

土壤中有机质镉的同位素组成特征: 来自第一性原理计算的约束

张田迪¹, 邢乐才^{1,2}, 赵浩男¹, 李英¹, 谷一帆¹, 杨阳¹, 何洪涛^{1,2*}

(1. 河北工程大学 地球科学与工程学院, 河北 邯郸 056038;

2. 河北工程大学 河北省资源调查与研究重点实验室, 河北 邯郸 056038)

摘要: 基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理计算方法来精确量化有机质表面配合物(OSCs)和金属-有机框架(MOFs)形成过程中产生的镉(Cd)同位素平衡分馏。计算结果表明, 25 °C下 OSCs 和水溶液之间的 Cd 同位素平衡分馏较小且无明显的选择性, $\Delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{OSCs-Cd(aq)}} = -0.34\text{‰} \sim 0.02\text{‰}$ 。相反, Cd²⁺一旦从 OSCs 转换为 MOFs 时, Cd 同位素将产生极大的分馏, $\Delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{MOFs-Cd(aq)}} = -1.92\text{‰} \sim -0.29\text{‰}$ 。此外, Cd 的第一配位层中出现的 N 和 S 原子越多, MOFs 与水溶液之间的 Cd 同位素平衡分馏越大。计算结果范围覆盖了实验测定的表层土壤 Cd 同位素分馏, 表明土壤有机质中 Cd 的不同赋存状态控制着其同位素组成。最后, 这些分馏数据丰富了 Cd 同位素数据库, 便于学者们定量地使用 Cd 同位素手段来限定 Cd 的迁移转化过程。

关键词: 镉同位素; 同位素平衡分馏; 有机质表面络合; 金属-有机框架; 第一性原理计算

中图分类号: P736.4+4

文献标识码: A

Isotope Composition Characteristics of Cadmium in Soil Organic Matter: Constraints from First Principles Calculations

ZHANG Tiandi¹, XING Lecai^{1,2}, ZHAO Haonan¹,

LI Ying¹, GU Yifan¹, YANG Yang¹, HE Hongtao^{1,2*}

(1. School of Earth Science and Engineering, Hebei University of Engineering, Handan, Hebei 056038, China;

2. Key Laboratory of Resource Survey and Research of Hebei Province, Hebei University of Engineering,
Handan, Hebei 056038, China)

Abstract: In this study, first principles calculations based on density functional theory (DFT) were used to accurately quantify the equilibrium Cd isotope fractionations produced during the formation of organic surface complexes (OSCs) and metal-organic frameworks (MOFs). The results showed that the equilibrium Cd isotope fractionations between OSCs and the aqueous solution at 25 °C were small and insensitive, i. e., $\Delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{OSCs-aq}} = -0.34\text{‰} \text{ to } 0.02\text{‰}$. In contrast, the formation of MOFs produced significant Cd isotope fractionations, i. e., $\Delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{MOFs-aq}} = -1.92\text{‰} \text{ to } -0.29\text{‰}$. Additionally, the more N and S atoms appear in the first coordination layer of Cd, the greater the equilibrium fractionation of Cd isotopes between MOFs and aqueous solutions. Our calculation results cover the experimental determination of Cd isotope fractionation in surface soil, indicating that the different occurrence states of Cd in soil organic matter control its isotopic composition. Finally, these fractionation data enrich the Cd isotope database, making it easier for scholars to quantitatively use Cd isotope methods to limit the migration and transformation process of Cd.

Key words: Cd isotopes; equilibrium isotope fractionation; organic surface complexations; metal-or-

收稿日期:2023-03-22

基金项目:河北省自然科学基金资助项目(D2021402020, D2020402004);国家自然科学基金青年基金资助项目(41603011)

