

何莲花, 刘季花, 张颖, 等. 多接收电感耦合等离子体质谱仪测定沉积物中 Cu 和 Zn 同位素[J]. 海洋学报, 2022, 44(3): 70–80, doi:10.12284/hyxb2022009

He Lianhua, Liu Jihua, Zhang Ying, et al. Determination of Cu and Zn isotopes in sediments by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometer[J]. Haiyang Xuebao, 2022, 44(3): 70–80, doi:10.12284/hyxb2022009

多接收电感耦合等离子体质谱仪测定沉积物中 Cu 和 Zn 同位素

何莲花^{1,2,3}, 刘季花^{1,2,3*}, 张颖^{1,2,3}, 高晶晶^{1,2,3}, 朱爱美^{1,2,3}, 汪虹敏^{1,2,3}

(1. 自然资源部第一海洋研究所, 山东 青岛 266061; 2. 自然资源部海洋地质与成矿作用重点实验室, 山东 青岛 266061; 3. 青岛海洋科学与技术试点国家实验室 海洋地质过程与环境功能实验室, 山东 青岛 266237)

摘要: 本文介绍了海洋沉积物中 Cu 和 Zn 同位素的化学预处理及测定方法, 报道了冲绳海槽 20 件表层沉积物和 5 件柱状沉积物样品的 Cu 和 Zn 同位素组成。采用大孔径阴离子交换树脂 AG MP-1M, 分别以 8.2 mol/L HCl+0.01%HF+0.001%H₂O₂、2 mol/L HCl+0.001%H₂O₂ 和 0.5 mol/L HNO₃ 作为淋洗液, 能有效分离海洋沉积物中的基质元素和 Cu、Zn 元素, 且 Cu 和 Zn 的回收率均接近 100%。以内标法和标准-样品-标准法联合校正多接收电感耦合等离子体质谱仪的质量歧视, $\delta^{65}\text{Cu}$ 和 $\delta^{66}\text{Zn}$ 的分析精度分别为 0.11‰ 和 0.09‰ (2SD)。冲绳海槽表层沉积物 $\delta^{66}\text{Zn}$ 分布范围为 0.07‰~0.67‰, $\delta^{66}\text{Zn}$ 平均值为 0.31‰±0.32‰ (2SD); $\delta^{65}\text{Cu}$ 的分布范围为 -2.26‰~-0.52‰, $\delta^{65}\text{Cu}$ 平均值为 -1.21‰±0.55‰ (2SD)。表层沉积物 $\delta^{66}\text{Zn}$ 和 $\delta^{65}\text{Cu}$ 分布范围较大, 柱状沉积物样品 $\delta^{66}\text{Zn}$ 和 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值随深度存在较显著变化。

关键词: Cu 同位素; Zn 同位素; 多接收电感耦合等离子体质谱; 海洋沉积物; 冲绳海槽

中图分类号: P736.21; O657.63

文献标志码: A

文章编号: 0253-4193(2022)03-0070-11

1 引言

近年来, 随着稳定同位素分析技术的发展, Cu 和 Zn 同位素成为海洋和地球科学研究中的重要手段。首先, Cu 和 Zn 元素是生物初级生产力必需元素^[1], 并广泛参与成岩成矿作用, 而溶解或沉淀、生物作用和吸附过程可导致 Cu 或 Zn 同位素的质量分馏, 研究它们的同位素分馏对于理解成岩成矿作用及生物循环过程具有重要意义^[2-5]。其次, 海洋中 Cu 元素离子价态和溶解度对环境中的氧化还原条件较为敏感, Cu 同位素可能是示踪古海洋中的氧化还原环境变化的一种重要手段^[6-11]。此外, Cu 和 Zn 同位素测量也

是研究海洋中金属循环的一种有用方法^[12]。

Cu 和 Zn 同位素在海洋学和地球科学中的进一步应用依赖于探明各储库中 Cu、Zn 同位素组成分布。前人的研究表明, 海水中 Cu 的同位素比值 $\delta^{65}\text{Cu}$ 为 0.9‰ ± 0.3‰^[13-14]; 海水中 Zn 同位素组成的公开数据较少, 但南太平洋、东北太平洋和赤道大西洋 6 个深度剖面^[15]的 Zn 同位素组成表明了深海中的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值为 0.53‰ ± 0.03‰。Maréchal 等^[16]和 Albarède 等^[17]分别报道了 Fe-Mn 结核中 Cu 和 Zn 的同位素比值 ($\delta^{65}\text{Cu} = 0.31‰ ± 0.23‰$, $\delta^{66}\text{Zn} = 0.90‰ ± 0.28‰$)。Little 等^[18]报道了大陆边缘和静海相现代沉积物 Cu 和 Zn 同位素的分布特征, 并以其作为研究海洋金属

收稿日期: 2021-01-08; 修订日期: 2021-06-04。

基金项目: 山东省自然科学基金(ZR2014DP009); 国际海域资源调查与开发“十三五”项目(DY135-N-1-03, DY135-S2-2-03)。

作者简介: 何莲花(1983—), 女, 广西壮族自治区来宾市人, 主要从事地球化学研究。E-mail: helianhua@fio.org.cn

* 通信作者: 刘季花(1965—), 女, 研究员, 主要从事深海沉积物和大洋多金属矿产元素地球化学和同位素地球化学研究。E-mail: jihliu@fio.org.cn

元素循环的重要手段。目前,受采样和化学前处理方法的限制,关于海洋沉积物样品Cu和Zn同位素数据的报道非常稀少。根据已有数据,多数海洋沉积物的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值变化很小,与大洋中脊玄武岩(MORB)和洋岛玄武岩(OIB)接近,分布范围在0.2‰~0.3‰^[19]。在太平洋中部柱状沉积物上部760 cm(主要由深海黏土组成)中, $\delta^{65}\text{Cu}$ 值从-0.94‰到-2.83‰变化^[20]。可能暗示在早期成岩过程中偏轻的Cu同位素会优先还原移出。海洋沉积物中Cu和Zn的组成变化还具有示踪沉积物来源、指示成岩过程和古海洋环境变化的潜在意义。

多接收电感耦合等离子体质谱(MC-ICP-MS)的出现,使得高精度Cu、Zn同位素测定成为现实。然而,从地质样品的复杂成分中完全分离出Cu、Zn是一个很大的难题。因为只要有微小的杂质存在,就会在MC-ICP-MS测定中产生如同质异位素(如 ^{64}Ni 和 ^{64}Zn)干扰,基质元素电离产生的二价离子(如 $^{134}\text{Ba}^{2+}$ 对 ^{67}Zn , $^{136}\text{Ba}^{2+}$ 、 $^{136}\text{Ce}^{2+}$ 对 ^{68}Zn)、基质元素和氩气或氧气结合产生的多原子离子(如 ^{23}Na 、 $^{40}\text{Ar}^+$ 对 ^{63}Cu , ^{24}Mg 、 $^{40}\text{Ar}^+$ 对 ^{64}Zn 等)干扰和基质效应、质量歧视效应^[21-25],影响Cu、Zn同位素的高精度测定。因此,从样品中完全分离纯化出Cu、Zn元素显得尤为重要。许多学者在用离子交换层析法分离纯化Cu、Zn方面做了大量研究。Maréchal等^[23]最先报道了用强碱性阴离子交换树脂AG MP-1在不同浓度的盐酸条件下分离纯化Cu、Zn的方法,后来,许多学者相继对Maréchal等^[23]的方法进行了改进,改用硝酸淋洗Zn和减小了交换柱规格和树脂的体积,降低了Cu、Zn空白^[26-31]。但是,对于成分复杂的地质样品,单柱的离子交换很难完全去除基质元素,必须经过二次过柱才能达到必须的同位素测量纯度。

