



fs-LA-MC-ICP-MS非基体匹配精确测定富铜矿物的铜同位素

吕楠¹, 包志安¹, 陈开运¹, 吴凯¹, 袁洪林^{1,2*}

1. 西北大学地质系, 大陆动力学国家重点实验室, 西安 710069;

2. 大陆构造协同创新中心, 西安 710069

* 通讯作者, E-mail: yhlslcd@126.com, hlyuan@nwu.edu.cn

收稿日期: 2021-11-26; 收修改稿日期: 2022-03-08; 接受日期: 2022-04-20; 网络版发表日期: 2022-08-29

国家自然科学基金项目(批准号: 41825007、42130102、42073051、42173033)和大陆动力学国家重点实验室基础研究项目资助

摘要 文章用206nm深紫外飞秒激光剥蚀多接收电感耦合等离子质谱仪(UV-fs-LA-MC-ICP-MS)测定了12种富铜矿物(包括天然铜、硫化物、碳酸盐、氧化物和氯化物)的铜同位素组成。分别使用纯铜NWU-Cu-B和天然黄铜矿TC1725两种标样进行校正。在干等离子体条件下, 使用标准样品间插法(SSB)进行基体匹配的校正可获得可靠且精确(2SD<0.07‰)的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值。然而, 使用非基体匹配的标样校正的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值则会受到基体效应的严重影响, 产生高达1.42‰的偏差。因此, 基体匹配的标样对于可靠的原位微区铜同位素比值测量是十分必要的。使用Ga作为内标并结合SSB法联合校正虽然能够使分析精度(2SD)略有提高, 但并不能减少基体效应引起的系统性偏差。然而, 通过向载气中添加 $8.6\mu\text{L min}^{-1}$ 的水汽, 则可以显著抑制基体效应的影响。使用纯铜NWU-Cu-B非基体匹配校正黄铜矿TC1725的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值从干等离子体模式下的高达0.99‰的偏差降低到湿等离子体模式下的0.03‰的偏差, 并实现了精度0.1‰(2SD)的长期重现性。研究在湿等离子体模式下使用非基体匹配外标校正测定了12种天然富铜矿物的铜同位素组成, 对于铜同位素组成较为均匀的天然矿物, $\delta^{65}\text{Cu}$ 与溶液法结果的偏差小于0.13‰。结果表明, 在湿等离子体条件下使用206nm fs-LA-MC-ICP-MS测试Cu同位素, 无论是使用黄铜矿还是纯铜作为外标, 都可以实现非基体匹配校正。

关键词 铜同位素, 原位微区, 飞秒激光剥蚀, 非基体匹配校正

1 引言

铜是一种重要的过渡金属元素, 有两个稳定同位素 ^{63}Cu (69.2%)和 ^{65}Cu (30.8%)。其同位素比值通常用 δ 表示($\delta^{65}\text{Cu} = (R_{\text{sample}}/R_{\text{NIST976}} - 1) \times 1000$, 其中 $R = {}^{65}\text{Cu}/{}^{63}\text{Cu}$)。近年来精确测量地质、生物、环境甚至人类样

本的铜同位素组成越来越受到人们关注(Graham等, 2004; Markl等, 2006; Jouvin等, 2012; Lee等, 2012; Mathur等, 2012; Aramendía等, 2013; Ryan等, 2013; Chiaradia, 2014; Roebbert等, 2018; Yang等, 2019)。铜同位素还是研究氧化还原相互作用以及金属循环的有效工具(Moynier等, 2017)。此外, 相比传统稳定同位素,

中文引用格式: 吕楠, 包志安, 陈开运, 吴凯, 袁洪林. 2022. fs-LA-MC-ICP-MS非基体匹配精确测定富铜矿物的铜同位素. 中国科学: 地球科学, 52(11): 2239–2253, doi: 10.1360/N072021-0325

英文引用格式: Lv N, Bao Z, Chen K, Wu K, Yuan H. 2022. Accurate analysis of Cu isotopes by fs-LA-MC-ICP-MS with non-matrix-matched calibration. Science China Earth Sciences, 65(10): 2005–2017, <https://doi.org/10.1007/s11430-021-9943-y>

铜作为一种金属同位素可以作为追踪成矿金属的来源和成矿过程的直接证据(Li等, 2010; Mathur等, 2012; Zhao等, 2017).

最初铜同位素的变化是使用热电离质谱(TIMs)测定的, 其精度约为1.5‰(Shields等, 1965). 然而该精度大于大多数情况下地质样品的同位素变化范围. 因此, 直到多接收电感耦合等离子质谱仪(MC-ICP-MS)的广泛应用才使地质和生物等样品中的铜同位素组成能够进行高精度(0.03~0.07‰)的测定(Borrok等, 2007; Liu等, 2014; Hou等, 2016; Yuan等, 2017; Sullivan等, 2020). 目前, 湿法MC-ICP-MS测试已经得到了很好的发展, 并被广泛用作铜同位素精度最高的测试方法, 高精度测试的应用使在高温过程中产生的铜同位素质量分馏也可以被观察到(Graham等, 2004; Maher和Larson, 2007; Seo等, 2007; Brzozowski等, 2020).

而对于一些颗粒较小的、与其他矿物复杂共生的, 或具有核边结构的样品(Graham等, 2004; Rouxel等, 2004; Li等, 2010), 则需要进行高空间分辨率的分析. 激光剥蚀(LA)-MC-ICP-MS可在几十个微米的分辨率下开展原位微区铜同位素组成的测试. 然而, 前人研究报告了激光剥蚀过程会产生显著的铜同位素分馏. Jackson和Günther(2003)首先使用高能激光LA-MC-ICP-MS测定了纯铜的铜同位素组成, 并发现与溶液法MC-ICP-MS分析的结果有较大偏差(1.5~4.8‰). 该研究认为这种情况主要是由于大颗粒的不完全电离以及轻铜同位素会优先挥发导致, 通过过滤激光剥蚀气溶胶中的大颗粒, 可以获得更接近真实值的同位素比值. Kuhn等(2007)发现, 在使用213nm激光束产生的气溶胶颗粒中, 小颗粒的铜同位素组成比大颗粒偏轻0.7‰. 还有其他研究也都描述了这种与粒度相关的同位素分馏(d'Abzac等, 2013; Zhu等, 2017), 并表明飞秒激光剥蚀技术将显著减少剥蚀过程中的元素和同位素分馏(Ikehata等, 2008; Lazarov和Horn, 2015; Zheng等, 2018; Lin等, 2019).

此外, 前人研究表明, 使用LA-MC-ICP-MS对铜同位素进行原位分析需要严格基体匹配的标样进行校正以获得合理的结果. Ikehata等(2008)使用780nm近红外飞秒激光(NIR-fs)LA-MC-ICP-MS对铜同位素进行非基体匹配的校正并发现存在严重的基体效应影响. 使用NIST SRM 976作为外标进行校正时, 测试黄铜矿的铜同位素结果偏差高达2.67‰, 测试辉铜矿的铜同

位素偏差高达0.54‰. 相比之下, 采用780nm NIR-fs-LA-MC-ICP-MS进行基体匹配外标校正时, 则可获得与溶液值一致的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值, 其精度优于0.14‰. Ikehata和Hirata(2013)研究对比发现, 使用NIR-fs-LA-MC-ICP-MS时, NIST SRM 976非基体匹配校正方黄铜矿的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 有超过0.56‰的偏差; 而使用260nm深紫外(UV)fs-LA-MC-ICP-MS时, $\delta^{65}\text{Cu}$ 也有超过0.76‰的偏差, 因此该研究认为使用UV-fs-LA-MC-ICP-MS并不会显著降低基体效应. Lazarov和Horn(2015)报告称, 利用194nm UV-fs-LA-MC-ICP-MS进行铜同位素的分析可以直接获得许多富铜矿物(包括硫化物、氧化物和碳酸盐)的准确的铜同位素比值而不需要基体匹配的外标校正, 使用较低的激光能量进行测试, 能达到优于0.1‰的精度. 因此, 前人研究的结果表示, 目前尚不清楚究竟是否可以直接通过UV-fs-LA-MC-ICP-MS来实现铜同位素非基体匹配的测定.

为了扩大飞秒激光剥蚀技术的应用范围, 同时也为了减少基体效应, 一些研究人员尝试在载气中引入水汽. 目前这种所谓的水蒸气辅助技术或所谓“湿等离子体”被认为能显著抑制基体效应和质量负载效应(Oeser等, 2014; Allner等, 2017; Luo等, 2018; Zheng等, 2018; Lin等, 2019). Zheng等(2018)分别使用纳秒(ns)LA-MC-ICP-MS和fs-LA-MC-ICP-MS评估了测试铁同位素过程中的基体效应, 发现在“干等离子体”条件下进行非基体匹配测定的同位素比值受到基体效应的严重影响, 而在加入水蒸气之后其准确性可以显著提高. Lin等(2019)报告了使用NIST玻璃作为非基体匹配的标样对电气石的锂同位素进行精确测定, 通过加入水汽, 不管是使用ns-LA-MC-ICP-MS还是fs-LA-MC-ICP-MS进行测试, 基体效应都显著降低. 在“干等离子体”条件下使用fs-LA-MC-ICP-MS非基体匹配校正测量 $\delta^7\text{Li}$ 的偏差约有1.5‰, 而加入水蒸气之后这个偏差基本消除. 事实上, 在许多研究中, 通过LA-MC-ICP-MS进行准确的原位微区同位素测定都是在“湿等离子体”条件下进行的(Oeser等, 2014; Schuessler和von Blanckenburg, 2014; Lazarov和Horn, 2015).