作者简介:张田迪(1998-),女,山东临沭人,硕士研究生,研究方向为同位素地球化学。

* 通信作者:何洪涛(1985-),男,江苏东海人,博士,副教授,研究方向为同位素地球化学。

ganic frameworks; first principles calculation

镉(Cd)是银白色带蓝色光泽的金属元素,位于周期表的第五周期第二副族中。它的偶次原子结构决定了它易失掉最外层电子,成为对称结构的钅型稳定离子^[1]。因此,在表生环境下 Cd 主要以+2 价形式存在。重金属 Cd 主要通过铅锌矿石的开采和冶炼、工业制造和滥用化学肥料等人为活动排放到土壤中,已成为全球土壤主要重金属污染物之一^[2]。大多数地质及环境样品中 Cd 含量极低,痕量、超痕量 Cd 元素含量的准确测定及高精度的同位素分析仍是一项具有挑战性的研究工作^[3]。然而,当环境中的某些物理化学过程能够导致较大的金属同位素分馏时,示踪工作变得复杂,需要识别和量化单个过程中的同位素分馏程度。例如,有机质表面吸附及螯合过程在表生条件下普遍存在,是影响 Cd 同位素分馏的重要过程,但该过程中的同位素分馏尚未得到有效的限定。有机质作为土壤的重要组成部分,占土壤固体部分的 5%。而有机质中 85%是腐殖质。腐殖质作为环境中许多必需和有毒微量元素的吸附剂,在控制其在土壤、沉积物和水生系统中的流动性和生物有效性中发挥着重要的作用^[4]。

确定分馏特征(程度)的方法主要有三种,分别是理论计算、实验测定、野外半定量评估^[5]。迄今为止,只有少数实验室对吸附和络合过程中镉同位素分馏进行了量化^[6]。然而,同位素交换平衡所需的时间尺度不同于元素平衡,很难判断同位素交换反应是否达到真正意义上的平衡。因此,将实验结果外推到自然条件时必须谨慎。如今,基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理计算方法已成为实验研究的重要补充^[7]。它可以提供同位素交换反应中关键步骤的详细信息。该技术的主要原理是分子的各种热力学性质(反应吉布斯自由能变化、IR 活性、化学位移等)与其电子密度具有紧密的函数关系。通过求解分子的 Schrödinger 方程,可以得到对应于最稳定的化学结构的电子能和体系波函数。作为同位素分馏因子计算中的关键参数,谐波振动频率即为电子能对原子坐标的二阶偏导。

1 理论与方法

本研究采用第一性原理计算方法对分子团簇进行几何构型优化。使用 BP86 作为交换相关函

数,采用混合基组描述体系的波函数,即 Cd 选择 LanL2MB 赝势基组^[8],H,O,N,和 S 原子选择 6-311G(d) 全电子基组^[9]。几何优化完成后,我们检查每一组构型的谐振动频率中是否存在虚频,以确认该构型是否对应势能面上的局部极小值。体系电子能和谐振动频率计算均通过 Gaussian09/Gaussian16 软件^[10-11]完成。

1.1 平衡分馏系数计算

Urey 等^[12-13]描述了化合物和单原子理想气体之间同位素交换的场景。他们提出了一个重要的参数,即约化配分函数(Reduced Partition Function Ratio, RPFR),来量化化合物相对富集重同位素的程度。该参数值大小主要取决于同位素替换前后的化合物的谐振动频率。RPFR 值越大于 1,表明该物质中的重同位素富集程度越大。

对于化合物和单原子理想气体之间的同位素交换反应:



式中,X'代表含有重同位素的单原子理想气体,X代表含有轻同位素的单原子理想气体,AX代表具有轻同位素的化合物,AX'代表具有重同位素的化合物。该反应的平衡常数可表示为

$$K = \frac{Q_{trans}^{AX} Q_{rot}^{AX} Q_{vib}^{AX} Q_{elec}^{AX}}{Q_{trans}^{AX'} Q_{rot}^{AX'} Q_{vib}^{AX'} Q_{elec}^{AX'}} \cdot \frac{Q_{trans}^X Q_{elec}^X}{Q_{trans}^{X'} Q_{elec}^{X'}} \quad (2)$$

其中 Q_{trans} 、 Q_{rot} 、 Q_{vib} 、 Q_{elec} 分别表示平动配分函数、转动配分函数、振动配分函数、电子配分函数。对于轻元素来说,同位素替换前后的化合物的基态电子能差异基本上是无法区分的,因此可以忽略电子配分函数对 RPFR 值的贡献。具体而言,平动配分函数、转动配分函数和振动配分函数可以表示成:

$$Q_{trans} = V \left(\frac{2\pi M k T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (3)$$

$$Q_{rot} = \frac{\pi^{1/2} (8\pi^2 k T)^{3/2} (I_A I_B I_C)^{1/2}}{\sigma h^3} \quad (4)$$

$$Q_{vib} = \prod_i \frac{e^{-u_i/2}}{1 - e^{-u_i}} \quad (5)$$

其中 V 是分子体积, M 是分子质量, I_A 是转动轴 A 的转动惯量, σ 是分子的对称数。 $u_i = hc\omega_i/kT$, h 为普朗克常数, k 为玻尔兹曼常数, T 为绝对温度(K), c 是光速, ω 为谐振动频率(cm^{-1})。使用

