

# 低温环境下铜同位素分馏的若干重要过程

李 津, 朱祥坤, 唐索寒

(中国地质科学院 地质研究所 国土资源部同位素地质重点实验室 北京 100037)

**摘 要:** Cu 同位素是一种新的地球化学示踪剂。正确运用这一同位素示踪技术的前提是对其同位素分馏机理和过程有足够的认识。本文报道了室温下  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  结晶过程产生分馏的实验结果, 并系统地总结了低温条件下 Cu 同位素分馏的一些重要过程, 其中包括沉淀过程、还原过程、吸附过程、生物过程等。

**关键词:** 铜同位素; 质量分馏;  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  结晶; 低温环境

中图分类号: P597+.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2008)04-0298-07

## Cu isotope fractionation during low temperature processes

LI Jin, ZHU Xiang-kun and TANG Suo-han

(Laboratory of Isotope Geology, MLR, Institute of Geology, CAGS, Beijing, 100037)

**Abstract:** Cu isotopes are a new geochemical tracer. A prerequisite for using this tracer to constrain some important geochemical processes is an adequate understanding of the processes and mechanism of Cu isotope fractionation. This paper reports the experimental results of Cu isotope fractionation during  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  crystallizing at room temperature, and reviews the current status of our understanding of mass fractionation processes at low-temperature environments, including precipitation, reduction, adsorption, and biological process.

**Key words:** Cu isotopes; mass fractionation;  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  crystallization; low-temperature environments

近年来, 多接收电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)技术的发展, 大大提高了同位素测试的精度, 使过渡族金属元素(Fe、Cu、Zn等)同位素地球化学的研究成为可能。铜是自然界中的主要过渡金属元素之一, 广泛参与成岩作用、热液活动等过程, 同时也是生命活动必不可少的元素之一(王颖明等, 1996; 荀晓霖等, 1996; King *et al.*, 2000)。因此, 对铜同位素组成的研究, 有可能为揭示自然界中一些重要地质与成矿过程, 以及生命演化和地圈与生物圈的相互作用提供新的制约。这已为该领域的一些开拓性研究所证实(Maréchal *et al.*, 1999; Zhu *et al.*, 2000, 2002; Maréchal and Sheppard, 2002; Ehrlich *et al.*, 2004; Mathur *et al.*, 2005; Balistieri *et al.*, 2008; Pokrovsky *et al.*, 2008)。

作为一个新的稳定同位素体系, 正确运用铜同位素体系对重大问题制约的前提和关键是对其质量分馏机理与过程有足够的认识。为此, 近年来一些学者对不同过程的 Cu 同位素分馏进行了实验研究, 其中包括沉淀过程、还原过程、

吸附过程、溶解过程、生物过程等。我国一些学者也对 Cu 同位素的研究进展进行了报道(蒋少涌等, 2001; 葛军等, 2004; 蔡俊军等, 2006; 梁莉莉等, 2006; 唐索寒等, 2006a, 2006b; 李怀明等, 2007; 李津等, 2008)。本文结合实验室进行的 Cu 同位素分馏实验结果, 对低温条件下 Cu 同位素分馏过程进行了比较系统的总结, 希望对国内该研究领域的发展有所推动。

文中所用的铜同位素组成的表示方法如下:

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

$$\Delta_{A-B} = \delta_A - \delta_B$$

## 1 沉淀过程中的 Cu 同位素分馏

沉淀作用是最重要的地球化学过程之一。为了对沉淀过程中 Cu 同位素的分馏情况有个基本了解, 设计了  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  的沉淀实验。实验在室温下进行, 使用  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

收稿日期: 2008-05-05; 修订日期: 2008-06-06

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(40331005); 国家自然科学基金杰出青年基金项目(40325008)

作者简介: 李 津(1980-), 女, 博士研究生, 从事过渡元素同位素研究, E-mail: lijn\_80119@hotmail.com; 通讯作者: 朱祥坤, E-mail: xiangkun@cags.net.cn.

(分析纯)和 Milli-Q 水配制成过饱和的  $\text{CuSO}_4$  溶液。分别在 3 个特氟隆容器中加入 2 mL 配置好的溶液,并分别加入 1 个目测直径小于 0.5 mm 的  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  晶核。随着时间的推移,晶体逐渐变大,2 h 后晶体大小不再发生变化,直径大约是 6 mm。加入小晶核的体积要远远小于生成的晶体体积 ( $< 1/1000$ ),也就是说小晶核的同位素组成不会影响到整个分馏实验。随后将晶体和残余溶液分离,按唐索寒等(2006a, 2006b)报道的方法进行化学纯化后,按蔡俊军等(2006)方法用 Nu Plasma HR 型 MC-ICPMS 进行 Cu 同位素分析测试。分析结果表明,相对于原始的  $\text{CuSO}_4$  溶液,结晶出的  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  晶体富集 Cu 的重同位素,残留溶液富集 Cu 的轻同位素,并且 3 组平行实验得到的结果一致,  $\Delta^{65}\text{Cu}_{\text{晶体}-\text{溶液}} = 0.17\text{‰} \pm 0.02\text{‰}$  (图 1)。这说明两相之间的同位素交换达到了平衡。

