

刘婉, 李丹丹, 刘盛遨. 多接收器电感耦合等离子体质谱法测定土壤标准物质铜同位素组成[J]. 岩矿测试, 2021, 40(4): 561 - 569.

LIU Wan, LI Dan - dan, LIU Sheng - ao. Determination of Copper Isotope Composition of Soil Reference Materials by MC - ICP - MS [J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(4): 561 - 569. 【DOI: 10.15898/j.cnki.11 - 2131/td.202012130163】

多接收器电感耦合等离子体质谱法测定土壤标准物质铜同位素组成

刘婉, 李丹丹*, 刘盛遨

(中国地质大学(北京)科学研究院, 地质过程与矿产资源国家重点实验室, 北京 100083)

摘要:近年来,铜同位素在表生环境和生物地球化学中的应用越来越广泛,尤其是土壤的铜同位素组成可以示踪环境污染物来源及生物地球化学过程。目前,对土壤铜同位素进行研究时,主要以硅酸岩标准物质为标样来衡量土壤样品铜同位素测定的准确性和精确性。但土壤与硅酸岩中铜、基质离子及有机质的含量等存在很大差异(如:硅酸岩中的铜含量 $> 80 \mu\text{g/g}$,一些土壤中的铜含量很低, $< 20 \mu\text{g/g}$),将硅酸岩标准物质作为标样来监测土壤样品的数据质量缺乏代表性。为了弥补这一缺陷,本文精确测定4个国家土壤标准物质(GBW07443、GBW07425、GBW07427、GBW07389)的铜同位素组成,并将其作为检验土壤样品铜同位素测定过程中的标准。实验中采用高温高压反应釜消解样品,利用AG MP - 1M树脂进行纯化,全流程空白 $< 2 \text{ng}$,回收率 $\geq 98\%$,通过多接收器电感耦合等离子体质谱仪(MC - ICP - MS)采用标样 - 样品 - 标样间插法进行仪器分馏校正, $\delta^{65}\text{Cu}$ 的长期测试外精度优于 0.05‰ ($n = 306, 2\text{SD}$)。GBW07443、GBW07425、GBW07427和GBW07389的铜同位素组成分别为 $-0.04\text{‰} \pm 0.04\text{‰}$ ($n = 9, 2\text{SD}$)、 $-0.07\text{‰} \pm 0.05\text{‰}$ ($n = 12, 2\text{SD}$)、 $-0.06\text{‰} \pm 0.04\text{‰}$ ($n = 12, 2\text{SD}$)、 $-0.02\text{‰} \pm 0.06\text{‰}$ ($n = 12, 2\text{SD}$)。这些土壤标准物质的铜同位素组成均位于0附近,大致为自然界土壤铜同位素比值变化范围($-0.5\text{‰} \sim +0.5\text{‰}$)的中间值,且样品容易获得,其化学和铜同位素组成均一,适合作为监控土壤铜同位素化学及质谱分析数据可靠性的标准物质。

关键词: 土壤标准物质; 铜同位素; AG MP - 1M树脂; 标样 - 样品 - 标样间插法; 多接收器电感耦合等离子体质谱法

要点:

- (1) 合适的土壤标准物质是研究土壤样品铜同位素组成的关键。
- (2) 精确测定了中国4个国家土壤标准物质的铜同位素组成。
- (3) 这些土壤标准物质为土壤铜同位素组成数据质量监控提供了参考。

中图分类号: O628 文献标识码: A

铜同位素作为一种新的地球化学示踪剂,已被广泛应用于岩石圈、水圈和生物圈间的金属元素循环^[1-3]、岩浆 - 热液活动过程中铜的运输和沉淀^[4-14]、地幔交代作用^[15-16]等高温过程。此外,

铜是大多数生物体中不可缺少的营养元素,但当其含量过高时也是一种有害元素。通常被污染的土壤中铜含量会增加,该过程可能伴随着显著的铜同位素变化,因此铜同位素在示踪土壤污染物来源方面

收稿日期: 2020 - 12 - 13; 修回日期: 2021 - 05 - 17; 接受日期: 2021 - 07 - 02

基金项目: 国家重点研发计划项目重点专项“变革性技术关键科学问题”(2019YFA0708400)

第一作者: 刘婉, 硕士研究生, 地质工程专业。E - mail: 2157190006@cugb.edu.cn.

通信作者: 李丹丹, 博士, 讲师, 研究方向为非传统稳定同位素地球化学及同位素分馏实验研究。E - mail: ldd@cugb.edu.cn.

具有巨大应用潜力^[17-30]。

研究土壤样品铜同位素组成的前提是选择合适的土壤标准物质。通过标准物质来监控化学分析和质谱测试流程,评估数据准确性和精确性。虽然近年来国内外学者对土壤样品的铜同位素进行了深入研究,但由于缺少土壤标准物质铜同位素数据,实验中通常选用与样品性质差异较大的玄武岩标准物质来监控化学分析和质谱测试流程,不能真实地反映土壤样品测试结果的准确性和精确性。例如, Krifbek 等^[27]和 Kusunwiriawong 等^[28]对土壤样品进行铜同位素测试时采用 Ni 作为内标,结合标样-样品-标样间插法进行仪器质量歧视校正,实验中均采用玄武岩标准物质 BCR-2 来监测整个流程获得的土壤铜同位素数据的准确性。Su 等^[21]对安徽铜陵铜矿床附近不同深度剖面的土壤样品进行铜同位素测试时,采用标样-样品-标样间插法进行仪器质量歧视校正,选用玄武岩标准物质 BHVO-2 来监测土壤样品铜同位素数据的准确性。此外,张兴超等^[31]用多接收器电感耦合等离子体质谱法(MC-ICP-MS)测定富有机质土壤样品铜同位素组成时,由于缺少土壤标准物质,只能选用硅酸岩标准物质(BHVO-2、BCR-2、AGV-2)来验证铜同位素测试的准确性。然而,相对于硅酸岩中铜的含量($>80\mu\text{g/g}^{[15]}$),一些土壤的铜含量很低($<20\mu\text{g/g}^{[32]}$),且土壤中富含有机质,极大地增加了土壤样品溶解以及分离纯化的难度。因此,研究土壤样品铜同位素组成时选用成分相近的土壤标准物质,对于衡量整个实验过程数据的准确性和精确性至关重要。然而,截至目前,国际上在铜同位素研究中通常报道的地质标准物质多是硅酸岩标准物质,针对土壤标准物质的高精度铜同位素组成数据几乎是空白。