Teller-Redlich^[14]公式进一步近似,可以得到:

$$\left(\frac{M}{M'}\right)_{AX}^{3/2} \left(\frac{I_A I_B I_C}{I'_A I'_B I'_C}\right)_{AX}^{1/2} \left(\frac{m'}{m}\right)_X^{3n/2} = \prod_i \frac{u_i}{u'_i} \quad (6)$$

最终,平动配分函数比和转动配分函数比可以使用振动频率来表示。通过一系列数学变换,约化配分函数比(RPFR_(AX/AX'))定义如下:

$$\text{RPFR}_{(AX/AX')} = \frac{\sigma}{\sigma'} K = \prod_i^{3n-6} \frac{u'_i}{u} \left(\frac{e^{-\frac{u'_i}{2}}}{e^{-\frac{u}{2}}} \right) \left(\frac{1 - e^{-u}}{1 - e^{-u'_i}} \right) \quad (7)$$

RPFR 值等价于化学领域常用的 β 因子,即化合物与单原子理想气体的同位素分馏因子^[15]。当平衡共存的 A、B 两相的 RPFR 已知时,则同位素分馏系数 α 可以由它们的 RPFR(或 β 因子)的比值来表示:

$$\alpha_{A-B} = \frac{\text{RPFR}_A}{\text{RPFR}_B} = \frac{\beta_A}{\beta_B} \quad (8)$$

两相之间的同位素平衡分馏值由公式: $\Delta_{A-B} = \delta_A - \delta_B \approx 1000(\ln\beta_A - \ln\beta_B) = 1000\ln\alpha_{A-B}$ 计算得到。该公式将同位素理论计算与实验测定工作联系起来,便于同位素分馏数据的对比。

同时,本文利用最小均方根偏差法^[16]来确定每个含 Cd 物种 RPFR 值的平台值:

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{\sum_1^n (X - Y)^2}{n}} \quad (9)$$

其中 X 代表我们计算出的每一个 RPFR 值, Y 为预期的平台值。RMSE 值随 Y 值的变化而变化, RMSE 值取得最小值时对应的 Y 值,即为某含 Cd 物种的平台值。

