

다검출기 유도결합 플라즈마 질량분석기를 이용한 구리 동위원소 분석법

Copper Isotope Measurements Using a Neptune MC-ICP-MS

박상희(Sanghee Park)¹ · 류종식(Jong-Sik Ryu)^{1,*} · 신형선(Hyung Seon Shin)¹ ·
길영우(Youngwoo Kil)² · 조윤수(Yunsoo Jo)²

¹한국기초과학지원연구원 지구환경연구부

(Division of Earth and Environmental Sciences, Korea Basic Science Institute, 162 Yeongudanji-ro, Ochang-eup,
Cheongju 28119, Republic of Korea)

²전남대학교 에너지자원공학과

(Department of Energy and Resources Engineering, Chonnam National University, 77, Yongbong-ro, Buk-gu,
Gwangju 61186, Republic of Korea)

요약 : 구리는 생지구화학적 과정에 필수적인 전이금속으로 최근 질량분석기 및 분석기술의 발달로 인해 구리 동위원소를 이용한 연구가 전 세계적으로 활발하게 진행되고 있으나, 국내에서는 아직까지 구리 동위원소에 대한 분석 및 이를 이용한 연구가 전무한 실정이다. 본 연구에서는 AG[®] MP-1M 음이온 교환 수지를 충전한 칼럼을 이용하여 구리 분리법을 정립하고 이에 대한 신뢰성 검증을 위하여 두 종류의 암석표준물질(BHVO-2, BIR-1a)에 대해서 동위원소 분석을 실시하였다. 본 연구에 사용된 두 가지 분리법 모두 95% 이상의 회수율을 보였으나 HCl과 H₂O₂의 혼합산을 이용하여 분리된 구리에 대하여 분석된 동위원소 값이 기존 보고 값과 오차범위 내에서 잘 일치하였다. 본 연구에서 개발된 구리 동위원소 분석법은 향후 환경과학 등 다양한 분야에서 중요하게 활용될 것으로 기대된다.

주요어 : 구리 동위원소, 전이금속, 암석표준물질

ABSTRACT : Copper is an essential transition metal involving in various biogeochemical processes. With the recent advances in analytical techniques and mass spectrometry, such as MC-ICP-MS, it is possible to measure Cu isotopes, which allows us to understand various biogeochemical processes in detail. Nonetheless, few studies have been performed in South Korea. In this study, we compared two purification methods previously reported using an anion exchange resin (AG[®] MP-1M), developed the best method in our lab environment, and then verified it by measuring Cu isotopic compositions in two USGS geological reference materials (BHVO-2 and BIR-1a). Although all matrix cations causing mass bias were effectively removed through both two methods with the yield of better than 95%, the method using the mixture of HCl and H₂O₂ only displays Cu isotopic compositions, in excellent agreement with reported values within the error. The method developed in this study is expected to be commonly applied to earth and environmental sciences.

Key words : Copper, Cu isotopes, MC-ICP-MS, geological reference materials

*Corresponding author: +82-43-240-5334, E-mail: jsryu@kbsi.re.kr

서 론

구리(Cu)는 원자번호 29번의 원소로, 주기율표에서 11족(d-블록)에 속하는 전이금속 중 하나이며, 2개의 안정동위원소인 ^{63}Cu (69.174%), ^{65}Cu (30.826%)로 구성되어 있다(Shields *et al.*, 1964). 최근 분석기술 및 질량분석기(예 : 다검출기 플라즈마 질량분석기; MC-ICP-MS)의 개발로 인하여 정밀한 Cu 동위원소 분석이 가능해져 이를 활용한 생지화학, 우주화학, 광물학, 지각과 마그마 작용 등 다양한 연구가 활발하게 진행되고 있다(Li *et al.*, 2009; Albarède, 2004; Maréchal *et al.*, 1999). 예를 들어, 열수 시스템과 반암 동광상 생성에 대한 연구(Li *et al.*, 2010; Mathur *et al.*, 2009; Mason *et al.*, 2005), 지표 및 대기권에서의 퇴적, 풍화, 흡착 등에 대한 연구(Lv *et al.*, 2016; Takano *et al.*, 2014; Liu *et al.*, 2014b; Bigalke *et al.*, 2011; Pokrovsky *et al.*, 2008), 산성광산배수 등의 오염 기원에 대한 연구(Bigalke *et al.*, 2010; Kimball *et al.*, 2009; Balistrieri *et al.*, 2008)가 진행되고 있다. 그러나 국내에서는 아직까지 Cu 동위원소 분석법 개발 및 관련 연구가 전무한 실정이다.

