

海洋における銅の高精度安定同位体比分析法の開発

高野 祥太郎*

背景

海洋において、Fe, Co, Ni, Cu, Znなどの微量元素は微量栄養素として、または様々な地球化学的な過程のトレーサーとして重要な役割を担う。気候変動、海洋生態系、海洋汚染などに関する多くの研究は、これらの微量元素の循環と密接に関係している。微量元素の循環を理解することで、海底堆積物などに保存されている情報から、過去の古海洋環境の復元が可能になる。また、人間活動によって変化する微量元素の分布が、未来の海洋環境に与える影響の予測が可能になる¹⁾。微量元素循環の理解には、海洋での微量元素の多様な供給源・除去源およびそれらのフラックス、海洋内部での微量元素の輸送について知る必要がある^{2,3)}。

Cuは硝化、脱窒を行う酵素、電子伝達系のプラストシアニン、酸素運搬のヘモシアニンなどに含まれ^{4,5)}、生物活動に不可欠な元素である一方、その水和イオンは生物にとって有毒である⁶⁾。海洋のCu濃度は0.5~6 nMである。また、その分布は、生物活動による循環を示すリサイクル型であるが、粒子による吸着除去（スキャベンジ）の影響をうけることが知られている^{2,3)}。海洋表層では、Cu²⁺の99.9%以上が有機配位子によって強く錯形成されているため水和イオンは10⁻¹⁴ M程度に抑えられている^{7,8)}。

マルチコレクター型質量分析装置（MC-ICPMS）の開発により、重金属の精密な安定同位体比測定が可能となった。重金属同位体比は、物理的、化学的および生物学的過程において同位体分別が起こる。また、風化、浸食、火山活動な

どの自然現象、および溶練、化石燃料の燃焼などの人間活動の過程でも同位体分別が起こるため、海洋へ供給される微量元素の供給源によって同位体比が異なる。そのため、濃度に加えて安定同位体比を分析することで、微量元素の生物地球化学循環をより詳細に知ることができる。Cuの安定同位体には⁶³Cu（天然存在度69.15%）と⁶⁵Cu（天然存在度30.85%）があり、その同位体比の変動は下式で定義される δ 値で表される。

$$\delta^{65}\text{Cu}\text{‰} = \left[\left(\frac{{}^{65}\text{Cu}}{{}^{63}\text{Cu}} \right)_{\text{試料}} / \left(\frac{{}^{65}\text{Cu}}{{}^{63}\text{Cu}} \right)_{\text{標準物質}} - 1 \right] \times 1000 \quad (1)$$

海水中Cu同位体比分析は、海水中Cu濃度の低さおよび海水マトリックスの複雑さから困難とされてきた。海水中Cuは、非常に微量であるため、MC-ICPMSに直接導入しても十分な信号強度を得ることができない。さらに、海水中のNa, Mg, S, Ti, V, Ni, Baは、MC-ICP-MS中でCuおよび外部補正元素のZnと質量電荷比 m/z が近いイオンを生成し、干渉を起こす。S, Ni, Baは、³²S₂⁺, ⁶⁴Ni⁺, ¹³⁰Ba²⁺, ¹³²Ba²⁺, ¹³⁶Ba²⁺を生成し、⁶⁴Zn, ⁶⁵Cu, ⁶⁶Zn, ⁶⁸Znに干渉する。Na, Mgは、イオン源に多量に存在するArと結合することで、⁴⁰Ar²³Na⁺, ⁴⁰Ar²⁵Mg⁺, ⁴⁰Ar²⁴Mg⁺, ⁴⁰Ar²⁶Mg⁺を生成し、⁶³Cu, ⁶⁵Cu, ⁶⁴Zn, ⁶⁶Znに干渉する。S, V, Ti, Crは、酸化物および水酸化物³²S¹⁶O₂⁺, ⁴⁸Ti¹⁶O⁺, ⁵¹V¹⁶O¹H⁺, ⁵²Cr¹⁶O⁺が⁶⁴Znおよび⁶⁸Znに干渉する。これら以外にも高濃度で含まれる元素は、空間電荷効果およびイオン化効率を大きく変化させる非スペクトル干渉を起こす。これらのことから、測定に先立ってCuを100~2,000倍に濃縮すると同時に、測定に干渉する元