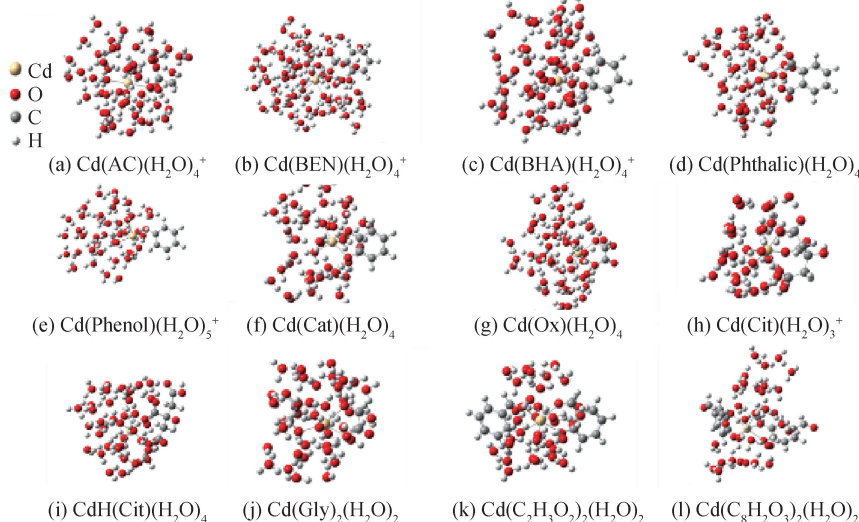


图 1 Cd OSCs 几何构型

Fig. 1 Geometric configurations of Cd OSCs

1.2 分子簇模型构建

腐殖酸的具体结构尚不清楚且分子量较大,其复杂程度超过了现阶段的计算模拟能力,但是已知腐殖酸的各吸附点位上能够络合金属离子的结构主要为含氧官能团,如羧基和酚羟基等。因此,我们使用小分子有机酸来代替腐殖酸,以此构建 OSCs 和 MOFs 的初始构型。OSCs 初始构型优化结束后,在优化好的构型上继续添加水分子,搭建下一组吸附态的初始构型。每次加 6~7 个水分子,建立下一组吸附 Cd 的初始构型。添加的水分子放置在氢键的成键范围内(1.8~2.1 Å),并且使水分子中的氧原子(或者氢原子)尽可能与其他水分子的氢原子(或者氧原子)形成氢键。每完成一组构型优化,提取谐振动频率,计算 RPFR 值。随着添加水分子数量的增加,RPFR 值逐渐收敛于平台值。同时,腐殖酸中的 N、S 也可作为供体原子与金属络合。根据 CCDC 晶体数据库中心提供的构型数据,对其构型进行修改来构建 MOFs 构型。OSCs 和 MOFs 之间的区别在于,OSCs 构型模拟 Cd 吸附在有机质表面,周围有较多的水分子,而 MOFs 构型模拟 Cd 脱水进入有机质内部,配体中无水或水分子较少。在 MOFs 构型中我们还考虑了具有羟基、羧基、N 原子和 S 原子不同组合的有机配体情形。

2 结果与讨论

2.1 OSCs 和 MOFs 的几何构型

优化完成的 OSCs 和 MOFs 构型见图 1。同位素平衡分馏主要受到局部结构的控制^[17],一般为距离目标原子 3~5 Å 范围内的化学作用。因此,

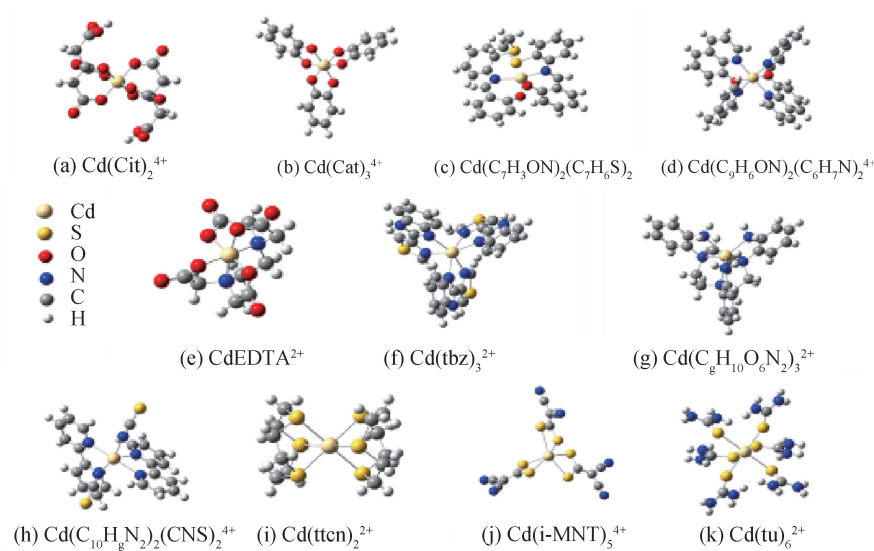


图 2 Cd MOFs 几何构型

Fig. 2 Geometric configurations of Cd MOFs

对 Cd 原子周围化学环境模拟的准确性主要决定了同位素分馏系数计算的准确性。从图 1、图 2 中,可以看出 OSCs 和 MOFs 均保留住了 Cd-O 八面体的初始构型。在 OSCs 中 Cd-O 平均键长为 2.33 Å,在

MOFs 中 Cd-O 平均键长为 2.40 Å。同时,Cd 与 N 或 S 配位,将会增大 Cd 与第一配位层的原子间距。计算的 Cd-O 键长与公开发表的数据(表 1)吻合较好,在一定程度上保证了 1 000 lnβ 的正确性。

表 1 含 Cd 物种与水溶液之间的平衡同位素分馏

Tab. 1 Equilibrium isotopic fractionations between Cd-containing species and the aqueous solution