本文精确测定了4个中国国家土壤标准物质(GBW07443、GBW07425、GBW07427、GBW07389)的铜同位素组成,并将其作为监控土壤样品铜同位素测试数据可靠性的标准。实验中,使用高温高压反应釜将样品完全消解,AG MP-1M 强碱性大孔径阴离子交换树脂进行化学分离,使用 MC-ICP-MS 采用标样-样品-标样间插法进行仪器质量歧视校正,获得的铜同位素数据真实、可靠。这些土壤标准物质为土壤样品的高精度铜同位素测定奠定了基础,将促进中国土壤样品铜同位素研究工作。

1 实验部分

1.1 仪器与工作条件

本实验使用 Neptune plus 型多接收器电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS,美国 ThermoFisher 公司)进行铜同位素组成测定,该仪器配备了 Cetac ASX-110 自动采样器,9个法拉第杯,8个离子计数器接收器。样品消解和化学纯化均在 1000 级洁净实验室内完成。

1.2 实验材料和主要试剂

使用 AG MP-1M 强碱性大孔径阴离子交换树脂(100~200目,美国 Bio-Rad 公司)和聚丙烯材质的化学层析柱(美国 Bio-Rad 公司)对样品进行化学纯化。

本实验选用国际铜同位素标准物质 NIST SRM 976(铜单元素标准溶液,美国国家标准局)进行铜同位素组成报道。以单元素标准溶液 GSB Cu(国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院)和 NIST SRM 3114(美国国家标准局)作为实验室内部铜同位素测试标准溶液,检测仪器测试稳定性。以玄武岩标准物质 BHVO-2(美国地质调查局)来验证该方法的可靠性。选择4个国家土壤标准物质 GBW07443(GSF-3,武汉郊区的水稻土成分分析标准物质)、GBW07425(GSS-11,辽河平原的土壤成分分析标准物质)、GBW07427(GSS-13,华北平原的土壤成分分析标准物质)和 GBW07389(GSS-33,山东省滨州市宋黄村黄河流域泛滥平原的沉积物成分分析标准物质)进行铜同位素组成测定。这4个土壤标准物质是实际研究过程中可能广泛涉及的土壤类型,成分均匀、稳定性好,并且具有一定的化学组成变化范围(表1)。

实验所用的盐酸、硝酸、氢氟酸为分析纯,均经过 DST-1000 亚沸蒸馏装置(美国 Savillex 公司)进行二次纯化。双氧水为分析纯(美国 ThermoFisher 公司)。实验所用的水均经过纯水机装置纯化,电阻率为 $18.2\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 。

1.3 实验方法

1.3.1 样品溶解

每个土壤标准物质至少称取三份,每份约 20mg,加入一定量的浓氢氟酸和浓硝酸,常温去气 1~2h后,置于高温高压反应釜内于 185°C 加热 48h,冷却后加入 1mL 双氧水常温静置 2h,于电热板上 150°C 蒸至湿盐状。向样品中加入浓硝酸, 130°C 加热半小时后, 150°C 蒸至湿盐状,确保氢氟酸完全去

表1 GBW07443、GBW07425、GBW07427 和 GBW07389 土壤标准物质化学成分参考值

Table 1 Reference values of components in GBW07443, GBW07425, GBW07427 and GBW07389

标准物质编号	各成分含量(%)								各成分含量($\mu\text{g/g}$)	
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TFe ₂ O ₃	Ti	Co	Cu
GBW07443 (水稻土)	-	-	1.48	-	-	2.8	7.03	-	19.5	47
GBW07425 (辽河平原土壤)	69.42	13.14	1.33	1.2	1.98	2.7	4.21	0.39	11.6	21.4
GBW07427 (华北平原土壤)	64.88	11.76	5	2.05	1.86	2.27	4.11	0.38	11.3	21.6
GBW07389 (泛滥平原沉积物)	59.68	12.62	6.91	2.24	1.62	2.4	4.73	0.37	13	25

注:原始数据来自中国国家标准局官网:<http://www.crm.com/>。GBW07443 是土壤形态成分分析标准物质(水稻土),缺乏部分全岩成分数据。

除。加入浓硝酸和水(1:4, V/V),再次置于高温高压反应釜内 185℃ 加热 24h 后,蒸干,加入浓硝酸和浓盐酸(1:3, V/V),90℃ 加热,待样品完全溶解至清澈透明后 90℃ 蒸干,最后再加入浓盐酸,90℃ 加热,蒸干,此步骤重复 2 次,使所有阳离子均以氯化物形式存在,最后加入 1mL 8mol/L 盐酸和 0.001% 双氧水,备用。