*京都大学化学研究所助教

素を除く必要がある。この分離濃縮の過程では、同位体分別を防ぐため、Cu を定量的に濃縮すること、および操作ブランクを低く保つことが必要とされる。先行研究では、水酸化マグネシウム共沈、あるいはイミノ二酢酸型キレート樹脂を用いて Cu を濃縮していた^{9,10)}。しかし、分析操作が複雑であるため、分析に多くの時間を要した。また、操作ブランクが高く、精度も不十分であった。本研究では、キレート樹脂 NOBIAS Chelate-PA1 (Hitachi High-Technologies) を用いてより簡易かつ高精度な測定法を新たに開発した。NOBIAS Chelate-PA1 は、配位子にエチレンジアミン三酢酸基と、イミノ二酢酸基を持つキレート樹脂であり、低 pH で多くの遷移金属と安定な錯体を作る¹¹⁾。そのため、遷移金属を捕集すると同時に、アルカリおよびアルカリ土類元素を効率的に除くことができる。

NOBIAS PA-1 キレート樹脂固相抽出

本研究では、NOBIAS Chelate-PA1 および陰イオン交換樹脂 AG MP-1 を用いて、簡易かつ高精度な分析法を新たに開発した¹²⁾。分析法全体のフローチャートを図 1 に示す。

NOBIAS PA-1 キレート樹脂は、カラムに充填し、テフロンチューブとペリスタルティックポン

プで作製した濃縮系に取り付けて用いた。カラムを洗浄、コンディショニングした後、pH を 1.7 に調整した海水を流して、海水中の Cu を捕集した。その後、超純水を流してカラムに残存する海塩を除去した。カラムに捕集された Cu は、1 M HNO₃ を流して回収した。2~4 L の海水から 100~200 倍に濃縮したときの Cu の回収率は、100.9 ± 1.2% (n = 4) であった。また、Cu 同位体比測定に干渉しうる元素の回収率についても調べた(表 1)。海水中アルカリ金属、アルカリ土類金属は、約 99.9999% 除去することができた。しかし、Na、Mg は Cu の 10⁷ 倍以上で海水に含まれているため、溶離液中に Na は Cu の約 30 倍、Mg は約 2 倍の量で含まれていた。また、Mo、Fe、Ti、V は、Cu とともに濃縮された。

陰イオン交換

海水からキレート樹脂固相抽出で濃縮した Cu を、陰イオン交換でさらに精製する。陰イオン交換には、強塩基性イオン交換樹脂の AG MP-1 (Bio Rad) を用いた。陰イオン交換樹脂カラムを洗浄、コンディショニングした後、10 M HCl に溶解した試料をカラムに導入した。その後、10 M HCl を流して、Na、Mg、Ni、V、Ti を除いた。次に、5 M HCl を流して Cu を溶離した。Cu を