与其他地质样品相比,海洋沉积物成分较复杂,通常具有较高的含盐量,部分高生产力区域还具有富含有机质的特征。实验表明,有机质和Na、Al等基质元素与Cu、Zn的不完全分离会产生基质效应、同质异位素干扰和质量歧视效应^[21-25],导致使用标准-样品-标准交叉法(SSB法)校正仪器质量歧视效应时同位素数据偏离真值。海洋沉积物复杂的基质还可能使离子交换分离过程中Cu、Zn无法有效回收,从而导致Cu和Zn在离子交换树脂上发生分馏^[32]。此外,Cu、Zn的淋洗通常用浓度较高的HCl作为淋洗剂,含盐量高的沉积物易在用HCl提取时析出结晶盐,而这个过程会产生Cu、Zn同位素的分馏。因此,基于常规地质样品建立的Cu、Zn同位素分析的前处

理流程不能完全适用于海洋沉积物的Cu、Zn同位素分析,建立针对海洋沉积物样品的Cu、Zn同位素分离和测试方法对开展沉积物的Cu、Zn同位素化学研究具有重要意义。本文采用AG MP-1M(200~400目)离子交换树脂,对海洋沉积物样品中的Cu、Zn同位素分析方法进行了系统研究,并对冲绳海槽部分海洋沉积物样品中Cu、Zn同位素组成进行了测定。

2 实验部分

2.1 仪器与标准

沉积物样品常量元素及淋洗曲线各元素浓度的测定采用美国赛默飞世尔科技(ThermoFisher scientific)公司X-Series 2电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)和ICPA6300电感耦合等离子体光谱仪(ICP-OES)。

Cu和Zn同位素的测定采用英国Nu Instruments公司的Nu Plasma HR型多接收器电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)。测定时,样品和标准的介质溶液均为2% HNO_3 ,经DSN100型膜去溶进样系统引入等离子体火炬。样品和标准溶液之间以10% HNO_3 清洗110 s,再依次用2% HNO_3 清洗110 s两次。Zn同位素测量以欧盟标准物质与测量研究所(IRMM)研制的IRMM3702 Zn标准溶液作为仪器标准,该标准溶液与Johnson Matthey(JMC)Lyon标准物质(即JMC-Lyon Zn)的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 有 $0.30\text{‰}\pm 0.05\text{‰}$ 的偏移^[33]。Cu同位素测量以IRMM633 Cu作为标准,该标准溶液与NIST SRM 976 Cu的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 有 $0.01\text{‰}\pm 0.05\text{‰}$ 的偏移^[33]。它们之间有如下换算关系:

$$\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC-Lyon}} = \left(\frac{{}^{66}\text{Zn}/{}^{64}\text{Zn}_{\text{sample}}}{{}^{66}\text{Zn}/{}^{64}\text{Zn}_{\text{IRMM 3702}}} - 1 \right) \times 1000 + \delta^{66}\text{Zn}_{\text{IRMM 3702-JMC-Lyon}}, \quad (1)$$

$$\delta^{65}\text{Cu}_{\text{NISTSRM976}} = \left(\frac{{}^{65}\text{Cu}/{}^{63}\text{Cu}_{\text{sample}}}{{}^{65}\text{Cu}/{}^{63}\text{Cu}_{\text{IRMM 633}}} - 1 \right) \times 1000 + \delta^{65}\text{Cu}_{\text{IRMM 633-NIST976}}, \quad (2)$$

式中, ${}^{66}\text{Zn}/{}^{64}\text{Zn}_{\text{sample}}$ 为样品 ${}^{66}\text{Zn}/{}^{64}\text{Zn}$ 的测量值; ${}^{66}\text{Zn}/{}^{64}\text{Zn}_{\text{IRMM3702}}$ 为IRMM3702 Zn标准溶液 ${}^{66}\text{Zn}/{}^{64}\text{Zn}$ 的测量值; ${}^{65}\text{Cu}/{}^{63}\text{Cu}_{\text{sample}}$ 为样品 ${}^{65}\text{Cu}/{}^{63}\text{Cu}$ 的测量值; ${}^{65}\text{Cu}/{}^{63}\text{Cu}_{\text{IRMM633}}$ 为IRMM633 Cu标准溶液 ${}^{65}\text{Cu}/{}^{63}\text{Cu}$ 的测量值; $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{IRMM3702-JMC-Lyon}} = 0.30$; $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{IRMM633-NIST976}} = 0.01$ 。

本文中Cu和Zn同位素比值如无特殊说明均指经换算的相对于NIST SRM 976 Cu和JMC-Lyon Zn的比值。

2.2 样品和试剂

H_2O 由默克密理博公司的水纯化系统制备,电阻率为 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$; HCl、 HNO_3 和HF均为优级纯试剂,经Saville DST-1000亚沸蒸馏系统纯化得到; HClO_4

为默克超纯试剂(99.99%);所有试剂均存储在洗净的特氟龙(PFA)瓶中。同位素纯化所需的大孔径强碱性阴离子交换树脂(AG MP-1M, 200~400 目)和离子交换柱(内径为 0.8 cm × 4 cm 的聚丙烯(PE)柱)均为伯乐公司产品。所有实验在超净实验室百级通风橱内进行。

玄武岩国际标样 BHVO-2 和 BCR-2;冲绳海槽南部和北部的表层沉积物 20 件,沉积物柱状样品 5 件,冷冻干燥后用玛瑙研磨器研磨至 200 目粉末状。采样和碎样过程中,避免样品和金属接触。

2.3 实验方法

2.3.1 样品消解

称量约 100 mg 样品粉末置于 PFA 溶样罐(Savillex 公司)中,加入 2.5 mL HNO₃、3 mL HF 和 0.2 mL 高氯酸,在电热板上 150℃ 加热 48 h。高氯酸能有效去除沉积物中的有机质。样品完全溶解后开盖,150℃ 蒸干,再将温度升至 180℃ 继续加热,待白烟冒尽后加入 1 mL 6 mol/L HCl,蒸干;再重复加入一遍 1 mL 6 mol/L HCl。继续蒸干,加入 0.6 mL 浓 HCl,此时可见底部有结晶盐,吸出上清液,再用少量稀盐酸溶解残渣,置于电热板上蒸干至湿盐状态,再加入 0.1 mL 浓盐酸,待样品冷却至室温后吸出上清液,与前次清液混合,此即为沉积物的脱盐步骤。脱盐步骤需重复两次。最后所有清液混合后蒸干,加入 1 mL 8.2 mol/L HCl。为验证脱盐步骤、化学分离和仪器测试等一系列步骤的准确性,同步消解了黄海海洋沉积物成分分析标准物质 GBW07333;由于国内外文献报道中罕见具有 δ⁶⁵Cu、δ⁶⁶Zn 参考值的海洋沉积物标准物质,因此用 USGS 玄武岩标样 BHVO-2 和 BCR-2 与沉积物样品同步消解后,加入适量 Na、K、Mg、Al、Ca、Ti 和 Ni 等基体元素模拟沉积物样品。所有标样与沉积物样品同步脱盐并过柱分离。

