroplating (from Kavner *et al.*, 2008)

5 生物参与过程中的锌同位素分馏

5.1 硅藻表面吸附过程中的锌同位素分馏

Gélabert 等(2006)做了两组实验,研究了硅藻表面吸附 Zn 导致的 Zn 同位素分馏:①两种固着硅藻 AMIN 与 NMIN 在 20℃ 下短期吸附 Zn 的同位素分馏实验,结果发现硅藻表面富集重的 Zn 同位素,在 pH 值为 7.6 ~ 8.1 时, $\Delta^{66}\text{Zn}_{\text{Zn}(\text{II})_{\text{ad}}-\text{Zn}(\text{II})_{\text{aq}}}$ 分别为 0.43‰ (NMIN) 和 0.27‰ (AMIN);②NMIN 的硅藻细胞膜在 25℃ 下可逆吸附 Zn 的

同位素分馏实验,结果发现 NMIN 硅藻细胞膜在 pH 值为 5.4 ~ 5.6 时 $\Delta^{66}\text{Zn}_{\text{Zn}(\text{II})_{\text{ad}}-\text{Zn}(\text{II})_{\text{aq}}}$ 为 0.35‰。生物吸附 Zn 的过程中发生同位素分馏的原因可能是:与硅藻相互作用时, Zn 的配位数发生了变化。Zn(II) 在溶液中与水分子形成络合物的配位数为六,当 Zn 在细胞内或细胞表面与羧酸盐基、胺基以及硅羟基形成络合物时,配位数就变为四(Pokrovsky *et al.*, 2005a)。这与稳定同位素质量分馏的基本理论相符,即配位键的键能越强,化合物就越富集重同位素(Criss, 1999)。然而目前并没有建立配位键长度与 Zn 同位素分馏之间的简单的相关关系。Gélabert 等(2006)还发现,生物吸附 Zn 过程中的同位素分馏与细胞表面的吸附常数成正相关关系;不同硅藻的 $\Delta^{66}\text{Zn}_{\text{Zn}(\text{II})_{\text{ad}}-\text{Zn}(\text{II})_{\text{aq}}}$ 与硅藻表面的吸附常数成正相关(NMIN > AMIN);活的 NMIN 与 NMIN 硅藻细胞膜吸附 Zn 导致的 Zn 同位素分馏的大小也与吸附常数成正相关(活的 NMIN > NMIN 细胞膜)。

John 等(2007)研究了大洋海链藻吸附 Zn 过程中发生的 Zn 同位素分馏。实验温度为 20℃,培养液为海水加营养元素以及不同含量的 Zn ($10^{-11.5} \sim 10^{-8.5}$ mol/L),代表了贫营养海水和沿岸海水。一个对数生长期后,通过过滤将大洋海链藻和培养液分离,然后将细胞平均分为两部分,其中一部分使用草酸与 EDTA 的混合液清洗以达到去除吸附在细胞外 Zn 的目的(Tang and Morel, 2006)。结果发现没有清洗的细胞的 Zn 同位素组成 (-0.05‰ ~ 0.38‰) 高于培养液,而清洗过的细胞的 Zn 同位素组成低于培养液(图 6)。使用草酸与 EDTA 混合液清洗下来的、吸附在细胞外部 Zn 的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 的范围为 0.09‰ ~ 0.52‰,说明细胞吸附重同位素。并且发现随着 Zn(II) 浓度的增加,吸附部分的 Zn 同位素变重(图 6) (John *et al.*, 2007)。

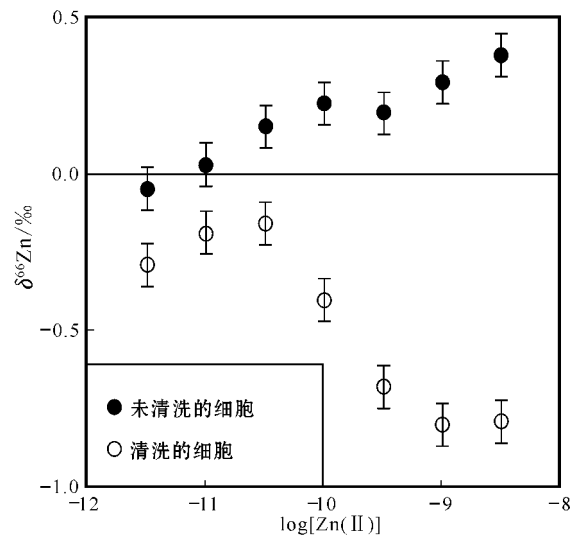


图 6 清除和未清除细胞外层细胞的 Zn 同位素组成 (引自 John 等, 2007)