1.3.2 化学纯化

本研究参考 Liu 等^[33]的化学纯化方法对土壤标准物质进行纯化(表 2)。先用水对树脂柱进行冲洗,加入 2mL 预先清洗好的 AG MP-1M 树脂,分别用 7mL 0.5mol/L 硝酸和 5mL 8mol/L 盐酸交替水对树脂进行清洗。用 10mL 8mol/L 盐酸和 0.001% 双氧水调节树脂环境,使树脂中介质为 8mol/L 盐酸和 0.001% 双氧水。1mL 8mol/L 盐酸和 0.001% 双氧水上样后,用 9mL 8mol/L 盐酸和 0.001% 双氧水洗脱 Na、Mg 等基质离子,最后用 28mL 8mol/L 盐酸和 0.001% 双氧水收集铜。将收集的铜溶液蒸干,进行二次化学纯化。然后将收集的铜蒸干,加入 1mL 3% 硝酸后再次蒸干,此过程重复 2 遍,最后向样品中加入 1mL 3% 硝酸溶解,备用。

表2 土壤样品的铜分离纯化方法(改自 Liu 等,2014^[33])Table 2 Protocols of ion-exchange chromatographic conditions of Cu (Modified from Liu, et al, 2014^[33])

试剂	体积(mL)	纯化步骤
AG MP-1M (100~200目)	2	加树脂
8mol/L 盐酸+0.001% 双氧水	10	调环境
样品+8mol/L 盐酸+0.001% 双氧水	1	上样
8mol/L 盐酸+0.001% 双氧水	9	淋洗基质离子
8mol/L 盐酸+0.001% 双氧水	28	收集铜

1.3.3 质谱测试

质谱测试过程中,一些物理、化学参数的变化会导致同位素产生质量分馏,因此对仪器质量歧视进行校正至关重要。目前常用的仪器质量歧视校正方法有双稀释剂法^[34-35]、元素内标法^[36-44]和标样-样品-标样间插法(SSB)^[33,43,45-46]。本研究采用 SSB 法进行仪器质量歧视校正,使用 SSB 法校正的关键在于样品与标样之间的完美匹配,包括酸度匹配、浓度匹配及排除基质离子等方面,以保证标样与样品间分馏系数的可替代性^[33,43]。

铜同位素在中国地质大学(北京)地质过程与矿产资源国家重点实验室同位素地球化学实验室采用 Neptune Plus 型 MC-ICP-MS 进行测定。铜同位素测试前,测定纯化后样品中铜及干扰元素含量。根据干扰元素含量确定样品是否需要再次进行化学纯化,依据样品铜含量测试数据,将样品和标样分别稀释成 0.1 $\mu\text{g/mL}$ 的溶液,以保证样品和标样的浓度匹配。样品和标样以同一种 3% 硝酸为介质,保证测试过程中样品和标样的酸度完全匹配。进样速率为 100 $\mu\text{L/min}$,每个数据采集时间为 130s。每次样品和标样测试之前,均用 3% 硝酸清洗 100s,使 ⁶³Cu 的背景信号低于 1mV,从而消除残余溶液对样品的干扰和仪器的记忆效应。在低分辨模式下,0.1 $\mu\text{g/mL}$ 铜溶液的 ⁶³Cu 信号为 5V。每个样品重复测定 3 组,每组重复 30 个循环。

因此,本文报道的每个数据是样品测试 90 次的 ⁶⁵Cu/⁶³Cu 的平均值。MC-ICP-MS 仪器的其他工作参数如表 3 所示。最终结果以 NIST SRM 976 为标准,铜同位素值以 δ 表示,即:

$$\delta^{65}\text{Cu} = \left[\frac{\left(\frac{^{65}\text{Cu}}{^{63}\text{Cu}} \right)_{\text{样品}}}{\left(\frac{^{65}\text{Cu}}{^{63}\text{Cu}} \right)_{\text{标准}}} - 1 \right] \times 1000$$

表3 MC-ICP-MS 仪器主要工作参数

Table 3 Working conditions of MC-ICP-MS instrument

工作参数	实验条件	工作参数	实验条件
工作电压	2000V	冷却气流速	16L/min
射频功率	1250W	辅助气流速	1.0L/min
Cu 灵敏度	50V/(mg·mL ⁻¹)	雾化气流速	1.0L/min
截取锥	镍锥(X)	法拉第接收杯 L3	⁶³ Cu
分辨率	低(LR)	法拉第接收杯 L1	⁶⁵ Cu
进样速率	100μL/min	积分时间	4.097s
样品载气	Ar	测试 block(cycle)	3(30)

本实验中以实验室内部铜单元素溶液 GSB Cu 为标准溶液进行测定,不同标准物质之间的 δ⁶⁵Cu 换算关系如下:

$$\delta^{65}\text{Cu}_{\text{S-A}} = \delta^{65}\text{Cu}_{\text{S-B}} + \delta^{65}\text{Cu}_{\text{B-A}} + \delta^{65}\text{Cu}_{\text{S-B}} \times \delta^{65}\text{Cu}_{\text{B-A}} \times 10^{-3}$$

式中:S 代表样品;A 代表国际铜同位素标准物质 NIST SRM 976;B 代表实验室铜单元素标准物质 GSB Cu。其中 GSB Cu 相对 NIST SRM 976 的铜同位素组成为 δ⁶⁵Cu_{GSB} = 0.44‰ ± 0.04‰ (n = 32, 2SD)^[33,47]。