2.3.2 Cu 和 Zn 分离纯化和同位素测定

使用强碱性阴离子交换树脂,通过离子交换层析法从基质成分中分离出样品中的 Cu 和 Zn 组分。在 PE 柱(伯乐,总体积 10 mL)中填充 2 mL 大孔径强碱性阴离子交换树脂,用 Milli-Q 水和 0.5 mol/L HNO₃ 多次交替淋洗,最后用 4 mL 8.2 mol/L 的 HCl 平衡。依照表 1 的流程,从树脂中依次淋洗出 Cu 和 Zn 组分。接收的 Cu 和 Zn 组分蒸干后加入 0.2 mL 浓硝酸去除树脂可能淋洗下来的有机质。

最后 Cu、Zn 组分蒸干后溶解于 2% HNO₃,并稀释至 200 μg/g。Cu 和 Zn 同位素的测量在 Nu Plasma 多接收电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)的低

表 1 化学分离流程

Table 1 Chemical separation procedure

色谱柱	AG-MP-1M 树脂
清洗树脂	5 mL H ₂ O
平衡树脂	4 mL 8.2 mol/L HCl
上样	1 mL 8.2 mol/L HCl
淋洗基质元素	5 mL 8.2 mol/L HCl + 0.001% H ₂ O ₂
淋洗并接收Cu	20 mL 8.2 mol/L HCl + 0.01% HF + 0.001% H ₂ O ₂
淋洗并接收Fe	15 mL 2 mol/L HCl + 0.001% H ₂ O ₂
淋洗基质元素	2 mL 0.5 mol/L HNO ₃
淋洗并接收Zn	7 mL 0.5 mol/L HNO ₃

分辨模式下进行。样品经 DSN100 型膜去溶进样系统,以 0.2 mL/min 的速率引入等离子体。测量质量数为 62、63、64、65、66、67 和 68 的峰值信号强度。因为使用镍锥,⁶⁴Ni 的信号强度通过测量⁶⁴Ni 得到,再从⁶⁴Zn 中扣除。测量 Cu 同位素时,在样品中加入等浓度的 IRMM3702 Zn 作为内标校正仪器质量歧视。同样地,测量 Zn 同位素时,在样品中加入等浓度的 IRMM633 Cu 作为内标。以 IRMM3702 Zn 和 IRMM633 Cu 的混合溶液(等浓度 1:1 混合)作为仪器标准,采用标准-样品-标准交叉法测量样品,每次测量前在 2% HNO₃ 中测“0”以扣除 HNO₃ 试剂空白。每个测量程序包含 4 个 block,每个 block 采集 15 个数据点。

3 结果与讨论

3.1 干扰元素和淋洗曲线

与岩石样品相比,海洋沉积物中通常含有大量的 Na、Mg、Al 和 Ca 等基质元素。研究表明:Al、Ca、Mg 等元素可与其他元素一起对 Cu 或 Zn 同位素构成同质异位素干扰^[27,34];对 Zn 各同位素存在干扰的同质异位素还包括⁶⁴Ni、Ba 相关同位素形成的二价离子,以及 Ti、Ca、V 和 Cr 与其他原子形成的双原子离子或多原子离子^[21]。此外,大部分沉积物样品 Fe 含量很高,当样品中 Fe/Cu(质量比,下同)≥4 000、Fe/Zn ≥ 400 时,Cu 和 Zn 的接收组分中可能含有少量 Fe,对 Cu、Zn 同位素测定产生基质效应。而当 Cu 和 Zn 接收组分中 Fe/Cu<100、Fe/Zn<0.5 时,在 MC-ICP-MS 测试精度范围内,Fe 含量对 Cu、Zn 同位素测定无影响^[35]。

AG-MP-1M 树脂在不同浓度 HCl 淋洗条件下分离 Cu 的效果有较大差别,当 HCl 浓度从 7 mol/L 增大

至 8.2 mol/L 时, Cu 的淋洗峰逐渐变窄; 盐酸浓度继续增大, Cu 很快被洗脱, 与基质元素的淋洗峰重合。经过多次淋洗实验, 选取 Cu 淋洗峰较窄且能和基质元素完全分离的 8.2 mol/L HCl 作为 Cu 的淋洗液。为考察海洋沉积物 Cu、Zn 元素及干扰元素的分离效果, 按照上述表 1 分离流程, 逐毫升接收淋洗液, 用 ICP-MS 测定淋洗液中 Na、Mg、Al 等基体元素及 Cu、Fe、Zn 元素的浓度^[36], 计算出每毫升溶液中各元素的回收率(R), 作出淋洗曲线, 如图 1 所示。结果表明, Na、K、Mg、Al、Ca、Ti 和 Ni 等基体元素未吸附在 AG-MP-1M 树脂上, 而是随着前 10 mL 淋洗液洗脱下来, 并且由于沉积物进行了脱盐处理, Na、K 等元素的淋洗峰没有拖尾现象。图 2 表明 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Zn^{2+} 与浓盐酸形成络合阴离子被吸附在树脂上, 分别用 8.2 mol/L HCl+0.01% HF+0.001% H_2O_2 、2 mol/L HCl+0.001% H_2O_2 和 0.5 mol/L HNO_3 能依次将 Cu、Fe 和 Zn 与沉积物其他基体元素分离。在 ICP-MS 上对分离纯化后的

Cu 和 Zn 溶液测试结果显示, 残留的 Na/Cu、Mg/Cu 小于 0.01%, 残留的 Na/Zn、Mg/Zn 和 Al/Zn 小于 0.01%, Ca/Zn、Ti/Zn 和 Cr/Zn 小于 0.3%, 残留的 Fe/Cu、Fe/Zn 小于 0.5%, 其余干扰元素检测不到。

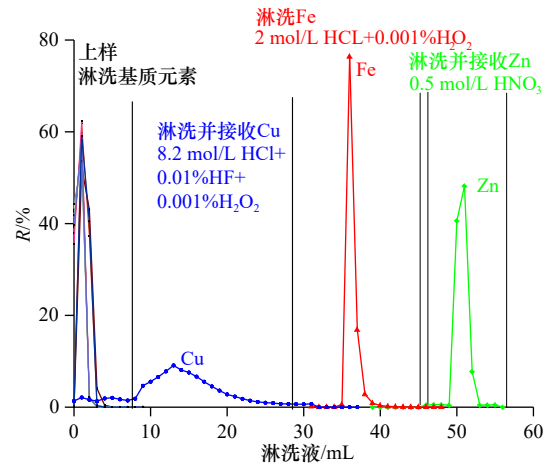


图 1 Cu、Zn 与基质元素的化学分离淋洗曲线
Fig. 1 Elution curve for Cu, Zn and matrix element separation