Fig. 6 Comparison of Zn isotope compositions between washed and unwashed cells (from John *et al.*, 2007)

5.2 硅藻吸收过程中的锌同位素分馏

Gélabert 等(2006)对硅藻 TW、SC、NMIN 和 AMIN 吸收溶液中 Zn 的过程中导致的同位素分馏进行了研究。实验温度是 20℃, SC 的实验 pH 值为 7.95, 实验时间为 4 周, 其他 3 种硅藻的实验 pH 值均为 7.75, 实验时间为 3 周。实验结束后通过离心将硅藻与培养液分离, 结果发现硅藻中富集重同位素, $\Delta^{66}\text{Zn}_{\text{硅藻}-\text{培养液}}$ 分别为 0.27‰(TW)、0.08‰(SC)、0.21‰(NMIN) 和 0.19‰(AMIN)。

许多生物吸收 Zn 可以通过两种传输方式进行: 高亲合转运和低亲合转运 (Zhao and Eide, 1996; Hacisalihoglu *et al.*, 2001; Sunda and Hunstman, 1992, 1998)。所有真核浮游植物以及 3 种硅藻(颗石藻、海洋浮游藻和衣藻)有一个共同点: 高亲合转运与低亲合转运的转折点都发生在 Zn 的浓度为 $\sim 10^{-10}$ mol/L 时 (Sunda and Hunstman, 1992, 1998)。这两种转运方式的区别在于吸收 Zn 的速率以及表观饱和常数不同, 每种转运方式都是多种转运蛋白综合作用的结果。John 等(2007)研究了大洋链藻吸收 Zn 过程中发生的同位素分馏。实验结果发现大洋链藻中的 Zn 同位素组成与培养液中 Zn 的浓度以及大洋链藻吸收 Zn 的主要方式相关(图 7)。当培养液中 Zn 的浓度较低时, 大洋链藻吸收 Zn 以高亲合转运为主, 细胞与培养液之间的 Zn 同位素分馏 $\Delta^{66}\text{Zn}_{\text{细胞}-\text{培养液}}$ 为 -0.2‰; 当培养液中的 Zn 的浓度较高时, 则以低亲合转运为主, $\Delta^{66}\text{Zn}_{\text{细胞}-\text{培养液}}$ 为 -0.8‰(图 7)。John 等(2007)认为大洋链藻以高亲合转运方式吸收 Zn 时, 海藻自身可能并没有导致 Zn 同位素分馏, 海藻体内富集轻同位素的原因可能是因为到达海藻的 Zn 比培养液中的 Zn 的同位素组成轻。Zn(II)_{aq} 和与 EDTA 螯合的 Zn 之间的同位素

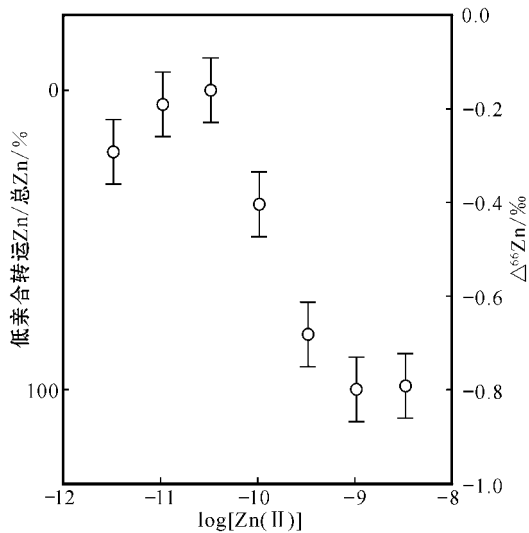


图 7 高亲和性和低亲和性传输导致的不同程度的 Zn 同位素分馏(引自 John 等, 2007)

Fig. 7 Different degrees of Zn isotope fractionation produced by the high- and low-affinity transport (from John *et al.*, 2007)

平衡分馏为 -0.16‰ (Ban *et al.*, 2002), 海洋中存在的有机配位体与 Zn 形成配位键的键能和 EDTA 与 Zn 形成配位键的键能类似, 扩散也可以导致 Zn 同位素分馏 (Rodushkin *et al.*, 2004)。这二者综合作用的结果完全可以解释大洋海链藻以高亲合转运方式吸附 Zn 时与培养液间的同位素分馏。当大洋海链藻以低亲合转运方式吸收 Zn 时发生的同位素分馏比较大, John 等(2007)认为可能的原因是在吸收过程中, 同位素组成较轻的 Zn 容易透过细胞膜。