本次研究采用206nm的深紫外fs-LA-MC-ICP-MS测试12个富铜矿物的Cu同位素组成, 通过比较基体匹配的校正和非基体匹配校正, 评估206nm飞秒激光在Cu同位素测试过程中基体效应的影响. 另外, 通过在载气中加入额外的水蒸气、氮气和内标元素Ga, 来研

究这些因素对于飞秒激光剥蚀进样Cu同位素分析中的基体效应的影响. 本研究的目的是在缺乏基体匹配标样的情况下, 试图为世界各地的实验室提供一种铜同位素测定的替代方法.

2 实验方法

2.1 仪器和数据采集

所有的原位微区Cu同位素实验均在中国西北大学大陆动力学国家重点实验室(SKLCD)的Neptune Plus MC-ICP-MS(Thermo-Fisher-Scientific, 德国)和NWR-FemtoUC双波长飞秒激光剥蚀系统(ESI, 美国)上进行. 该双波长飞秒激光系统配备有近红外的基频光, 波长为1028nm, 实际使用和运行的则是用四次谐波后产生的257nm紫外波长和五次谐波后产生的206nm波长激光. 该激光器配备一个6英寸(1in=

2.54cm)的剥蚀池, 剥蚀池底部为一个可上下调节的平面浮板, 因此可以在剥蚀池任意位置放置样品, 且样品大小和形状不受到严格限制. Neptune Plus多接收MC-ICP-MS配备有10个可移动的法拉第杯和5个离子计数器. 测试时分别使用 $10^{11}\Omega$ 电阻的法拉第杯L4、L2、H2和H3同时接收同位素 ^{63}Cu 、 ^{65}Cu 、 ^{69}Ga 和 ^{70}Ga . NIST SRM 994Ga($^{69}\text{Ga}/^{71}\text{Ga}=1.50676\pm0.00039$ (Machlan等, 1986))作为内标用于校正仪器的质量偏差, NIST SRM 994金属首先在硝酸中溶解并定容至 $100\mu\text{g g}^{-1}$ 的2%硝酸溶液, 在后续实验中加入纯水中作为内标引入等离子体. 详细的仪器设置和操作参数见表1. 激光线剥蚀的束斑直径为10~30 μm , 束斑大小根据矿物样品中Cu元素的浓度和信号响应不同来决定, 在测量时尽量保证样品和间插标样能够提供比较接近的Cu信号强度, 本次研究实际测量时所有样品的 ^{63}Cu 在 $10^{11}\Omega$ 电阻上的信号强度范围为

表 1 fs-LA-MC-ICP-MS铜同位素测试操作参数

MC-ICP-MS	Neptune Plus(Thermo Fisher)
RF功率	1200W
冷却气(cooling gas)流速(Ar)	$\sim 15.0\text{L min}^{-1}$
辅助气(auxiliary gas)流速(Ar)	$\sim 0.70\text{L min}^{-1}$
样品气(sample gas)流速(Ar)	1.05L min^{-1} (干等离子体); 0.72L min^{-1} (湿等离子体)
添加气(add gas)流速(Ar)	0.00L min^{-1} (干等离子体); 0.30L min^{-1} (湿等离子体)
测试组数(block)	1
每组测试次数(cycle)	100
积分时间	0.524s
保护电极(GE)	On
分析模式	静态
雾化器	PFA micro-flow
提升速率	$\sim 50\mu\text{L min}^{-1}$
锥	镍, 标准锥+H锥
激光剥蚀系统	NWR-Femto ^{UC}
波长	206nm
脉宽	190fs
激光束空间强度分布	高斯分布
能量密度	0.50J cm^{-2}
频率	8Hz
束斑	10~30 μm
线扫速率	$1\mu\text{m s}^{-1}$
氦气流速	$700\sim 750\text{mL min}^{-1}$ (干等离子体); $600\sim 650\text{mL min}^{-1}$ (湿等离子体)

5~10V. 内标元素Ga的信号强度则通过改变超纯水中NIST 997Ga的浓度, 将信号强度调整到相对于Cu信号强度的20%范围内. 每个单次测量包括约30s的背景采集、52.4s的数据采集和60s冲洗时间. 湿等离子体条件下采集背景信号时水蒸气和Ga内标保持引入状态. ^{63}Cu 的背景信号值在没有水汽辅助的模式下和在加入水汽的“湿”等离子体模式下均小于5mV. 所有样品和标样均采用线扫描的方法剥蚀进样, 以得到相对稳定的信号以及减少由剥蚀深度导致的同位素分馏影响. 扫描速度设置为 $1\mu\text{m s}^{-1}$, 在整个52.4s的测量时间内, 总共可以获得100个cycle的数据用以计算同位素比值. 为了避免位置效应的影响, 在测量过程中样品与标样均紧挨并水平方向放置, 以确保在不确定度范围内可以忽略位置效应的影响. 所有Cu同位素比值计算最后均换算成相对于国际标样NIST SRM 976的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 形式:

$$\delta^{65}\text{Cu}_{\text{std}} = \left(\frac{\left(\frac{^{65}\text{Cu}}{^{63}\text{Cu}} \right)_{\text{sam}}}{\left(\frac{^{65}\text{Cu}}{^{63}\text{Cu}} \right)_{\text{std}}} - 1 \right) \times 1000, \quad (1)$$

$$\delta^{65}\text{Cu}_{\text{NIST SRM 976}} = \delta_{\text{sam}}^{65}\text{Cu}_{\text{std}} + \delta_{\text{std}}^{65}\text{Cu}_{\text{NIST SRM 976}} + \delta_{\text{sam}}^{65}\text{Cu}_{\text{std}} \times \delta_{\text{std}}^{65}\text{Cu}_{\text{NIST SRM 976}} \times 10^{-3}, \quad (2)$$

其中, $\delta_a^{65}\text{Cu}_b$ 是样品a相对于标样b的千分偏差, std和sam分别代表间插标样(NWU-Cu-A或TC1725)和样品. 多次测量平均值的外精度使用2SD表示, 而单次测量的内精度使用2SE表示, 其公式如下:

$$2\text{SE} = 2 \times \sqrt{\left(\frac{\sigma\text{Cu}_{\text{std1}}}{\text{Cu}_{\text{std1}}} \right)^2 + \left(\frac{\sigma\text{Cu}_{\text{sam}}}{\text{Cu}_{\text{sam}}} \right)^2 + \left(\frac{\sigma\text{Cu}_{\text{std2}}}{\text{Cu}_{\text{std2}}} \right)^2}, \quad (3)$$

其中, $\sigma\text{Cu}_{\text{std1}}$ 表示第一个间插标样的SE(standard error)值, $\sigma\text{Cu}_{\text{std2}}$ 表示第二个间插标样的SE值, $\sigma\text{Cu}_{\text{sam}}$ 表示两个间插标样之间的样品的SE值, Cu_{std1} 表示第一个间插标样的 $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$ 值, Cu_{std2} 表示第二个间插标样的 $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$ 值.

2.2 激光系统与MC-ICP-MS的连接

在激光剥蚀过程中, 用氦气作为载气充满样品池. 干等离子体条件下样品池中剥蚀出的气溶胶由氦气带

出后首先与样品气氦气(sample gas)在自制的石英预混器中混合均匀, 以确保获得稳定的传输信号(图1), 然后将样品气溶胶引入等离子体(ICP). 在湿等离子体条件下, 使用 600mL min^{-1} 的干燥的高纯氦气作为载气充满剥蚀池, 剥蚀出的气溶胶和载气首先进入一个自制的石英预混器, 同时样品气氦气(sample gas)与一路小流量的氮气使用“Y”型接头混合后也进入石英预混器, 与剥蚀出的样品气溶胶混合均匀后, 在进入ICP之前通入极微量的水汽, 水汽使用Neptune Plus仪器标配的双室雾化室和雾化器来引入, 利用一个小流量的PFA雾化器($50\mu\text{L min}^{-1}$)通入高纯氦气(add gas)引入超纯水, 雾化器先与雾室连接以去除大的液滴, 水汽通过一个“Y”型接头与样品气溶胶在进入等离子体之前混合. 将内标NIST 997Ga溶液加入超纯水中, 随超纯水一起雾化引入等离子体, 水汽的引入率可以通过使用MC-ICP-MS上的质量流量器调节雾化氦气(add gas)的流量来控制. 由于在激光剥蚀分析过程中, 雾化器使用的氦气的流量非常低, 所以雾化器对溶液的提升速率低于其标称速率. 此外, 部分水汽气溶胶会在雾室中冷凝并作为废液排出, 因此, 实际的水汽引入率通过称量已知时间内溶液的质量减少量和废液的排出量来确定(图1).

2.3 样品制备

本研究选取了12个天然常见的富铜矿物来测试Cu同位素, 其中包括单质(天然铜(Cu)), 五种天然富铜硫化物(黄铜矿(CuFeS_2), 蓝辉铜矿($4\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{CuS}$), 铜蓝(CuS), 黝铜矿($(\text{Cu}, \text{Fe})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$), 斑铜矿(Cu_5FeS_4)), 两种碳酸盐(蓝铜矿($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$), 孔雀石($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$)), 氧化铜(赤铜矿(Cu_2O))和氯化铜(氯铜矿($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$)). 表2总结了样品名称和在SKLCD电子探针实验室通过电子探针(EPMA: JEOL JXA-8230)分析的主量和一些微量元素的百分含量.