$$10^3 \ln \alpha_{A-B} = \Delta^{65}\text{Cu}_{A-B} \quad (1)$$

$$\alpha_{A-B} = 1 + \Delta^{65}\text{Cu}_{A-B}/1000 \quad (2)$$

由 (1) 和 (2) 可以得出

$$\alpha_{A-B} = 1 + \Delta^{65}\text{Cu}_{A-B}/1000 \quad (3)$$

由 (3) 可以得出常温下分馏系数  $\alpha_{\text{晶体}-\text{溶液}} = 1.00017$ 。

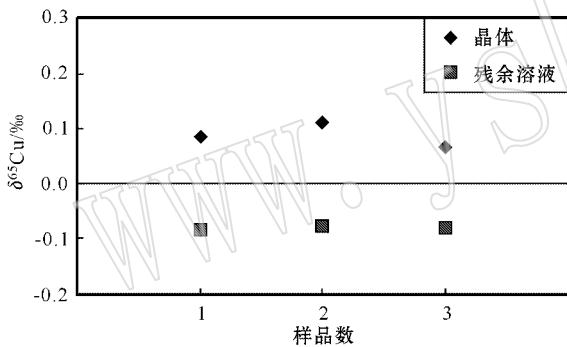


图 1 常温下结晶过程中发生的分馏

Fig. 1 Cu isotope fractionation during crystallisation

Maréchal 和 Sheppard(2002)报道了  $\text{CuCl}_2$  和  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  溶液与方解石反应生成孔雀石  $\text{Cu}_2[\text{CO}_3](\text{OH})_2$  过程中的 Cu 同位素分馏实验结果:30℃ 时,  $\Delta^{65}\text{Cu}_{\text{CuCl}_2-\text{孔雀石}} = 0.38\text{‰}$ ,  $\Delta^{65}\text{Cu}_{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2-\text{孔雀石}} = 0.20\text{‰}$ ;50℃ 时,  $\Delta^{65}\text{Cu}_{\text{CuCl}_2-\text{孔雀石}} = 0.31\text{‰}$ ,  $\Delta^{65}\text{Cu}_{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2-\text{孔雀石}} = 0.17\text{‰}$ ,说明在孔雀石的形成过程中, Cu 的重同位素趋向于在液相(aq)中富集。

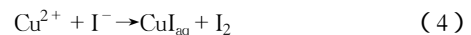
表面上看,上述两类实验都是关于  $\text{Cu}(\text{II})_{\text{s}}$  与  $\text{Cu}(\text{II})_{\text{aq}}$  之间的同位素分馏,但实际上二者有着本质上的不同:在 Maréchal 和 Sheppard(2002)的实验中,由于孔雀石溶解度很低,  $\text{CuCl}_2$  和  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  溶液与方解石反应生成孔雀石的过程基本上是单向反应。单向反应过程中会发生同位素动力分馏,轻同位素在生成物中富集(郑永飞等,2000)。而  $\text{CuSO}_4$  结晶是个可逆的过程,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  与溶液处于不断溶解和结晶的动态平衡中,晶体与溶液中的 Cu 同位素处在不断的交换中,很容易达到平衡。所以  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  实验所获得的

结果是  $\text{Cu}(\text{II})_{\text{s}}$  与  $\text{Cu}(\text{II})_{\text{aq}}$  之间的同位素平衡分馏。

## 2 还原过程中的 Cu 同位素分馏

Cu 在自然界中有 3 种价态 0、+1 和 +2 价。Cu 的氧化还原反应是重要的地球化学和生物化学过程。例如,自然铜的形成过程本质上就是铜的还原反应。因此,了解氧化还原过程中导致的 Cu 同位素分馏对于研究 Cu 的地球化学和生物地球化学是非常重要的。

Zhu 等(2002)研究了室温下使用 KI 将  $\text{Cu}(\text{II})$  还原为  $\text{Cu}(\text{I})$  生成 CuI 沉淀的分馏实验。实验发现 CuI 与残余溶液间有明显的分馏, CuI 富集轻同位素,  $\Delta_{\text{Cu}(\text{II})-\text{CuI}} = 4.03\text{‰}$  (图 2)。实际上这是个两步化学反应,即:



由于  $\text{Cu}(\text{II})_{\text{aq}}$  和  $\text{Cu}(\text{I})_{\text{aq}}$  处于液相状态,很容易达到平衡。而 CuI 的溶解度很低,可以将  $\text{CuI}_{\text{aq}}$  近 100% 地转化为 CuI,即上述第 2 步反应(5)不会导致 Cu 同位素的明显分馏。因此,该实验本质上反映的是  $\text{Cu}(\text{II})_{\text{aq}}$  和  $\text{Cu}(\text{I})_{\text{aq}}$  间的同位素分馏。该实验表明,氧化还原过程是导致 Cu 同位素分馏的重要过程,常温下  $\text{Cu}(\text{II})_{\text{aq}}$  和  $\text{Cu}(\text{I})_{\text{aq}}$  间存在很大的同位素分馏,  $\text{Cu}(\text{II})_{\text{aq}}$  富集 Cu 的重同位素,  $\text{Cu}(\text{I})_{\text{aq}}$  富集 Cu 的轻同位素,  $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$  在溶液中的分馏系数  $\alpha_{\text{Cu}(\text{II})_{\text{aq}}-\text{Cu}(\text{I})_{\text{aq}}} = 1.0004$ 。

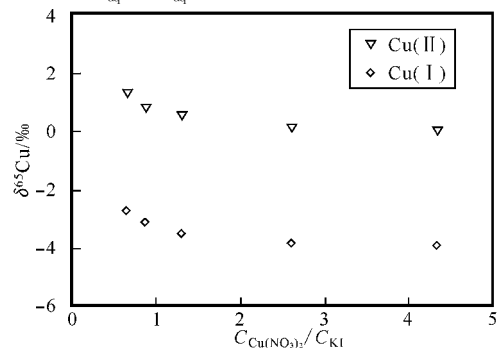


图 2 CuI 沉淀形成过程中产生的同位素分馏(引自 Zhu 等, 2002)