2 结果与讨论

2.1 基质元素的影响

地质样品具有复杂的化学成分,化学纯化过程

中如果不能完全分离基质离子,将会对铜同位素测定产生影响。前人研究表明纯化后的样品中含有 Na、Ti、Fe、Co 等基质离子会对样品铜同位素组成测定产生影响^[33,36,38,41-42,48]。Na 会形成²³Na⁴⁰Ar⁺基团对⁶³Cu 测定产生干扰,当 Na/Cu > 1 时,会使⁶³Cu 测量值偏高,导致样品 δ⁶⁵Cu 相较于真实值偏低^[33,38]。Ti 以⁴⁶Ti¹⁶O¹H⁺、⁴⁷Ti¹⁶O⁺、⁴⁸Ti¹⁶O¹H⁺、⁴⁹Ti¹⁶O⁺多原子团对⁶³Cu 和⁶⁵Cu 产生干扰,其中⁴⁸Ti 丰度最高,会导致铜同位素比值 δ⁶⁵Cu 测量值偏高^[33,38]。对于 Fe 和 Co,前人研究表明当 Fe/Cu > 10 时,δ⁶⁵Cu 并没有显著的变化^[36,48],而 Liu 等^[33]发现当 Fe/Cu > 2 时,会使 δ⁶⁵Cu 测量值偏低。Hou 等^[38]研究表明当 Co/Cu > 1 时,Co 对铜同位素比值产生显著干扰,致使 δ⁶⁵Cu 测量值升高;而 Liu 等^[33]和 Hu 等^[48]认为即使 Co/Cu = 10 时,也不会对 δ⁶⁵Cu 测定产生影响。因此,在不同的仪器上,同一干扰元素对铜同位素测试的影响存在差异。

本研究中,在测定样品铜同位素组成之前,对每个纯化后的样品首先测定其 Na、Ti、Fe、Co 浓度。实验结果表明,样品经过两次纯化后,Na、Fe、Co 与 Cu 的摩尔比均小于 0.01,不会对样品铜同位素组成测定产生影响。然而土壤中 Ti 含量通常较高,当 Ti/Cu > 0.3 时会使 δ⁶⁵Cu 偏重^[33],在本次实验中,经过两次化学纯化后的样品中仍有少量的 Ti 残余,可能会影响样品铜同位素比值的测定,因此对土壤样品进行三次化学纯化,结果表明纯化后的样品中 Ti/Cu < 0.03,不会对样品中的铜同位素比值测定产生干扰(表 4),数据可靠。

表4 本文报道的土壤标准物质铜同位素组成(相对于 NIST SRM 976)

Table 4 Analytical results of Cu isotope composition of soil reference materials (relative to NIST SRM 976)

标准物质 编号	土壤类型	Cu 含量 (μg/g)	δ ⁶⁵ Cu(‰)			2SD			Ti/Cu	n
			测定值	平均值	测定值	平均值	测定值	平均值		
GBW07443 (GSF-3)	水稻土	47	-0.04 -0.06	-0.03 -0.04	-0.04	0.03 0.04	0.04 0.04	0.04	0.005 0.004 0.001	9
GBW07425 (GSS-11)	辽河平原土壤	21.4	-0.05 -0.10	-0.04 -0.09	-0.07	0.02 0.04	0.07 0.07	0.05	0.028 0.021 0.010	12
GBW07427 (GSS-13)	华北平原土壤	21.6	-0.04 -0.07	-0.06 -0.06	-0.06	0.02 0.05	0.05 0.04	0.04	0.029 0.005 0.010	12
GBW07389 (GSS-33)	泛滥平原沉积物	25	-0.02 -0.01	-0.02 -0.04	-0.02	0.07 0.07	0.03 0.06	0.06	0.011 0.001 0.029	12

注:表中 Ti/Cu 值代表三次化学纯化后溶液中 Ti 与 Cu 的摩尔比值。

2.2 准确性和精确性检验

测定样品之前,首先保证仪器处于最佳工作状态,实验中先对实验室内部标准溶液 GSB Cu 和 NIST SRM 3114 进行铜同位素组成测定,两者相对国际标准物质 NIST SRM 976 的铜同位素组成数据稳定在长期检测范围内,方对样品进行测试。

表5列出了本研究过程中实验室内部标准溶液 GSB Cu 和 NIST SRM 3114 相对国际标样 NIST SRM 976 的铜同位素组成数据分别为 $\delta^{65}\text{Cu} = 0.44\% \pm 0.05\%$ ($n = 6, 2\text{SD}$) 和 $\delta^{65}\text{Cu} = 0.18\% \pm 0.05\%$ ($n = 56, 2\text{SD}$),与本实验室长期测试结果及前人报道的铜同位素组成数据在误差范围内一致^[33,38,40,43]。全流程空白小于 2ng,回收率 $\geq 98\%$ 。BHVO-2 的铜同位素组成为 $\delta^{65}\text{Cu} = 0.08\% \pm 0.05\%$ ($n = 12, 2\text{SD}$),与前人报道的铜同位素组成数据在误差范围内一致^[2,31,33,38,49-50]。说明仪器处于最佳工作状态,且化学流程准确,能够保证样品铜同位素数据的精确性和准确性。

表5 实验室标准溶液 GSB Cu 和 NIST SRM 3114 的铜同位素组成测定结果

Table 5 Analytical results of Cu isotope compositions of standard solution GSB Cu and NIST SRM 3114

样品名称	铜同位素测试值($\delta \pm 2\text{SD}$)	
	本研究	推荐值
GSB Cu	$0.44\% \pm 0.05\%$ ($n = 6$)	$0.44\% \pm 0.05\%$ ($n = 32$) ^[33]
		$0.45\% \pm 0.05\%$ ($n = 13$) ^[40]
		$0.47\% \pm 0.06\%$ ($n = 12$) ^[41]
NIST SRM 3114	$0.18\% \pm 0.05\%$ ($n = 56$)	$0.18\% \pm 0.04\%$ ($n = 5$) ^[38]