현재 MC-ICP-MS를 활용하여 분석하고 있는 다른 안정동위원소(Mg, Li, Sr, Zn 등) 분석과 마찬가지로 Cu 동위원소 분석을 위해서는 분석대상물질 내 Cu를 완벽하게 분리·추출할 수 있는 원소 분리법이 선행되어야 한다. 예를 들어, 분리된 Cu용액 내에 나트륨(Na)와 마그네슘(Mg)이 존재하게 되면 분석과정에서 아르곤화합물($^{23}\text{Na}^{40}\text{Ar}^+$, $^{25}\text{Mg}^{38}\text{Ar}^+$)이 형성되어 동위원소 분석 시 간섭을 유발한다(Liu *et al.*, 2014a; Larner *et al.*, 2011; Mason *et al.*, 2005; Mason *et al.*, 2004). 기존 보고된 Cu 분리법에는 1) AG[®] MP-1 음이온 교환수지를 이용하여 단계별로 다양한 농도의 염산과 과산화수소 혼합산을 이용하여 최초로 Cu를 분리한 Maréchal *et al.* (1999)의 연구를 토대로 단점을 보완하고 실험실 환경에 맞게 수정한 분리법(Hou *et al.*, 2016; Liu *et al.*, 2015; Liu *et al.*, 2014a; Liu *et al.*, 2014b; Larner *et al.*, 2011; Bigalke *et al.*, 2010; Li *et al.*, 2009; Pokrovsky *et al.*, 2008; Petit *et al.*, 2008), 2) 단계별로 다양한 농도의 염산만을 이용한 분리법(Lv *et al.*, 2016; Sossi *et al.*, 2015; Takano *et al.*, 2014; Moeller *et al.*, 2012; Kimball *et al.*, 2009; Balistrieri *et al.*, 2008; Borrok *et al.*, 2007; Bermin *et al.*, 2006;

Chapman *et al.*, 2005; Mason *et al.*, 2005), 3) AG[®] 1-X8 음이온 교환수지를 사용하여 브롬산과 질산 혼합산을 이용한 후 AG[®] MP-1 음이온 교환수지를 사용하여 염산을 이용한 2단계 분리법(Dekov *et al.*, 2013; Moynier *et al.*, 2010; Herzog *et al.*, 2009; Moynier *et al.*, 2006) 등이 있다. 본 연구에서는 음이온 교환수지(AG[®] MP-1M, 100-200 mesh)를 사용하여 다양한 간섭원소를 완벽하게 제거할 수 있는 간단하면서도 효율적인 Cu 분리법을 정립하고, 분리된 Cu에 대하여 다검출기 유도결합 플라즈마 질량분석기(MC-ICP-MS)를 이용하여 동위원소 분석을 실시하였다.

실험 방법 및 동위원소 분석

시료 전처리

본 연구에서는 미국지질조사소(USGS; United States Geological Survey)의 암석표준시료 중 비교적 Cu 함량이 높은 현무암 표준시료 BHVO-2 (Cu = 127 ± 7 µg/g)과 BIR-1a (Cu = 125 ± 4 µg/g) 시료를 선택하여 실험을 실시하였으며, 실험은 청정실험실(Clean Booth class 1000) 내에서 이차 정제된 산류(질산, 불산, 염산)를 사용하였다. 약 0.1 g의 시료를 테플론 용기에 담아 질산과 불산이 3 : 5(v/v) 비율로 섞인 혼합산 8 mL를 넣고 약 180-200°C에서 시료를 완전히 용해시킨 후 6 N 염산 5 mL를 넣어 침전된 4불화 규소(SiF₄)를 제거하였다. 이후 시료를 건조시킨 다음 5% 질산으로 희석하여 유도결합 플라즈마 분광분석기(ICP-OES, PerkinElmer Optima 8300)를 이용하여 Cu 농도 분석을 하였다.

