

文章编号 0258-7106(2008)06-0774-08

MC-ICP-MS 高精度 Cu、Zn 同位素测试技术*

侯可军¹, 李延河¹, 田有荣², 秦 燕¹, 谢桂青¹

(1 中国地质科学院矿产资源研究所 国土资源部成矿作用与资源评价重点实验室, 北京 100037;

2 赛默飞世尔科技(上海)有限公司, 北京 100007)

摘 要 过渡族元素同位素是国际上同位素地球化学研究的热点。测试技术的限制是制约过渡元素同位素研究发展的关键。笔者利用 Neptune 型多接收等离子质谱(MC-ICP-MS), 采用 Cu、Zn 互为内标的方法对仪器的质量歧视进行了校正, 对基质效应和测试方法的重现性进行了检验, 建立了高精度的 Cu、Zn 同位素测试技术。在 5 个月内对实验室标准 IMR Cu 和 IMR Zn 进行了测量, 结果分别为 $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{NIST}976} = (0.34 \pm 0.08)\text{‰}$ (2SD, $n = 32$), $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC Zn}} = (-9.64 \pm 0.05)\text{‰}$ (2SD, $n = 26$), $\delta^{67}\text{Zn}_{\text{JMC Zn}} = (-14.37 \pm 0.16)\text{‰}$ (2SD, $n = 26$), $\delta^{68}\text{Zn}_{\text{JMC Zn}} = (-19.01 \pm 0.08)\text{‰}$ (2SD, $n = 26$), 分析精度达到国际同类实验室先进水平。对 Cu、Zn 同位素参考物质进行了对比测量, 分析结果与报道值在误差范围内完全一致。

关键词 地球化学; Cu、Zn 同位素测定; MC-ICP-MS; 质量歧视; 基质效应

中图分类号: P597

文献标志码: A

High precision Cu, Zn isotope measurements by multi-collector ICP-MS

HOU KeJun¹, LI YanHe¹, TIAN YouRong², QIN Yan¹ and XIE GuiQing¹

(1 MRL Key Laboratory of Metallogeny and Mineral Assessment, Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China; 2 Thermo Fisher Scientific (Shanghai) Co., Ltd, Beijing 100007, China)

Abstract

Transitional metal isotope is now a new highly focused research point of isotope geochemistry, but its analytical techniques have become the main constraint on its development in recent years. Techniques for high-precision measurements of Cu, Zn isotope ratios using Neptune MC-ICPMS are reported in details in this paper, which include the correction of instrument mass bias, the assessment of matrix effects, and the long-term reproducibility. The reproducibility of the in-house standard IMR Cu and that of IMR Zn in five months are $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{NIST}976} = (0.34 \pm 0.08)\text{‰}$ (2SD, $n = 32$), $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC Zn}} = (-9.64 \pm 0.05)\text{‰}$ (2SD, $n = 26$), $\delta^{67}\text{Zn}_{\text{JMC Zn}} = (-14.37 \pm 0.16)\text{‰}$ (2SD, $n = 26$) and $\delta^{68}\text{Zn}_{\text{JMC Zn}} = (-19.01 \pm 0.08)\text{‰}$ (2SD, $n = 26$). A study of these data in comparison with the Cu, Zn isotopes of the reference materials shows that the authors' results are in an excellent agreement with the data available.

Key words: geochemistry, Cu, Zn isotope measurements, MC-ICP-MS, mass bias, matrix effects

* 本研究得到国家自然科学基金(40803001, 40873003)、国土资源大调查项目(1212010816039)和公益性科研院所基本科研业务费(K2007-2-3, Ywf060712)项目的联合资助

第一作者简介 侯可军, 1981 年生, 男, 硕士, 从事同位素地球化学研究。E-mail: kejunhou@126.com

收稿日期 2008-08-22; 改回日期 2008-10-10。张绮玲编辑。

Cu、Zn 同属过渡族金属元素,是主要的成矿元素。Cu 有 2 个同位素:⁶³Cu 和⁶⁵Cu,它们在自然界的丰度分别为 69.17% 和 30.83%(Shield et al., 1965)。Zn 有 5 个同位素:⁶⁴Zn,⁶⁶Zn,⁶⁷Zn,⁶⁸Zn 和⁷⁰Zn,丰度分别为 48.63% 27.90% 4.10% 18.75% 和 0.62%(Rosman, 1972)。Cu 和 Zn 的同位素组成的表示方法与传统同位素组成的表示方法相同:

$$\delta^{65}\text{Cu}=[(\frac{{}^{65}\text{Cu}}{{}^{63}\text{Cu}})_{\text{样品}}/(\frac{{}^{65}\text{Cu}}{{}^{63}\text{Cu}})_{\text{标准}}-1]\times 1000$$
$$\delta^{66}\text{Zn}=[(\frac{{}^{66}\text{Zn}}{{}^{64}\text{Zn}})_{\text{样品}}/(\frac{{}^{66}\text{Zn}}{{}^{64}\text{Zn}})_{\text{标准}}-1]\times 1000$$
$$\delta^{67}\text{Zn}=[(\frac{{}^{67}\text{Zn}}{{}^{64}\text{Zn}})_{\text{样品}}/(\frac{{}^{67}\text{Zn}}{{}^{64}\text{Zn}})_{\text{标准}}-1]\times 1000$$
$$\delta^{68}\text{Zn}=[(\frac{{}^{68}\text{Zn}}{{}^{64}\text{Zn}})_{\text{样品}}/(\frac{{}^{68}\text{Zn}}{{}^{64}\text{Zn}})_{\text{标准}}-1]\times 1000$$