2.3 土壤标准物质铜同位素组成测定结果

确定纯化后的样品中基质离子浓度足够低,不会对铜同位素测定产生影响,并且仪器处于最佳工作状态后,对样品中铜同位素组成进行测试。本研究测定的土壤标准物质(GBW07443、GBW07425、GBW07427、GBW07389)相对于国际标准物质 NIST SRM 976 的铜同位素组成如表4所示。其中 GBW07443 为水稻土,其铜同位素组成为 $\delta^{65}\text{Cu} = -0.04\% \pm 0.04\%$ ($n = 9, 2\text{SD}$); GBW07425 为辽河平原土壤,其铜同位素组成为 $\delta^{65}\text{Cu} = -0.07\% \pm 0.05\%$ ($n = 12, 2\text{SD}$); GBW07427 为华北平原土壤,其铜同位素组成为 $\delta^{65}\text{Cu} = -0.06\% \pm 0.04\%$ ($n = 12, 2\text{SD}$); GBW07389 为泛滥平原沉积物,其铜同位素组成为 $\delta^{65}\text{Cu} = -0.02\% \pm 0.06\%$ ($n = 12, 2\text{SD}$)。

同位素组成是否均一,是判断一个化学分析标准物质能否作为一个新的同位素分析标准物质的重要前提。如上所述,本文分析的4个土壤标准物质均具有均一的化学组成(表1),但它们的铜同位素组成是否均一仍需要加以检验。为此,本文将每种土壤样品至少分成三份,独立进行溶样、化学分离和质谱测定,以检验样品铜同位素组成的均一性。实验表明同一样品经过独立重复溶样、化学分离和质谱测定,在误差范围内具有完全相同的铜同位素组成(表4)。例如 GBW07443 经三次独立消解、纯化及测试获得的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 分别为 $-0.04\% \pm 0.03\%$ ($n = 3, 2\text{SD}$)、 $-0.03\% \pm 0.04\%$ ($n = 3, 2\text{SD}$) 和 $-0.06\% \pm 0.04\%$ ($n = 3, 2\text{SD}$)。说明4个土壤标准物质均具有均一的铜同位素组成,满足作为土壤标准物质铜同位素分析的基本条件。

2.4 土壤标准物质铜同位素组成与自然界土壤样品数据比较

判断一个样品能否成为同位素测试的标准物质的另一个标准是,该样品的同位素组成是否与自然界样品的同位素组成在同一区间内。前人对自然界土壤样品进行了大量的铜同位素研究,获得了不同成分、不同风化-成土条件下形成的土壤样品的铜同位素数据^[17-18,23,27,32,51]。例如, Bigalke 等^[18]分析了氧化风化土壤剖面中不同层位铜同位素的垂向分布,发现不同层位的土壤具有显著不同的铜同位素组成($-0.57\% \sim 0.44\%$),主要与植物提取铜过程中的同位素分馏或者与大气沉降有关。Mathur 等^[32]分析了美国宾夕法尼亚地区几个页岩风化土壤的铜同位素组成,发现其具有比原岩更轻的铜同位素组成, $\delta^{65}\text{Cu}$ 平均值为 $-0.5\% \pm 0.2\%$,主要与氧化还原过程中的铜同位素分馏有关。Liu 等^[23]对美国 South Carolina 地区(亚热带气候)辉绿岩风化剖面和中国海南地区(热带气候)玄武岩风化剖面进行了铜同位素对比研究,结果发现铜同位素分馏主要受生物作用控制,有机质优先络合轻的铜同位素(^{63}Cu);不同气候条件下形成的土壤剖面的铜同位素分馏情况显著不同:在亚热带气候,铜会强力吸附到铁氧化物或氢氧化物的表面,产生铜高含量和富集重铜同位素的特征;在热带气候,由于降雨量充分,淋滤作用强烈,重的铜同位素(^{65}Cu)被优先解吸和淋洗,在上部会形成铜含量亏损和铜同位素轻的特征。总的来说,尽管部分土壤样品的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 变化范围比较大,但自然界大多数土壤的铜同位素组成主要分布在 $-0.5\% \sim +0.5\%$ 之间(图1)。

本研究测定的4个土壤标准物质 GBW07443、GBW07425、GBW07427、GBW07389 的铜同位素组成分别为： $-0.04‰ \pm 0.04‰$ ($n = 9, 2SD$)； $-0.07‰ \pm 0.05‰$ ($n = 12, 2SD$)； $-0.06‰ \pm 0.04‰$ ($n = 12, 2SD$)； $-0.02‰ \pm 0.06‰$ ($n = 12, 2SD$)。这些土壤标准物质的铜同位素组成比值均位于0附近,大致为自然界土壤铜同位素比值变化范围($-0.5‰ \sim +0.5‰$)的中间值(图1)。它们具有均一的铜同位素组成,便于绝大多数土壤样品的测定,适合作为监控土壤铜同位素化学及质谱分析数据可靠性的标准物质。

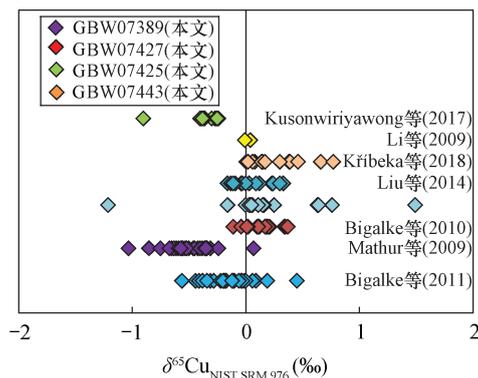


图1 土壤标准物质铜同位素组成与自然界土壤样品的数据比较(数据来源: Bigalke 等, 2010^[17]; Bigalke 等, 2011^[18]; Liu 等, 2014^[23]; Krifbek 等, 2018^[27]; Kusunwiryawong 等, 2017^[28]; Mathur 等, 2012^[32]; Li 等, 2009^[51])

Fig. 1 Comparison of Cu isotopic ratio in this study and reported values in literatures. Data sources: Bigalke, et al., 2010^[17]; Bigalke, et al., 2011^[18]; Liu, et al., 2014^[23]; Krifbek, et al., 2018^[27]; Kusunwiryawong, et al., 2017^[28]; Mathur, et al., 2012^[32]; Li, et al., 2009^[51]