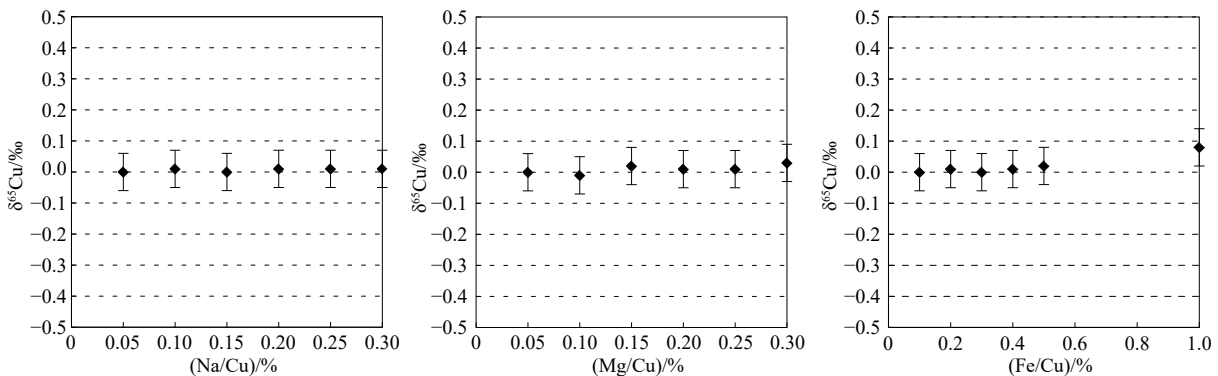


图 2 IRMM3702 Zn、IRMM633 Cu 混合溶液中加入不同浓度的 GSB 单标元素 Na、Mg、Fe 对 Cu 同位素测定的影响
Fig. 2 Plot of isotope ratios of Na, Mg, Fe-dope Cu solutions relative to original IRMM3702 Zn and IRMM633 Cu mixture

误差棒为测试周期内样品的 $\pm 2\text{SE}$ ($n=100$)

Error bars represent ± 2 standard errors ($n=100$)

为了检验残留的 Na、Mg、Fe 对 Cu 同位素及 Na、Mg、Al、Ca、Ti、Cr、Fe 对 Zn 同位素测定的影响, 在 200 ng/g 的 IRMM3702 Zn 和 200 ng/g 的 IRMM633 Cu 的混合溶液中分别加入不同比例的 Na、Mg、Al、Cr、Fe 等单元素标准溶液作为样品, 并以同样 1:1 比例混合的 200 ng/g 的 IRMM3702 Zn 和 IRMM633 Cu 混合溶液作为标样, 测定 Cu、Zn 同位素比值, 部分元素对 Cu、Zn 同位素测定影响如图 2 和图 3 所示。结果表明, 在 Na/Cu、Mg/Cu 小于 0.3%, Fe/Cu 小于 1% 时测定的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 与标准值在误差范围内; 在 Al/Zn、Ca/Zn、Ti/Zn 和 Cr/Zn、Fe/Zn 小于 2% 时, 测定的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 与标准值在误差范围内。可见, 本研究化学分离后残

留的基质元素不会对 $\delta^{65}\text{Cu}$ 和 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值产生影响。

3.2 回收率和全流程空白

准确称量待过柱分离样品溶液重量, 并从中称量出 0.1 mg, 蒸干, 加入 0.5 mL 1 ng/g Rh 内标, 用 2% 硝酸稀释后, 经 ICP-MS 测定 Cu、Zn 元素含量, 计算待过柱分离样品中 Cu 和 Zn 含量。同样地, 经离子交换柱分离纯化后接收的 Cu、Zn 组分蒸干, 加 1 mL 2% 硝酸溶解并准确称量重量, 并从中取出 0.1 mg, 加入 0.5 mL 1 ng/g Rh 内标, 用 2% 硝酸稀释后经 ICP-MS 测定 Cu、Zn 含量, 计算过柱分离后样品中 Cu、Zn 含量。经离子交换柱树脂分离纯化后接收的 Cu 和 Zn 含量相对分离前样品中的 Cu 和 Zn 含量即为样品中 Cu 和 Zn

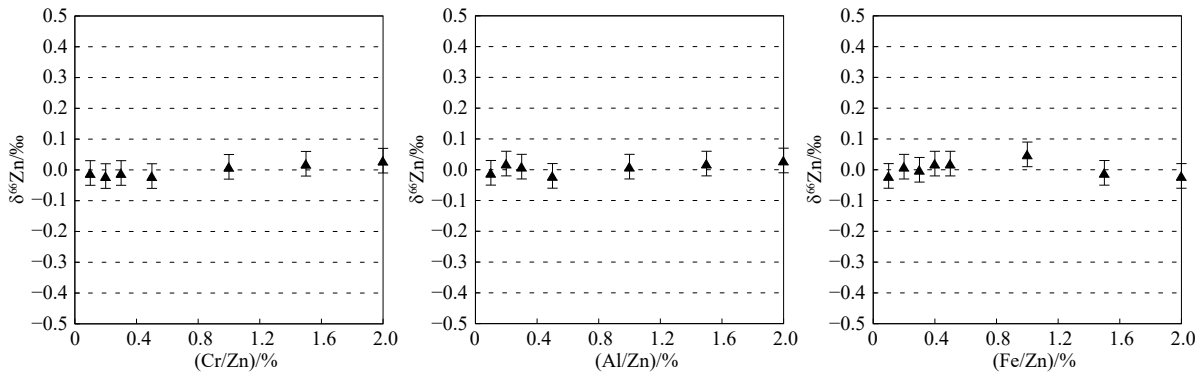


图3 IRMM3702 Zn、IRMM633 Cu 混合溶液中加入不同浓度的 GSB 单元素 Al、Cr、Fe 对 Zn 同位素测定的影响

Fig. 3 Plot of isotope ratios of Al, Cr, Fe-dope Zn solutions relative to original IRMM3702 Zn and IRMM633 Cu mixture

误差棒为测试周期内样品的 $\pm 2SE$ ($n=100$)

Error bars represent ± 2 standard errors (SE) for $n=100$ sample integrations

表 2 沉积物 Cu、Zn 回收率

Table 2 Recovery of Cu and Zn in sediments

样品	Zn 含量/ $(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$ (过柱前)	Zn 含量/ $(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$ (过柱后)	Zn 回收率/%	Cu 含量/ $(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$ (过柱前)	Cu 含量/ $(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$ (过柱后)	Cu 回收率/%
S1	146.13	145.98	99.9	41.72	41.39	99.2
S2	103.49	101.94	98.5	31.71	31.61	99.7
S3	99.38	98.78	99.4	25.65	25.52	99.5
S4	156.90	153.45	97.8	43.98	43.32	98.5
S5	485.50	483.07	99.5	205.04	203.60	99.3
S6	88.14	86.99	98.7	22.81	22.72	99.6
S7	95.85	95.47	99.6	22.52	22.25	98.8
S8	95.28	95.09	99.8	32.24	32.05	99.4
S9	100.36	99.26	98.9	26.97	26.40	97.9
S10	92.60	92.14	99.5	25.16	24.83	98.7
GBW07333	114.15	113.92	99.8	29.25	29.84	102
BHVO-2	101.56	100.14	98.6	126.62	126.24	99.7
BCR-2	126.36	125.73	99.5	18.96	18.92	99.8

注: 样品回收率重复次数 $n=3$, 标准物质GBW07333重复次数 $n=5$, BHVO-2重复次数 $n=4$, BCR-2重复次数 $n=3$, ICP-MS测定Cu、Zn含量的不确定度为 $\pm 8\%$ 。

的回收率。标样和部分海洋沉积物的 Cu、Zn 回收率如表 2 所示。所有样品 Cu 和 Zn 的回收率为 $100\% \pm 5\%$, 满足 Cu 和 Zn 同位素测定要求。

全流程空白是通过与样品同步消解, 再采用相同的分离流程获得 Cu、Zn 接收组分, 最后蒸干后并加入 Rh 内标, 用 ICP-MS 测定 Cu、Zn 含量来获得。得到 Cu 和 Zn 全流程空白为 $5\sim 15\text{ ng}$ ($n=10$)。与消解的沉积物样品中的 Cu 和 Zn 总含量相比, 空白 Cu、Zn 含量通常小于 1% , 对 Cu、Zn 同位素测定的影响可