Fig. 2 Cu isotope fractionation during CuI precipitation (from Zhu *et al.*, 2002)

上述基本结论得到了后续实验的进一步验证。Ehrlich 等(2004)研究了无氧条件下,在过量的  $\text{CuSO}_4$  中加入  $\text{Na}_2\text{S}$  溶液生成铜蓝( $\text{CuS}$ )沉淀的分馏实验。经典理论认为  $\text{CuS}$  中的 Cu 有 2/3 是  $\text{Cu}(\text{I})$ , 1/3 是  $\text{Cu}(\text{II})$ , 但是 Todd 等(2003)发现铜蓝中的 Cu 全部以 +1 价存在。 $\text{Cu}(\text{II})$  被还原产生铜蓝时,分馏随着温度的升高变小。温度为 20℃ 时,  $\Delta^{65}\text{Cu}_{\text{Cu}(\text{II})-\text{CuS}} = 3.06\text{‰} \pm 0.14\text{‰}$ 。实验结果推导出同位素在  $\text{Cu}(\text{II})$  和铜蓝( $\text{CuS}$ )之间的分馏与绝对温度的平方成反比,用公式表示为:  $\Delta^{65}\text{Cu}_{\text{Cu}(\text{II})-\text{CuS}} = (0.26 \pm 0.02) \times 10^6 T^{-2} +$

( $0.85 \pm 0.25$ )。Larson 等(2003)对表生条件下共存于同一矿体的自然铜[Cu(0)]、赤铜矿[Cu(I)]和蓝铜矿[Cu(II)]进行了 Cu 同位素分析, 结果发现化合价越高的矿物  $\delta^{65}\text{Cu}$  值越高。这些现象与分馏实验非常一致。

综上所述, 无论是实验研究还是对地质样品的调查结果, 都说明氧化还原过程可以导致较大的 Cu 同位素分馏, 高价态的化合物富集重同位素, 低价态的化合物富集轻同位素。

### 3 吸附过程中的 Cu 同位素分馏

吸附作用是控制 Cu 在自然界中循环的重要因素。因此, 对吸附过程中 Cu 同位素分馏的理解是运用 Cu 同位素技术直接示踪 Cu 的地球化学循环必不可少的知识。

#### 3.1 离子交换过程中的 Cu 同位素分馏

Maréchal 等(1999)在用阴离子树脂进行 Cu 的分离时发现离子交换过程中会产生铜同位素分馏。之后他们对室温下离子交换过程中的 Cu 同位素分馏进行了进一步研究(Maréchal and Albarède, 2002): 他们首先研究了使用 AG MP-1 型阴离子交换树脂进行 Cu 的分离过程中的同位素分馏情况, 得到用 3 mol/L 和 7 mol/L HCl 洗脱时溶液的 Cu ( $\text{Cu}_{\text{aq}}$ ) 与吸附在树脂上的 Cu ( $\text{Cu}_{\text{ad}}$ ) 之间的平衡分馏系数  $\alpha$  分别为 1.000 67 和 1.000 46, 为进一步验证离子交换层析过程发生的同位素分馏是平衡分馏而不是动力分馏, 又进行了 AGMP-1 型阴离子交换树脂吸附 Cu 的批式实验(batch experiment), 将 25 mL 7 mol/L HCl, 6.5 mg JMC-Cu 标准溶液以及 250 mg 干树脂置于同一容器中, 经过 22 h 后, 将树脂与溶液分离, 并进行同位素分析。结果发现,  $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$  在树脂与溶液间的平衡分馏系数  $\alpha_{\text{Cu(II)}_{\text{aq}}-\text{Cu(II)}_{\text{ad}}}=1.000 4$ , 与 7 mol/L HCl 洗脱 Cu 溶液时得到的分馏系数一致。

与上述实验同时, Zhu 等(2002)也研究了室温下使用 AG MP-1 型离子交换树脂, 用 6 mol/L HCl 洗脱 Cu 的过程引起的铜同位素分馏。在分离过程中 Cu 分为两部分: 吸附在树脂上的 Cu 以及溶液中的 Cu。根据塔板理论(Glueckauf, 1958; Robards *et al.*, 1994), 离子交换柱可以视为许多理论上的塔板, 在溶液通过时, 吸附在树脂上的  $\text{CuCl}_2^-$  和溶液中的  $\text{CuCl}_2^-$  进行交换, 每通过一个塔板相当于一步平衡反应。通过对累积洗脱液的  $\delta^{65}\text{Cu}$  值的测定发现, 树脂柱中每个塔板对  $^{65}\text{Cu}$  的富集系数为  $7.5 \times 10^{-4}$ , 也就是说溶液中的 Cu 与塔板吸附的 Cu 之间的同位素分馏系数为 1.000 75。

Maréchal 和 Albarède(2002)、Zhu 等(2002)获得的实验结果基本一致, 不仅说明常温下离子交换过程可以发生明显的 Cu 同位素分馏, 而且离子交换层析过程中的同位素分馏是平衡分馏, 而不是动力分馏。