其中,Cu 同位素测定以美国国家标准技术研究所的 NIST SRM 976 Cu 溶液作为标准,Zn 同位素测定还没有一个统一的标准,目前主要有 2 种:Johnson Matthey 公司生产的批号为 3-0749L 的 JMC Zn 单元素标准溶液和美国国家标准技术研究所的 NIST SRM683 Zn 金属块,国际上多数实验室都以 JMC 3-0749L Zn(JMC Zn)作为标准。因此,本文所有数据均以 NIST SRM 976 和 JMC 3-0749L Zn(JMC Zn)作为标准。

Cu、Zn 在自然界中广泛分布于各类矿物、岩石、流体和生物体中,并广泛参与成岩作用、成矿作用、热液活动和生命活动。在自然界中,Cu、Zn 同位素具有相当的变化, $\delta^{65}\text{Cu}$ 高达 10‰, $\delta^{66}\text{Zn}$ 达 2‰(Anbar et al., 2007)。因而对 Cu、Zn 等元素同位素组成变化的研究对于揭示自然界中各类地质作用和

生物作用过程具有巨大的帮助。受分析技术的限制,Cu、Zn 同位素地球化学研究一直未能开展起来,直到多接收等离子质谱(MC-ICP-MS)的出现,才使得高精度 Cu、Zn 同位素测定成为现实。国际上已有多家实验室开始了 Cu、Zn 同位素地球化学的研究,并且获得了这些同位素在自然界中的一些变化规律,取得了一些重要的认识。国内一些学者也进行了一些初步的工作(蒋少涌等,2001;李津,2008;唐索寒等,2007;等等),但总体上尚处于起步阶段。本文介绍了中国地质科学院矿产资源研究所 MC-ICP-MS 实验室利用新引进的 Neptune 型高分辨多接收等离子质谱建立的高精度 Cu、Zn 同位素分析方法,以期为广大地质工作者开展过渡元素同位素地球化学工作提供有益的帮助。

1 质谱仪器介绍

测试工作是在中国地质科学院矿产资源研究所新引进的 Neptune 型高分辨多接收电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)上进行的。该仪器由 Thermo Finnigan 公司制造,离子的光学通路采用双聚焦(能量聚焦和质量聚焦)设计,并采用动态变焦(zoom)专利技术,可以将质量色散扩大至 17%(图 1)。在本实验室的 Neptune MC-ICP-MS 上配有 9 个法拉第杯接收器和 5 个离子计数器接收器。除了中心杯外,其余 8 个法拉第杯配置在中心杯的两侧,并

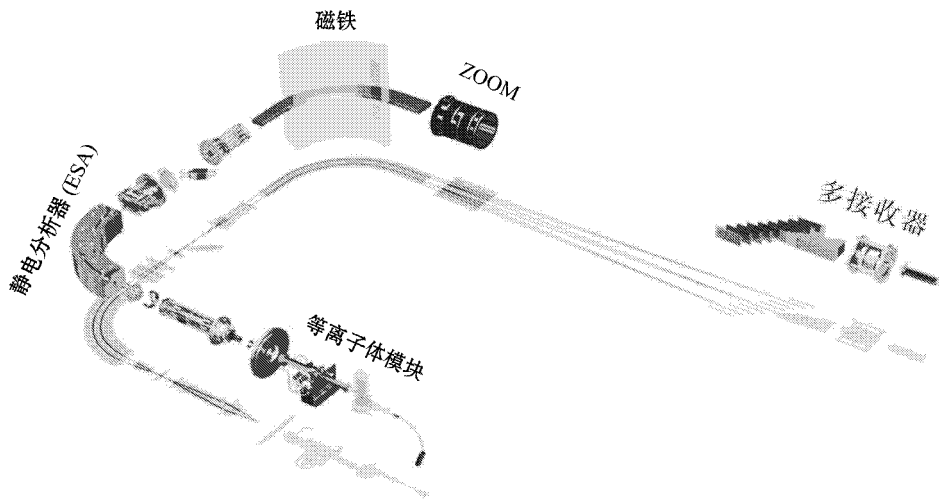


图 1 Neptune MC-ICP-MS 结构示意图

Fig. 1 The configuration of Neptune MC-ICP-MS

表 1 Cu、Zn 同位素测定时的杯结构及仪器参数
Table 1 Operating conditions and cup configuration of the MC-ICP-MS for Cu, Zn isotope measurements

	法拉第杯结构						
	L3	L2	L1	C	H1	H2	H4
被测同位素	⁶³ Cu	⁶⁴ Zn	⁶⁵ Cu	⁶⁶ Zn	⁶⁷ Zn	⁶⁸ Zn	⁷⁰ Zn
仪器参数	冷却气体~15 L/min						
	辅助气体~0.6 L/min						
	载气~1.15 L/min						
	雾化器类型:Menhard 雾化器(50(L/min))						
	RF 功率:1200 W						
	RF 反射功率:3 W						
	分析器真空:4×10 ⁻⁹ ~8×10 ⁻⁹ Pa						
	提取电压:1600 V						
	灵敏度: ⁶³ Cu 16 V/×10 ⁻⁶ , ⁶⁴ Zn 9 V/×10 ⁻⁶						
	取样时间 15 min(9 组×10 次)						