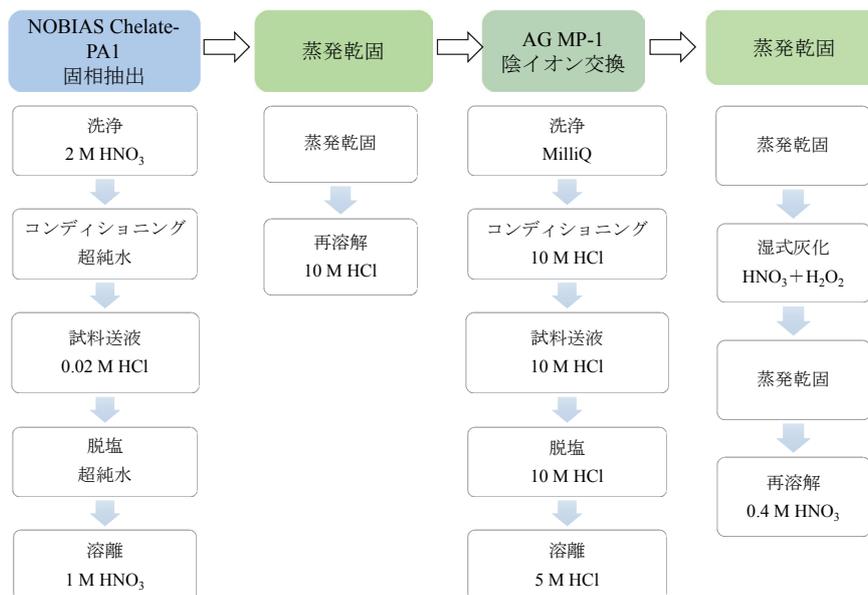


図 1. 海水中 Cu 同位体比分析法のフローチャート

表 1. NOBIAS PA-1 キレート樹脂固相抽出における Cu および共存元素の回収率

	n	平均	± 2SD /ng	回収率 (%)
Mo ^a	6	3197	± 205	62
Na ^a	6	2528	± 1949	4.6×10^{-5}
Mg ^a	6	182	± 74	2.8×10^{-5}
Cu ^a	6	80	± 2	100
Ni ^a	6	49	± 22	22
Zn ^a	6	13	± 2	3
Fe ^b	3	2780	± 64	100
K ^b	3	910	± 27	5.5×10^{-5}
Ca ^b	3	599	± 316	3.5×10^{-5}
Ti ^c	4	1104	± 324	67
V ^c	4	276	± 172	88
Cr ^c	4	0.1	± 0.2	0.1

^a 試料：沿岸海水 500 mL

^b 試料：沿岸海水 4 L

^c 試料：1600 ng Ti, 300 ng V, 100 ng Cr を添加した超純水

溶離後、他の金属は、1 M HNO₃ で溶離した。海水から NOBIAS PA-1 キレート樹脂固相抽出と陰イオン交換で分離濃縮したときの Cu および共存元素の回収率を表 2 に示す。Cu を定量的に精製することができた。また、全操作を通した操作ブ

表 2. 陰イオン交換における Cu および共存元素の回収率

	n	平均	± 2SD (ng)	回収率 (%) ^a
Cu	4	90.8	± 8.7	98
Na	4	17.5	± 13.6	6.4×10^{-7}
Mo	4	12.6	± 0.9	5.2×10^{-1}
Ca	4	12.5	± 13.3	1.2×10^{-5}
Fe	4	2.9	± 5.0	8.4×10^{-1}
Ti	4	1.3	± 0.6	1.3×10^{-1}
Mg	4	0.6	± 0.5	1.9×10^{-7}
V	4	0.6	± 0.3	1.9×10^{-1}
Cr	4	0.4	± 0.2	1.5
Zn	4	0.3	± 0.3	1.4×10^{-1}
Ni	4	0.2	± 0.2	3.0×10^{-1}
Ba	4	0.1	± 0.0	4.1×10^{-5}

^a Cu, Mo, Fe, V, Cr, Zn, Ni の回収率は CASS-5 の認証値から計算した。Na, Ca, Mg は、海水中平均濃度から計算した。Ti は、CASS-3 の文献値から計算した²⁶⁾。Ba は、報告されている表層海水の値から計算した²⁷⁾。

ランクは、 0.70 ± 0.72 ng Cu ($n = 4$) であった。この操作ブランクは、Cu 濃度が 0.5 nM の海水 2 L から Cu を濃縮した場合、その操作ブランクの寄与は海水中 Cu の 2% 以下で同位体比の測定には問題ないと考えられる。