3 结论

鉴于铜同位素在示踪土壤铜污染物来源及其经历的生物地球化学过程等方面具有巨大的应用潜力,土壤样品铜同位素的高精度分析变得越来越重要。然而,利用硅酸盐标准物质来监测土壤样品的铜同位素测试准确性缺乏代表性。本文测定了土壤标准物质 GBW07443、GBW07425、GBW07427 和 GBW07389 的铜同位素组成,为评估土壤样品中铜同位素数据质量提供了参考。本实验在高温高压反应釜中消解样品,采用 AG MP-1M 树脂进行纯化,通过 MC-ICP-MS 测定样品铜同位素组成。结果表明,这些土壤标准物质具有均一的铜同位素组成,且铜同位素组成均位于0附近,大致为自然界土壤

中铜同位素比值变化范围($-0.5‰ \sim +0.5‰$)的中间值。

本文报道的土壤标准物质可以更有效地监控土壤样品铜同位素测试数据的准确性和精确性。改变了目前缺乏土壤标准物质铜同位素数据的现状,为已经和正在准备开展土壤铜同位素研究的实验室提供了监控铜同位素数据质量的标准物质。

4 参考文献

- [1] Huang J, Liu S A, Gao Y, et al. Copper and zinc isotope systematics of altered oceanic crust at IODP site 1256 in the eastern equatorial Pacific [J]. *Journal of Geophysical Research Solid Earth*, 2016, 121: 7086 - 7100.
- [2] Moynier F, Vance D, Fujii T, et al. The isotope geochemistry of zinc and copper [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2017, 82: 543 - 600.
- [3] Liu S A, Liu P P, Lv Y, et al. Cu and Zn isotope fractionation during oceanic alteration: Implications for oceanic Cu and Zn cycles [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2019, 257: 191 - 205.
- [4] 范飞鹏, 肖惠良, 陈乐柱, 等. 粤东新寮铜多金属矿区钻孔深部矿体铜同位素研究 [J]. *岩矿测试*, 2017, 36(4): 420 - 429.
Fan F P, Xiao H L, Chen L Z, et al. Copper isotope studies of a deep ore body in the Xinliaodong copper-polymetallic deposit, eastern Guangdong Province [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2017, 36(4): 420 - 429.
- [5] 赵晨辉, 王成辉, 赵如意, 等. 广东大宝山铜矿英安斑岩的同位素组成与蚀变特征及其找矿意义 [J]. *岩矿测试*, 2020, 39(6): 908 - 920.
Zhao C H, Wang C H, Zhao R Y, et al. Isotopic composition and alteration characteristics of dacite pouphy, and their prospecting significance in the Dabaoshan copper deposit of Guangdong Province [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2020, 39(6): 908 - 920.
- [6] Rouxel O, Fouquet Y, Ludden J N. Copper isotope systematics of the Lucky Strike, Rainbow, and Logatchev sea-floor hydrothermal fields on the mid-Atlantic ridge [J]. *Economic Geology*, 2004, 99(3): 585 - 600.
- [7] Mirnejad H, Mathur R, Einali M, et al. A comparative copper isotope study of porphyry copper deposits in Iran [J]. *Geochemistry: Exploration Environment Analysis*, 2010, 10(4): 413 - 418.
- [8] Ikehata K, Notsu K, Hirata T, et al. Copper isotope characteristics of copper-rich minerals from Besshi-type volcanogenic massive sulfide deposits, Japan, determined using a femtosecond LA-MC-ICP-MS [J]. *Economic Geology*, 2011, 106(2): 307 - 316.
- [9] Palacios C, Rouxel O, Reich M, et al. Pleistocene re