以马达驱动进行精确的位置调节。在中心杯后装有一个电子倍增器,在最低质量数杯外侧装有 4 个离子计数器。进行 Cu、Zn 同位素测定时的杯结构及仪器参数如表 1。

2 分析方法

2.1 标准和试剂

Cu 同位素测定以 NIST SRM 976 为标准,Zn 同位素测定以 JMC 3-0749L Zn(JMC Zn)作为标准。另外,“IMR Cu”和“IMR Zn”分别是 Johnson Matthey 公司生产的单元素标准溶液(批号分别为 14372 和 14404),澳大利亚 Macquarie 大学 GEMOC 实验室标准 GEMOC Cu、中国地质科学院地质研究所实验室标准 CAGS Cu 和美国国家标准技术研究所的 NIST SRM 683 Zn、欧盟标准物质研究所 IR-MM 3702 Zn 被用作实验室标准,将这些参考物质当做样品进行了重现性和对比测量。实验所用的

HNO₃、HCl、HF 是分析纯或北京化学试剂研究所生产的电子纯(MOS 级),HNO₃、HCl、HF 经双瓶蒸馏纯化,H₂O 经 Millipore 水纯化系统纯化,电阻为 18.2 MΩ。

2.2 样品纯化与进样方式

由于大多数天然样品中含有复杂的化学成分,在进行同位素分析时,这些化学成分可能对 Cu、Zn 同位素信号产生谱峰干扰(表 2),或导致测试过程中仪器质量歧视的变化,即所谓的基质效应(Zhu et al., 2002)。因此,在运用 MC-ICP-MS 进行高精度同位素分析之前,大多数天然样品需要进行化学纯化。实验室结合前人的方法(Marechal et al., 1999; 唐索寒等, 2006),建立了适合多接收器等离子体质谱 Cu、Zn 同位素比值高精度分析的化学分离方法。该方法以聚乙烯材料做交换柱,以 AG MP-1 大孔隙阴离子树脂为交换体,以 2 mol/L HCl、7 mol/L HCl、0.5 mol/L HNO₃ 为介质,可进行 Cu、Fe、Zn 元素的高纯度分离(图 2)。

标准溶液和纯化后的样品雾化后进入 Thermo Finnigan 公司生产的稳定进样系统(stable introduction system SIS),这种稳定进样系统是气旋和斯克特雾化器的结合,可以提供更为稳定的信号和缩短清洗时间。在样品与标样进入系统前,需要用 5% HNO₃ 清洗 3 min。

2.3 仪器质量歧视校正

MC-ICP-MS 同位素分析可以产生较大的质量歧视,仪器对 Cu、Zn 的质量歧视可达 3%/amu(atomic mass unit),所以必须对仪器的质量歧视进行准确校正。目前对仪器质量歧视的校正方法主要有 3 种:①标准-样品-标准交叉法(SSB, standard-sample-bracketing; Belshaw et al., 2000; Zhu et al., 2000; Schoenberg et al., 2005),用该方法进行质量

表 2 某些潜在的 Cu、Zn 同位素谱峰干扰信号(据 Rosman et al., 1998)

Table 2 Some potential isobaric interferences on Cu、Zn isotope signals(after Rosman et al., 1998)

质量数	目标同位素	同质异位素	二价离子	多原子离子
63	⁶³ Cu(69.1%)			²³ Na ⁴⁰ Ar ⁺ , ⁴⁷ Ti ¹⁶ O ⁺ , ³¹ P ¹⁶ O ₂ ⁺
64	⁶⁴ Zn(48.9%)	⁶⁴ Ni(1.16%)		²⁴ Mg ⁴⁰ Ar ⁺ , ⁴⁸ Ti ¹⁶ O ⁺ , ⁴⁸ Ca ¹⁸ O ⁺ , ³² S ¹⁶ O ₂ ⁺ , ³² S ₂ ⁺
65	⁶⁵ Cu(30.9%)		¹³⁰ Ba ²⁺	²⁵ Mg ⁴⁰ Ar ⁺ , ⁴⁹ Ti ¹⁶ O ⁺ , ³³ S ¹⁶ O ₂ ⁺ , ³² S ³³ S ⁺
66	⁶⁶ Zn(27.8%)		¹³² Ba ²⁺	²⁶ Mg ⁴⁰ Ar ⁺ , ⁵⁰ Ti ¹⁶ O ⁺ , ⁵⁰ V ¹⁶ O ⁺ , ⁵⁰ Cr ¹⁶ O ⁺ , ³⁴ S ¹⁶ O ₂ ⁺ , ³² S ³⁴ S ⁺
67	⁶⁷ Zn(4.11%)		¹³⁴ Ba ²⁺	²⁷ Al ⁴⁰ Ar ⁺ , ⁵¹ V ¹⁶ O ⁺ , ³⁵ Cl ¹⁶ O ₂ ⁺
68	⁶⁸ Zn(18.6%)		¹³⁶ Ba ²⁺ , ¹³⁶ Ce ²⁺	²⁷ Si ⁴⁰ Ar ⁺ , ⁵² Cr ¹⁶ O ⁺ , ³⁶ S ¹⁶ O ₂ ⁺ , ⁴⁰ Ar ¹² C ¹⁶ O ⁺ , ⁴⁰ Ar ¹⁴ N ₂ , ³² S ³⁶ S ⁺
70	⁷⁰ Zn(0.62%)	⁷⁰ Gd(20.5%)	¹⁴⁰ Ce ²⁺ , ¹³⁹ La ²⁺	³⁰ Si ⁴⁰ Ar ⁺ , ⁵⁴ Cr ¹⁶ O ⁺ , ⁵⁴ Fe ¹⁶ O ⁺ , ⁴⁰ Ar ¹⁴ N ¹⁶ O ⁺ , ³⁵ Cl ₂ ⁺