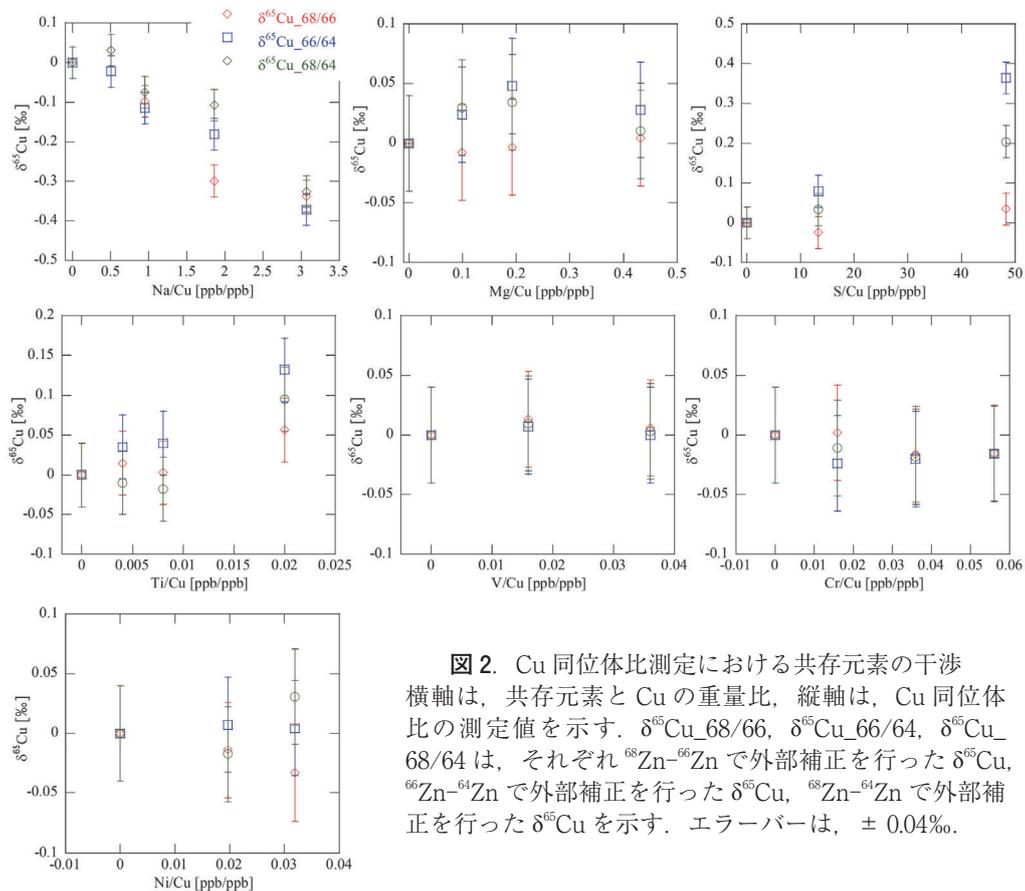


図 2. Cu 同位体比測定における共存元素の干渉
横軸は、共存元素と Cu の重量比、縦軸は、Cu 同位体比の測定値を示す。δ⁶⁵Cu_{68/66}, δ⁶⁵Cu_{66/64}, δ⁶⁵Cu_{68/64} は、それぞれ ⁶⁸Zn-⁶⁶Zn で外部補正を行った δ⁶⁵Cu, ⁶⁶Zn-⁶⁴Zn で外部補正を行った δ⁶⁵Cu, ⁶⁸Zn-⁶⁴Zn で外部補正を行った δ⁶⁵Cu を示す。エラーバーは、± 0.04‰。

海水中 Cu 同位体比分析

Cu 同位体比の測定には、NEPTUNE MC-ICPMS を用いた。同位体比標準物質には NIST SRM 976 Cu を用いた。同位体比測定時の質量差別効果の補正には、Zn 外部補正法を用いた。

Cu 同位体比測定における共存元素の干渉について調べるため、Cu 同位体比標準物質 NIST SRM 976 に Na, Mg, S, Ni, Ti, V, Cr を添加した試料の同位体比測定を行った (図 2)。V, Mg, Ni, Cr による干渉は、実験を行った濃度範囲では見られなかった。Na, S, Ti は、Cu のそれぞれ 1 倍, 13 倍, 0.02 倍以上の量で含まれているときに干渉を起こした。分離濃縮後の海水試料中のそれらの元素の濃度は、干渉が生じる濃度よりもはるかに低く (表 2)、上記の分離濃縮法で共存元素を十分に除けることが確認できた。