- cycling of copper at a porphyry system, Atacama Desert, Chile: Cu isotope evidence [J]. *Mineralium Deposita*, 2011, 46(1): 1-7.
- [10] Mathur R, Ruiz J, Casselman M J, et al. Use of Cu isotopes to distinguish primary and secondary Cu mineralization in the Cañariaco Norte porphyry copper deposit, Northern Peru [J]. *Mineralium Deposita*, 2012, 47(7): 755-762.
- [11] Molnar F, Manttari I, O'Brien H, et al. Boron, sulphur and copper isotope systematics in the orogenic gold deposits of the Archaean Hattu schist belt, eastern Finland [J]. *Ore Geology Reviews*, 2016, 77: 133-162.
- [12] Wang P, Dong G C, Santosh M, et al. Copper isotopes trace the evolution of skarn ores: A case study from the Hongshan-Hongniu Cu deposit, southwest China [J]. *Ore Geology Reviews*, 2017, 88: 822-831.
- [13] Zhao Y, Xue C, Liu S A, et al. Copper isotope fractionation during sulfide-magma differentiation in the Tulaergen magmatic Ni-Cu deposit, NW China [J]. *Lithos*, 2017, 286: 206-215.
- [14] Syverson D D, Borrok D M, Niebuhr S, et al. Chalcopyrite-dissolved Cu isotope exchange at hydrothermal conditions: Experimental constraints at 350°C and 50MPa [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2021, 298: 191-206.
- [15] Liu S A, Huang J, Liu J G, et al. Copper isotopic composition of the silicate earth [J]. *Earth & Planetary Science Letters*, 2015, 427(1): 95-103.
- [16] Huang J, Huang F, Wang Z C, et al. Copper isotope fractionation during partial melting and melt percolation in the upper mantle: Evidence from massif peridotites in Ivrea-Verbanò Zone, Italian Alps [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2017, 211: 48-63.
- [17] Bigalke M, Weyer S, Kobza J, et al. Stable Cu and Zn isotope ratios as tracers of sources and transport of Cu and Zn in contaminated soil [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(23): 6801-6813.
- [18] Bigalke M, Weyer S, Wilcke W. Stable Cu isotope fractionation in soils during oxic weathering and podzolization [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(11): 3119-3134.
- [19] Babcsányi I, Imfeld G, Granet M, et al. Copper stable isotopes to trace copper behavior in wetland systems [J]. *Environmental Science and Technology*, 2014, 48(10): 5520-5529.
- [20] Fekiacova Z, Cornu S, Pichat S. Tracing contamination sources in soils with Cu and Zn isotopic ratios [J]. *Science of The Total Environment*, 2015, 517: 96-105.
- [21] Su J, Mathur R, Brumm G, et al. Tracing copper migration in the Tongling area through copper isotope values in soils and waters [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2018, 15(12): 2661.
- [22] Zeng J, Han G. Preliminary copper isotope study on particulate matter in Zhujiang River, southwest China: Application for source identification [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, 196: 110663.
- [23] Liu S A, Teng F Z, Li S, et al. Copper and iron isotope fractionation during weathering and pedogenesis: Insights from saprolite profiles [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2014, 146: 59-75.
- [24] Vareda J P, Valente A J M, Duraes L. Assessment of heavy metal pollution from anthropogenic activities and remediation strategies: A review [J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 246: 101-118.
- [25] Mathur R, Munk L, Nguyen M, et al. Modern and paleofluid pathways revealed by Cu isotope compositions in surface waters and ores of the Pebble porphyry Cu-Au-Mo deposit, Alaska [J]. *Economic Geology*, 2013, 108(3): 529-541.
- [26] Wang Q, Zhou L, Little S H, et al. The geochemical behavior of Cu and its isotopes in the Yangtze River [J]. *Science of The Total Environment*, 2020, 728: 138428.
- [27] Křibek B, Šipková A, Vojtěch E, et al. Variability of the copper isotopic composition in soil and grass affected by mining and smelting in Tsumeb, Namibia [J]. *Chemical Geology*, 2018, 493: 121-135.
- [28] Kusunwiryawong C, Bigalke M, Cornu S, et al. Response of copper concentrations and stable isotope ratios to artificial drainage in a French Retisol [J]. *Geoderma*, 2017, 300: 44-54.
- [29] 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: 104741.
- [30] Masbou J, Viers J, Grande J A, et al. Strong temporal and spatial variation of dissolved Cu isotope composition in acid mine drainage under contrasted hydrological conditions [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 266 (Part 2): 115104.
- [31] 张兴超, 刘超, 黄艺, 等. 干法灰化处理对含有机质土壤样品铜同位素测量的影响 [J]. *岩矿测试*, 2018, 37(4): 347-355.
- Zhang X C, Liu C, Huang Y, et al. The effect of dry-ashing method on copper isotopic analysis of soil samples with organic matter [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2018, 37(4): 347-355.
- [32] Mathur R, Jin L, Prush V, et al. Cu isotopes and concentrations during weathering of black shale of the Marcellus Formation, Huntingdon County, Pennsylvania

- (USA) [J]. *Chemical Geology*, 2012, 304 – 305: 175 – 184.
- [33] Liu S A, Li D, Li S, et al. High – precision copper and iron isotope analysis of igneous rock standards by MC – ICP – MS [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2014, 29(1): 122 – 133.
- [34] Dideriksen K, Baker J A, Stipp S L S. Iron isotopes in natural carbonate minerals determined by MC – ICP – MS with a $^{58}\text{Fe} - ^{54}\text{Fe}$ double spike [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2006, 70(1): 118 – 132.
- [35] Amet Q, Fitoussi C. Chemical procedure for Zn purification and double spike method for high precision measurement of Zn isotopes by MC – ICPMS [J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2020, 457: 116413.
- [36] 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): 139 – 149.
- [37] Sossi P A, Halverson G P, Nebel O, et al. Combined separation of Cu, Fe and Zn from rock matrices and improved analytical protocols for stable isotope determination [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2015, 39(2): 129 – 149.
- [38] Hou Q H, Zhou L, Gao S, et al. Use of Ga for mass bias correction for the accurate determination of copper isotope ratio in the NIST SRM 3114 Cu standard and geological samples by MC – ICP – MS [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2016, 31(1): 280 – 287.
- [39] Bao Z, Zong C, Liang P, et al. Direct measurement of Cu and Pb isotopic ratios without column chemistry for bronze materials using MC – ICP – MS [J]. *Analytical Methods*, 2020, 12: 2599 – 2607.
- [40] Zhang Y, Bao Z, Lv N, et al. Copper isotope ratio measurements of Cu – dominated minerals without column chromatography using MC – ICP – MS [J]. *Frontiers in Chemistry*, 2020, 8: 609.
- [41] Wang Q, Zhou L, Feng L, et al. Use of a Cu – selective resin for Cu preconcentration from seawater prior to its isotopic analysis by MC – ICP – MS [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2020, 35: 2732 – 2739.
- [42] Lv N, Bao Z, Chen L, et al. Accurate determination of Cu isotope compositions in Cu – bearing minerals using microdrilling and MC – ICP – MS [J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2020, 457: 116414.
- [43] Yuan H, Yuan W, Bao Z, et al. Development of two new copper isotope standard solutions and their copper isotopic compositions [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2016, 41: 77 – 84.
- [44] Sullivan K, Layton – Matthews D, Leybourne M, et al. Copper isotopic analysis in geological and biological reference materials by MC – ICP – MS [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2020, 44: 349 – 362.
- [45] 唐索寒, 闫斌, 朱祥坤, 等. 玄武岩标准样品铁铜锌同位素组成 [J]. *岩矿测试*, 2012, 31(2): 218 – 224.
- Tang S H, Y B, Zhu X K, et al. Iron, copper and zinc isotopic compositions of basaltic standard reference materials [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2012, 31(2): 218 – 224.
- [46] Feng C X, Liu S, Chi G X, et al. Zinc, copper, and strontium isotopic variability in the Baiyangping Cu – Pb – Zn – Ag polymetallic ore field, Lanping Basin, southwest China [J]. *Acta Geochimica*, 2021, 16: 1 – 18.
- [47] 李丹丹. 低温过程中 Cu – Zn 同位素分馏的实验地球化学研究 [D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2015.
- Li D D. Experimental study of Cu and Zn isotope fractionation at low temperature [D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2015.
- [48] Hu Y, Teng F Z. Optimization of analytical conditions for precise and accurate isotope analyses of Li, Mg, Fe, Cu, and Zn by MC – ICP – MS [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2019, 34(2): 338 – 346.
- [49] Moynier F, Koeberl C, Beck P, et al. Isotopic fractionation of Cu in tektites [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(2): 799 – 807.
- [50] 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.
- [51] Li W Q, Jackson S E, Pearson N J, et al. The Cu isotopic signature of granites from the Lachlan Fold Belt, SE Australia [J]. *Chemical Geology*, 2009, 258(1 – 2): 38 – 49.