括号内的数据为同位素在自然界中的丰度。

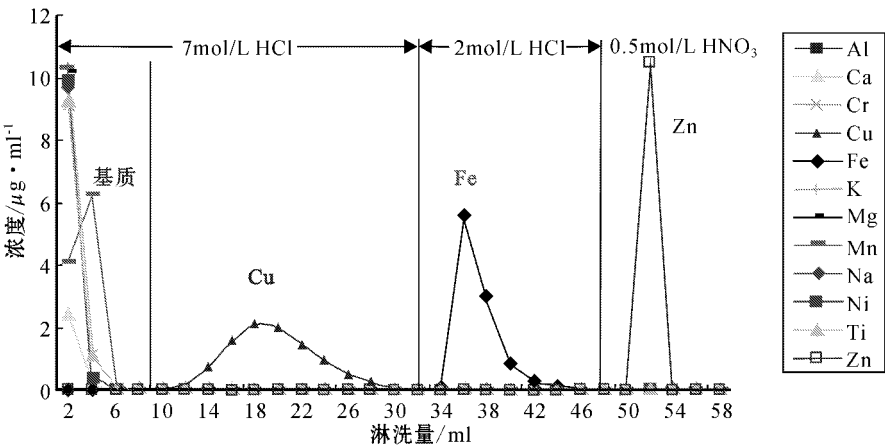


图 2 Cu、Zn 与基质的化学分离淋洗曲线

Fig. 2 Elution curve for Cu , Zn element separation

歧视校正的前提是 ,在测试过程中仪器的质量歧视对于样品和标样是相同的 ;用仪器对样品前后两个已知同位素组成标准的质量歧视来校正仪器对样品的质量歧视 ;② 内标法 (element-doped bracketing technique ; Marechal et al. ,1999 ; Arnold et al. , 2004 ; Schoenberg et al. , 2005) ,向所有样品和标准中加入一种与被测元素质量数相似的元素 ,通过测量仪器对该元素同位素的质量歧视因子 ,来校正仪器对被测元素同位素的质量歧视 ;③ 双稀释剂法 (double spike technique ; Dideriksen et al. 2005) 。 本实验室采用内标法来对仪器的质量歧视进行校正 ,在测 Cu 时以 Zn 为内标 ,测 Zn 时以 Cu 为内标。MC-ICP-MS 质量歧视适合以指数法则进行校正 (Woodhead et al. 2002) ,同位素比值的测量值和校正值之间有如下关系 :

$$\left(\frac{^{65}\text{Cu}}{^{63}\text{Cu}}\right)_{\text{corr}}=\left[\frac{^{65}\text{Cu}}{^{63}\text{Cu}}\right]_{\text{meas}}\times\left[\frac{m(^{65}\text{Cu})}{m(^{63}\text{Cu})}\right]^{f_{\text{Cu}}} \quad (1)$$

$$\left(\frac{^{66}\text{Zn}}{^{64}\text{Zn}}\right)_{\text{corr}}=\left(\frac{^{66}\text{Zn}}{^{64}\text{Zn}}\right)_{\text{meas}}\times\left[\frac{m(^{66}\text{Zn})}{m(^{64}\text{Zn})}\right]^{f_{\text{Zn}}} \quad (2)$$

$f_{\text{Cu}}、f_{\text{Zn}}$ 是仪器对 Cu、Zn 同位素测定的质量歧视因子 , m 为原子质量。

$$f_{^{66}\text{Zn}}=\ln\left[\frac{(^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})_{\text{corr}}}{(^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})_{\text{meas}}}\right]/\ln\left[\frac{m(^{66}\text{Zn})}{m(^{64}\text{Zn})}\right] \quad (3)$$

$$f_{\text{Cu}}=\ln\left[\frac{(^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu})_{\text{corr}}}{(^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu})_{\text{meas}}}\right]/\ln\left[\frac{m(^{65}\text{Cu})}{m(^{63}\text{Cu})}\right] \quad (4)$$

(1)(2) 式两边取对数调整后 :

$$\ln\left(\frac{^{65}\text{Cu}}{^{63}\text{Cu}}\right)_{\text{meas}}=\ln\left(\frac{^{65}\text{Cu}}{^{63}\text{Cu}}\right)_{\text{corr}}+\frac{f_{\text{Cu}}}{f_{\text{Zn}}}\left[\frac{\ln\left[\frac{m(^{65}\text{Cu})}{m(^{63}\text{Cu})}\right]}{\ln\left[\frac{m(^{66}\text{Zn})}{m(^{64}\text{Zn})}\right]}\right]$$

$$\times\left[\ln\left(\frac{^{66}\text{Zn}}{^{64}\text{Zn}}\right)_{\text{meas}}-\ln\left(\frac{^{66}\text{Zn}}{^{64}\text{Zn}}\right)_{\text{corr}}\right] \quad (5)$$