忽略不计。

3.3 Cu、Zn 同位素测定

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 $3\% \text{ amu}^{-1}$ (atomic mass unit), 因此必须对仪器的质量歧视进行校正。原则上仪器质量歧视可以通过标准-样品-标准交叉法、内标法和双稀释剂法来校正^[30, 37-39]。SSB 法通过测量样品前后两个标准溶液的质量歧视来校正样品的质量歧视, 需假定测定过程中仪器的质量歧视对标准溶液和样品是相同的。该法已成功应用于简单基

质的样品(如工业标准和单矿物Cu、Zn样品)测量中的质量歧视校正^[40],但是,SSB法无法量化分馏效应,并且无法校正由基质效应引起的质量歧视。而内标法可以解决这个问题,即在样品和标准溶液中加入一种与被测元素质量数相似的元素,测量仪器对该元素同位素的分馏系数,再依据指数法测量并校正被测元素同位素的质量歧视。SSB法和内标法联合使用校正仪器质量歧视,已广泛应用于Cu、Zn同位素的测量^[29,41-42]。

本研究采用了SSB法和内标法联合校正仪器质量歧视效应,测量Cu同位素比值时,以IRMM3702 Zn作为内标;测量Zn同位素时,以IRMM633 Cu作为内标,样品与内标混合比例为1。如果Zn的分馏系数(f_{Zn})等于Cu的分馏系数(f_{Cu}),混合标准溶液

中 $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$ 的对数值对 $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ 的对数值即 $\ln(^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu})_{\text{meas}}$ 对 $\ln(^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})_{\text{meas}}$ 作图的斜率应为1.015^[21-24]。对IRMM3702 Zn和IRMM633 Cu混合标准溶液进行了测量,将 $\ln(^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu})_{\text{meas}}$ 对 $\ln(^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})_{\text{meas}}$ 作图,结果表明,虽然每天可能略有不同,但在几个小时的测量周期内, $\ln(^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu})_{\text{meas}}$ 对 $\ln(^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})_{\text{meas}}$ 的斜率保持恒定(图4)。长期测量结果表明,这一斜率在0.93到1.10之间变化,通常变化范围小于10%。可见,混合标准溶液的线性关系符合 $f_{Cu}=f_{Zn}$,证明了在MC-ICP-MS上采用Cu和Zn互为内标的合理性。在Cu、Zn同位素测定过程中,以Cu、Zn互为内标来校正仪器的质量歧视,再以SSB法测量并计算Cu、Zn同位素 δ 值。

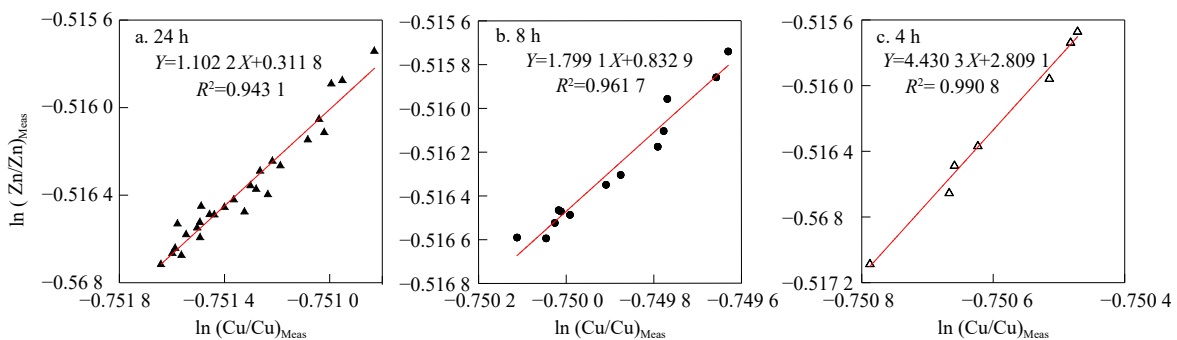


图4 IRMM3702 Zn和IRMM633 Cu混合标准溶液单个测试周期内的斜率

Fig. 4 Regression lines fitted through a mixed standard of IRMM3702 Zn and IRMM633 Cu during one single measurement session

本实验室为期12个月的Cu标准溶液IRMM647 Cu测定结果表明,Cu同位素的长期重复性为 $\delta^{65}\text{Cu}=0.11\text{‰}\pm 0.08\text{‰}$ (2SD, $n=217$)。本次海洋沉积物Cu同位素测定过程间隔插入的Cu标准溶液IRMM647 Cu的平均值为 $\delta^{65}\text{Cu}=0.13\text{‰}\pm 0.11\text{‰}$ (2SD, $n=14$)。海洋沉积物样品全流程平行样的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值相差为0.05‰。虽然海洋沉积物平行样的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值小于实验室标准溶液的分析精度,但考虑到其统计次数有限且样品纯化溶液与标准溶液有一定差别,我们选取最差精度0.11‰(2SD)作为本次测试的海洋沉积物样品 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值的外部精度。

本次实验间隔插入的实验室Zn同位素标准溶液MR-Zn的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值为 $\delta^{66}\text{Zn}=-9.48\text{‰}\pm 0.09\text{‰}$ (2SD, $n=14$);两个海洋沉积物平行样 $\delta^{66}\text{Zn}$ 差别为0.04‰;而实验室为期12个月的测量结果表明,Zn同位素的长期重复性为 $\delta^{66}\text{Zn}=-9.48\text{‰}\pm 0.04\text{‰}$ (2SD, $n=159$)。因此,以略差的精度0.09‰作为本次实验的海洋沉积物样品 $\delta^{66}\text{Zn}$ 外部精度。

相比目前国际上报道的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 和 $\delta^{66}\text{Zn}$ 的长期重复性和外部精度^[12,43],本实验获得了相同或相近的标准溶液的长期重复性和海洋沉积物的外部精度。另外,加入Na、K、Ca、Mg等基体元素模拟海洋沉积物的USGS玄武岩标样BHVO-2和BCR-2测定值(表3)与当前国际上其他实验室报道值^[44]在分析精度内一致。因此,该前处理流程和Cu、Zn同位素测定方法可获得精确的海洋沉积物Cu、Zn同位素组成。

3.4 冲绳海槽表层沉积物Cu、Zn同位素组成

冲绳海槽位于西太平洋边缘,受青藏高原隆升琉球岛弧阻隔的影响,是大陆风化剥蚀产物搬运入海后的一个主要汇聚地,保存了自晚第四纪以来的巨厚连续沉积。冲绳海槽的海洋环境对与风化产物的形成、扩散和累积过程密切相关的气候及海平面变化十分敏感,是开展“源-汇”研究的理想区域。前人已通过古海洋学、沉积学和地球化学等不同手段对冲绳海槽沉积物来源进行了众多探讨,并取得了丰硕的成果^[45-50]。然而,这一区域沉积物Cu和Zn同位素组

表 3 冲绳海槽表层沉积物 Cu 和 Zn 同位素组成

Table 3 Cu and Zn isotopic compositions of the surface sediments in Okinawa Trough