#### 3.2 无机矿物表面吸附导致的 Cu 同位素分馏

Pokrovsky 等(2008)首先研究了 25°C 下针铁矿和水铝矿吸附 Cu 过程中, 不同的 pH 值(4~6)、不同的 Cu 浓度(0.2~50

$\mu\text{M}$ )以及不同的反应时间(0.5 min~43 h)对于 Cu 同位素分馏的影响。将针铁矿和水铝矿分别放入容器中, 并加入  $\text{NaNO}_3$  以及 Cu 的硫酸盐或氯化物, 待实验结束后, 将固液分离进行同位素测试。结果发现吸附过程中的分馏只与 pH 值有关(图 3), pH 值为 6.09 和 6.06 时, 水铝矿吸附 Cu 产生的同位素分馏分别是 1.26‰ 和 0.79‰, pH 值为 4.16 和 4.76 时, 针铁矿吸附 Cu 产生的同位素分馏分别是 0.98‰ 和 0.58‰。

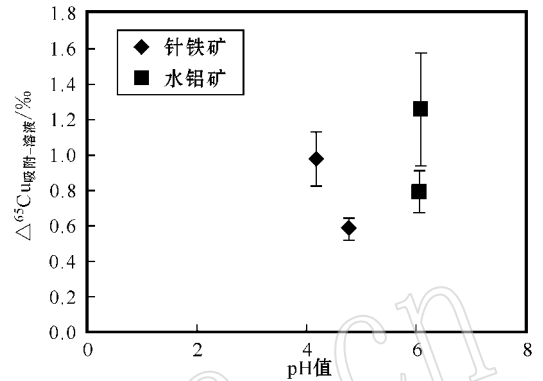


图 3 针铁矿和水铝矿吸附 Cu 的过程中产生的同位素分馏(引自 Pokrovsky 等, 2008)

Fig. 3 Cu isotope fractionation during adsorption on metal oxy(hydro)oxides (from Pokrovsky *et al.*, 2008)

Balisteri 等(2008)通过混合富含金属的矿山废水与相对纯净的河水模拟自然形成的无定型  $\text{Fe}^{3+}$  氧化物/氢氧化物吸附 Cu 导致的 Cu 同位素分馏的过程, 并在实验室中研究了合成的六方针铁矿吸附各种含 Cu 物质(天然水、合成的矿山废水、 $\text{NaNO}_3$  溶液)导致 Cu 同位素分馏的过程。结果表明重同位素被优先吸附到矿物表面。无定型  $\text{Fe}^{3+}$  氧化物/氢氧化物吸附实验数据与 PHREEQC 模拟的扩散双层模型(Parkhurst and Appelo, 1999)非常一致。这些同位素数据符合封闭体系下的平衡交换模式, 溶液中 Cu [ $\text{Cu(II)}_{\text{aq}}$ ] 与吸附在矿物表面的 Cu [ $\text{Cu(II)}_{\text{ad}}$ ] 的分馏系数是  $\alpha_{\text{Cu(II)}_{\text{aq}}-\text{Cu(II)}_{\text{ad}}}=0.999 27$ 。相比于水溶液中的离子, 矿物表面的金属-氧键短、配位数低、键能强, 键能发生变化是导致同位素分馏的原因。金属与氧化物表面的键越强发生的分馏越大,  $\text{Cu(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Fe(II)}$ 。

许多学者对不同元素的吸附过程导致的同位素分馏进行了研究, 其中包括 Pokrovsky 等(2008)和 Balisteri 等(2008)研究了 Cu 的吸附过程导致的同位素分馏, Pokrovsky 等(2005)和 Balisteri 等(2008)研究了 Zn 的吸附过程导致的同位素分馏, Icopini 等(2004)、Teutsch 等(2005)和 Crosby 等(2005)研究了 Fe 的吸附过程导致的同位素分馏, Galy 等(2002)、Barling 和 Anbar(2004)分别研究了 Ge 和 Mo 的吸附过程导致的同位素分馏。Balisteri 等(2008)进一步进行了总结, 并认为金属阳离子被矿物表面吸附时富集重同位素, 例如  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ , 金属阴离子团被矿物表面吸附时富集轻同位素,

例如  $\text{MoO}_4^{2-}$ 、 $\text{Gd}(\text{OH})_3$ 。

### 3.3 生物表面吸附导致的 Cu 同位素分馏

Pokrovsky 等 (2008) 研究了产氧根际细菌(致黄假单胞菌 CNMN PsB-03)和光养水生细菌(红杆菌类 f-7b1 粘球藻类 f-6gl)吸附 Cu 的过程中,不同的 pH 值、不同的 Cu 的浓度以及不同的反应时间对于 Cu 同位素分馏的影响,如图 4。pH 值为 4~6.5 时,无氧光合细菌(红杆菌类)、蓝藻(粘球藻类)、好气土壤中高产胞外多糖(EPS)细菌(致黄假单胞菌)吸附 Cu 的过程中,同位素分馏不随 pH 值和反应时间(3 min~48 h)的变化而变化,  $\Delta^{65}\text{Cu}_{\text{Cu(II)}_{\text{ad}}-\text{Cu(II)}_{\text{aq}}} = 0.0\text{‰}$ 。相反,在 pH 值为 1.8~3.5 时,致黄假单胞菌的细胞吸附 Cu 的过程中,细胞表面明显富集轻同位素,  $\Delta^{65}\text{Cu}_{\text{Cu(II)}_{\text{ad}}-\text{Cu(II)}_{\text{aq}}} = -1.2\text{‰}$ 。

Pokrovsky 等 (2008) 认为同位素分馏与表面络合物的热力学稳定性无关,但与溶液中的 Cu 以及 Cu 被吸附在矿物或微生物表面的结构有关。被金属氧化物吸附时, Cu(II) 与金属氧化物表面形成双齿配位键与四面体的内环结构,键能较强,金属氧化物表面富集重同位素。酸性条件下 Cu(II) 与细菌表面磷酸基形成单齿配位键,键能较弱,细菌表面富集轻同位素。