纯铜NWU-Cu-B和实验室内部标样天然黄铜矿TC1725在本次研究中作为间插标样来研究富铜矿物的基体匹配和非基体匹配校正的结果. NWU-Cu-B和TC1725在铜同位素组成方面被认为是均匀的, 其相对于NIST SRM 976的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值分别为 $(-0.05 \pm 0.03)\%$ (2SD)(Yuan等, 2017)和 $(-0.06 \pm 0.03)\%$ (2SD)(Bao等, 2021). 将准备好的标准物质和挑选的富铜矿物小块放置在直径为16mm的圆形环氧树脂靶上, 用 $1\mu\text{m}$ 金刚石

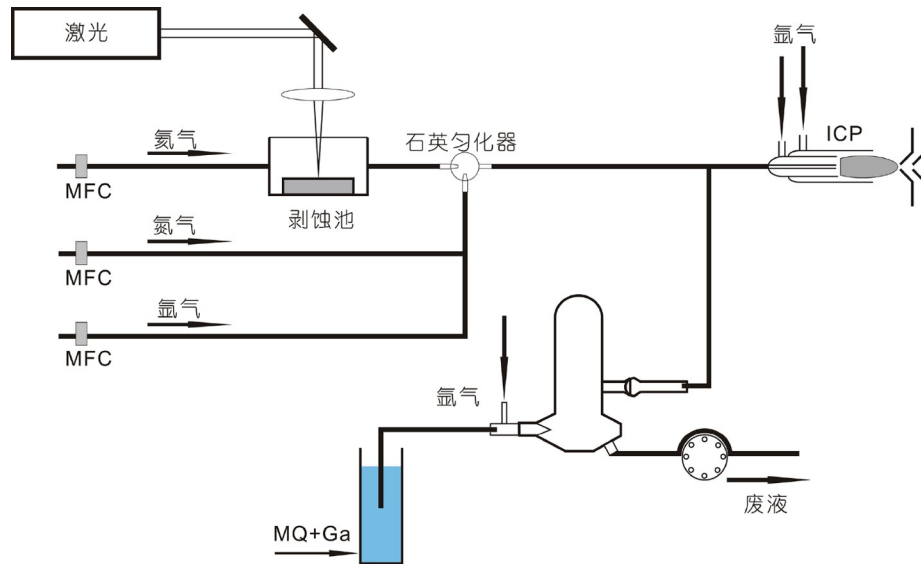


图 1 激光剥蚀过程中添加水和Ga标准溶液示意图

表 2 本研究中样品的主量和微量元素的质量分数^{a)}

化合物	样品名	种类	化学式	含铜量(wt%)	其余元素(wt%)
单质	NC	自然铜	Cu	99.26	
硫化物	CPY-1	黄铜矿	CuFeS ₂	34.44	S-34.88, Fe-30.38
	CPY-SG	黄铜矿	CuFeS ₂	34.85	S-34.90, Fe-30.13, Co-0.09
	DIG	蓝辉铜矿	4Cu ₂ S·CuS	78.83	S-21.55
	COV	铜蓝	CuS	67.18	S-32.89
	TET-G	黝铜矿	(Cu, Fe) ₁₂ Sb ₄ S ₁₃	41.42	S-25.93, Sb-17.84, As-8.13, Fe-4.87, Zn-1.94, Ag-0.10
	TC1725	黄铜矿	CuFeS ₂	33.78 ^{b)}	Fe-30.96 ^{b)}
	BOR-Q	斑铜矿	Cu ₅ FeS ₄	34.32	S-35.38, Fe-30.21
碳酸盐	AZU	蓝铜矿	Cu ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂	49.83	
	MAL-1	孔雀石	Cu ₂ CO ₃ (OH) ₂	57.22	
	MAL-2	孔雀石	Cu ₂ CO ₃ (OH) ₂	54.98	Zn-0.08
氧化物	CUP-G	赤铜矿	Cu ₂ O	85.49	
氯化物	ATA-SG	氯铜矿	Cu ₂ (OH) ₃ Cl	49.50	Zn-0.10

a) 含量少于0.05wt%的元素没有列出; b) 参见Bao等(2021)

砂纸抛光, 以获得平坦的表面. 由于天然铜矿物中铜同位素分布是不均一的, 本次实验采用美国Relion的微钻仪(MSS VI, Relion Industries)在做好的富铜矿物树脂靶表面用钻头钻取样品粉末, 然后将样品粉末溶解在硝酸中, 并使用湿法MC-ICP-MS测量矿物的Cu同位素组成(Lv等, 2020). 最后在钻取粉末的样品孔周围利用飞秒激光MC-ICP-MS分析方法分析天然铜矿物的

铜同位素组成.

3 结果与讨论

3.1 激光频率和能量的影响

同位素比值的测量可能会受到激光剥蚀系统参数的影响, 包括脉宽、波长、能量密度和频率, 这些都可

能影响同位素分馏(Hirayama和Obara, 2005; Lazarov和Horn, 2015). 因此本次研究设计了实验来测试激光能量密度和频率对铜同位素测试的影响. 采用SSB校正方法分别测试了不同激光能量密度下的黄铜矿和纯铜. 为了避免潜在的基体效应的影响, 我们使用TC1725校正黄铜矿, 用NWU-Cu-B校正纯铜. 对于能量密度的影响的评估, 本次实验设定激光频率和线扫描速度固定在8Hz和 $1\mu\text{m s}^{-1}$, 使用 $0.5\sim 2.5\text{J cm}^{-2}$ 逐渐增加的激光能量密度测定 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值, 标样与样品的测试参数相同. 每种不同的能量密度, 铜同位素比值均分析4遍, 图2中总结了不同能量密度测试结果的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值. 随着能量密度的增加, 纯铜和黄铜矿的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值均与其各自的溶液值在误差范围内一致. 然而较高的能量密度($>1\text{J cm}^{-2}$)会导致精度(2SD)和重现性较差. 当能量密度高达 2.5J cm^{-2} 时, 黄铜矿CPY-1的精度(2SD)可达 0.15‰ . 因此, 对于LA-MC-ICP-MS铜同位素测试而言, 最好使用较低的激光能量密度($<1\text{J cm}^{-2}$)(吕楠, 2021).

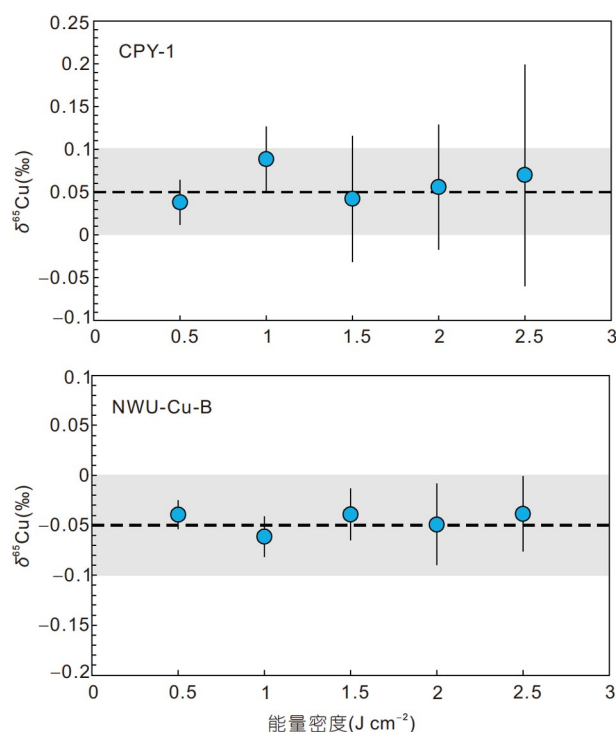


图2 不同激光能量密度下黄铜矿(CPY-1)和纯铜(NWU-Cu-B) $\delta^{65}\text{Cu}$ 测量值的变化

误差线为2SD, 根据四次重复测量计算; 灰色阴影水平区域表示 $\pm 0.05\text{‰}$ 的误差范围

激光频率的影响是通过使用从2~20Hz的不同频率分别测定黄铜矿和纯铜的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值来评估的. 其他的激光参数固定为 0.5J cm^{-2} (能量密度)和 $1\mu\text{m s}^{-1}$ (线扫描速度). 每个不同的频率的铜同位素比值均测试四遍. 图3总结了不同频率测试结果的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值, 随着频率增加, 黄铜矿的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 趋于变轻(图3a). 当频率小于4Hz时, $\delta^{65}\text{Cu}$ 相对于溶液值偏重, 但当频率高于15Hz时, $\delta^{65}\text{Cu}$ 相对于溶液参考值偏轻. 虽然测试纯铜时, 频率从2Hz变至20Hz似乎没有明显影响铜同位素比值, 但当频率 $\leq 4\text{Hz}$ 时 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值也有偏轻的趋势(图3b). 而使用6~10Hz的频率可以获得在 0.05‰ 的不确定范围内与溶液值一致的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值(吕楠, 2021). 因此, 在随后的实验中, 我们采用了 0.5J cm^{-2} 的能量密度和8Hz的频率来确保在原位微区铜同位素分析过程中可以忽略激光导致的同位素分馏.