生物一般都是优先利用轻同位素 (von Blanckenburg *et al.*, 2001; Zhu *et al.*, 2002; Walczyk and von Blanckenburg, 2002), 为什么 Gélabert 等(2006)的结果显示硅藻吸收了重的 Zn 同位素呢? 本文认为这可能是由于 Gélabert 等(2006)的分离方式造成的。Gélabert 等(2006)只通过离心将硅藻和培养液分离, 并没有如 John 等(2007)那样将吸附在硅藻细胞上的 Zn 去除。分离后的硅藻细胞上还有许多吸附态的 Zn, 而吸附态的 Zn 富集重同位素 (Pokrovsky *et al.*, 2005b; Gélabert *et al.*, 2006; John *et al.*, 2007), 导致硅藻细胞整体富集重同位素。实际上, Gélabert 等(2006)的实验结果表明, 整体 NMIN 硅藻的 Zn 同位素组成 ($\delta^{66}\text{Zn} = 0.21\text{‰}$) 比硅藻细胞膜吸附的 Zn 的同位素组成 ($\delta^{66}\text{Zn} = 0.35\text{‰}$) 轻, 说明真正进入硅藻细胞内的 Zn 富集轻同位素。

5.3 高等植物吸收过程中的锌同位素分馏

Weiss 等(2005)研究了高等植物生长过程中的 Zn 同位素分馏, 在分别含有乙二胺四乙酸 (EDTA)、羟乙基乙二胺三乙酸 (HEDTA) 和氨三乙酸 (NTA) 的 Zn 溶液中培养水稻、西红柿和莴苣, 2 d 后分别测定残余溶液中和植物的根、茎的 Zn 同位素组成, 结果(图 8)显示这 3 种植物的根和茎的 Zn 同位素组成具有相同趋势: 根部的 Zn 同位素比培养液的 Zn 同位素组成重, $\Delta^{66}\text{Zn}_{\text{根}-\text{培养液}}$ 为 0.08‰~0.18‰, 可能的原因是根部表面吸附培养液中 Zn 的重同位素; $\Delta^{66}\text{Zn}_{\text{茎}-\text{根}}$ 为 -0.26‰~-0.52‰, 可能反映了植物细胞吸收 Zn 是生物控制、膜运输控制的过程。使用不同培养液时, 根与培养液之间的 Zn 同位素分馏比较一致, 使用 HEDTA+NTA 培养液时, 茎与根之间的 Zn 同位素分馏 (-0.30‰~-0.52‰) 明显比使用 EDTA 培养液时产生的 Zn 同位素分馏 (-0.26‰~-0.36‰) 大。Weiss 等(2005)认为可能的原因是: 培养液中存在两种形态的 Zn: Zn(II)_{aq} 和螯合的 Zn, 高等植物优先吸收 Zn(II)_{aq} (Hacisalihoglu and Kochian, 2003)。由于共价键强弱不同, 不同形态的 Zn 的同位素组成也不同, Zn(II)_{aq} 的同位素组成相对于螯合的 Zn 要轻 (Bigeleisen & Mayer, 1947)。不同培养液中 Zn(II)_{aq} 的所占的比例不同, HEDTA+NTA 培养液中的 Zn 的比例比 EDTA 培养液中的小, 也就是说 HEDTA+NTA 培养液中 Zn(II)_{aq} 的同位素组成要比 EDTA 培养液中的轻, 所以使用 HEDTA+NTA 培养液的植物比使用 EDTA 培养液的植物发生的同位素分馏程度大, 如图 8。植物茎的 Zn 同位素亏损程度与植物的种类相关, 西红柿的 Zn 同位素组成最轻, 水稻亏损程度最小(图 8)。