Cu 원소분리

간단하면서도 효율적인 Cu 분리법을 정립하기 위하여 최적의 시료 내 Cu 주입량(input)을 판단한 후 기존 보고된 두 가지 방법을 비교하였다(Table 1). 이를 위하여 ICP 표준용액(AccuTrace[™] Reference Standard)과 위에서 전처리된 암석 표준시료(BHVO-2, BIR-1a)의 Cu 주입량을 각각 1, 5, 10 µg으로 달리하여 분리 실험을 실시하였다. 시료 내 Cu 분리를 위하여 Bio-rad사의 칼럼(Poly-Prep[®] chromatography columns, 0.8 × 4 cm)과 음이온 교환수지(AG[®] MP-1M, 100-200 mesh)를 이용하

Table 1. Comparison of Two Column Chromatography Separation Procedures

Process	Method A		Method B	
	Medium	Volume (mL)	Medium	Volume (mL)
Resin loading	AG [®] MP-1M, 100-200 mesh	1	AG [®] MP-1M, 100-200 mesh	2
Resin cleaning	0.15 M HF	10	0.5 N HNO ₃	7
	6 N HCl	25	7 N HCl	5
	H ₂ O	5	H ₂ O	2
			Repeat three times	
Conditioning		5		6
Sample loading		0.5		0.5
	6 N HCl	0.5	7 N HCl + 0.001% H ₂ O ₂	0.5
Na, Mg elution		3		10
Cu elution		2 × 6		2 × 12

였다. 모든 분리 실험은 청정실험실 내 후드에서 수행하였다.

Method A

10% 염산으로 세척된 칼럼에 음이온 교환수지 1 mL (약 0.6 g)를 충전한 후, 10 mL 0.15 N 불산과 25 mL 6 N 염산으로 음이온 교환수지 내에 존재하는 불순물을 제거한 후 3차 증류수와 5 mL 6 N 염산으로 매질을 변화시켰다. 위의 전처리 과정으로 처리한 암석 표준시료를 약 80-90°C에서 증발시킨 후 0.5 mL 6 N 염산으로 매질을 변화시켜 음이온 교환수지에 로딩한 후 0.5 mL 6 N 염산을 넣어 시료가 교환수지에 충분히 흡착되도록 하였고, 3 mL 6 N 염산으로 시료 내 Na, Mg 등의 주원소를 제거하고, 12 mL 6 N 염산을 넣어 Cu를 분리하였다.

Method B

Method A와 달리 칼럼에 음이온 교환수지 2 mL (약 1.2 g)를 충전한 후, 7 mL 0.5 N 질산, 5 mL 7 N 염산, 2 mL 삼차증류수로 순차적으로 3 번 반복하여 음이온 교환수지 내에 존재하는 불순물을 제거한 후 6 mL 7 N 염산과 0.001% 과산화수소 혼합산으로 매질을 변화시켰다. 위의 전처리 과정으로 처리한 암석 표준시료를 증발시킨 후 0.5 mL 7 N 염산과 0.001% 과산화수소 혼합산으로 매질을 변화시켜 음이온 교환수지에 로딩한 후 0.5 mL 7 N 염산과 0.001% 과산화수소 혼합산을 넣

어 시료가 교환수지에 충분히 흡착되도록 하였고, 10 mL 7 N 염산과 0.001% 과산화수소 혼합산을 이용하여 시료 내의 Na, Mg 등의 주원소를 제거한 후, 24 mL 7 N 염산과 0.001% 과산화수소 혼합산을 넣어 Cu를 분리하였다.