3.2 信号强度的影响

在使用溶液法MC-ICP-MS进行稳定同位素测试

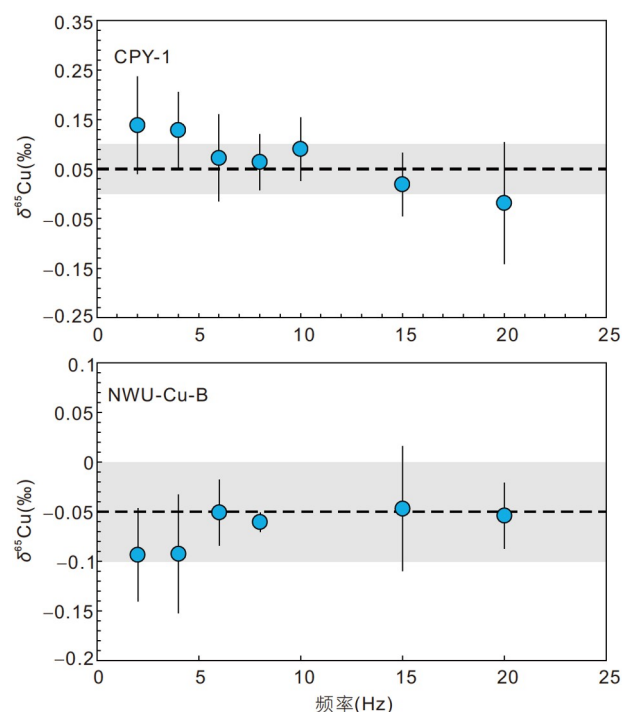


图3 不同激光频率下黄铜矿(CPY-1)和纯铜(NWU-Cu-B) $\delta^{65}\text{Cu}$ 测量值的变化

误差线为2SD, 根据四次重复测量计算; 灰色阴影水平区域表示 $\pm 0.05\text{‰}$ 的误差范围

期间, 样品和标样之间的浓度不匹配可能会导致结果产生显著偏差. 这种浓度不匹配会导致基体效应, 在MC-ICP-MS测试中产生不一致的质量歧视(Zhu等, 2002). 本研究系统地评估了使用LA-MC-ICP-MS测定铜同位素过程中样品和标样信号强度不匹配产生的影响. 我们使用TC1725作为基体匹配的标样校正实验室内部标样CPY-1, 激光剥蚀参数设置为 0.5 J cm^{-2} 、 8 Hz 和 $1\text{ }\mu\text{m s}^{-1}$. 将标样TC1725的 ^{63}Cu 信号强度固定在6V, 而样品通过改变激光束的光斑大小, 使其 ^{63}Cu 信号强度从2V到12V逐渐增加. 如图4所示, 在样品和间插标样信号强度不匹配的情况下将导致 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值的严重偏差. 当间插标样的 ^{63}Cu 信号强度约为6V, 而样品信号约为2V(即样品信号强度比标样低66.7%)时, 黄铜矿CPY-1的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值比溶液值轻0.26‰. 当样品的信号强度是标样的2倍(样品的 ^{63}Cu 信号强度约为12V)时, CPY-1的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 比溶液值重0.20‰. 然而, 当样品的 ^{63}Cu 信号强度在5~7V(即相对于标样的6V信号强度 $\pm 15\%$ 范围内)时, 黄铜矿的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 在误差范围内与溶液值一致. 因此, 使用LA-MC-ICP-MS测定铜同位素时严格匹配样品和标样的信号强度是非常有必要的(吕楠, 2021). 由于不同矿物的信号灵敏度差异很大, 进行非基体匹配标样校正时, 未知样品的信号强度应预先测试. 使用SSB法校正时, 样品和标样的Cu信号强度应通过改变剥蚀束斑的大小控制在 $\pm 15\%$ 的差值以内.

3.3 fs-LA-MC-ICP-MS Cu同位素测试的基体效应(干等离子体)

用fs-LA-MC-ICP-MS在干等离子体条件下测定12种天然富铜矿物的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值. 以纯铜NWU-Cu-B和天然黄铜矿TC1725为原位微区分析的间插标样, 使用SSB法校正进行测试. 每个样品均通过激光扫描的方式重复分析($n=6$), 测得的结果与使用微钻技术结合湿法MC-ICP-MS获得的溶液参考值进行比较. 测试结果详见图5和表3. 当纯铜NWU-Cu-B作为间插标样进行SSB校正时, 非基体匹配校正测得的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值与溶液值相比显著偏重, 意味着使用206nm UV-fs-LA-MC-ICP-MS非基体匹配校正Cu同位素的测试受到了严重的基体效应的影响.

用纯铜标样非基体匹配校正测得的含铜硫化物样品(黄铜矿CPY-1、CPY-SG, 蓝辉铜矿DIG, 铜蓝COV,

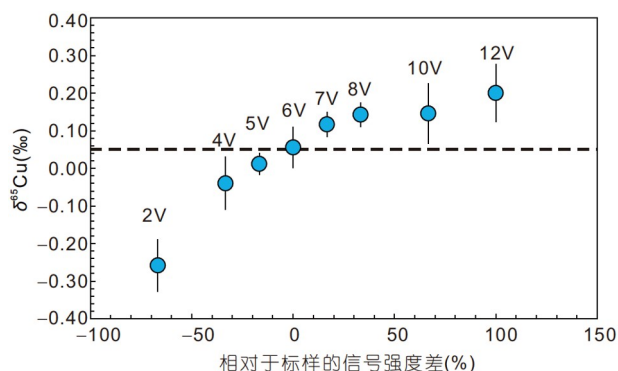


图4 信号强度匹配对于Cu同位素测试结果

标样的信号值固定在6V, 样品信号值从2V到12V时变化, 横坐标为样品信号相对于标样信号的相对差值百分比. 虚线为CPY-1的溶液测定值(0.05 ± 0.02)‰, 误差线为2SD, 根据四次重复测量计算

黝铜矿TET-G, 斑铜矿BOR-Q)的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值与其溶液值的偏差高达0.73~1.10‰(图5, 表3). 纯铜标样校正碳酸盐矿物(蓝铜矿AZU, 孔雀石MAL-1、MAL-2)的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值与其微钻取样的溶液值偏差高达0.58~0.94‰, 校正氧化物赤铜矿(CUP-G)与溶液值的偏差为0.78‰, 非基体匹配校正氯铜矿(ATA-SG)的结果相对溶液值的偏差为0.85‰. 而NWU-Cu-B基体匹配的校正自然铜NC则可以得到合理的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值($\delta^{65}\text{Cu} = (0.31 \pm 0.06)\text{‰}$, 2SD, $n=6$), 与其溶液值($\delta^{65}\text{Cu} = (0.23 \pm 0.02)\text{‰}$, 2SD, $n=6$)在误差范围内基本吻合.

这12种富铜矿物同样也使用TC1725黄铜矿作为间插标样进行校正. 富铜硫化物样品除了黝铜矿的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值与溶液值的偏差稍大为0.14‰之外, 其余(黄铜矿CPY-1、CPY-SG, 蓝辉铜矿DIG, 铜蓝COV, 黝铜矿TET-G, 斑铜矿BOR-Q)测得的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值溶液值都非常吻合, 偏差均在0.07‰以内(表3). 虽然TC1725和TET-G都是硫化物但依然产生了相对于黄铜矿校正其他硫化物更大的偏差, 这可能是由于黝铜矿中含有大约17.84wt%的Sb(表2), 这对于使用黄铜矿作为标样测试黝铜矿Cu同位素组成时可能产生基体效应的影响. 用TC1725校正的氧化物(赤铜矿CUP-G)和氯化物(氯铜矿ATA-SG)得出的平均 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值分别为 $(2.08 \pm 0.18)\text{‰}$ (2SD, $n=6$)和 $(1.50 \pm 0.18)\text{‰}$ (2SD, $n=6$), 两个结果均与CUP-G的溶液值 $(2.03 \pm 0.18)\text{‰}$ (2SD, $n=6$), ATA-SG的溶液值 $(1.51 \pm 0.18)\text{‰}$ (2SD, $n=6$)非常一致. 因此用206nm的fs-LA-MC-ICP-MS测试氯铜矿和赤铜矿的Cu同位素组成可以使用黄铜矿TC1725进行非基体匹配