含 Cd 物种形态	1 000 lnβ (‰, 25 °C)	Cd-O 键长 /Å	Δ ^{114/110} Cd _{SOCS/MOFs-aq} (‰, 25 °C)
Cd(AC)(H ₂ O) ₅₂ ⁺	1.191	2.33, 2.29 ^[6] , 2.3 ^[18] , 2.26 ^[19]	-0.13, -0.15±0.01 ^[6]
Cd(BEN)(H ₂ O) ₇₀ ⁺	1.184	2.33	-0.16, -0.15±0.01 ^[6]
Cd(BHA)(H ₂ O) ₅₂ ⁺	1.262	2.32, 2.28 ^[20]	0.02
Cd(Phenol)(H ₂ O) ₄₁ ⁺	1.201	2.33	-0.12
Cd(Cat)(H ₂ O) ₄₃	1.214	2.33	-0.09
Cd(Ox)(H ₂ O) ₄₈	1.207	2.33	-0.11
Cd(Cit)(H ₂ O) ₃₃ ⁻	1.148	2.33, 2.34 ^[21]	-0.24
Cd(Phthalic)(H ₂ O) ₄₀	1.142	2.34	-0.25
CdH(Cit)(H ₂ O) ₄₀	1.173	2.33, 2.33 ^[22]	-0.20
Cd(Gly) ₂ (H ₂ O) ₅₈	1.105	2.35	-0.34
Cd(C ₇ H ₅ O ₂) ₂ (H ₂ O) ₃₈	1.202	2.31	-0.11
Cd(C ₈ H ₇ O ₃) ₂ (H ₂ O) ₃₂	1.147	2.35	-0.24
Cd(Cat) ₃ ⁴⁻	0.813	2.40	-1.01
Cd(cit) ₂ ⁴⁻	0.909	2.39	-0.79
Cd(C ₇ H ₅ ON) ₂ (C ₇ H ₆ S) ₂	0.960	2.20 (2.39*, 2.87**)	-0.67
Cd(C ₉ H ₆ ON) ₂ (C ₆ H ₇ N) ₂ ⁴⁻	1.125	2.26 (2.44*)	-0.29
CdEDTA ²⁻	1.181	2.31, 2.40 ^[22] , 2.28 ^[21] , 2.46*, 2.48 ^{[20]*} , 2.46*	-0.16, 0.08 ^[21]
Cd(tbz) ₃ ²⁺	0.950	2.43*, 2.41 ^[23]	-0.70
Cd(C ₈ H ₁₀ O ₆ N ₂) ₃ ²⁺	1.116	2.44*	-0.31
Cd(C ₁₀ H ₈ N ₂) ₂ (CNS) ₂ ⁴⁻	1.009	2.40*, 2.39 ^[24]	-0.56
Cd(ttcn) ₂ ²⁺	0.638	2.77**	-1.42
Cd(i-MNT) ₃ ⁴⁻	0.421	2.87**	-1.92
Cd(tu) ₆ ²⁺	0.495	2.82**	-1.75

注: Cd-N 键长*, Cd-S 键长**。

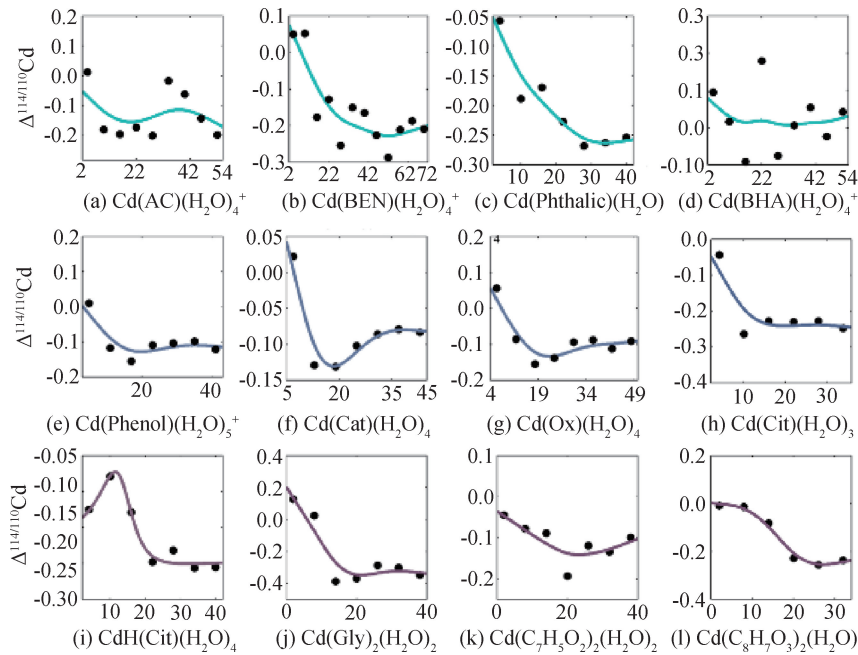


图3 溶剂效应对 OSCs 与溶液间 Cd 同位素分馏的影响

Fig. 3 Effect of solvent effect on Cd isotope fractionations between aqueous OSCs and the solution