样品	$\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC-Lyon}}/\text{‰}$	2SD/‰	$\delta^{65}\text{Cu}_{\text{NIST976}}/\text{‰}$	2SD/‰
Y7-3-4	0.57	0.06	-0.70	0.06
Y7-9-10	0.51	0.08	-0.94	0.04
Y7-9-10*	0.47	0.06	-0.99	0.06
Y7-15-16	0.18	0.07	-0.46	0.05
Y7-30-31	-0.04	0.07	-0.35	0.05
Y7-51-52	0.53	0.05	-0.42	0.04
S1	0.34	0.06	-0.95	0.06
S2	0.10	0.04	-1.06	0.05
S3	0.33	0.06	-0.85	0.07
S4	0.07	0.04	-1.57	0.04
S5	0.43	0.08	-1.44	0.05
S6	0.32	0.07	-1.14	0.06
S7	0.27	0.06	-0.63	0.04
S8	0.47	0.06	-0.59	0.07
S9	0.13	0.07	-0.64	0.05
S9*	0.16	0.07	-0.60	0.06
S10	0.29	0.06	-0.73	0.07
S11	0.18	0.08	-0.87	0.05
S12	0.39	0.09	-0.93	0.05
S13	0.24	0.07	-2.26	0.05
S14	0.44	0.06	-1.86	0.05
S15	0.20	0.05	-2.14	0.09
S16	0.14	0.08	-1.94	0.04
S17	0.56	0.06	-1.69	0.06
S18	0.39	0.09	-1.23	0.07
S19	0.67	0.08	-0.52	0.06
S20	0.48	0.07	-1.70	0.04
标准物质 ^a				
BHVO-2	0.32	0.06	0.11	0.03
BHVO-2报道值	0.29±0.09		0.12±0.02	
BCR-2	0.25	0.07	0.15	0.04
BCR-2报道值	0.33±0.09		0.17±0.05	

注: ^a 标准物质的Cu和Zn同位素做了多次重复测量, BHVO-2重复次数 $n=4$, BCR-2重复次数 $n=3$; *表示重复样。

成相关研究尚未见报道。

表 3 中 S1 至 S20 为冲绳海槽南部和北部表层沉积物 Cu 和 Zn 同位素组成。表中显示, 表层 20 件沉积物样品的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 分布范围为 0.07‰~0.67‰, 平均值为 $\delta^{66}\text{Zn} = 0.31\text{‰} \pm 0.32\text{‰}$ (2SD); 与目前报道的 MORB 和 OIB 的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 范围 (0.2‰~0.3‰)^[19]、深海沉积物的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值范围 (0.17‰~0.35‰)^[16] 相比, 冲绳海槽表层沉积物的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值范围更广。表层沉积物 $\delta^{65}\text{Cu}$ 的分布范围为 -2.26‰~-0.52‰, 平均值为 $\delta^{65}\text{Cu} = -1.21\text{‰} \pm 0.55\text{‰}$ (2SD)。与前人报道的太平洋中部柱状沉积物 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值 (-0.94‰~-2.83‰)^[20] 范围相当, 也在地壳表层物质 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值 (-1.5‰~2‰)^[34] 和铜矿 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值 (-16.5‰~10.0‰)^[51] 变化范围内。与海水的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值 (0.6‰~0.9‰) 相比, 海洋沉积物

的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值明显偏轻。相反地, 沉积物的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值比海水 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值 (0.51‰±0.14‰) 偏重。

Y7 柱状样从表层 3 cm 至 52 cm 的 5 件样品的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值分布范围为 -0.04‰~0.57‰, $\delta^{65}\text{Cu}$ 值分布范围为 -0.99‰~-0.35‰。图 5 显示, $\delta^{66}\text{Zn}$ 值随深度增加逐渐减小, 至 30 cm 处达到最小值 (-0.04‰), 随后逐渐变大。 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值也随着深度增加而减小, 不同的是 $\delta^{65}\text{Cu}$ 在 9 cm 处出现最小值, 随后 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值逐渐增大至 15 cm, 其后无明显变化。

由于输入物源的差异, 大陆边缘环境沉积物可能有变化范围较大的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 和 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值。由于吸附/解吸附反应和有机质降解控制着早期成岩过程中 Cu、Zn 的迁移循环^[52], 因此, 除陆源输入差异外, 最有可能引起海洋沉积物 Zn 同位素变化的因素是: (1) 大量

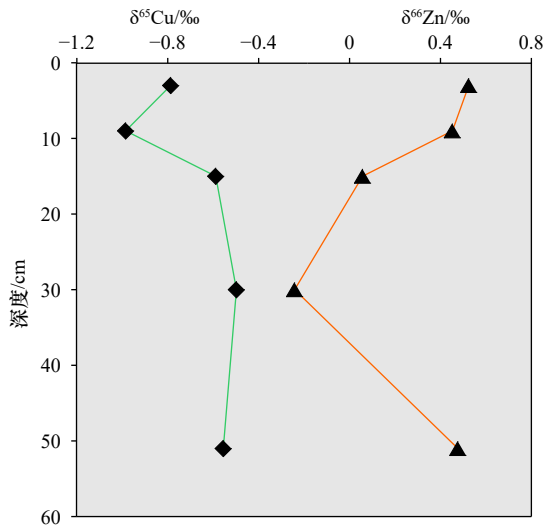


图5 Y7柱样Cu和Zn同位素随深度的变化

Fig. 5 Downcore variations of Cu and Zn isotope compositions at Site Y7

吸附海水中与海洋沉积物Cu、Zn同位素差别较大的Cu、Zn离子;(2)海洋中大量有机质如浮游生物沉降到海底,其降解的Cu、Zn的同位素组成不同于海洋沉积物Cu、Zn组分。吸附过程通常优先吸附较重的同位素^[53],生物过程通常优先利用偏轻的同位素^[54];而解吸和降解过程则分别释放出偏重和偏轻的同位素。因此,有机质降解和吸附/解吸反应都可能在成岩过程中对海洋沉积物Cu、Zn同位素产生影响。冲绳海槽沉积物成因及来源复杂,表层沉积物 $\delta^{66}\text{Zn}$ 和 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值有较大范围变化,推测除陆源输入影响外,还与其所处海洋环境如生物生产力、热液环境等因素

参考文献:

- [1] Morel F M M, Price N M. The biogeochemical cycles of trace metals in the oceans[J]. *Science*, 2003, 300(5621): 944–947.
- [2] John S G, Kunzmann M, Townsend E J, et al. Zinc and cadmium stable isotopes in the geological record: A case study from the post-snowball Earth Nuccaleena cap dolostone[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2017, 466: 202–208.
- [3] Lü Yiwen, Liu Sheng'ao, Wu Huaichun, et al. Zn-Sr isotope records of the Ediacaran Doushantuo formation in South China: Diagenesis assessment and implications[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2018, 239: 330–345.
- [4] Navarrete J U, Borrok D M, Viveros M, et al. Copper isotope fractionation during surface adsorption and intracellular incorporation by bacteria[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(3): 784–799.
- [5] John S G, Geis R W, Saito M A, et al. Zinc isotope fractionation during high-affinity and low-affinity zinc transport by the marine diatom *Thalassiosira oceanica*[J]. *Limnology and Oceanography*, 2007, 52(6): 2710–2714.
- [6] Fru E C, Rodríguez N P, Partin C A, et al. Cu isotopes in marine black shales record the Great Oxidation Event[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2016, 113(18): 4941–4946.
- [7] Liu Pingping, Teng Fangzhen, Dick H J B, et al. Magnesium isotopic composition of the oceanic mantle and oceanic Mg cycling[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 206: 151–165.
- [8] Sweere T C, Dickson A J, Jenkyns H C, et al. Isotopic evidence for changes in the zinc cycle during oceanic anoxic event 2 (Late Cretaceous)[J]. *Geology*, 2018, 46(5): 463–466.
- [9] Wang Xun, Liu Sheng'ao, Wang Zhengrong, et al. Zinc and strontium isotope evidence for climate cooling and constraints on the Frasnian-Famennian (~372 Ma) mass extinction[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2018, 498: 68–82.
- [10] Fujii T, Moynier F, Dauphas N, et al. Theoretical and experimental investigation of nickel isotopic fractionation in species relevant to