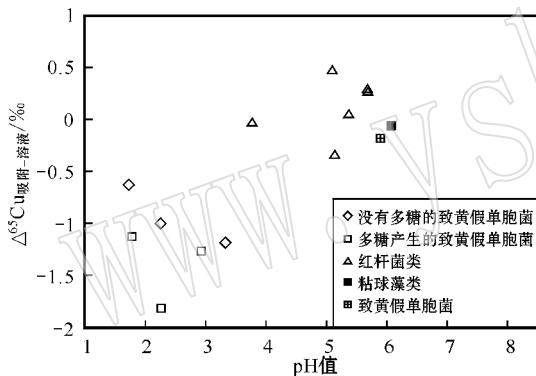


图 4 不同生物吸附 Cu 的过程中产生的同位素分馏  
(引自 Pokrovsky 等 2008)

Fig. 4 Cu isotope fractionation during adsorption on microorganisms (from Pokrovsky *et al.*, 2008)

## 4 淋滤过程中的 Cu 同位素分馏

Mathur 等 (2005) 研究了含 Cu 矿物在淋滤过程中 Cu 同位素分馏的情况。实验在常温下使用 pH 值为 2.3 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液对黄铜矿和辉铜矿分别进行淋滤。对于黄铜矿的淋滤实验,在 30 d 的淋滤过程中没有发现矿物相的改变;而对于辉铜矿的淋滤实验则发现,7 d 后形成蓝辉铜矿,14 d 后形成铜蓝。辉铜矿和黄铜矿淋滤过程中矿物中的 Cu 被氧化,淋滤液中富集重同位素,  $\Delta^{65}\text{Cu}_{\text{溶液}-\text{辉铜矿}} = 2.7\text{‰}$ ,  $\Delta^{65}\text{Cu}_{\text{溶液}-\text{黄铜矿}} = 1.3\text{‰}$ ,如图 5a、g。Mathur 等 (2005) 认为淋滤液中的 Cu 在原矿物表面再沉淀是淋滤液富集重同位素的原因。在淋滤辉铜矿时,有新的矿物生成(蓝辉铜矿和铜蓝),淋滤过程发生的分馏较大;在淋滤黄铜矿时,没有发现新矿物生成,淋滤过程

中发生的分馏较小。Mathur 等 (2005) 还研究了使用 8 N 硝酸淋滤黄铜矿和斑铜矿过程中的同位素分馏,实验结果是淋滤液与原矿物之间没有同位素分馏。这可能是因为在硝酸淋滤过程中矿物相不会发生变化(Linge, 1976)。

Mathur 等 (2005) 研究了含 Cu 矿物在氧化亚铁硫杆菌存在的情况下淋滤过程中 Cu 同位素分馏的情况。实验结果是淋滤液中的 Cu 与原矿物的 Cu 同位素组成接近,如图 5b、d。其原因可能是氧化亚铁硫杆菌吸收了淋滤液中 Cu 的集重同位素(见 5.3 具体解释)。但由于淋滤前后矿物和淋滤液中的 Cu 同位素没有达到质量守恒,该实验结果的可靠性还有待于进一步验证。

## 5 生物作用过程中的 Cu 同位素分馏

Fe、Cu、Zn、Mo 等过渡族元素都是被生物利用的元素,因此这些元素同位素组成的变化有可能具有示踪地圈与生物相互作用和生物体内元素运移路径的潜力。然而,这种潜力的实现依赖于对生物过程中同位素分馏机理的掌握。

### 5.1 金属蛋白体内与体外摄取 Cu 的过程中的同位素分馏对比

Zhu 等 (2002) 通过体内吸收和体外吸收两种方式研究天青蛋白摄取 Cu 的过程中产生的同位素分馏。体外吸收是将大肠杆菌中的去辅基天青蛋白(即去掉 Cu 的天青蛋白)浸泡在  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  的溶液中,使  $\text{Cu}(\text{II})$  进入天青蛋白。结果发现天青蛋白富集 Cu 的轻同位素,与原  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  相比,天青蛋白的  $\delta^{65}\text{Cu} = -1.53\text{‰}$ 。体外吸收反映的是去辅基天青蛋白直接吸收铜的过程,这是个动力控制的一步过程。这个分馏实验的重要意义在于,证明了生物过程导致的同位素分馏不只是通过细胞膜才能发生,在细胞内部也同样可以发生。体内吸收使用的是铜绿假单胞细菌,将铜绿假单胞细菌在含有 Cu(II) 的培养基中培养,然后将含有 Cu 的天青蛋白分离、纯化,进行 Cu 同位素测定。结果发现,这种方式形成的天青蛋白也富集 Cu 的轻同位素,相对于原始的 Cu 同位素组成,这种方式形成的天青蛋白的 Cu 同位素组成为  $\delta^{65}\text{Cu} = -0.98\text{‰}$ 。需要指出的是, Cu 的体内吸收至少有 2 个步骤:① 细胞将 Cu 从培养液中吸收到细胞体内;② Cu 从细胞液进入天青蛋白。但与体外吸收的一步过程相比,体内吸收多步过程发生的同位素分馏却小了 0.55‰。对这一现象的可能解释是,在体内吸收过程中,天青蛋白中的 Cu 会沿生物路径转移到下一个单元,在该过程中天青蛋白中 Cu 的轻同位素发生了优先转移。也就是说,在生物体内 Cu 同位素分馏可以沿运用路径一步一步地发生。