海水中 Cu 同位体比分析の正確さを評価するため、既知量の ^{65}Cu 同位体濃縮物質 (18~48 pg) を添加した駿河湾深層水 (397 m) 250 mL を分離濃縮し、同位体比測定を行った (図 3)。海水に添加した ^{65}Cu が、試料中 Cu に占める割合 (X) と試料中の δ 値 ($\delta^{65}\text{Cu}_{\text{spiked}}$) との関係は以下の式で表される。

$$\delta^{65}\text{Cu}_{\text{spiked}} = \frac{1000(R_{\text{NIST}} + 1)X}{(1 - X)R_{\text{NIST}}} + \frac{\delta^{65}\text{Cu}_{\text{unspiked}}}{1 - X}$$

$$\cong 1000\left(\frac{1}{R_{\text{NIST}}} + 1\right)X + \delta^{65}\text{Cu}_{\text{unspiked}}$$

ここで、 $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{unspiked}}$ は ^{65}Cu を添加していない駿河湾深層水の δ 値 (0.51‰) を、 R_{NIST} は標準物質である NIST SRM976 の同位体比を示す。得られた δ 値は、上式で表される理論直線 (図 3 の青線) と一致した。これらの結果から、本法で海水中の Cu 同位体比を精確に測定できることがわかった。

海洋における Cu 同位体比分布の解明

開発した分析法を用いて、太平洋、インド洋における Cu 濃度および $\delta^{65}\text{Cu}$ の鉛直分布を明らかにした (図 4)¹³⁾。海水中 $\delta^{65}\text{Cu}$ は、0.41~0.85‰ であり、深層に比べて表層で小さかった。表層海水中の $\delta^{65}\text{Cu}$ を Cu 濃度の逆数に対してプロットした (図 5)。本研究で分析した雨水¹³⁾と現在までに報告されている河川水¹⁰⁾の平均値と範囲も共に示した。表層海水が、雨水、河川水、深層海水の混合物であれば、雨水、河川水、深層海水の平均値を結んだ三角形の中の値を持つはずである。しかし、実際の表層海水のプロットはその三角形よりも右側 (低濃度側) にプロットされた。これ

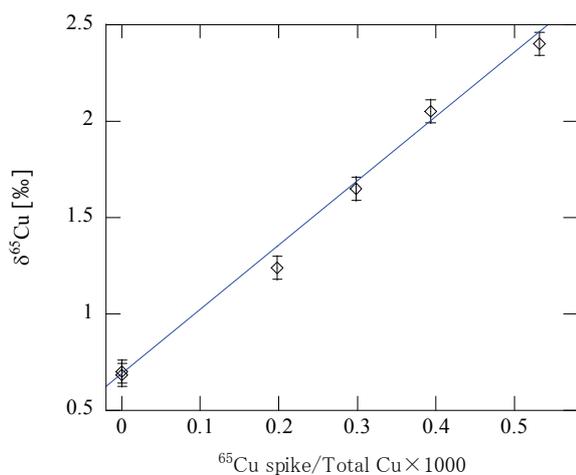


図 3. ^{65}Cu 同位体濃縮物質を添加した海水試料の分析。横軸は、試料中の全 Cu に対する添加した ^{65}Cu の割合を 1,000 倍したものを示し、縦軸は、Cu 同位体比の分析値を示す。青線は理論直線を示す。エラーバーは、 $\pm 0.06\%$ である。

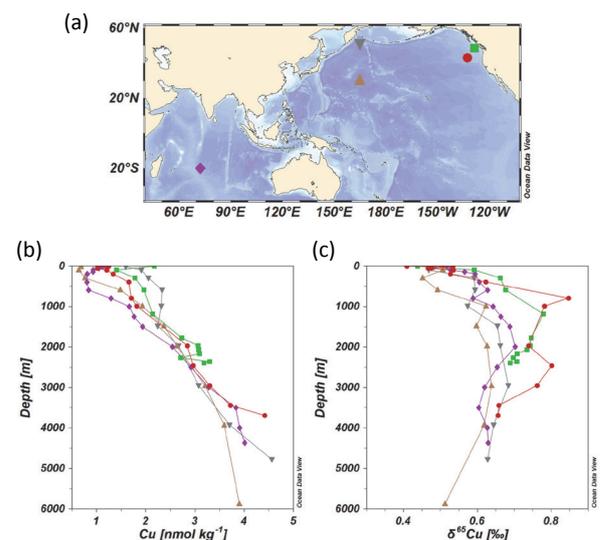


図 4. 海洋における Cu 濃度および同位体比分布 (a) 測点の位置. (b) Cu 濃度の鉛直分布. (c) $\delta^{65}\text{Cu}$ の鉛直分布. 全ての図は、Ocean Data View を用いて作成。