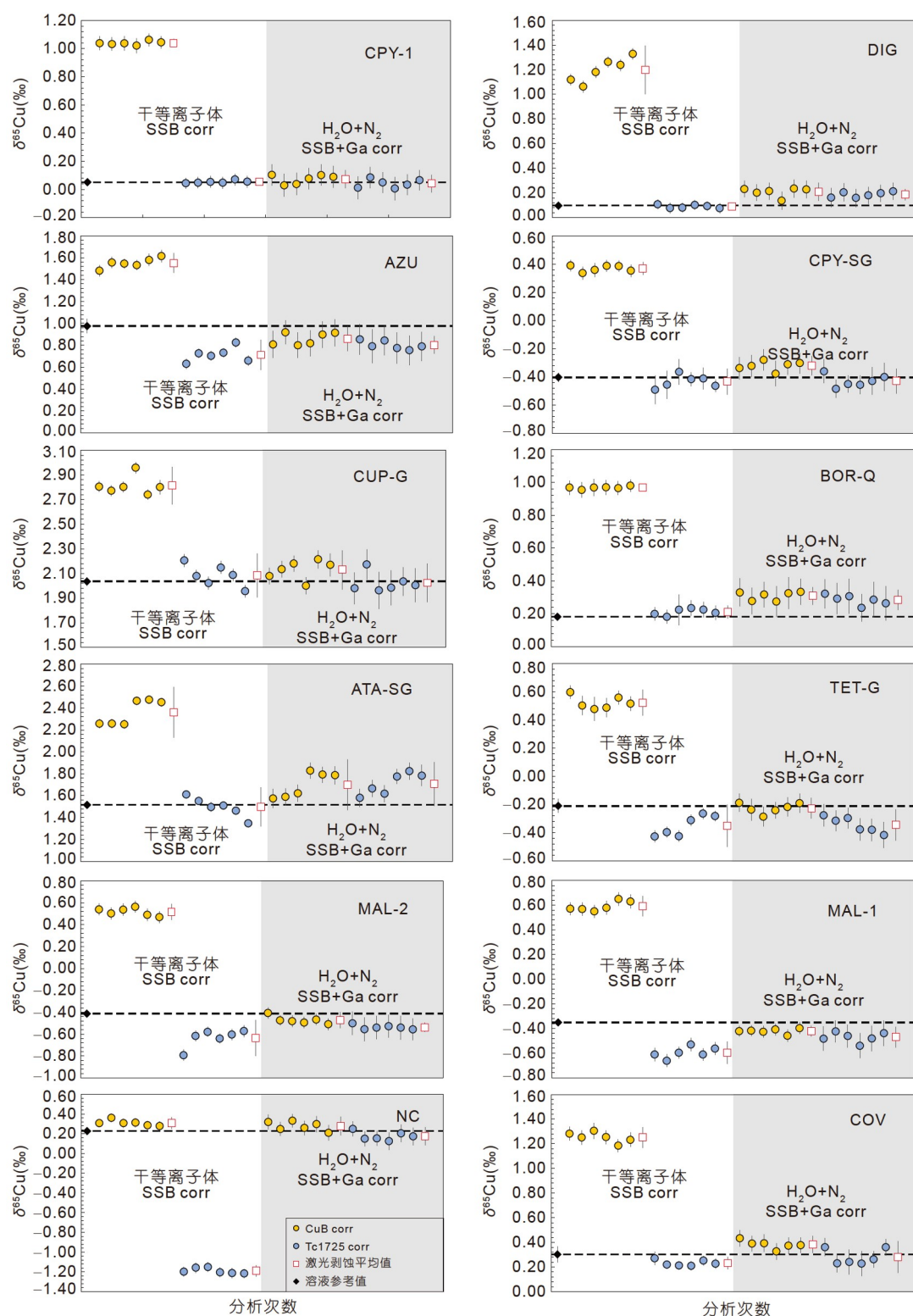


图5 对富铜矿物在湿等离子体和干等离子体条件下原位微区激光测试的结果

单点的误差线为2SE, 平均值的误差线为6次测量的2SD; 左侧白色区域为干等离子体条件下, 使用SSB校正的结果, 右侧灰色区域为在气路中加入少量水汽和氮气, 使用内标结合Ga内标校正的结果

表 3 富铜矿物飞秒激光和溶液Cu同位素测试结果

样品	MC-ICP-MS (SSB+Ga) ^{d)}			fs-LA-MC-ICP-MS(SSB) 干等离子体 ^{b)}								fs-LA-MC-ICP-MS(SSB+Ga) 8.6μL min ⁻¹ 水汽+2mL min ⁻¹ N ₂ ^{c)}							
	δ ⁶⁵ Cu (‰)	2SD	n	TC1725 corr ^{d)}				CUB corr ^{e)}				TC1725 corr ^{d)}				CUB corr ^{e)}			
				δ ⁶⁵ Cu (‰)	2SD	n	偏差	δ ⁶⁵ Cu (‰)	2SD	n	偏差	δ ⁶⁵ Cu (‰)	2SD	n	偏差	δ ⁶⁵ Cu (‰)	2SD	n	偏差
NC	0.23	0.02	4	-1.19	0.06	6	-1.42	0.31	0.06	6	0.08	0.18	0.09	6	-0.05	0.28	0.09	6	0.05
CPY-1	0.05	0.02	4	0.05	0.02	6	0.01	1.04	0.03	6	0.99	0.04	0.06	6	-0.01	0.07	0.06	6	0.03
CPY-SG	-0.40	0.03	3	-0.43	0.09	6	-0.03	0.37	0.04	6	0.77	-0.43	0.09	6	-0.03	-0.32	0.07	6	0.08
DIG	0.10	0.03	4	0.09	0.03	6	-0.01	1.20	0.20	6	1.10	0.19	0.04	6	0.09	0.21	0.07	6	0.11
COV	0.30	0.06	4	0.23	0.06	6	-0.07	1.25	0.08	6	0.95	0.28	0.13	6	-0.02	0.38	0.07	6	0.08
TET-G	-0.21	0.05	3	-0.35	0.15	6	-0.14	0.52	0.09	6	0.73	-0.34	0.11	6	-0.13	-0.24	0.07	6	-0.03
BOR-Q	0.18	0.01	3	0.21	0.04	6	0.03	0.97	0.02	6	0.79	0.28	0.06	6	0.10	0.31	0.05	6	0.13
AZU	0.98	0.06	4	0.71	0.14	6	-0.26	1.55	0.09	6	0.58	0.80	0.08	6	-0.17	0.86	0.11	6	-0.12
MAL-1	-0.35	0.02	4	-0.60	0.09	6	-0.24	0.59	0.08	6	0.94	-0.47	0.08	6	-0.12	-0.42	0.04	6	-0.07
MAL-2	-0.41	0.02	4	-0.63	0.16	6	-0.22	0.52	0.07	6	0.93	-0.54	0.04	6	-0.12	-0.47	0.07	6	-0.06
CUP-G	2.03	0.03	3	2.08	0.18	6	0.05	2.81	0.15	6	0.78	2.02	0.16	6	-0.01	2.13	0.16	6	0.10
ATA-SG	1.51	0.03	3	1.50	0.18	6	-0.02	2.36	0.23	6	0.85	1.71	0.20	6	0.19	1.77	0.23	6	0.25
TC1725	-0.06	0.03						0.93	0.04	6	0.99					-0.09	0.04	6	-0.03

a) 微钻取样溶解并使用SN-MC-ICP-MS测试的溶液参考值; b) 在干等离子体条件下使用SSB法校正的结果; c) 在气路中加入8.6 $\mu\text{L min}^{-1}$ 水汽和2mL min⁻¹ N₂以及内标元素Ga之后使用SSB结合Ga联合校正的结果; d) 使用黄铜矿TC1725校正; e) 使用纯铜NWU-Cu-B校正; n是测量次数, 偏差是相对于溶液值 $\delta^{65}\text{Cu}$ (‰)的偏差

的校正. 而使用黄铜矿校正碳酸盐矿物(蓝铜矿AZU, 孔雀石MAL-1、MAL-2)的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值与其微钻取样测得的溶液值还是有0.22~0.26‰的偏差, 使用TC1725校正自然铜的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 与溶液值偏差也是高达1.42‰.

结果表明, 对于富含铜的矿物, 使用206nm深紫外fs-LA-MC-ICP-MS进行铜同位素测定时使用纯铜(NWU-Cu-B)作为间插标样, 在非基体匹配校正过程中受到严重的基体效应影响, 可产生高达1.42‰的系统性偏差. 使用黄铜矿(TC1725)作为间插标样的激光剥蚀铜同位素测定, 对于大多数富铜硫化物(除黝铜矿之外)、赤铜矿和氯铜矿可以获得与溶液值在误差范围内一致的结果. 然而, 用TC1725校正的富铜的碳酸盐, 结果与溶液值相比仍然会产生系统偏差. 这表明, 使用206nm深紫外飞秒激光MC-ICP-MS进行铜同位素测试, 仍然需要基体匹配的标准样品(吕楠, 2021). 可靠的铜同位素组成结果只能通过基体匹配的标样或化学

成分类似的标准样品校正获得. 然而, 基体匹配的铜同位素标样非常罕见. 据笔者所知, 目前已发表天然矿物铜同位素标准仅有一个(TC1725, 黄铜矿). 标准物质的缺乏, 极大地限制了原位微区铜同位素分析的应用. 在本研究中, 我们尝试用非基体匹配校正的方法测定富铜矿物的铜同位素, 并希望为世界各地其他实验室的铜同位素测定提供一种替代的方法.

3.4 湿等离子体条件下Cu同位素分析的非基体匹配校正

严重的基体效应极大限制了激光剥蚀铜同位素分析技术的应用. 为了实现精确的非基体匹配校正, 我们尝试向等离子体中加入极少量水. 在所谓的“湿”等离子体条件下, 对12种天然铜矿物进行铜同位素分析. 在向等离子体中加入超纯水后, ^{63}Cu 的信号强度比在干等离子体条件下降低了约28%(水的引入量约为

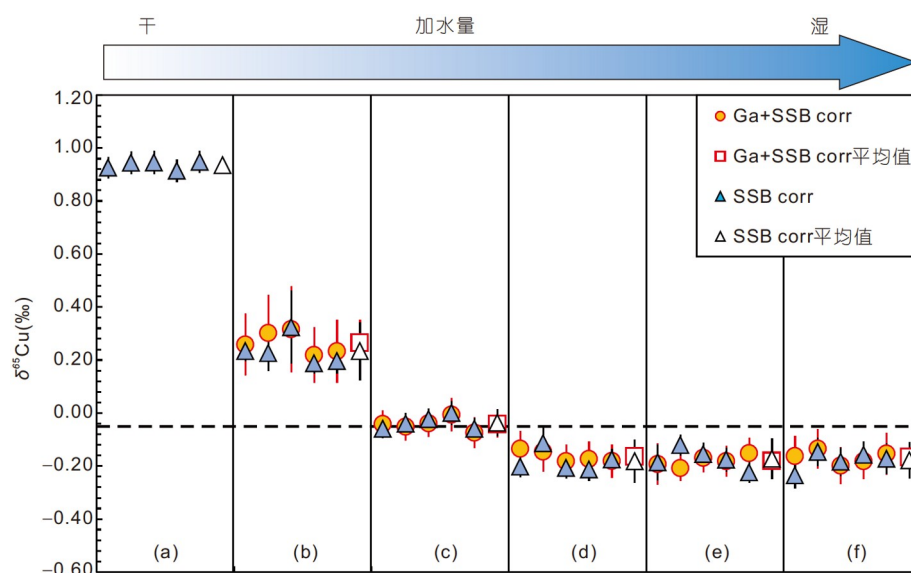


图6 使用NWU-Cu-B非基体匹配校正天然黄铜矿标样TC1725在不同水汽加入量时的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值