Cu 동위원소 분석

Method A와 B의 방법으로 분리된 Cu 모두 95% 이상의 회수율을 보였으며 한국기초과학지원 연구원 내에 있는 독일 Thermo Scientific사의 Neptune MC-ICP-MS를 이용하여 Cu 동위원소를 분석하였다. 본 연구에서는 분석과정 중 발생할 수 있는 각 동위원소간 질량분별(mass fractionation)을 국제 공인 Cu 동위원소 표준시료인 ERM[®]-AE647을 이용하여 표준시료-시료-표준시료의 외부 보정법을 사용하여 보정하였다. 분석된 동위원소 비는 천분율(‰)로 나타내고 델타표시법(δ)을 적용하여 다음과 같이 보고하였다.

$$\delta^{65}\text{Cu}_{(ERM^{\text{®}}-AE647)}[\text{‰}] = \left[\frac{({}^{65}\text{Cu}/{}^{63}\text{Cu})_{\text{sample}}}{({}^{65}\text{Cu}/{}^{63}\text{Cu})_{(ERM^{\text{®}}-AE647)}} - 1 \right] \times 1000 \quad (1)$$

기존 보고된 Cu 동위원소 값은 대부분 NIST SRM976 표준물질에 대한 값으로 보고되었으며 ERM[®]-AE647 표준물질을 이용하여 보고된 값과 약 0.21‰의 차이를 가진다고 보고되고 있다

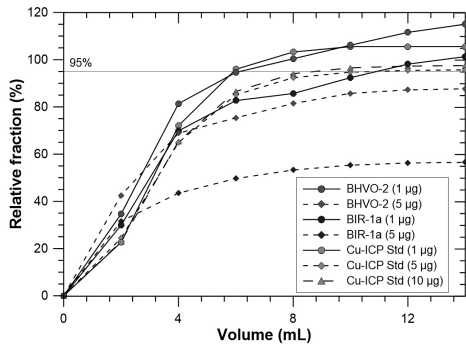


Fig. 1. Cumulative curve of recovery rate for various amounts of initial sample input.

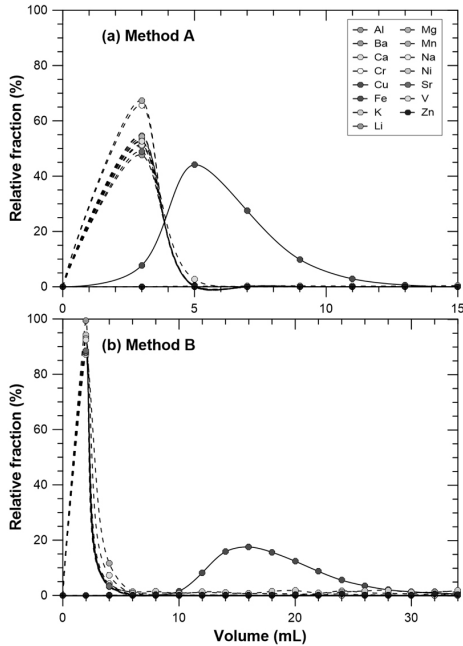


Fig. 2. Elution curves of Cu and other elements for an ICP multi-elements standard solution.

(Moeller *et al.*, 2012). 본 연구에서 분석된 동위원소비는 다음과 같이 환산할 수 있다.

$$\delta^{65}\text{Cu}_{(\text{NIST976})} [\text{‰}] = 0.21 + \delta^{65}\text{Cu}_{(\text{ERM}^{\text{®}} - \text{AEB47})} [\text{‰}] \quad (2)$$

결과 및 토의

최적의 시료 내 Cu 주입량(input)을 판단하기 위해 실험한 결과, ICP 표준용액을 이용한 경우 1 μg 주입 시 106%, 5 μg 주입 시 96%, 10 μg 주

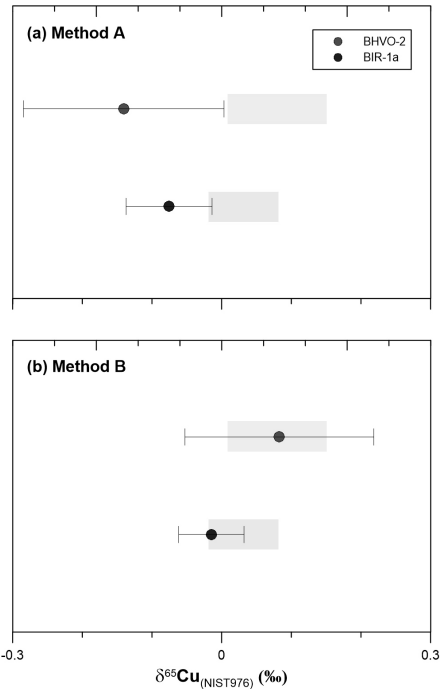


Fig. 3. The $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{NIST976}}$ values of two USGS geological reference materials (BHVO-2 and BIR-1a) (standard deviation: 2σ). Symbol and colored area represent measured values in this study and reported values, respectively.