进而 $\ln(^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu})_{\text{meas}}$ 对 $\ln(^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})_{\text{meas}}$ 作图就会得到如下斜率 :

$$S=\frac{f_{\text{Cu}}}{f_{\text{Zn}}}\left[\ln\left[\frac{m(^{65}\text{Cu})}{m(^{63}\text{Cu})}\right]/\ln\left[\frac{m(^{65}\text{Zn})}{m(^{63}\text{Zn})}\right]\right] \quad (6)$$

如果 $f_{\text{Cu}}=f_{\text{Zn}}$ 未经校正的 Cu、Zn 同位素测定结果 , $\ln(^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})_{\text{meas}}$ 与 $\ln(^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu})_{\text{meas}}$ 的斜率应该等于 $\ln[m(^{65}\text{Cu})/m(^{63}\text{Cu})]/\ln[m(^{66}\text{Zn})/m(^{64}\text{Zn})]=1.015$ 。笔者对不同的 Cu、Zn 溶液按浓度比 1 : 1 的混合溶液进行了多次测定 $\ln(^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu})_{\text{meas}}$ 对 $\ln(^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})_{\text{meas}}$ 的斜率在 0.93~1.10 之间。虽然如 Marechal 等(1999) 观察的一样 ,不同工作日内 $f_{\text{Cu}}/f_{\text{Zn}}$ 是变化的 ,但在一个测试流程 (如 1 天) 中 , $f_{\text{Cu}}/f_{\text{Zn}}$ 是稳定不变的 ,图 3 是在一个测试流程内对 NIST SRM 976 Cu 与 JMC Zn 混合溶液的测定结果 ,故在进行 Cu、Zn 同位素测定时可以采用 Cu、Zn 同位素互为内标的方法来进行质量歧视校正。在 Cu、Zn 同位素测定过程中 ,首先以 Cu、Zn 同位素互为内标 ,以指数法则来对仪器质量歧视进行校正(Marechal et al. ,1999) ,然后以标准 - 样品 - 标准交叉方法来进行 δ 值计算。

2.4 Cu、Zn 同位素测定的重现性和准确性

Cu、Zn 同位素比值的重现性测试是基于对 IMR Cu、IMR Zn 标准溶液的重复测量来进行评估的 ,所采用的方案与其他研究小组相同(Marechal et al. , 1999 ; Zhu et al. 2000) 。通过 5 个月的测试与观察 ,发现 IMR Cu 对 NIST 976 Cu 的测试精度为 $\pm 0.08\%$ (2SD) ,IMR Zn 对 JMC Zn 的测试精度为 :

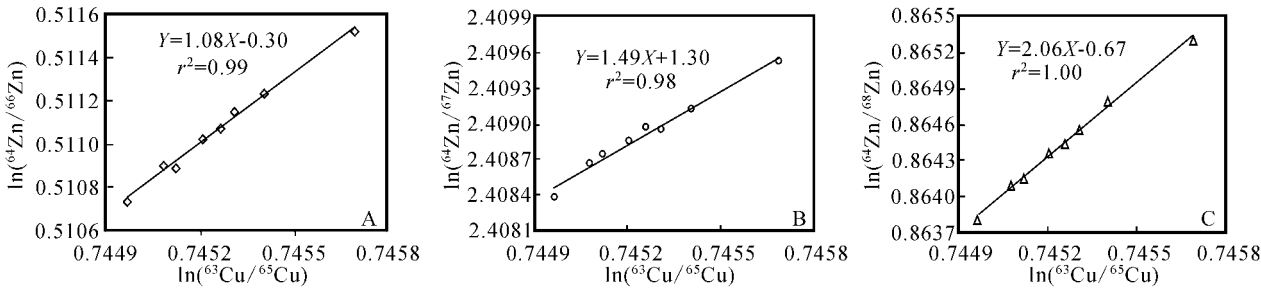


图 3 JMC Zn 和 NIST SRM 976 Cu 混合溶液的 Cu、Zn 比值测定

A. $\ln(^{64}\text{Zn}/^{66}\text{Zn})$ 与 $\ln(^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu})$ 关系图; B. $\ln(^{64}\text{Zn}/^{67}\text{Zn})$ 与 $\ln(^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu})$ 关系图; C. $\ln(^{64}\text{Zn}/^{68}\text{Zn})$ 与 $\ln(^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu})$ 关系图
Fig. 3 A. $\ln(^{64}\text{Zn}/^{66}\text{Zn})$ versus $\ln(^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu})$ for a JMC Zn and NIST SRM 976 Cu standard solution mixture ;
B. $\ln(^{64}\text{Zn}/^{67}\text{Zn})$ versus $\ln(^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu})$ for a JMC Zn and NIST SRM 976 Cu standard solution mixture ; C. $\ln(^{64}\text{Zn}/^{68}\text{Zn})$ versus $\ln(^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu})$ for a JMC Zn and NIST SRM 976 Cu standard solution mixture

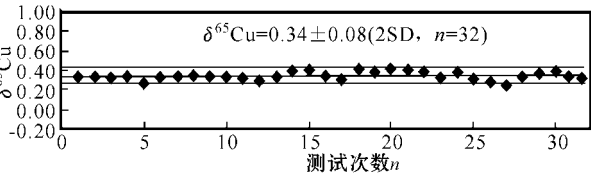


图 4 五个月内 IMR Cu 同位素测定的重现性
Fig. 4 Long-term reproducibility of Cu isotope ratio measurements for IMR Cu

$\delta^{66}\text{Zn}$ 为 $\pm 0.05\text{‰}$ (2SD); $\delta^{67}\text{Zn}$ 为 $\pm 0.16\text{‰}$ (2SD);
 $\delta^{68}\text{Zn}$ 为 $\pm 0.08\text{‰}$ (2SD) (图 4、5)