2.2 同位素平衡分馏

基于水溶液的 RPFR 值 ($1.002\ 887$)^[7], 计算出 25 ℃ 下 OSCs 和 MOFs 与水溶液之间的 Cd 同位素平衡分馏值 (图 3)。发现, OSCs 溶剂效应模拟的准确性直接影响到 Cd 同位素平衡分馏值的选取。随着水化层中水分子数的逐渐增加, 分馏值由波动状态逐渐收敛, 直到达到平台值。

最终, 获得了 OSCs 与溶液之间的 Cd 同位素平衡分馏为 $-0.34‰ \sim 0.02‰$, 最大值为 $0.02‰$, 最小值为 $-0.34‰$, 平均值为 $-0.17‰$ 。同样地, 我们获得了 MOFs 与溶液之间的 Cd 同位素平衡分馏为 $-1.92‰ \sim -0.29‰$, 最大值为 $-0.29‰$, 最小值为 $-1.92‰$, 平均值为 $-0.87‰$ 。明显地, 当 Cd 与 N 或 S 配位, 同位素分馏更为显著。

计算结果与土壤剖面的测试结果是一致的 (图 3)。由于土壤矿物表面吸附过程产生的 Cd 同位素分馏在分馏方向和分馏程度上与有机质表面吸附过程相当, 其中铁 (氢氧) 氧化物分馏值为 $(-0.53 \pm 0.04)‰$ ^[25], 锰氢氧化物分馏值为 $(-0.24 \pm 0.12)‰ \sim (-0.54 \pm 0.14)‰$ ^[26], 粘土矿物分馏值为 $-0.13‰$ ^[22], 这使得土壤体系 Cd 同位素组成的解释变得复杂。

目前, 可用的有机质与水溶液之间的 Cd 同位素分馏只有 Zhao 等人^[21] 的计算和 Ratié 等人^[6] 的实验。Zhao 等人^[21] 计算的 Cd 同位素分馏为正值, 表明有机质更倾向富集重 Cd 同位素,

这与我们的结果相反 (图 4), 这是因为他们的计算中使用的是隐式溶剂模型, 而不是显示溶剂模型。这可能导致 Cd 原子周围局部结构的不精确表达, 这对同位素平衡分馏计算是极为重要的。Ratié 等^[27] 认为当 Cd 与腐殖酸的羧基位点形成配合物时, Cd 同位素分馏为 $(-0.15 \pm 0.01)‰$, 这与我们关于乙酸和苯甲酸体系的计算是一致的。

此外, 已经发表的部分体系的 Cd 同位素分馏数据可以用来证实我们计算出来的分馏范围能覆盖自然界观察到的分馏范围。具体来说, 有两种类似体系: 表层土壤 ($0 \sim 20\text{ cm}$) 和 A 层土壤。作为耕作土层, 表层土壤中通常富含有机质。Ratié 等人^[27] 分别在 Avilés (Spain) 和 Přebíram (Czech Republic) 两个地区的海滩区域、靠近道路附近和林区采集了地表 $0 \sim 10\text{ cm}$ 的土壤进行分析, 无论是利用 KNO_3 化学提取或薄膜扩散梯度技术 (DGT) 来提取土壤中 Cd (主要为水溶态和离子交换态), 溶液都相对富集重 Cd 同位素, 计算得到 Cd 同位素分馏值为 $\Delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{soil-KNO}_3} = -0.53‰ \sim -0.18‰$ 和 $\Delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{soil-DGT}} = (-0.51 \pm 0.29)‰ \sim (-0.01 \pm 0.08)‰$ 。此外, Wiggenshauser 等^[28] 采集并测定了瑞士 A 层土壤及 A 层提取物, 发现 A 层土壤相对于其提取物富集轻 Cd 同位素, 得到 $\Delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{A horizon-pore water}} = -0.16‰ \sim -0.45‰$ 。Imseng 等^[29] 测定了三种瑞士耕地土壤的 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值, 得