입 시 97%의 회수율을 나타내어 시료 내 Cu만 존재할 경우에는 주입량에 따른 영향이 미비한 것을 알 수 있었다. 그러나 암석표준시료인 BHVO-2와 BIR-1a의 경우, Cu 10 μg을 주입했을 때는 과도한 용존 물질로 인하여 실험을 진행할 수가 없었으며 Cu 1 μg 주입 시에는 각각 112, 98%의 회수율을 나타내었고, Cu 5 μg 주입 시 87, 56%의 회수율을 나타냈다(Fig. 1). 암석표준시료의 경우 주입하는 시료양이 많아질수록 회수율이 감소되는 경향을 보이는데 이는 다량의 용존 물질로 인한 용출 속도 증가가 음이온 교환수지의 흡착력을 저하시켜 나타난 결과로 판단되어진다. 따라서 이후 진행된 실험에서는 Cu 주입량을 1 μg으로 설정하여 시료 준비를 하였다.

두 분리법(Methods A and B)에 대한 효율성을 비교하기 위하여 ICP 혼합표준용액을 사용하여 Cu를 분리한 결과 두 방법 모두 95% 이상의 회수율을 나타냈다. 칼럼 분리 시 Cu의 실험 바닥값(procedure blank)은 검출한계 이하였다(Fig. 2). 이

Table 2. The Results of *t*-test

Sample	Method	n	Average	2σ	<i>t</i>	<i>p</i>
BHVO-2	A	6	-0.14	0.14	-5.76	0.00*
	B	7	0.08	0.14		
BIR-1a	A	6	-0.08	0.06	-4.03	0.00*
	B	7	-0.01	0.05		

* $p < 0.05$

후 두 분리법으로 현무암 표준시료 내 Cu를 분리한 후 분석된 Cu 동위원소값($\delta^{65}\text{Cu}_{\text{NIST976}}$)을 비교하였다(Fig. 3). A 방법으로 분리된 BHVO-2와 BIR-1a의 $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{NIST976}}$ 값은 각각 $-0.14 \pm 0.14\%$ (2σ , $n = 6$)와 $-0.08 \pm 0.06\%$ (2σ , $n = 6$)으로 기존 보고된 값에 비해 분석 값이 낮았다. 이는 분리된 Cu 용액에 다른 간섭을 유발하는 원소(예 : Na, Mg 등)들이 포함되어 나타난 것으로 판단된다. 그러나 B 방법을 이용하여 분리한 BHVO-2와 BIR-1a의 $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{NIST976}}$ 값은 각각 $0.08 \pm 0.14\%$ (2σ , $n = 7$)과 $-0.01 \pm 0.05\%$ (2σ , $n = 7$)로 기존 논문에서 보고된 값의 범위에서 일치하였다(Moeller *et al.*, 2012; Sossi *et al.*, 2015; Dekov *et al.*, 2013; Liu *et al.*, 2014a; Liu *et al.*, 2014b; Li *et al.*, 2009). A와 B 방법으로 분리하여 분석한 각 시료의 $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{NIST976}}$ 값에 대한 두 방법간 차이를 통계분석을 이용하여 확인하기 위하여 독립표본 *t*-test를 실시하였다. BHVO-2와 BIR-1a 시료 모두 유의수준 0.05보다 작은 *p*-value를 나타내어 두 실험 방법에 따른 그룹간 평균 차이가 통계적으로 유의한 것으로 판단되었다(Table 2). 기존 논문에서 보고된 값을 비교한 결과를 통해 본 연구에서 비교한 두 분리법 중 A 방법보다는 과산화수소를 첨가한 B 방법이 보고된 값들과 오차 범위 내에서 잘 일치하여 본 실험실 조건에 가장 적합함을 확인하였다. 이는 과산화수소 혼합산을 이용한 경우, 구리 및 철을 산화시켜 분리한다고 알려져 있는데(Marèchal *et al.*, 1999), 이로 인하여 동위원소 값에 차이를 보인다고 판단된다.