SSB corr代表仅使用SSB校正的结果, Ga+SSB corr代表使用SSB结合Ga内标加入法联合校正的结果; 黑色虚线为黄铜矿标样TC1725的参考值; 图从左到右水量依次增加, (a)为干等离子体条件, (b)为使用 0.2L min^{-1} 的氩气引入水汽(水汽引入量 $6.5\mu\text{L min}^{-1}$), (c)为使用 0.3L min^{-1} 的氩气引入水汽(水汽引入量 $8.6\mu\text{L min}^{-1}$), (d)为使用 0.4L min^{-1} 的氩气引入水汽(水汽引入量 $14.5\mu\text{L min}^{-1}$), (e)为使用 0.5L min^{-1} 的氩气引入水汽(水汽引入量 $19.1\mu\text{L min}^{-1}$), (f)为使用 0.7L min^{-1} 的氩气引入水汽(水汽引入量 $30.5\mu\text{L min}^{-1}$)

$8.6\mu\text{L min}^{-1}$)(见网络版附图S1, <http://earthcn.scichina.com>), 这与前人的研究一致(Zheng等, 2018; Lin等, 2019). NIST SRM 994Ga作为内标加入超纯水中, 以校正仪器的质量偏差. Ga的信号强度通过改变超纯水中Ga的浓度来调整, 使其与Cu的信号强度差在 $\pm 20\%$ 以内. 此外, 将 2mL min^{-1} 氩气同时引入等离子体以降低氧化物和氯化物的产率(Hill等, 1992; Hu等, 2008; Fu等, 2016), 加入后 ^{63}Cu 的信号强度相比仅添加水汽($8.6\mu\text{L min}^{-1}$)再次降低约63%(网络版附图S1). 然而, 结果表明, 使用Ga作为内标对基体效应几乎没有优化作用(图6). 内标校正前后的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值基本相同, 但Ga校正后 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值的精度(2SD)优于仅SSB校正的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值.

引入水汽后, 基体匹配校正得到的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值准确度和精密度并没有显著提高. 用黄铜矿TC1725进行基体匹配校准时, 干等离子条件下CPY-1的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值相对于溶液值的偏差为 0.02‰ , CPY-SG为 0.03‰ , COV为 0.07‰ , DIG为 -0.01‰ , 湿等离子体条件下CPY-1为 0.01‰ , CPY-SG为 0.03‰ , COV为 0.02‰ , DIG为 0.09‰ . 以NWU-Cu-B为基体匹配标样校正, 干等离子体条件下获得的NC的平均 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值与溶液值偏差

0.08‰ , 湿等离子体条件下与溶液值偏差 0.05‰ , 基体匹配的标样校正后湿等离子体与干等离子体条件结果基本一致.

然而, 对于非基体匹配校正引入微量水汽后则可以显著改善结果. 加入水汽后NWU-Cu-B非基体匹配测得的含铜硫化物样品(黄铜矿CPY-1、CPY-SG, 蓝辉铜矿DIG, 铜蓝COV, 黝铜矿TET-G, 斑铜矿BOR-Q)的平均 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值与其溶液值基本一致, 偏差范围为 $0.03\sim 0.13\text{‰}$ (图5, 表3). 非基体匹配校正碳酸盐矿物(蓝铜矿AZU, 孔雀石MAL-1、MAL-2)的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值与其微钻取样的溶液值偏差在 $0.06\sim 0.12\text{‰}$ 以内. 校正氧化物(赤铜矿CUP-G)和氯化物(氯铜矿ATA-SG)的平均 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值与溶液值的偏差分别为 0.10‰ 和 0.25‰ (图5, 表3). 这些结果均表明, 在使用纯铜校正富铜矿物时, 引入水汽可以显著降低基体效应. 除了氯铜矿(ATA-SG)和蓝铜矿(AZU)由于其极度不均一以致偏差稍大, 其余样品激光剥蚀测试的结果在引入水汽之后 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值与溶液值结果相近.

使用TC1725黄铜矿作为间插标样进行校正, 在干等离子体条件下受到严重基体效应影响产生不合理系统性偏差的样品, 在湿等离子体条件下使用SSB法结

合Ga内标校正后的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值也有明显的优化,如使用黄铜矿校正碳酸盐矿物AZU、MAL-1、MAL-2和自然铜NC的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值结果与其微钻取样测得的溶液值偏差分别是 -0.17‰ 、 -0.12‰ 、 -0.12‰ 和 -0.05‰ 。以上均表明在湿等离子体条件下使用黄铜矿作为标样非基体匹配校正的结果也有明显的优化效果。其中碳酸盐类富铜矿物在加入水汽后使用纯铜非基体匹配校正的结果效果要优于使用黄铜矿校正的结果。此外,黝铜矿(TET-G)在加水后使用TC1725校正的结果相对于干等离子体的优化效果并不是很明显,而使用纯铜校正的效果更佳,其结果与溶液值偏差仅 -0.03‰ ,更加接近(图5,表3)。然而由于引入水汽和氮气之后导致灵敏度显著降低,使用SSB结合Ga内标校正的结果相比干等离子体下仅使用SSB法校正结果的精度(SE)更差(图5),比如在干等离子体条件下用仅使用SSB法校正,不管是TC1725或NWU-Cu-B作为间插标样校正CPY-1的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 的单点精度2SE均不高于 0.05‰ ,而在引入水汽和氮气之后的对CPY-1基体匹配和非基体匹配校正的单点精度2SE升高至 0.08‰ (吕楠, 2021)。

为了进一步研究内标Ga和水汽的引入对基体效应的抑制作用,我们向等离子体中仅引入超纯水,并使用纯铜NWU-Cu-B和黄铜矿TC1725分别作为间插标样仅SSB法校正了 $\delta^{65}\text{Cu}$ 组成较为均匀的天然样品DIG。结果表明,水汽的引入是抑制基体效应的主要因素。仅引入水汽后,使用纯铜校正DIG的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值为 $(0.20\pm 0.08)\text{‰}$ (2SD, $n=3$),用黄铜矿校准DIG的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值为 $(0.14\pm 0.10)\text{‰}$ (2SD, $n=3$)(网络版附图S2),这与同时引入水和Ga溶液的结果一致(表3)。此外,在不添加内标Ga仅使用SSB法的情况下,用溶液法MC-ICP-MS分析含有额外基体元素的NWU-Cu-A溶液与测试NWU-Cu-A纯铜溶液的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 测试结果在误差范围内一致(表4)。因此,在湿等离子体条件下,无论是否引入Ga溶液,基体效应都可以被显著抑制。不过经过Ga校正后的结果精度有所提高(表3)。

此外,在测试加水量的实验中为了匹配Ga和Cu的信号强度,引入的水量越小,水中添加的Ga溶液越多,而随着Ga溶液的浓度增加对Cu同位素的测试结果系统性偏差没有明显的抑制作用。但在铜同位素分析过程中,单独添加水汽则显著降低了基体效应(网络版附图S2),并且结果与同时添加水和Ga的结果完全一致。

3.5 水汽引入量

水汽的添加是通过雾化器氦气(add gas)引入MC-ICP-MS,可通过调整氦气的流速来改变加水量。改变add gas流速后,需要重新调整样品气(sample gas)流速至获得最佳的Cu和Ga的信号灵敏度。当氦气流速(add gas)为 0.3L min^{-1} (即水汽引入量约为 $8.6\mu\text{L min}^{-1}$)时,使用NWU-Cu-B校正的TC1725的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值为 $(-0.04\pm 0.05)\text{‰}$ ($n=5$, 2SD),测量结果在误差范围内与溶液结果 $(-0.06\pm 0.03)\text{‰}$ (2SD)基本一致。与干等离子体条件下的结果相比,添加水汽显著降低了非基体匹配校正的基体效应。然而,随着加水量的增加,NWU-Cu-B校正黄铜矿TC1725的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值明显偏轻。当加水量增加到 $14.5\mu\text{L min}^{-1}$ (此时add gas流速为 0.4L min^{-1})时,TC1725获得的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值偏离到 $(-0.16\pm 0.04)\text{‰}$ (2SD, $n=6$)。随着水量的进一步增加, $\delta^{65}\text{Cu}$ 值保持稳定不再偏轻。因此结果表明,加入 $8.6\mu\text{L min}^{-1}$ 的水汽对于非基体匹配校正测试铜同位素优化效果最佳,可以获得准确的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值(图6)。

众所周知,LA-MC-ICP-MS的基体效应在激光剥蚀过程、气溶胶传输过程、ICP电离、离子提取过程均可能产生,主要取决于样品基体的成分和浓度(Jackson和Günther, 2003; Agatemor和Beauchemin, 2011)。对于fs-LA-MC-ICP-MS,在激光剥蚀和传输过程中几乎没有同位素分馏发生(Lin等, 2019)。网络版附图S3显示了206nm飞秒激光剥蚀CPY-SG(黄铜矿)和NWU-Cu-B(纯铜)的剥蚀坑和沉积颗粒的形态。剥蚀坑均使用 8Hz , 0.5J cm^{-2} 的能量密度连续剥蚀100个脉冲。如网络版附图S3所示,CPY-SG剥蚀坑周围仅有少量熔融的样品颗粒,NWU-Cu-B剥蚀坑周围几乎没有熔融的样品颗粒。这表明大多数气溶胶颗粒剥蚀后被载气带走,而不是在剥蚀坑周围冷凝。飞秒激光剥蚀过程中未观察到明显的熔融现象,这说明飞秒激光的热效应和同位素分馏现象显著低于纳秒激光。基体效应主要源于质谱中与成分相关的空间电荷效应,因为飞秒激光可以产生更细更均匀的气溶胶颗粒,可以在ICP中被很好地电离(Agatemor和Beauchemin, 2011; Poitrasson和d'Abzac, 2017; Zheng等, 2018)。