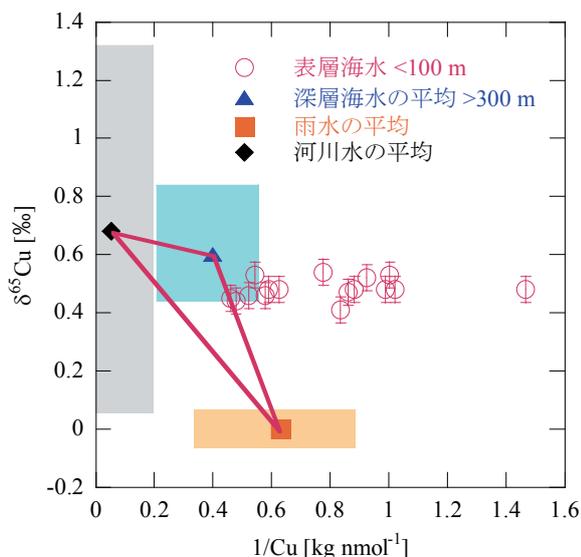


図5. 表層海水におけるCu濃度の逆数に対する $\delta^{65}\text{Cu}$ のプロット

エラーバーは、 $\pm 0.05\%$ である。黒、青、オレンジの長方形は、それぞれ河川水⁹⁾、深層海水、雨水のデータの範囲を表す。

は、雨水、河川水、深層海水の混合物としての表層海水からCuが除去されたことを示す。この除去過程としては、植物プランクトンによる取り込みと植物プランクトン表面への吸着が考えられる。植物プランクトンは、表層で様々な微量元素を取り込み、沈降粒子となって深層へと微量元素を運ぶことがよく知られている¹⁴⁾。また、 $\delta^{65}\text{Cu}$ は、Cu濃度が増加しているにもかかわらず一定であることから、生物によるCuの取り込みと吸着では同位体分別が起こらないことを示唆している。植物プランクトンによるCuの同位体比分別については、未だ十分な検討がなされていない。Pokrovskyらによって行われた室内実験では、珪藻は、ほとんど同位体分別を起こさなかった¹⁵⁾。しかし、Petitらによってガロンヌ川で行われた研究では、珪藻類は、軽い同位体(^{63}Cu)を優先的に取り込むことが示唆された¹⁶⁾。本研究の仮説を証明するためには、外洋の植物プランクトンに含まれるCuの $\delta^{65}\text{Cu}$ を今後分析する必要がある。

海洋深層における $\delta^{65}\text{Cu}$ は、見かけの酸素消費量(AOU)と相関があった(図6)。AOUは、ある海水が沈みこんでから経過した時間(海水の年齢)の目安となる。表層水は、北大西洋北部お