相关,具体的分馏机制有待更加深入的研究。柱状样 $\delta^{66}\text{Zn}$ 和 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值随深度有明显变化,暗示了Cu、Zn同位素具有古海洋学示踪意义。

4 结论

(1)建立了适用于海洋沉积物中Cu、Zn同位素分析的化学预处理方法,该法能有效去除海洋沉积物中的有机质及Na、K、Al、Ca、Mg、Mn、Co等基体元素,把Cu、Zn元素和基质元素完全分离,样品中的Cu、Zn回收率接近100%,整个分离过程中没有产生同位素分馏。采用标准-样品-标准交叉法和内标法联合校正MC-ICP-MS仪器的质量歧视,沉积物Cu、Zn同位素的分析精度分别为0.11‰和0.09‰(2SD),与国际先进实验室测试精度相近。玄武岩国际标样BHVO-2和BCR-2加入Na、K等基体元素模拟沉积物分离测试值在误差范围内与推荐值一致,表明该分离流程准确可靠。

(2)初步测定了冲绳海槽南部和北部20件表层沉积物和5件柱状沉积物Cu、Zn同位素组成。表层沉积物 $\delta^{66}\text{Zn}$ 分布范围为0.07‰~0.67‰,平均值为 $\delta^{66}\text{Zn} = 0.31\text{‰} \pm 0.32\text{‰}$ (2SD); $\delta^{65}\text{Cu}$ 的分布范围为-2.26‰~-0.52‰,平均值为 $\delta^{65}\text{Cu} = -1.21\text{‰} \pm 0.55\text{‰}$ (2SD)。柱状沉积物样品Cu、Zn同位素组成随深度明显变化。冲绳海槽沉积物中Cu和Zn同位素均有一定范围的分馏,但分馏原因尚不明确。推测除陆源输入影响外,还与其所处海洋环境如生物生产力、热液环境等因素相关,具体的分馏机制有待更加深入的研究。

- modern and ancient oceans[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(2): 469–482.
- [11] Anbar A D, Rouxel O. Metal stable isotopes in paleoceanography[J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 2007, 35: 717–746.
- [12] Little S H, Vance D, McManus J, et al. Copper isotope signatures in modern marine sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 212: 253–273.
- [13] Vance D, Archer C, Bermin J, et al. The copper isotope geochemistry of rivers and the oceans[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2008, 274(1/2): 204–213.
- [14] Thompson C M, Ellwood M J, Wille M. A solvent extraction technique for the isotopic measurement of dissolved copper in seawater[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2013, 775: 106–113.
- [15] Boyle E A, John S, Abouchami W, et al. GEOTRACES IC1 (BATS) contamination-prone trace element isotopes Cd, Fe, Pb, Zn, Cu, and Mo intercalibration[J]. *Limnology and Oceanography Methods*, 2012, 10(9): 653–665.
- [16] Maréchal C N, Nicolas E, Douchet C, et al. Abundance of zinc isotopes as a marine biogeochemical tracer[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2000, 1(5): 1015.
- [17] Albarède F, Telouk P, Lamboux A, et al. Isotopic evidence of unaccounted for Fe and Cu erythropoietic pathways[J]. *Metalomics*, 2011, 3(9): 926–933.
- [18] Little S H, Vance D, Walker-Brown C, et al. The oceanic mass balance of copper and zinc isotopes, investigated by analysis of their inputs, and outputs to ferromanganese oxide sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 125: 673–693.
- [19] Othman D B, Luck J M, Tchalikian A, et al. Cu-Zn isotope systematics in terrestrial basalts[J]. *Geophysical Research Abstracts*, 2003, 5: 09669.
- [20] Albarède F, Beard B. Analytical methods for non-traditional isotopes[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2004, 55(1): 113–152.
- [21] Mason T F D, Weiss D J, Horstwood M, et al. High-precision Cu and Zn isotope analysis by plasma source mass spectrometry part 1. Spectral interferences and their correction[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2004, 19(2): 209–217.
- [22] Mason T F D, Weiss D J, Horstwood M, et al. High-precision Cu and Zn isotope analysis by plasma source mass spectrometry part 2. Correcting for mass discrimination effects[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2004, 19(2): 218–226.
- [23] Maréchal C N, Télouk P, Albarède F. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry[J]. *Chemical Geology*, 1999, 156(1/4): 251–273.
- [24] Archer C, Vance D. Mass discrimination correction in multiple-collector plasma source mass spectrometry: An example using Cu and Zn isotopes[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2004, 19(5): 656–665.
- [25] 侯可军, 李延河, 田有荣, 等. MC-ICP-MS高精度Cu、Zn同位素测试技术[J]. *矿床地质*, 2008, 27(6): 774–781.
Hou Kejun, Li Yanhe, Tian Yourong, et al. High precision Cu, Zn isotope measurements by multi-collector ICP-MS[J]. *Mineral Deposits*, 2008, 27(6): 774–781.
- [26] Luck J M, Othman D B, Albarède F. Zn and Cu isotopic variations in chondrites and iron meteorites: Early solar nebula reservoirs and parent-body processes[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(22): 5351–5363.
- [27] Chapman J B, Mason T F D, Weiss D J, et al. Chemical separation and isotopic variations of Cu and Zn from five geological reference materials[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2006, 30(1): 5–16.
- [28] John S G, Rouxel O J, Craddock P R, et al. Zinc stable isotopes in seafloor hydrothermal vent fluids and chimneys[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2008, 269(1/2): 17–28.
- [29] Dong Shuofei, Weiss D J, Strelkopytov S, et al. Stable isotope ratio measurements of Cu and Zn in mineral dust (bulk and size fractions) from the Taklimakan Desert and the Sahel and in aerosols from the eastern tropical North Atlantic Ocean[J]. *Talanta*, 2013, 114: 103–109.
- [30] Zhu Zhiyong, Jiang Shaoyong, Yang Tao, et al. 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[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2015, 393: 34–40.
- [31] Araújo D F, Boaventura G R, Machado W, et al. Tracing of anthropogenic zinc sources in coastal environments using stable isotope composition[J]. *Chemical Geology*, 2017, 449: 226–235.
- [32] Balistrieri L S, Borrok D M, Wanty R B, et al. 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 et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(2): 311–328.
- [33] Moeller K, Schoenberg R, Pedersen R B, et al. Calibration of the new certified reference materials ERM-AE633 and ERM-AE647 for copper and IRMM-3702 for zinc isotope amount ratio determinations[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2012, 36(2): 177–199.
- [34] 李世珍, 朱祥坤, 唐索寒, 等. 多接收器等离子体质谱法Zn同位素比值的高精度测定[J]. *岩石矿物学杂志*, 2008, 27(4): 273–278.
Li Shizhen, Zhu Xiangkun, Tang Suohan, et al. The application of MC-ICP-MS to high-precision measurement of Zn isotope ratios[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 2008, 27(4): 273–278.
- [35] 唐索寒, 朱祥坤, 蔡俊军, 等. 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*, 2006, 25(1): 5–8.