到 $\Delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{soil-seepage water}} = (-0.53 \pm 0.02)\text{‰} \sim (-0.73 \pm 0.09)\text{‰}$; Liao 等^[30]测定了成都平原城乡地区土壤的 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值,表明相对于基岩,新形成的土壤相中富集轻 Cd 同位素,即 $\Delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{soil-bedrock}} = -0.35\text{‰} \sim 0.01\text{‰}$ 。Chrastný 等^[19]系统研究了波兰南部地区铅锌矿采矿和冶炼污染土壤的 Cd 同位素组成,发现森林剖面 (FP1) 和草地土壤剖面 (MP1) 的 C 层代表的土壤背景 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 与闪锌矿相同,这意味着这个地区的土壤被广泛地污染了。考虑到表层土壤 (FP1 的 O 层和 MP1 的 A 层) 受到大气沉积物的干扰,选取 FP1 A 层和 C 层的 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 差值 $\Delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{A层-C层}} = (-0.59 \pm 0.25)\text{‰}$ 来验证我们的计算。值得注意的是,土壤体系的测试结果正好位于 $\Delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{SOCs-aq}}$ 和 $\Delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{MOFs-aq}}$ 之间 (图 4)。当 OSCs 和 MOFs 被认为是两个端元时,计算范围涵盖了表土层中已发表的 Cd 同位素的测定结果。也就是说,有机质土壤的 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值反映了 OSCs 和 MOFs 信号的二元混合。

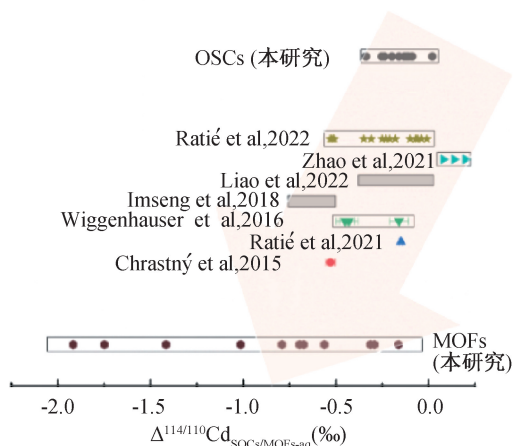


图 4 含 Cd 有机物-溶液之间同位素平衡分馏

Fig. 4 Cd isotopic equilibrium fractionation between organic matter and the solution

3 结论

25 °C 以下,有机质表面配合物 (OSCs) 与水溶液之间的 Cd 同位素平衡分馏较小且不敏感,即 $\Delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{OSCs-aq}} = -0.34\text{‰} \sim 0.02\text{‰}$ 。相比之下,金属-有机框架 (MOFs) 的形成产生了显著的 Cd 同位素分馏,即 $\Delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{MOFs-aq}} = -1.92\text{‰} \sim \}$ 。当将 OSCs 和 MOFs 视为两个端元时,OSCs 和 MOFs 信号的二元混合模型可以合理地解释已发表的有机质土壤的 Cd 同位素组成测定结果。

参考文献:

- [1] 何邵麟,龙超林,刘应忠,等. 贵州地表土壤及沉积物中镉的地球化学与环境问题[J]. 贵州地质, 2004 (04): 245-250.
- [2] LOGANATHAN P, HEDLEY M J, GRACE N D, et al. Fertiliser contaminants in New Zealand grazed pasture with special reference to cadmium and fluorine—A review [J]. Australian Journal of Soil Research, 2003, 41(3): 501.
- [3] 李海涛,杨鑫,雷华基,等. 镉稳定同位素研究进展[J]. 岩矿测试, 2021, 40(1): 431-441.
- [4] TIPPING E. Cation binding by humic substances[M]. Cambridge University Press, 2005: 4-30.
- [5] O'Neil J R. Theoretical and experimental aspects of isotopic fractionation[J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 1986, 16(1): 1-40.
- [6] RATÍE G, CHRASTN V, GUINOISEAU D, et al. Cadmium isotope fractionation during complexation with humic acid [J]. Environmental Science & Technology, 2021, 55: 7430-7444.
- [7] HE H T, XING L C, QIN S J, et al. Equilibrium Cd isotopic fractionation between Cd(OH)_{2(s)}, apatite, adsorbed Cd²⁺, and Cd²⁺_(aq): Potential application of $\delta^{114}\text{Cd}$ in evaluating the effectiveness of Cd-contamination remediation [J]. Geochemical Journal, 2020, 54(5): 289-297.
- [8] HAY P J, WADT W R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations potentials for K to Au including the outermost core orbitals[J]. Journal of Chemical Physics, 1985, 82(1): 299-310.
- [9] MCLEAN A D, CHANDLER G S. Contracted gaussian basis sets for molecular calculations. I. second row atoms, Z=11-18[J]. Journal of Chemical Physics, 1980, 72(10): 5639-5648.
- [10] FRISC M J, TRUCKS G W, SCHLEGEL H B, et al. Gaussian 09 (Revision C.01) [CP/DK]. Wallingford: Gaussian Inc., 2010.
- [11] FRISC M J, TRUCKS G W, SCHLEGEL H B, et al. Gaussian 16 (Revision A.03) [CP/DK]. Wallingford: Gaussian Inc., 2016.
- [12] UREY H C. The thermodynamic properties of isotopic substances[J]. Journal of the Chemical Society, 1947, 562-581.
- [13] BIGELEISEN J, MAYER M G. Calculation of equilibrium constants for isotopic exchange reactions[J]. Journal of Chemical Physics, 1947, 15(5): 261-267.
- [14] REDLICH O. Eine allgemeine beziehung zwischen den schwingungs frequenzen isotope molekeln[J]. Zeitschrift Für Physikalische Chemie, 1935, 28(1): 371-382.