Cu、Zn 同位素比值的准确性测量是通过对同一参考物质 GEMOC Cu、CAGS Cu 和 NIST SRM 683Zn、IRMM 3702 Zn 在不同实验室的不同仪器上采用不同质量歧视校正方法所得测试结果的比较来完成的。由表 3 可以看出,本实验室测试结果与其

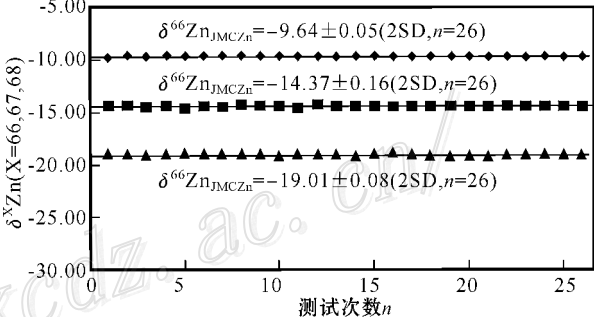


图 5 五个月内 IMR Zn 同位素测定的重现性
Fig. 5 Long-term reproducibility of Zn isotope ratio measurements for IMR Zn

他实验室测试结果在误差范围内完全一致。但是 SRM 683 Zn 的测试结果相对其他实验室略高,笔者将 IRMM 3702 Zn 对 SRM 683 Zn 进行了测量,所得结果为 $\delta^{66}\text{Zn} = 0.20 \pm 0.06$ (2SD, $n = 4$),由此计

表 3 不同实验室对参考物质同位素比值测试结果比较

Table 3 Results of Cu、Zn isotope measurements for reference materials by different laboratories

参考物质	类型	$\delta^{65}\text{Cu}/\text{‰}$	2SD	$\delta^{66}\text{Zn}/\text{‰}$	2SD	$\delta^{68}\text{Zn}/\text{‰}$	2SD	测试次数	资料来源
GEMOC Cu	溶液	-0.06	0.09					105	Li et al. , 2008
GEMOC Cu	溶液	-0.04	0.07					10	本研究
CAGS Cu	溶液	0.57	0.08					53	李津等, 2008
CAGS Cu	溶液	0.55	0.05					9	本研究
SRM 683 Zn	溶液			0.07	0.01	0.10	0.01	4	Tanimizu et al. , 2002
SRM 683 Zn	溶液			0.06	-	-	-	-	Anbar et al. , 2007
SRM 683 Zn	溶液			0.12	0.05	0.22	0.05	10	本研究
IRMM 3702 Zn	溶液			0.32	0.16	0.62	0.33	4	Colquet et al. , 2006
IRMM 3702 Zn	溶液			0.32	0.03	0.57	0.08	4	John et al. , 2006 *
IRMM 3702 Zn	溶液			0.31	0.04	0.59	0.08	7	本研究

* 数据转引自 Cloquet et al. , 2008.

算得到 IRMM 3702 Zn 相对 JMC Zn 的同位素组成为 $\delta^{66}\text{Zn}=0.32$ ，与测试所得结果在误差范围内完全一致。因此，本研究对 SRM 683 Zn 测试结果是正确的，这可能反应了不同 SRM 683 Zn 金属块间同位素组成略有差别。

2.5 基质效应

基质效应是指在给定的工作条件下，如果样品和标样的基质成分不同，可以导致同位素比值测定过程中质量分馏（Zhu et al., 2002；Eiler et al., 1997）。解决这个问题关键是化学纯化分离。针对地质样品的特点和实验室建立的化学分析方法，本实验着重研究 Fe、Al、Co、Cr 对 Cu、Zn 同位素测定的影响。

地壳中 Al 的丰度（8.0%） λ Fe 的丰度（约 5.8%）是 Cu 的丰度、Zn 的丰度（约 0.0055%）的 1 000 倍以上。因此，经化学纯化后的样品仍可能含有少量的 Fe、Al，同时，当地质样品中 Co、Cr 的含量较高时，少量 Co 可能在 Cu 淋洗液中洗出，少量 Cr 可能在 Zn 淋洗液中洗出。为了检验 Al、Fe、Co 对 Cu 同位素及 Al、Fe、Cr 对 Zn 同位素测定的影响，本研

究以 $1\text{ }\mu\text{g/mL}$ 的 IMR Cu 和 $1\text{ }\mu\text{g/mL}$ 的 IMR Zn 的混合溶液为标样，对人工合成的、含 $1\text{ }\mu\text{g/mL}$ 的 IMR Cu 和 $1\text{ }\mu\text{g/mL}$ 的 IMR Zn 与不同比例的 Al、Fe、Co、Cr 混合溶液进行了测定（图 6、7）。测定结果表明，在 Fe/Cu 比值 <5 ，Al/Cu 比值 <20 ，Co/Cu 比值 <20 时测定的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值与标准值在误差允许范围内；当 Fe/Zn 比值 <10 ，Al/Zn 比值 <20 ，Cr/Zn 比值 <2 时，测定的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值、 $\delta^{67}\text{Zn}$ 值、 $\delta^{68}\text{Zn}$ 值与标准值在误差允许范围内。