在湿等离子体条件下,信号灵敏度比干等离子体条件更低,这也与加水可能提高等离子体温度和电离效率的推测相矛盾(Alder等, 1980)。因此,水汽的作用

表4 NWU-Cu-A分别在“干”“湿”等离子体条件下测试的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值^{a)}

等离子体	NWU-Cu-A			NWU-Cu-A +Fe+S (1:1:1)		
	$\delta^{65}\text{Cu}$	2SD	n	$\delta^{65}\text{Cu}$	2SD	n
湿等离子体	0.91	0.03	3	0.95	0.03	3
干等离子体	0.87	0.01	3	0.15	0.04	3

a) 以上数据均为未加入Ga内标的结果

可能与其在一定程度上对空间电荷效应的影响有关。为了进一步研究水汽引入的影响,将纯铜溶液标样(NWU-Cu-A)作为未知样品用溶液法MC-ICP-MS测试,纯铜溶液NWU-Cu-B作为间插标样。向NWU-Cu-A中添加Fe和S的单标溶液(Cu:Fe:S=1:1:1,摩尔比)以模拟黄铜矿的基体。额外添加Fe和S(未加入Ga)基体的NWU-Cu-A的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值与仅测试纯铜溶液NWU-Cu-A的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值在误差范围内一致(表4),这与我们之前的研究一致,即使用溶液法MC-ICP-MS分析富铜矿物中的铜同位素时,可以忽略基体的影响(Lv等, 2020; Zhang等, 2020)。我们使用Aridus 3膜去溶系统(TELEDYNE CE-TAC Technologies, 美国)去除溶剂来模拟干等离子体条件下引入NWU-Cu-A。在干等离子体条件下,由NWU-Cu-B校正的NWU-Cu-A的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值与其推荐值($(0.91\pm 0.03)\text{‰}$ (Yuan等, 2017))完全一致,但在添加基体元素Fe和S后,NWU-Cu-A的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值与推荐值的差值高达 0.76‰ (表4)。因此,结果表明,与“干”等离子体相比,“湿”等离子体更稳定,对基体元素的耐受性更强。在干等离子体条件下,即使样品气溶胶是由雾化器而不是激光剥蚀系统形成的,基体效应依然影响十分严重,因此我们认为水汽主要影响的是ICP电离过程和离子提取过程,在湿等离子体条件下,铜同位素受基体效应的影响会降低。虽然目前许多研究已经应用湿等离子体来抑制基体效应,但目前仍很难全面研究其具体机理,仍需进一步研究。

3.6 长期重现性

飞秒LA-MC-ICP-MS的Cu同位素分析的长期重复性是在6个月内重复测定TC1725和CPY-1的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值,包括在干等离子体条件下的基体匹配校准和湿等离子体条件下的非基体匹配校准。CPY-1的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值如图7所示。在“干”等离子体条件下,黄铜矿CPY-1采用SSB法校准,内部黄铜矿标样TC1725作为基体匹配的间插标样。使用206nm fs-LA-ICP-MS测得的Cu同位素平均

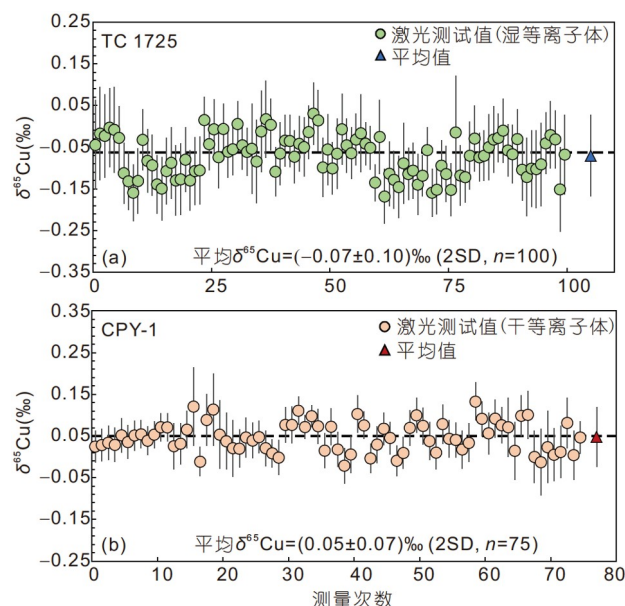


图7 激光原位微区测试Cu同位素的长期重现性

(a)为在引入 $8.6\mu\text{L min}^{-1}$ 的水汽与 2mL min^{-1} 的 N_2 条件下使用NWU-Cu-B非基体匹配校正TC1725; (b)为在干等离子体条件下使用TC1725基体匹配校正CPY-1。单点误差线为2SE,平均值的误差线为2SD;黑色虚线为溶液参考值

$\delta^{65}\text{Cu}$ 值为 $(0.05\pm 0.07)\text{‰}$ (2SD, $n=75$),这与溶液分析的结果($(0.05\pm 0.02)\text{‰}$, 2SD, $n=4$)一致。而在湿等离子体条件下,使用纯铜NWU-Cu-B作为非基体匹配校正标准对内部黄铜矿标样TC1725进行校正,用SSB结合内标Ga校正仪器质量歧视,长达6个月的非基体匹配校正的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 结果为 $(-0.07\pm 0.10)\text{‰}$ (2SD, $n=100$),与TC1725标样使用溶液法测得的参考值($(-0.06\pm 0.03)\text{‰}$ (Bao等, 2021)在误差范围内一致。因此本研究所得出和总结的数据清楚地表明,使用fs-LA-MC-ICP-MS可以实现对富铜矿物的铜同位素进行非基体匹配校正,其长期重现性 $<0.1\text{‰}$,使用SSB法以及SSB结合内标Ga联合校正法对fs-LA-MC-ICP-MS进行基体匹配和非基体匹配校正的精度与溶液法MC-ICP-MS相当。

4 结论

本次研究使用206nm飞秒激光MC-ICP-MS分析了富铜矿物的铜同位素组成。基体匹配的标样进行校正是十分有必要的,使用黄铜矿校正纯铜时,基体效应导致 $\delta^{65}\text{Cu}$ 的偏差高达1.42‰,而采用基体匹配校正可以获得精确(2SD<0.07‰)和准确的铜同位素比值。此外,较低的能量密度(<1J cm⁻²)和适当的频率(6~10Hz)可以降低激光导致的铜同位素分馏的影响。然而,通过向载气中添加8.6μL min⁻¹水汽,可以显著抑制基体效应。加入水汽之后,无论使用纯铜或黄铜矿作为间插标样,使用206nm fs-LA-MC-ICP-MS均可实现可靠的非基体匹配校正铜同位素的测定,其长期精度<0.1‰(2SD)。非基体匹配校正的方法扩展了在典型富铜矿物上的铜同位素高空间分辨原位微区测量的应用,且与溶液MC-ICP-MS精度相当。