- Tang Suohan, Zhu Xiangkun, Cai Junjun, et al. Chromatographic separation of Cu, Fe and Zn using AG MP-1 anion exchange resin for isotope determination by MC-ICPMS[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2006, 25(1): 5–8.
- [36] Gao Jingjing, Liu Jihua, Li Xianguo, et al. The determination of 52 elements in marine geological samples by an inductively coupled plasma optical emission spectrometry and an inductively coupled plasma mass spectrometry with a high-pressure closed digestion method[J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2017, 36(1): 109–117.
- [37] Bermin J, Vance D, Archer C, et al. The determination of the isotopic composition of Cu and Zn in seawater[J]. *Chemical Geology*, 2006, 226(3/4): 280–297.
- [38] Peel K, Weiss D, Chapman J, et al. A simple combined sample-standard bracketing and inter-element correction procedure for accurate mass bias correction and precise Zn and Cu isotope ratio measurements[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2008, 23(1): 103–110.
- [39] Souto-Oliveira C E, Babinski M, Araújo D F, et al. Multi-isotope approach of Pb, Cu and Zn in urban aerosols and anthropogenic sources improves tracing of the atmospheric pollutant sources in megacities[J]. *Atmospheric Environment*, 2019, 198: 427–437.
- [40] Zhu X K, O’Nions R K, Guo Y, et al. Determination of natural Cu-isotope variation by plasma-source mass spectrometry: Implications for use as geochemical tracers[J]. *Chemical Geology*, 2000, 163(1/4): 139–149.
- [41] Araújo D F, Ponzevera E, Briant N, et al. Assessment of the metal contamination evolution in the Loire estuary using Cu and Zn stable isotopes and geochemical data in sediments[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2019, 143: 12–23.
- [42] Křibek B, Miková J, Kněsl I, et al. Uptake of trace elements and isotope fractionation of Cu and Zn by birch (*Betula pendula*) growing on mineralized coal waste pile[J]. *Applied Geochemistry*, 2020, 122: 104741.
- [43] Liang Lili, Liu Congqiang, Zhu Xiangkun, et al. Zinc isotope characteristics in the biogeochemical cycle as revealed by analysis of suspended particulate matter (SPM) in Aha Lake and Hongfeng Lake, Guizhou, China[J]. *Journal of Earth Science*, 2020, 31(1): 126–140.
- [44] Moynier F, Vance D, Fujii T, et al. The isotope geochemistry of Zinc and Copper[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2017, 82(1): 543–600.
- [45] 朱爱美, 石学法, 邹建军, 等. 88 ka以来冲绳海槽北部古环境演化: 来自元素地球化学的证据[J]. *海洋学报*, 2015, 37(6): 58–69.
Zhu Aimei, Shi Xuefa, Zou Jianjun, et al. Paleoenvironment changes in the northern Okinawa Trough since 88 ka: Evidences from element geochemistry[J]. *Haiyang Xuebao*, 2015, 37(6): 58–69.
- [46] 赵德博, 万世明. 冲绳海槽沉积物物源示踪研究进展[J]. *海洋地质前沿*, 2015, 31(2): 32–41.
Zhao Debo, Wan Shiming. Research progress of tracing sediment sources in Okinawa Trough[J]. *Marine Geology Frontiers*, 2015, 31(2): 32–41.
- [47] Zheng Zhuo, Yang Shixiong, Deng Yun, et al. Pollen record of the past 60 ka BP in the Middle Okinawa Trough: Terrestrial provenance and reconstruction of the paleoenvironment[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2011, 307(1/4): 285–300.
- [48] Xu Hongyan, Chang Fengming, Luo Yunli, et al. Palaeoenvironmental changes from pollen record in deep sea core PC-1 from northern Okinawa Trough, East China Sea during the past 24 ka[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2009, 54(20): 3739–3748.
- [49] Dou Yanguang, Yang Shouye, Liu Zhenxia, et al. Provenance discrimination of siliciclastic sediments in the middle Okinawa Trough since 30 ka: Constraints from rare earth element compositions[J]. *Marine Geology*, 2010, 275(1/4): 212–220.
- [50] Kubota Y, Kimoto K, Tada R, et al. Variations of East Asian summer monsoon since the last deglaciation based on Mg/Ca and oxygen isotope of planktic foraminifera in the northern East China Sea[J]. *Paleoceanography*, 2010, 25(4): PA4205.
- [51] Mathur R, Titley S, Barra F, et al. Exploration potential of Cu isotope fractionation in porphyry copper deposits[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2009, 102(1): 1–6.
- [52] Santschi P, Höhener P, Benoit G, et al. Chemical processes at the sediment-water interface[J]. *Marine Chemistry*, 1990, 30: 269–315.
- [53] Bentahila Y, Othman D B, Luck J M. Strontium, lead and zinc isotopes in marine cores as tracers of sedimentary provenance: A case study around Taiwan orogen[J]. *Chemical Geology*, 2008, 248(1/2): 62–82.
- [54] John S G. The marine biogeochemistry of zinc isotopes[D]. Cambridge: Massachusetts Institute of Technology, 2007.

Determination of Cu and Zn isotopes in sediments by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometer

He Lianhua^{1,2,3}, Liu Jihua^{1,2,3}, Zhang Ying^{1,2,3}, Gao Jingjing^{1,2,3}, Zhu Aimei^{1,2,3}, Wang Hongmin^{1,2,3}

(1. *First Institute of Oceanography, Ministry of Natural Resources, Qingdao 266061, China*; 2. *Key Laboratory of Marine Geology and Metallogeny, Ministry of Natural Resources, Qingdao 266061, China*; 3. *Laboratory for Marine Geology, Pilot National Laboratory for Marine Science and Technology (Qingdao), Qingdao 266237, China*)

Abstract: We presented an optimized and purification procedure as well as an analytical method for Cu and Zn isotopes measurement in marine sediments. We reported Cu and Zn isotope of 5 samples in a sediment cores and 20 surface sediment samples in the northern and southern Okinawa Trough. Anion exchange resin (AG MP-1M) was applied to separate matrix elements of sediment samples from Cu, Fe and Zn using 8.2 mol/L HCl+0.01% HF+0.001% H₂O₂, 2 mol/L HCl+0.001% H₂O₂ and 0.5 mol/L HNO₃ as eluents. The recoveries of Cu and Zn were both close to 100%. Cu and Zn isotopes were measured on a Nu Plasma multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometer (MC-ICP-MS). Instrumental mass bias was corrected using a combination of sample-standard bracketing and internal spiking. The long-term reproducibilities were 0.11‰ (2SD) for Cu isotopes and 0.09‰ (2SD) for Zn isotopes. The $\delta^{66}\text{Zn}$ of surface sediments varies from 0.07‰ to 0.67‰, with an average of $0.31\text{‰} \pm 0.32\text{‰}$ (2SD); the $\delta^{65}\text{Cu}$ of surface sediments ranges from -2.26‰ to -0.52‰, with an average of $-1.21\text{‰} \pm 0.55\text{‰}$ (2SD). The results show that Cu and Zn isotopes of surface sediments in the Okinawa Trough varies widely, meanwhile, Cu and Zn isotopes in sediment core varies with depth.

Key words: Cu isotopes; Zn isotopes; multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometer; marine sediments; Okinawa Trough