결 론

본 연구에서는 음이온 교환수지(AG[®] MP-1M, 100-200 mesh)를 이용한 Cu 분리법과 동위원소 분석법이 기존 논문들에서의 보고된 값들과 오차

범위 내에서 잘 일치하여 성공적임을 확인하였다. Cu 동위원소에 대한 분석이 국내에서도 가능해짐에 따라 분석에 소요되었던 시간과 비용절감 등 경제적인 면 이외에 Cu 동위원소를 이용한 국내 지구과학, 환경과학, 생물학 등 다양한 분야에서 분석법이 널리 활용되어 관련 연구발전에 많은 도움이 될 것으로 기대된다.

사 사

이 연구는 한국기초과학지원연구원(과제번호 : C36701)과 환경부의 이산화탄소저장장환경관리(K-COSEM)연구단과 한국연구재단(NRF)의 “금속 비전통 안정동위원소 분석기술 개발 및 지질학적 응용 연구”과제(2014 R1A1A4A01004570)에서 지원받았습니다.

REFERENCES

- Albarède F. (2004) The stable isotope geochemistry of Copper and Zinc. In: Johnson C.M. Beard B.L. and Albarede F.(eds), *Geochemistry of non-traditional stable isotopes. Reviews Mineralogy and Geochemistry*, 55, 409-427.
- Balistreri L.S., Borrok D.M., Wanty R.B., and Ridley W.I. (2008) Fractionation of Cu and Zn isotopes during adsorption onto amorphous Fe(III) oxyhydroxide: Experimental mixing of acid rock drainage and ambient river water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72, 311-328.
- Bermin J., Vance D., Archer C., and Statham P.J. (2006) The determination of the isotopic composition of Cu and Zn in seawater. *Chemical Geology*, 226, 280-297.
- Bigalke M., Weyer S., and Wilcke W. (2011) Stable Cu isotope fractionation in soils during oxic weathering and podzolization. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75, 3119-3134.