致谢 感谢两位匿名审稿人深入和细致的评审,这大大提升了稿件的质量。

参考文献

- 吕楠. 2021. 富铜矿物中铜同位素飞秒激光微区原位分析方法研究. 博士学位论文. 西安: 西北大学
- Agatemor C, Beauchemin D. 2011. Matrix effects in inductively coupled plasma mass spectrometry: A review. *Anal Chim Acta*, 706: 66–83
- Alder J F, Bombelka R M, Kirkbright G F. 1980. Electronic excitation and ionization temperature measurements in a high frequency inductively coupled argon plasma source and the influence of water vapour on plasma parameters. *Spectrochim Acta Part B-Atomic Spectr*, 35: 163–175
- Allner S, Koch J, Jackson S E, Günther D. 2017. Effects of H₂O- and O₂-containing He carrier gases on the ²⁰⁶Pb/²³⁸U system bias and down-hole fractionation in LA-ICPMS of zircon. *J Anal At Spectrom*, 32: 2238–2245
- Aramendia M, Rello L, Resano M, Vanhaecke F. 2013. Isotopic analysis of Cu in serum samples for diagnosis of Wilson's disease: A pilot study. *J Anal At Spectrom*, 28: 675
- Bao Z A, Lv N, Chen K Y, Luan Y, Sun X H, Zong C L, Yuan H L. 2021. A potential new chalcopyrite reference material for LA-MC-ICP-MS copper isotope ratio measurement. *Geostand Geoanal Res*, 45: 401–418
- Borrok D M, Wanty R B, Ridley W I, Wolf R, Lamothe P J, Adams M. 2007. Separation of copper, iron, and zinc from complex aqueous solutions for isotopic measurement. *Chem Geol*, 242: 400–414
- Brzozowski M J, Good D J, Wu C, Li W. 2020. Cu isotope systematics of conduit-type Cu-PGE mineralization in the Eastern Gabbro, Coldwell Complex, Canada. *Miner Depos*, 56: 707–724
- Chiaradia M. 2014. Copper enrichment in arc magmas controlled by overriding plate thickness. *Nat Geosci*, 7: 43–46
- d'Abzac F X, Beard B L, Czaja A D, Konishi H, Schauer J J, Johnson C M. 2013. Iron isotope composition of particles produced by UV-femtosecond laser ablation of natural oxides, sulfides, and carbonates. *Anal Chem*, 85: 11885–11892
- Fu J, Hu Z, Zhang W, Yang L, Liu Y, Li M, Zong K, Gao S, Hu S. 2016. *In situ* sulfur isotopes ($\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{33}\text{S}$) analyses in sulfides and elemental sulfur using high sensitivity cones combined with the addition of nitrogen by laser ablation MC-ICP-MS. *Anal Chim Acta*, 911: 14–26
- Graham S, Pearson N, Jackson S, Griffin W, O'Reilly S Y. 2004. Tracing Cu and Fe from source to porphyry: *In situ* determination of Cu and Fe isotope ratios in sulfides from the Grasberg Cu-Au deposit. *Chem Geol*, 207: 147–169
- Hill S J, Ford M J, Ebdon L. 1992. Simplex optimization of nitrogen-argon plasmas in inductively coupled plasma mass spectrometry for the removal of chloride-based interferences. *J Anal At Spectrom*, 7: 719–725
- Hirayama Y, Obara M. 2005. Heat-affected zone and ablation rate of copper ablated with femtosecond laser. *J Appl Phys*, 97: 064903
- Hou Q H, Zhou L, Gao S, Zhang T, Feng L, Yang L. 2016. 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-ICPMS. *J Anal At Spectrom*, 31: 280–287
- Hu Z, Gao S, Liu Y, Hu S, Chen H, Yuan H. 2008. Signal enhancement in laser ablation ICP-MS by addition of nitrogen in the central channel gas. *J Anal At Spectrom*, 23: 1093
- Ikehata K, Hirata T. 2013. Evaluation of UV-fs-LA-MC-ICP-MS for precise *in situ* copper isotopic microanalysis of cubanite. *Anal Sci*, 29: 1213–1217
- Ikehata K, Notsu K, Hirata T. 2008. *In situ* determination of Cu isotope ratios in copper-rich materials by NIR femtosecond LA-MC-ICP-MS. *J Anal At Spectrom*, 23: 1003
- Jackson S E, Günther D. 2003. The nature and sources of laser induced isotopic fractionation in laser ablation-multicollector-inductively coupled plasma-mass spectrometry. *J Anal At Spectrom*, 18: 205–212
- Jouvin D, Weiss D J, Mason T F M, Bravin M N, Louvat P, Zhao F, Ferec F, Hinsinger P, Benedetti M F. 2012. Stable isotopes of Cu and Zn in higher plants: Evidence for Cu reduction at the root surface and two conceptual models for isotopic fractionation

- processes. *Environ Sci Technol*, 46: 2652–2660
- Kuhn H R, Pearson N J, Jackson S E. 2007. The influence of the laser ablation process on isotopic fractionation of copper in LA-MC-ICP-MS. *J Anal At Spectrom*, 22: 547
- Lazarov M, Horn I. 2015. Matrix and energy effects during *in-situ* determination of Cu isotope ratios by ultraviolet-femtosecond laser ablation multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochim Acta Part B-Atomic Spectr*, 111: 64–73
- Lee C T A, Luffi P, Chin E J, Bouchet R, Dasgupta R, Morton D M, Le Roux V, Yin Q, Jin D. 2012. Copper systematics in arc magmas and implications for crust-mantle differentiation. *Science*, 336: 64–68
- Li W, Jackson S E, Pearson N J, Graham S. 2010. Copper isotopic zonation in the Northparkes porphyry Cu-Au deposit, SE Australia. *Geochim Cosmochim Acta*, 74: 4078–4096
- Lin J, Liu Y, Hu Z, Chen W, Zhang C, Zhao K, Jin X. 2019. Accurate analysis of Li isotopes in tourmalines by LA-MC-ICP-MS under “wet” conditions with non-matrix-matched calibration. *J Anal At Spectrom*, 34: 1145–1153
- Liu S A, Li D, Li S, Teng F Z, Ke S, He Y, Lu Y. 2014. High-precision copper and iron isotope analysis of igneous rock standards by MC-ICP-MS. *J Anal At Spectrom*, 29: 122–133
- Luo T, Hu Z, Zhang W, Liu Y, Zong K, Zhou L, Zhang J, Hu S. 2018. Water vapor-assisted “universal” nonmatrix-matched analytical method for the *in situ* U-Pb dating of zircon, monazite, titanite, and xenotime by laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal Chem*, 90: 9016–9024
- Lv N, Bao Z, Chen L, Chen K, Zhang Y, Yuan H. 2020. Accurate determination of Cu isotope compositions in Cu-bearing minerals using microdrilling and MC-ICP-MS. *Int J Mass Spectrometry*, 457: 116414
- Machlan L A, Gramlich J W, Powell L J, Lambert G M. 1986. Absolute isotopic abundance ratio and atomic weight of a reference sample of gallium. *J ResNatIBurStand*, 91: 323
- Maher K C, Larson P B. 2007. Variation in copper isotope ratios and controls on fractionation in hypogene skarn mineralization at Corocochuayco and Tintaya, Peru. *Econ Geol*, 102: 225–237
- Markl G, Lahaye Y, Schwinn G. 2006. Copper isotopes as monitors of redox processes in hydrothermal mineralization. *Geochim Cosmochim Acta*, 70: 4215–4228
- Mathur R, Ruiz J, Casselman M J, Megaw P, van Egmond R. 2012. Use of Cu isotopes to distinguish primary and secondary Cu mineralization in the Cañariaco Norte porphyry copper deposit, Northern Peru. *Miner Depos*, 47: 755–762
- Moynier F, Vance D, Fujii T, Savage P. 2017. The isotope geochemistry of zinc and copper. *Rev Mineral Geochem*, 82: 543–600
- Oeser M, Weyer S, Horn I, Schuth S. 2014. High-precision Fe and Mg isotope ratios of silicate reference glasses determined *in situ* by femtosecond LA-MC-ICP-MS and by solution nebulisation MC-ICP-MS. *Geostand Geoanal Res*, 38: 311–328
- Poitras F, d’Abzac F X. 2017. Femtosecond laser ablation inductively coupled plasma source mass spectrometry for elemental and isotopic analysis: Are ultrafast lasers worthwhile? *J Anal At Spectrom*, 32: 1075–1091
- Roebbert Y, Rabe K, Lazarov M, Schuth S, Schippers A, Dold B, Weyer S. 2018. Fractionation of Fe and Cu isotopes in acid mine tailings: Modification and application of a sequential extraction method. *Chem Geol*, 493: 67–79
- Rouxel O, Fouquet Y, Ludden J N. 2004. Copper isotope systematics of the lucky strike, Rainbow, and logatchev sea-floor hydrothermal fields on the Mid-Atlantic ridge. *Econ Geol*, 99: 585–600
- Ryan B M, Kirby J K, Degryse F, Harris H, McLaughlin M J, Scheiderich K. 2013. Copper speciation and isotopic fractionation in plants: Uptake and translocation mechanisms. *New Phytol*, 199: 367–378
- Schuessler J A, von Blanckenburg F. 2014. Testing the limits of micro-scale analyses of Si stable isotopes by femtosecond laser ablation multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry with application to rock weathering. *Spectrochim Acta Part B-Atomic Spectr*, 98: 1–18
- Seo J H, Lee S K, Lee I. 2007. Quantum chemical calculations of equilibrium copper (I) isotope fractionations in ore-forming fluids. *Chem Geol*, 243: 225–237
- Shields W R, Goldich S S, Garner E L, Murphy T J. 1965. Natural variations in the abundance ratio and the atomic weight of copper. *J Geophys Res*, 70: 479–491
- Sullivan K, Layton-Matthews D, Leybourne M, Kidder J, Mester Z, Yang L. 2020. Copper isotopic analysis in geological and biological reference materials by MC-ICP-MS. *Geostand Geoanal Res*, 44: 349–362
- Yang S C, Welter L, Kolatkar A, Nieva J, Waitman K R, Huang K F, Liao W H, Takano S, Berelson W M, West A J, Kuhn P, John S G. 2019. A new anion exchange purification method for Cu stable isotopes in blood samples. *Anal Bioanal Chem*, 411: 765–776
- Yuan H, Yuan W, Bao Z, Chen K, Huang F, Liu S. 2017. Development of two new copper isotope standard solutions and their copper isotopic compositions. *Geostand Geoanal Res*, 41: 77–84
- Zhang Y, Bao Z, Lv N, Chen K, Zong C, Yuan H. 2020. Copper isotope ratio measurements of Cu-dominated minerals without column chromatography using MC-ICP-MS. *Front Chem*, 8: 609
- Zhao Y, Xue C, Liu S A, Symons D T A, Zhao X, Yang Y, Ke J. 2017. Copper isotope fractionation during sulfide-magma differentiation in the Tulaergen magmatic Ni-Cu deposit, NW China. *Lithos*, 286–287: 206–215

- Zheng X Y, Beard B L, Johnson C M. 2018. Assessment of matrix effects associated with Fe isotope analysis using 266 nm femtosecond and 193 nm nanosecond laser ablation multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *J Anal At Spectrom*, 33: 68–83
- Zhu X K, Makishima A, Guo Y, Belshaw N S, O’Nions R K. 2002. High precision measurement of titanium isotope ratios by plasma source mass spectrometry. *Int J Mass Spectrometry*, 220: 21–29
- Zhu Z Y, Jiang S Y, Ciobanu C L, Yang T, Cook N J. 2017. Sulfur isotope fractionation in pyrite during laser ablation: Implications for laser ablation multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry mapping. *Chem Geol*, 450: 223–234

(责任编辑: 杨岳衡)