应当说明在上述实验中,溶液(培养基)中天青蛋白中的 Cu 都是 Cu(II),没有发生氧化还原反应。

### 5.2 非氧化还原金属蛋白和氧化还原金属蛋白对 Cu 同位素分馏程度的对比

Zhu 等 (2002) 还进行了非氧化还原金属蛋白和氧化还原

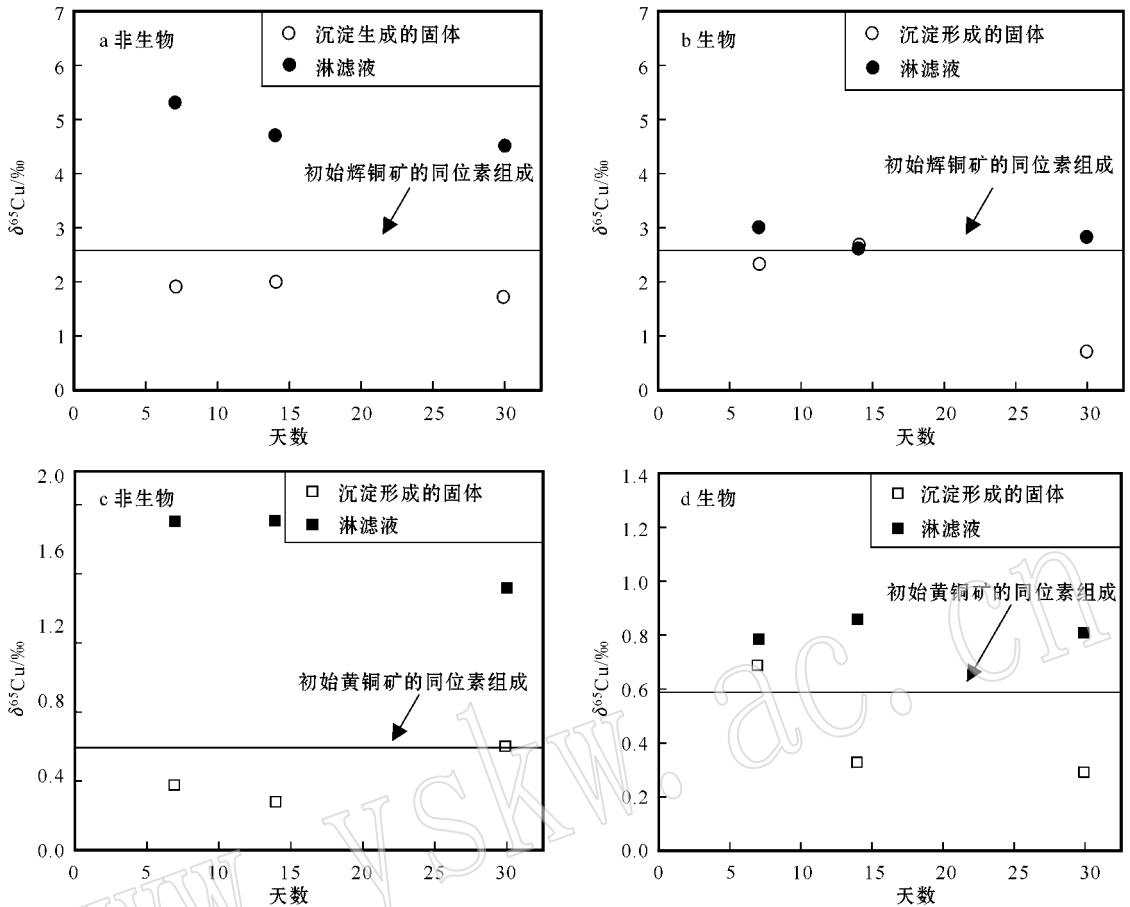


图 5 淋滤过程中导致的 Cu 同位素分离(引自 Mathur 等, 2005)

Fig. 5 Cu isotope fractionation during leaching (from Mathur *et al.*, 2005)

金属蛋白对 Cu 同位素分馏程度的对比研究。实验是将酵母菌在含有  $\text{CuSO}_4$  培养基里培养,然后从培养好的酵母菌里分别提取出铜的金属硫蛋白和铜锌的超氧化物歧化酶,化学纯化后分别测定金属蛋白、残留培养液和原始  $\text{CuSO}_4$  的同位素组成。结果发现,  $\Delta^{65}\text{Cu}_{\text{金属硫蛋白-培养液}} = -1.71\%$ ,  $\Delta^{65}\text{Cu}_{\text{歧化酶-培养液}} = -1.18\%$ 。这些结果说明:①同上述实验类似,酵母菌优先吸收 Cu 的轻同位素;②与超氧化物歧化酶相比,金属硫蛋白更易于富集 Cu 的轻同位素,  $\Delta^{65}\text{Cu}_{\text{金属硫蛋白-歧化酶}} = -0.53\%$ 。应当指出,铜在铜的金属硫蛋白中以  $\text{Cu(I)}$  的形式出现,而在铜锌超氧化物歧化酶中以  $\text{Cu(I)}$  和  $\text{Cu(II)}$  的形式同时出现。因此, Cu 的金属硫蛋白和超氧化物歧化酶的同位素组成的不同,说明发生在生物体内的氧化还原反应同样是导致 Cu 同位素分馏的重要因素。