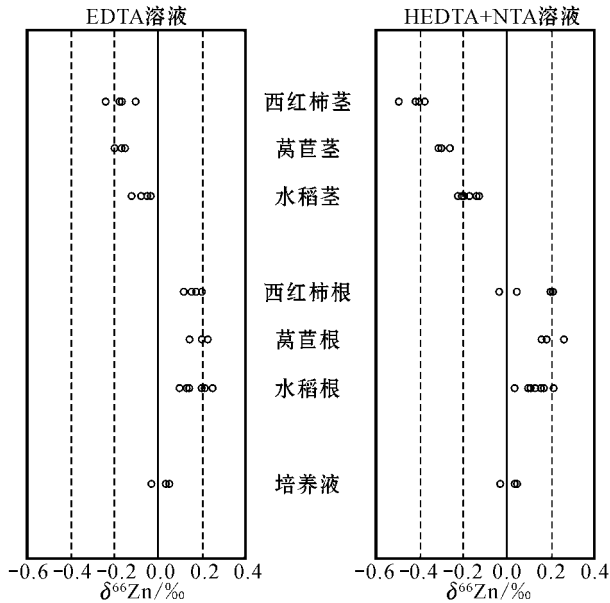


图 8 高等植物生长过程中的锌同位素分馏 引自 Weiss 等, 2005)

Fig. 8 Zn isotope fractionation during the growth of high plants (from Weiss *et al.*, 2005)

Viers 等(2007)研究了喀麦隆南部 Nsimi 原始热带分水岭土壤-植物生态系统中的 Zn 同位素组成。6 个植物样品和 2 个枯枝落叶层样品中 $\delta^{66}\text{Zn}$ 变化范围是 $-0.91\text{‰} \sim 0.75\text{‰}$, 其中叶子的 Zn 同位素变化范围最大 ($-0.91\text{‰} \sim 0.63\text{‰}$), 茎的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 的变化范围其次 ($0.09\text{‰} \sim 0.76\text{‰}$), 根的 Zn 同位素组成的变化范围最小 ($0.51\text{‰} \sim 0.75\text{‰}$)。草本植物中叶子和根、茎的 Zn 同位素组成类似, 而木本植物中叶子的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 明显比根和茎的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 小, 如图 9。植物通过两种方式吸收 Zn: 第 1 种是被动吸收 (通过扩散作用吸收), 木质部溶液从根部扩散到叶的过程中, 随着扩散距离的增加, Zn 同位素应该逐渐变轻 (Rodushkin *et al.*, 2004); 第 2 种是主动吸收, 在转移的过程中, Zn 被蛋白质主动吸收或转移到相邻的细胞中 (Longnecker and Robson, 1993), 在这个过程中, 重同位素优先被蛋白质结合 (Zhu *et al.*, 2002; Johnson *et al.*, 2004; Gélabert *et al.*, 2006), 而木质部溶液中的 Zn 富集轻同位素。叶子的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 为负值是这两个过程综合作用的结果 (Viers *et al.*, 2007)。Viers 等(2007)观察发现叶子与根、茎的 Zn 同位素分馏大小与植物的高度有关, 植物越高其分馏愈大, 因此有可能是 Zn 在植物体中的被动扩散过程引起同位素分馏, 但木本植物中叶子的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 比较小还有一个可能, 就是大气沉降中 Zn 的同位素组成比较轻。Viers 等(2007)认为植物和土壤中 Zn 同位素组成需要考虑大气的潜在影响。大气对植物存在两种潜在的影响, 其一是大气中的元素直接作用于植物的树皮和叶 (Freydier and Viers, 2003), 其二是大气中的元素进入土壤而后再进入植物。枯枝落叶层中主要生物量是树叶, 但其 $\delta^{66}\text{Zn}$ 有别于树叶的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 的原因可能是大气中的 Zn 是枯枝落叶层中 Zn 的重要来源。

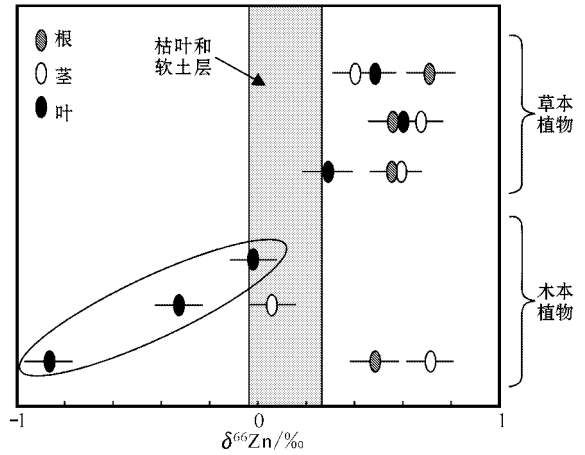


图 9 草本植物和木本植物的 Zn 同位素组成 (引自 Viers 等, 2007)

Fig. 9 Zn isotopic composition of herbaceous and tree species (from Viers *et al.*, 2007)