- Bigalke M., Weyer S., Kobza J., and Wilcke W. (2010) Stable Cu and Zn isotope ratios as tracers of sources and transport of Cu and Zn in contaminated soil. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74, 6801-6813.
- Borrok D.M., Wanty R.B., Ridley W.I., Wolf R., Lamothe P.J., and Adams M. (2007) Separation of copper, iron, and zinc from complex aqueous solutions for isotopic measurement. *Chemical Geology*, 242, 400-414.
- Chapman J.B., Mason T.F.D., Weiss D.J., Coles B.J., and Wilkinson J.J. (2005) Chemical separation and isotopic variations of Cu and Zn from five geological reference materials. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 30(1), 5-16.
- Dekov V.M., Rouxel O., Asael D., Halenius U., and Munnik F. (2013) Native Cu from the oceanic crust: Isotopic insights into native metal origin. *Chemical Geology*, 359, 136-149.
- Herzog G.F., Moynier F., Albarède F., and Berezhnaya A.A. (2009) Isotopic and elemental abundances of copper and zinc in lunar samples, Zagami, Pele's hairs, and a terrestrial basalt. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73, 5884-5904.
- Hou Q.H., Zhou L., Gao S., Zhang T., Feng L., and 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. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 31, 280-287.
- Kimball B.E., Mathur R., Dohnalkova A.C., Wall A.J., Runkel R.L., and Brantley S.L. (2009) Copper isotope fractionation in acid mine drainage. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73, 1247-1263.
- Lamer F., Rehkämper M., Coles B.J., Kreissig K., Weiss D.J., Sampson B., Unsworth C., and Strelkopytov S. (2011) A new separation procedure for Cu prior to stable isotope analysis by MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26, 1627-1632.
- Li W., Jackson S.E., Pearson N.J., and Graham S. (2010) Copper isotopic zonation in the Northparkes porphyry Cu-Au deposit, SE Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74, 4078-4096.
- Li W., Jackson S.E., Pearson N.J., Alard O., and Chappell B.W. (2009) The Cu isotopic signature of granites from the Lachlan Fold Belt, SE Australia. *Chemical Geology*, 258, 38-49.
- Liu S.A., Huang J., Liu J., Wörner G., Yang W., Tang Y.J., Chen Y., Tang L., Zheng J., and Li S. (2015) Copper isotopic composition of the silicate Earth. *Earth and Planetary Science Letters*, 427, 95-103.
- Liu S.A., Li D., Li S., Teng F.Z., Ke S., He Y., and Lu Y. (2014a) High-precision copper and iron isotope analysis of igneous rock standards by MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 29, 122-133.
- Liu S.A., Teng F.Z., Li S., Wei G.J., Ma J.L., and Li D. (2014b) Copper and iron isotope fractionation during weathering and pedogenesis: Insights from saprolite profiles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 146, 59-75.
- Lv Y., Liu S.A., Zhu J.M., and Li S. (2016) Copper and zinc isotope fractionation during deposition and weathering of highly metalliferous black shales in central China. *Chemical Geology*, (In Press) <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.01.016>.
- Maréchal C.N., Télouk P., and Albarède F. (1999) Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry. *Chemical Geology*, 156, 251-273.
- Mathur R., Titley S., Barra F., Brantley S., Wilson M., Phillips A., Munizaga F., MaksaeV V., Vervoort J., and Hart G. (2009) Exploration potential of Cu isotope fractionation in porphyry copper deposits. *Journal of Geochemical Exploration*, 102, 1-6.
- Mason T.F.D., Weiss D.J., Chapman J.B., Wilkinson J.J., Tessalina S.G., Spiro B., Horstwood M.S.A., Spratt J., and Coles B.J. (2005) Zn and Cu isotopic variability in the Alexandrinka volcanic-hosted massive sulphide (VHMS) ore deposit, Urals, Russia. *Chemical Geology*, 221, 170-187.
- Mason T.F.D., Weiss D.J., Horstwood M., Parrish R.R., Russell S.S., Mullane E., and Coles B.J. (2004) High-precision Cu and Zn isotope analysis by plasma source mass spectrometry Part 1. Spectral interferences and their correction. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 19, 209-217.
- Moeller K., Schoenberg R., Pedersen R.B., Weiss D., and Dong S. (2012) Calibration of the new certified reference materials ERM-AE633 and ERM-AE647 for copper and IRMM-3702 for Zinc isotope amount ratio determinations. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 36(2), 177-199.
- Moynier F., Koeberl C., Beck P., Jourdan F., and Telouk P. (2010) Isotopic fractionation of Cu in tekrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74, 799-807.
- Moynier F., Albarède F., and Herzog G.F. (2006) Isotopic composition of zinc, copper, and iron in lu-

- nar samples. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 6103-6117.
- Petit J.C.J., Jong J.D., Chou L., and Mattielli N. (2008) Development of Cu and Zn isotope MC-ICP-MS measurement: Application to suspended particulate matter and sediments from the Scheldt Estuary. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 32(2), 149-166.
- Pokrovsky O.S., Viers J., Emnova E.E., Kompantseva E.I., and Freyrier R. (2008) Copper isotope fractionation during its interaction with soil and aquatic microorganisms and metal oxy(hydr)oxides: Possible structural control. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72, 1742-1757.
- Shield W.R., Murphy T.J., and Garner E.L. (1964) Absolute isotopic abundance ratio and the atomic weight of a reference sample of copper. *Journal of research of the national bureau of standards*, 68A(6), 589-592.
- Sossi P.A., Halverson G.P., Nebel O., and Eggins S.M. (2015) Combined separation of Cu, Fe and Zn from rock matrices and improved analytical protocols for stable isotope determination. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 39(2), 129-149.
- Takano S., Tanimizu M., Hirata T., and Sohrin Y. (2014) Isotopic constraints on biogeochemical cycling of copper in the ocean. *Nature Communications*, 5:5663 doi:10.1038/ncomms6663.
-
- Received September 20, 2016, Revised December 18, 2016, Accepted December 21, 2016, Associate Editor: Sungwook Choung