### 5.3 细菌全细胞的 Cu 同位素分馏

Mathur 等(2005)将氧化亚铁硫杆菌放入已知同位素组成的含 Cu 培养液中 30 d,试验结束后,从培养液中离心出的细菌的同位素组成比残留培养液高约 3%。这一实验结果不仅与上述实验结果(Zhu *et al.*, 2002)相反,而且也与生物过程中 Fe 同位素分馏趋势相悖(von Blanckenburg *et al.*, 2001;

Zhu *et al.*, 2002; Walczyk and von Blanckenburg, 2002)因此该实验结果的可靠性还有待于检验。

## 6 铜同位素分馏研究的发展方向

当前, Cu 同位素地球化学总体上还处于知识积累和应用探索阶段。尽管已有的同位素分馏实验研究为 Cu 同位素地球化学示踪奠定了一定的理论基础,但目前所掌握的同位素分馏知识与实际应用的需求还有很大差距。因此系统地开展铜同位素的分馏实验研究与理论计算仍是铜同位素地球化学发展和运用的当务之急,其中生物作用、不同矿物的吸附作用、碳酸盐沉淀、硫化物沉积、水-岩作用等过程中的同位素分馏研究尤为重要。

### References

- Balistrieri L S, Borrok D M, Wanty R B, *et al.* 2008. Fractionation of Cu and Zn isotopes during adsorption onto amorphous  $\text{Fe(III)}$  oxyhydroxide: Experimental mixing of acid rock drainage and ambient river water. *J. Geochim. Cosmochim. Acta*, 72(2): 311~328.

- Barling J and Anbar A D. 2004. Molybdenum isotope fractionation during adsorption by manganese oxides [ J ]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 217( 3~4 ): 315~329.
- Cai Junjun, Zhu Xiangkun, Tang Suohan, *et al.* 2006. Assessment of interferences in Cu isotope ratio measurements using multiple-collector inductively coupled plasma source mass spectrometry [ J ]. *Geological Journal of China Universities*, 12( 3 ): 392~397 (in Chinese).
- Crosby H A, Johnson C M, Roden E E, *et al.* 2005. Coupled Fe( II )-Fe( III ) electron and atom exchange as a mechanism for Fe isotope fractionation during dissimilatory iron oxide reduction [ J ]. *Environ. Sci. Technol.*, 39( 17 ): 6 698~6 704.
- Ehrlich S, Butler I, Halicz L, *et al.* 2004. Experimental study of the copper isotope fractionation between aqueous Cu( II ) and covellite, CuS [ J ]. *Chem. Geol.*, 209( 3~4 ): 259~269.
- Galy A, Pokrovsky O S and Schott J. 2002. Ge-isotopic fractionation during its sorption on goethite : an experimental study [ J ]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66 : A259.
- Ge Jun, Chen Yanjing and Shao Hongxiang. 2004. Progress in study of copper isotope and its application in metallogeny : a review [ J ]. *Geology and Prospecting*, 40( 3 ): 5~10 (in Chinese).
- Glueckauf E. 1958. Theory of chromatography. Part 11. Enrichment of isotopes by chromatography [ J ]. *Trans. Faraday Soc.*, 54 : 1 203~1 205.
- Icopini G A, Anbar A D, Ruebush S S, *et al.* 2004. Iron isotope fractionation during microbial reduction of iron : The importance of adsorption [ J ]. *Geology*, 32( 3 ): 205~208.
- Jiang Shaoyong, Yu Jimin, Pan Jiayong, *et al.* 2001. The isotope composition measurement of Yunnan Jinman hydrothermal fluid vein-type copper deposit [ J ]. *Chinese Science Bulletin*, 46( 17 ): 1 468~1 471 (in Chinese).
- King J C, Shames D M and Woodhouse L R. 2000. Current Status and Future Direction [ J ]. *J. Nutr.*, 130 : 1 360~1 366.
- Larson P B, Maher K, Ramos F C, *et al.* 2003. Copper isotope ratios in magmatic and hydrothermal ore-forming environments [ J ]. *Chem. Geol.*, 201( 3~4 ): 337~350.
- Li Huaiming, Zhai Shikui and Yu Zenghui. 2007. Application of transition metal isotopes to the study of seafloor hydrothermal activity [ J ]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 27( 4 ): 55 ~ 60 (in Chinese).
- Li Jin, Zhu Xiangkun and Tang Suohan. 2008. The effects of acidities on Cu and Zn isotope measurements by MC-ICP-MS [ J ]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry* (in press, in Chinese).
- Liang Lili, Liu Congqiang, Wang Zhongliang, *et al.* 2006. The application of copper and zinc isotope method in environment geochemistry [ J ]. *Earth and Environment*, 34( 1 ): 81~89 (in Chinese).
- Linge H. 1976. A study of chalcopyrite dissolution in acid ferric nitrate by potentiometric titration [ J ]. *Hydrometallurgy*, 2( 1 ): 51~64.
- Maréchal C N and Albarède F. 2002. Ion-exchange fractionation of copper and zinc isotopes [ J ]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66( 9 ): 1 499~1 509.
- Maréchal C N and Sheppard S M F. 2002. Isotopic fractionation of Cu and Zn between chloride and nitrate solutions and malachite or smithsonite at 30°C and 50°C [ J ]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66( 15A ): A484.
- Maréchal C N, Telouk P and Albarède F. 1999. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry [ J ]. *Chem. Geol.*, 156( 1-4 ): 251~273.
- Mathur R, Ruiz J, Tittle S, *et al.* 2005. Cu isotopic fractionation in the supergene environment with and without bacteria [ J ]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 69( 22 ): 5 233~5 246.
- Parkhurst D L and Appelo C A J. 1999. User 's guide to PHREEQC ( Version 2 )-a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations [ A ]. U. S. Geological Survey Water Resources Investigations Report 99[ C ], 4 259.
- Pokrovsky O S, Viers J and Freyrier R. 2005. Zinc stable isotope fractionation during its adsorption on oxides and hydroxides [ J ]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 291 : 192~200.
- Pokrovsky O S, Viers J, Emnova E E, *et al.* 2008. Copper isotope fractionation during its interaction with soil and aquatic microorganisms and metal oxy( hydr ) oxides : possible structural control [ J ]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 72( 7 ): 1 742~1 757.
- Robards K, Haddad P R and Jason P E. 1994. Principles and Practice of Modern Chromatographic Methods [ M ]. London : Academic Press, 495.
- Tang Suohan and Zhu Xiangkun. 2006b. Separation of some elements using AG-MP-1 anion exchange resin [ J ]. *Geological Journal of China Universities*, 12( 3 ): 398~403 (in Chinese).
- Tang Suohan, Zhu Xiangkun, Cai Junjun, *et al.* 2006a. Chromatographic separation of Cu, Fe and Zn using AGMP-1 anion exchange resin for isotope determination by MC-ICPMS [ J ]. *Rock and Mineral Analysis*, 25( 1 ): 5~8 (in Chinese).
- Teutsch N, Grnten U V, Porcelli D, *et al.* 2005. Adsorption as a cause for iron isotope fractionation in reduced groundwater [ J ]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 69( 17 ): 4 175~4 185.
- Todd E C, Sherman D M and Purton J A. 2003. Surface oxidation of chalcopyrite ( CuFeS<sub>2</sub> ) under ambient atmospheric and aqueous ( pH 2-10 ) conditions : Cu, Fe L- and O K-edge X-ray spectroscopy [ J ]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67( 12 ): 2 137~2 146.
- von Blanckenburg F, Boettcher M E and Hofmann B. 2001. Iron isotope fractionation in microbial and nonbiological precipitates and the Human body [ J ]. *EOS Trans AGU*, 82( 47 ): V22D202.
- Walczyk T and von Blanckenburg F. 2002. Natural iron isotope variations in human blood [ J ]. *Science*, 295( 2065 ): 2 065~2 066.
- Wang Yingming, Li Qingtian and Shao Yanan, *et al.* 1996. Studies on the effect of iron and zinc on the zinc metabolism in rats [ J ]. *Journal of Hygiene Research*, 25( 6 ): 361~364 (in Chinese).
- Xun Xiaolin, Yu Shouyang and Bao Chunyi. 1996. The appliance of radioisotope <sup>65</sup>Zn tracing method in the study of the interrelationship between dietary protein and zinc utilization in rats [ J ]. *Acta Nutrimenta Sinica*, 18( 3 ): 243~249 (in Chinese).
- Zheng Yongfei and Chen Jiangfeng. 2000. Stable Isotope Geochemistry [ M ]. Beijing : Science Press, 77 (in Chinese).