2.6 流程空白

依照硅酸盐和单矿物分析流程，对实验流程空白进行了检测，Cu、Fe、Zn 的空白值分别为 $0.002\text{ }\mu\text{g}$ 、 $0.026\text{ }\mu\text{g}$ 和 $0.006\text{ }\mu\text{g}$ ，均小于待测溶液元素含量的 0.1%，对测试结果的影响可忽略不计。并随机选取 3 根树脂，将单元素标准溶液 Al、Fe、Ca、Cr、K、Mg、Mn、Na、Ni、Ti 以及 IMR Cu、Zn 混合溶液经树脂分离后以 IMR Cu、IMR Zn 为标准进行了 Cu、Zn 同位素测定，测定结果在误差范围内（表 4）。说明树脂分离过程中 Cu、Zn 元素与基质元素分离完好，回收率接近 100%，满足 Cu、Zn 同位素分析的要求。

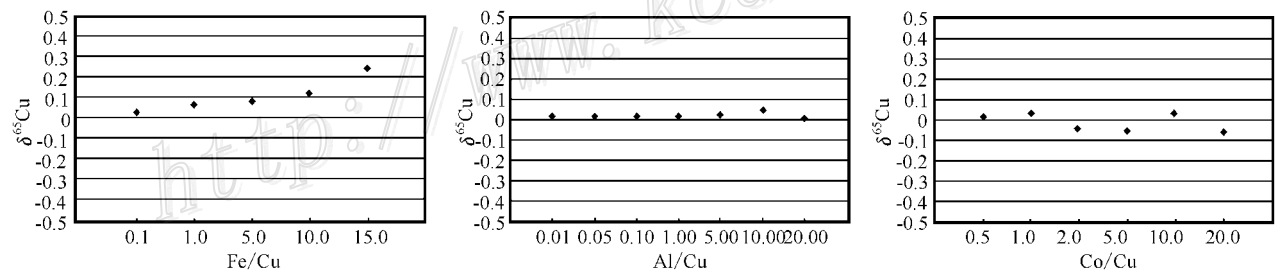


图 6 $1\text{ }\mu\text{g/mL}$ 的 IMR Cu、Zn 混合溶液中加入不同浓度 JMC Fe、GSB Al、GSB Co 对 Cu 同位素测定的影响
Fig. 6 Plot of Cu isotope ratios of Fe, Al, Co-doped Cu solutions relative to original in-house Cu, Zn Standard solution mixture (Cu, Zn concentration being $1\text{ }\mu\text{g/mL}$)

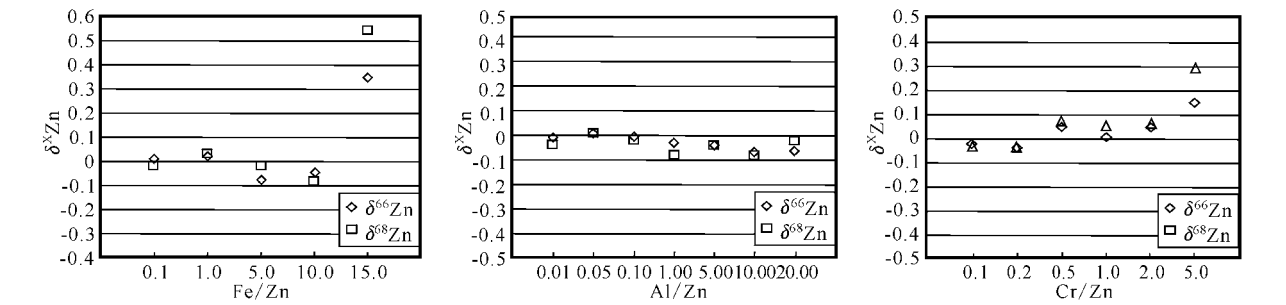


图 7 $1\text{ }\mu\text{g/mL}$ 的 IMR Cu、Zn 混合溶液中加入不同浓度 JMC Fe、GSB Al、GSB Cr 对 Zn 同位素测定的影响
Fig. 7 Plot of Zn isotope ratios of Fe, Al, Cr-doped Zn solutions relative to original in-house Cu, Zn Standard solution mixture (Cu, Zn concentration being $1\text{ }\mu\text{g/mL}$)

表 4 实验室标准经树脂分离前后同位素组成比较

Table 4 Comparisons of Cu , Zn isotopes before and after ion-exchange separation

柱号	IMR Cu 样品/IMR Cu 标准	IMR Zn 样品/IMR Zn 标准		
	$\delta^{65}\text{Cu}/\text{‰}$	$\delta^{66}\text{Zn}/\text{‰}$	$\Delta^{67}\text{Zn}/\text{‰}$	$\delta^{68}\text{Zn}/\text{‰}$
1	0.03	-0.03	0.13	-0.01
2	0.05	-0.02	0.13	0.08
3	0.04	-0.03	0.18	-0.01

3 结 论

本研究建立的 Cu、Zn 元素的化学分离、纯化方法,使 Cu、Zn 元素可以与基质完全分离,回收率接近 100%,能够满足 Cu、Zn 同位素分析的要求。利用本实验室的 Neptune 型 MC-ICP-MS 建立了高精度 Cu、Zn 同位素测试方法,测试精度达到国际同类实验室先进水平,对 Cu、Zn 同位素参考物质进行了对比测量,分析结果与报道值在误差范围内完全一致。随着高精度 Cu、Zn 同位素分析测试技术的改进和完善,Cu、Zn 同位素在环境、生物、天体化学、及矿床学中的成矿作用等研究领域显示出越来越明显的优势,该方法的建立为国内学者开展 Cu、Zn 同位素示踪研究奠定了基础。

志 谢 感谢 F Albarede 教授、C R Quétel 教授、朱祥坤研究员、Li Weiqiang 博士分别为本研究提供了 JMC Zn、IRMM 3702 Zn、CAGS Cu、GEMOC Cu 参考物质溶液。

References

Anbar A D and Rouxel O. 2007. Metal stable isotopes in paleoceanography[J]. Annual Review of Earth and Planetary Sciences , 35 : 717-46.