在植物各个部位利用 Zn 的过程中, 如果扩散作用是吸收的主要方式, 那么随着扩散距离的增加, 也就是随着植物的高度增加, 木质部中的 Zn 同位素应该越来越重, 相应的植物叶子中的 Zn 同位素组成也应该是最重的, 这与实验结果不符 (Weiss *et al.*, 2005; Viers *et al.*, 2007)。所以本文认为, 起主导作用的可能是主动吸收。

通过对比 Viers 等(2007)与 Weiss 等(2005)的研究结果发现, 二者的主要结论是一致的, 相对于土壤或培养液, 根都富集重同位素, 可能的原因是根部表层吸附土壤或培养液中的 Zn 进入植物根部, 导致根部的 Zn 同位素组成较重, Gélabert 等(2006)的实验也证明了这一点。二者的结论所不同的是: Weiss 等(2005)认为茎的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 比根的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 小, Viers 等(2007)认为二者之间没有明显差异。

6 结语

当前, Zn 同位素地球化学研究还处在起步阶段, 虽然学者对部分 Zn 同位素分馏的物理化学和生物过程进行了研究, 但与实际应用的需求还有很大差距。因此, Zn 同位素实验研究仍然需要进一步深化和扩展。相信在不远的将来, Zn 同位素将成为研究 Zn 来源和地球化学循环的重要手段。

References

- Balistrieri L S, Borrok D M, Wanty R B, *et al.* 2008. 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 Cosmochimica Acta*, 72(2): 311~328.
- Ban Y, Aida M, Nomura M, *et al.* 2002. Zinc isotope separation by ligand and exchange chromatography using cation exchange resin [J]. *Journal*