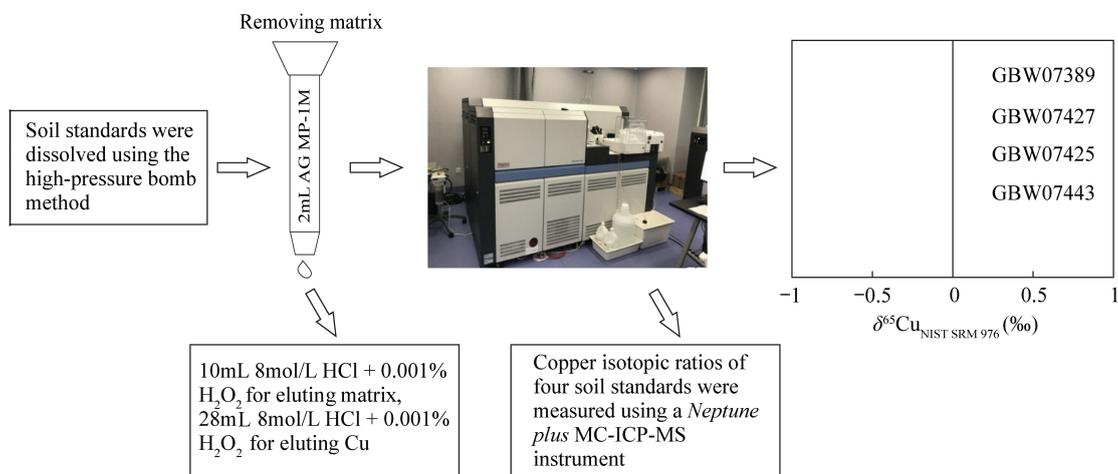
Determination of Copper Isotope Composition of Soil Reference Materials by MC – ICP – MS

LIU Wan, LI Dan – dan*, LIU Sheng – ao

(Institute of Earth Science, State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China)

HIGHLIGHTS

- (1) Suitable soil standards are vital for studying the Cu isotope compositions of soil samples.
- (2) The high – precision Cu isotope compositions of the soil standards were analyzed.
- (3) These soil reference materials provided a reference for quality monitoring of the soil copper isotope composition data.



ABSTRACT

BACKGROUND: In recent years, copper isotopes have been widely applied in supergene environments and biogeochemical processes, acting as novel tracers for soil pollution and biogeochemical cycles during pedogenesis. To date, Cu isotope studies on natural soils have commonly analyzed basalt geostandards for monitoring data quality. However, the contents of copper, matrix ions, and organic matter in the soil and silicate rock are very different. For example, the copper content in silicate rock is $>80\mu\text{g/g}$, and the copper content in some soils is very low, that is, $<20\mu\text{g/g}$. The use of silicate standard materials as reference samples to monitor the data quality of soil samples lacks representativeness.

OBJECTIVES: To provide new soil standards for high – precision Cu isotope analysis, this study reports high – precision copper isotope data for four soil reference materials (GBW07443, GBW07425, GBW07427, and GBW07389), expressed as $\delta^{65}\text{Cu}$ relative to NIST SRM 976, which were measured using a multi – collector inductively coupled plasma – mass spectrometer (MC – ICP – MS).

METHODS: Soil samples were completely dissolved in high – pressure bombs in a muffle furnace. Complete separation of Cu from the matrices was obtained using a strong anion exchange resin (AG MP – 1M). The instrument mass bias was corrected using the standard sample – standard method.

RESULTS: The long – term external reproducibility was higher than $\pm 0.05\text{‰}$ ($n = 306, 2\text{SD}$). Cu isotopic compositions of the four soil reference materials, GBW07443, GBW07425, GBW07427, and GBW07389, from the China National Bureau of Standards were $-0.04\text{‰} \pm 0.04\text{‰}$ ($n = 9, 2\text{SD}$); $-0.07\text{‰} \pm 0.05\text{‰}$ ($n = 12, 2\text{SD}$); $-0.06\text{‰} \pm 0.04\text{‰}$ ($n = 12, 2\text{SD}$); and $-0.02\text{‰} \pm 0.06\text{‰}$ ($n = 12, 2\text{SD}$), respectively.

CONCLUSIONS: The $\delta^{65}\text{Cu}$ values of these reference materials were close to zero and corresponded to the intermediate values of natural soils. Moreover, the sample was easy to obtain, and the experimental results showed uniformity in its chemical and copper isotopic compositions, making it suitable as a standard material for monitoring the reliability of the soil copper isotope chemistry and the mass spectrometry data.

KEY WORDS: soil reference materials; Cu isotopes; AG MP – 1M resin; standard sample – sample – standard sample interpolation method; multi – collector inductively coupled plasma – mass spectrometry