Anord G L , Weyer S and Anbar A D. 2004. Fe isotope variations in natural materials measured using high mass resolution multiple collector ICPMS[J]. Analytical Chemistry , 76 : 322-327.

Belshaw N S , Zhu X K , Guo Y and O Nions R K. 2000. High precision measurement of iron isotopes by plasma source mass spectrometry [J]. International Journal of Mass Spectrometry , 197 : 191-195.

Cloquet C , Carignan J and Libourel G. 2006. Insights from the BRAVO study on nesting global models to specify boundary conditions in regional air quality modeling simulations[J]. Atmospheric Environ-

ment , 40 : 574-587.

Cloquet C , Carignan J , Lehmann M F and Vanhaecke F. 2008. 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 , 390 : 451-463.

Dideriksen K , Balke J and Stipp S. 2006. Iron isotopes in natural carbonate mineral determined by MC-ICP-MS with a 58Fe-54Fe double spik[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta , 70 : 118-132.

Eiler J M , Graham C and Valley J W. 1997. SIMS analysis of oxygen isotopes : Matrix effects in complex minerals and glasses[J]. Chemical Geology , 138 : 221-224.

Jiang S Y , Woodhead J , Yu J M , Pan J Y , Liao Q L and Wu N P. 2002. A reconnaissance of Cu isotopic compositions of hydrothermal vein-type copper deposit , Jinman , Yunnan , China[J]. Chinese Science Bulletin , 47 : 247-250.

John S G , Park J G , Zhang Z and Boyle E A. 2007. The isotopic composition of some common forms of anthropogenic zinc[J]. Chemical Geology , 245(1-2) : 61-69.

Li J. 2008. Transition metal isotope fractionation at low temperatures , and its applications in paleoceanography(PhD candidate paper [D]. Supervisor : Zhu X K. Beijing : Chinese Academy of Geological Sciences. 68p (in Chinese with English abstract).

Maréchal C N , Télouk P and Albarède F. 1999 . Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma source mass spectrometry[J]. Chemical Geology , 56 : 251-273.

Ronny Schoenberg and Friedhelm von Blanckenburg. 2005. An assessment of the accuracy of stable Fe isotope ratio measurements on samples with organic and inorganic matrices by high-resolution multicollector ICP-MS[J]. International Journal of Mass Spectrometry 242 : 257-272.

Rosman K J R and Taylor P D P. 1998. Isotopic compositions of the elements[J]. Pure Appl. Chem. , 70 : 217-235.

Rosman K J R. 1972. A survey of the isotopic and elemental abundances of zinc[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta , 36 : 801-819.

Schoenberg R and Blanckenburg F. 2005. An assessment of the accuracy of stable Fe isotope ratio measurements on samples with organic and inorganic matrices by high-resolution multicollector ICP-MS[J]. International Journal of Mass Spectrometry , 242 : 257-272.

Shield W R , Goldich S S and Garner E L. 1965. Nature variations in the abundance ratio and the atomic weight of copper[J]. Journal of Geophysical Research , 70 : 479-491.

Tang S H , Zhu X K , Cai J J , Li S Z , He X X and Wang J H. 2006. Chromatographic separation of Cu , Fe and Zn using AG MP-1 Anion Exchange resin for isotope determination by MC-ICP-MS [J]. Rock and Mineral Analysis , 25(1) : 5-8 (in Chinese with English abstract).

Tanimizu M , Asada Y and Hirata T. 2002. Absolute isotopic composi-

tion and atomic weight of commercial zinc using inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Analytical Chemistry, 74: 5814-5819.

Woodhead J. 2002. A simple method for obtaining highly accurate Pb isotope data by MC-ICP-MS[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 17: 1381-1385.

Zhu X K, O'Nions R K, Guo Y, Belshaw N S and Rickard D. 2000. Determination of natural Cu-isotope variation by plasma-source mass spectrometry: implications for use as geochemical tracers[J]. Chemical Geology, 163: 139-149.

Zhu X K, Makishima A, Guo Y, Belshaw N S and O'Nions R K. 2002. High precision measurement of titanium isotope ratios by plasma source mass spectrometry[J]. International Journal of Mass

Spectrometry, 220: 321-29.

附中文参考文献

蒋少涌, Woodhead J, 于际民, 潘家永, 廖启林, 吴南平. 2001. 云南金满热液脉状铜矿床 Cu 同位素组成的初步测定[J]. 科学通报, 46: 1468-1471.

李 津. 2008. 低温条件下过渡族元素同位素分馏及其在古海洋研究中的应用(博士论文 [D]. 导师: 朱祥坤. 北京: 中国地质科学院. 68 页.

唐索寒, 朱祥坤, 蔡俊军, 李世珍, 何学贤, 王进辉. 2006. 用于多接收器等离子体质谱铜铁锌同位素测定的离子交换分离方法[J]. 岩矿测试, 25(1): 5-8.

<http://www.kcdz.ac.cn/>