- [15] RICHET P, BOTTINGA Y, JANOT M. A review of hydrogen, carbon, nitrogen, oxygen, sulphur, and chlorine stable isotope enrichment among gaseous molecules [J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 1977, 5(1): 65-110.
- [16] WONG M W. Vibrational frequency prediction using density functional theory [J]. *Chemical Physics Letters*, 1996, 256(4-5): 391-399.
- [17] RABIN S, BLANCHARD M, PINILLA C, et al. First-principles calculation of iron and silicon isotope fractionation between Fe-bearing minerals at magmatic temperatures: The importance of second atomic neighbors [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2021, 304: 101-118.
- [18] FULDA B, VOEGELIN A, KRETZSCHMAR R. Redox-controlled changes in cadmium solubility and solid-phase speciation in a paddy soil as affected by reducible sulfate and copper [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(22): 12775-12783.
- [19] CHRASTNY V, ČADKOVÁ E, VANĚK A, et al. Cadmium isotope fractionation within the soil profile complicates source identification in relation to Pb-Zn mining and smelting processes [J]. *Chemical Geology*, 2015, 405: 1-9.
- [20] QU C C, CHEN W L, FEIN J B, et al. The role of interfacial reactions in controlling the distribution of Cd within goethite-humic acid-bacteria composites [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 405(9): 124081.
- [21] ZHAO Y, LI Y B, WIGGENHAUSER M, et al. Theoretical isotope fractionation of cadmium during complexation with organic ligands [J]. *Chemical Geology*, 2021, 571: 120178.
- [22] KOVÁCS A, NEMCSOK D, KOCSIS T. Bonding interactions in EDTA complexes [J]. *Journal of Molecular Structure Theochem*, 2010, 950(1): 93-97.
- [23] GREVY J M, TELLEZ F, BERNÉS S, et al. Coordination compounds of thiabendazole with main group and transition metal ions [J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2002, 339: 532-542.
- [24] RODESILER P F, TUENER R W, CHARLES N G, et al. Solution and solid-state cadmium-113 NMR of Cd (α , α' -bpy)₂X₂ (X = Cl⁻, Br⁻, NCS⁻, NO₃⁻, H₂O) and crystal structures of the nitrate (monohydrate) and the isothiocyanate derivatives [J]. *Inorganic Chemistry*, 1984, 15(8): 999-1004.
- [25] YAN X, ZHU M, LI W, et al. Cadmium isotope fractionation during adsorption and substitution with iron (oxyhydr) oxides [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(17): 11601-11611.
- [26] WASYLENKI L E, SWIHART J W, ROMANIELLO S J. Cadmium isotope fractionation during adsorption to Mn oxyhydroxide at low and high ionic strength [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2014, 140: 212-226.
- [27] RATIÉ G, VAŇKOVÁ Z, BARAGAÑO D, et al. Antagonistic Cd and Zn isotope behavior in the extracted soil fractions from industrial areas [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 439: 129519.
- [28] WIGGENHAUSER M, BIGALKE M, IMSENG M, et al. Cadmium isotope fractionation in soil-wheat systems [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(17): 9223-9231.
- [29] IMSENG M, WIGGENHAUSER M, KELLER A, et al. Fate of Cd in agricultural soils: A stable isotope approach to anthropogenic impact, soil formation, and soil-plant cycling [J]. *Environmental science & technology*, 2018, 52(4): 1919-1928.
- [30] LIAO R, RATIÉ G, SHI Z, et al. Cadmium isotope systematics for source apportionment in an urban-rural region [J]. *Geochemistry*, 2022, 137: 105196.

(责任编辑 周雪梅)