- Zhu X K, Guo Y, Williams R J P, *et al.* 2002. Mass fractionation process of the transition metal isotopes[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 200(1~2): 47~62.
- Zhu X K, O'Nions R K, Guo Y, *et al.* 2000. Determination of natural Cu-isotope variation by plasma-source mass spectrometry: implications for use as geochemical tracers[J]. *Chem. Geol.*, 163(1~4): 139~149.

#### 附中文参考文献

- 蔡俊军, 朱祥坤, 唐索寒, 等. 2006. 多接收电感耦合等离子体质谱 Cu 同位素测定中的干扰评估[J]. *高校地质学报*, 12(3): 392~397.
- 葛军, 陈衍景, 邵宏翔. 2004. 铜同位素地球化学研究及其在矿床学应用的评述和讨论[J]. *地质与勘探*, 40(3): 5~10.
- 蒋少涌, 于际民, 潘家永, 等. 2001. 云南金满热液脉状铜矿床同位素组成的初步测定[J]. *科学通报*, 46(17): 1468~1471.
- 李津, 朱祥坤, 唐索寒. 2008. 酸度对多接收器等离子体质谱法 Cu、Zn 同位素测定的影响[J]. *分析化学* (待刊).
- 李怀明, 翟世奎, 于增慧. 2007. 过渡族金属元素同位素在海底热液活动研究中的应用[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 27(4): 55~60.
- 梁莉莉, 刘丛强, 王中良, 等. 2006. 铜锌同位素方法在环境地球化学研究中的应用[J]. *地球与环境*, 34(1): 81~89.
- 唐索寒, 朱祥坤, 蔡俊军, 等. 2006a. 用于多接收器等离子体质谱铜铁锌同位素测定的离子交换分离方法[J]. *岩矿测试*, 25(1): 5~8.
- 唐索寒, 朱祥坤. 2006b. AG MP-1 阴离子交换树脂元素分离方法研究[J]. *高校地质学报*, 12(3): 398~403.
- 王颖明, 李庆天, 邵亚男, 等. 1996. 同位素标记法研究铁、锌对  $^{65}\text{Zn}$  在机体内代谢的影响[J]. *卫生研究*, 25(6): 361~364.
- 荀晓霖, 于守洋, 鲍纯义. 1996. 同位素  $^{65}\text{Zn}$  示踪法在研究膳食蛋白质与锌相互关系中的应用[J]. *营养学报*, 18(3): 243~249.
- 郑永飞, 陈江峰. 2000. 稳定同位素地球化学[M]. 北京: 科学出版社: 77.

www.yskw.ac.cn