- of Ion Exchange, 13 : 8~14.
- Berg J M and Shi Y. 1996. The galvanization of biology : A growing appreciation for the role of zinc[J]. *Science*, 271 : 1 081~1 085.
- Bigeleisen J and Mayer M G. 1947. Calculation of equilibrium constants for isotopic exchange reactions[J]. *Journal of Chemical Physics*, 15 : 261~267.
- Bochatay L and Persson P. 2000. Metal Ion Coordination at the Water-Manganite (γ -MnOOH) Interface : II. An EXAFS Study of Zinc[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 229(2) : 593~599.
- Cloquet C, Carignan J, Libourel G. 2006. Isotopic composition of Zn and Pb atmospheric depositions in an urban/periurban area of north-eastern France[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 40 : 6 594~6 600.
- Criss R E. 1999. Principles of Stable Isotope Distribution[M]. Oxford : Oxford Univ. Press.
- Freydier R and Viers J. 2003. Isotopic study of lead transfer at the interface soil-plants-atmosphere[J]. *Geophys. Res. Lett.*, 30(5) : 1 227.
- Gélalbert A, Pokrovsky O S, Viers J, *et al.* 2006. Interaction between zinc and freshwater and marine diatom species : Surface complexation and Zn isotope fractionation[J]. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 70 (4) : 839~857.
- Hacisalihoglu G, Hart J J and Kochian L V. 2001. High and low-affinity zinc transport systems and their possible role in zinc efficiency in bread wheat[J]. *Plant Physiol*, 125 : 456~463.
- Hacisalihoglu G and Kochian L V. 2003. How do some plants tolerate low levels of soil zinc? Mechanisms of zinc efficiency in crop plants [J]. *New Phytologist*, 159 : 341~350.
- Li X, Pan G, Qin Y, *et al.* 2004. EXAFS studies on adsorption-desorption reversibility at manganese oxide-water interfaces : II. Reversible adsorption of zinc on δ -MnOOH[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 271(1) : 35~40.
- Longnecker N E and Robson A D. 1993. Distribution and transport of zinc in plants[A]. Robson A D. *Zn in Soils and Plants*[C]. Kluwer Academic Publishers, 93~106.
- John S G, Geis R W, Saito M A, *et al.* 2007. Zinc isotope fractionation during high-affinity and low-affinity Zinc transport by the marine diatom *Thalassiosira oceanica*[J]. *Limnology and Oceanography*, 52 (6) : 2 710~2 714.
- Johnson C M, Beard B L and Albarède F. 2004. Geochemistry of non-traditional stable isotopes[A]. Mineralogical Society of America. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*[C]. 55.
- Kavner A, John S G, Sass S, *et al.* 2008. Redox-driven stable isotope fractionation in transition metals : Application to Zn electroplating[J]. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 72(7) : 1 731~1 741.
- Maréchal C and Albarède F. 2002. Ion-exchange fractionation of copper and zinc isotopes[J]. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 66(9) : 1 499~1 509.
- Maréchal C N and Sheppard S M F. 2002. Isotopic fractionation of Cu and Zn between chloride and nitrate solutions and malachite or smithsonite at 30°C and 50°C[J]. *Goldschmidt Conference, Geochimica Cosmochimica Acta*, 66 : A484.
- Morel F M M, Reinfelder J R, Chamberlain C P, *et al.* 1994. Zinc and carbon co-limitation of marine phytoplankton[J]. *Nature*, 369 : 740~742.
- Pan G, Qin Y, Li X, *et al.* 2004. EXAFS studies on adsorption-desorption reversibility at manganese oxides-water interfaces : I. Irreversible adsorption of zinc onto manganite (γ -MnOOH)[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 271(1) : 28~34.
- Pokrovsky O S, Pokrovski G S, Gélalbert A, *et al.* 2005a. Speciation of Zn associated with diatoms using X-ray absorption spectroscopy[J]. *Environmental Science & Technology*, 39(12) : 4 490~4 498.
- Pokrovsky O S, Viers J and Freydier R. 2005b. Zinc stable isotope fractionation during its adsorption on oxides and hydroxides[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 291(1) : 192~200.
- Roberts D R, Ford R G and Sparks D L. 2003. Kinetics and mechanisms of Zn complexation on metal oxides using EXAFS spectroscopy[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 263(2) : 364~376.
- Rodushkin I, Stenberg A, Andrén H, *et al.* 2004. Isotopic fractionation during diffusion of transition metal ions in solution[J]. *Analytical Chemistry*, 76(7) : 2 148~2 151.
- Sunda W G and Huntsman A. 1992. Feedback interactions between zinc and phytoplankton in seawater[J]. *Limnol. Oceanogr.*, 37 : 25~40.
- Sunda W G and Huntsman A. 1998. Interactions among Cu^{2+} , Zn^{2+} , and Mn^{2+} in controlling cellular Mn, Zn, and growth rate in the coastal alga *Chlamydomonas*[J]. *Limnol. Oceanogr.*, 43 : 1 055~1 064.
- Tang D G and Morel F M M. 2006. Distinguishing between cellular and Fe-oxide-associated trace elements in phytoplankton[J]. *Marine Chemistry*, 98 : 18~30.
- Trainor T P, Brown Jr G E and Parks G. 2000. Adsorption and Precipitation of Aqueous $\text{Zr}(\text{II})$ on Alumina Powder[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 231(2) : 359~372.
- Trivedi P, Axe L and Tyson T A. 2001. An Analysis of Zinc Sorption to Amorphous versus Crystalline Iron Oxides Using XAS[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 244(2) : 230~238.
- Trivedi P, Axe L and Tyson T A. 2001. XAS Studies of Ni and Zn Sorbed to Hydrated Manganese Oxide[J]. *Environmental Science & Technology*, 35 : 4 515~4 521.
- Waychunas G A, Fuller C C and Davis J A. 2002. Surface complexation and precipitate geometry for aqueous $\text{Zr}(\text{II})$ sorption on ferrihydrite I : X-ray absorption extended fine structure spectroscopy analysis[J]. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 66(7) : 1 119~1 137.
- Viers J, Olivia P, Nonell A, *et al.* 2007. Evidence of Zn isotopic fractionation in a soil-plant system of a pristine tropical watershed (Nsimi, Cameroon)[J]. *Chemical Geology*, 239(1~2) : 124~137.
- von Blanckenburg F, Boettcher M E and Hofmann B. 2001. Iron isotope fractionation in microbial and nonbiological precipitates and the Human body[J]. *EOS Trans AGU*, 82(47) : V22D202.
- Walczyk T and von Blanckenburg F. 2002. Natural iron isotope variations in human blood[J]. *Science*, 295(2065) : 2 065~2 066.
- Weiss D J, Mason T F D, Zhao G J D, *et al.* 2005. Isotopic discrimination of Zinc in higher plants[J]. *New Phytologist*, 165 : 703~710.
- Zhao H and Eide D. 1996. The yeast ZRT1 gene encodes the zinc transporter protein of a high-affinity uptake system induced by zinc limitation[J]. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 93 : 2 454~2 458.
- Zhu X K, Guo Y, Williams R J P, *et al.* 2002. Mass fractionation process of the transition metal isotopes[J]. *Earth Planet Sci. Lett.*, 200 (1~2) : 47~62.