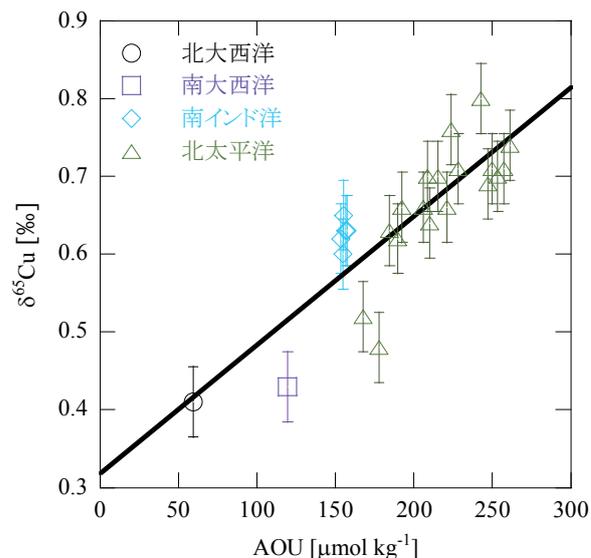


図6. 深層海水(>2000 m)のAOUにおける $\delta^{65}\text{Cu}$ エラーバーは、 $\pm 0.05\%$ である。

よび南極海で沈み込み、深層水または底層水となり、インド洋、太平洋の順に移動し、徐々に湧昇する。そのため、大西洋、インド洋、太平洋の順に、深層水の年齢が上がり、AOUが増加する。 $\delta^{65}\text{Cu}$ は、この深層循環の過程で変化していることから、Cu同位体は海洋深層において、同位体分別を受けていることが示唆される。Cuは、深層において沈降粒子による吸着除去(スキャベンジング)の影響を強く受けることが報告されていることから²⁾、スキャベンジングが、深層におけるCu同位体比変動を支配しているという仮説を立てた。深層における $\delta^{65}\text{Cu}$ が表層に比べて高いことおよび海水の年齢が上がるとともに高くなることから、スキャベンジングは、軽い同位体(^{63}Cu)を優先的に除去すると考えられる。海洋におけるCuの主な除去源の δ 値を図6にまとめた¹⁷⁻¹⁹⁾。除去源の $\delta^{65}\text{Cu}$ の範囲は、鉄マンガクラストで $+0.24\sim+0.58\%$ 、鉄マンガク塊で、 $+0.05\sim+0.60\%$ 、海底堆積物で、 $-2.80\sim+0.31\%$ 、沈降粒子で $+0.10\sim+0.35\%$ であり、海水($+0.41\sim+0.85\%$)に比べて低かった。これは、軽い同位体に優先的なスキャベンジングを示唆し、本仮説を支持する。

しかし、室内で行われた吸着実験および鉄マンガクラストの広域X線吸収微細構造解析から

得られた結果は、この説明と矛盾する。Pokrovsky らは、合成した鉄オキシ水酸化物に吸着した Cu の同位体比を調べた。その結果は、吸着した Cu は、溶存の Cu²⁺ に比べて、 $\delta^{65}\text{Cu}$ が +0.6~+1.0% 高く、⁶⁵Cu に富んでいることを示した¹⁵⁾。Little らは、広域 X 線吸収微細構造解析は、鉄マンガンクラスト中の Mn 酸化物が Cu の水和イオン (Cu²⁺) と結合するとき、重い同位体 (⁶⁵Cu) と優先的に結合することを示唆した²⁰⁾。

これらの実験結果と実際の海洋における同位体分別方向の不一致について、Little らは、海水中の溶存有機物が原因であると考えた²¹⁾。海水中の Cu は、99% 以上が有機配位子によって錯形成されている。Sherman らによって行われた第一原理計算は、海水中に存在する有機配位子が、重い同位体 (⁶⁵Cu) を好むことを示唆した²²⁾。また、Bigalke らによって行われた室内実験でも、フミン酸は、重い同位体と優先的に結合することが示された²³⁾。Vance らは、河川、汽水域および海水の Cu 同位体比に関する研究において、溶存有機配位子が重い Cu と優先的に結合するため、軽い Cu が粒子に優先的に吸着すると考えた¹⁰⁾。

おわりに

NOBIAS Chelate PA-1 キレート樹脂カラムと陰イオン交換樹脂カラムを用いた Cu の分離濃縮法を開発した。この分離濃縮法により、海水中の Cu を定量的に濃縮すると同時に、同位体比測定に干渉する元素を十分に除くことができた。海水に ⁶⁵Cu 同位体濃縮物質を添加した試料を分析することで本分析法の正確さを実証した。本法は、汎用性が高く、現在は、Fe, Ni, Zn, Cd 同位体比の分析に応用されている^{24, 25)}。

開発した分析法を北太平洋、インド洋、大西洋の海水試料に適用し、Cu 濃度および $\delta^{65}\text{Cu}$ の分布を明らかにした。これらの結果を用いて海洋の Cu 同位体比分布を支配するメカニズムを考察した。表層の $\delta^{65}\text{Cu}$ は、河川水、大気塵、深層水の混合によって支配され、生物による取り込みと吸

着では、変化しないと考えられた。深層の $\delta^{65}\text{Cu}$ は、⁶³Cu が粒子によって優先的に吸着除去されるために、深層水循環の過程で高くなると考えられた。

謝辞

本賞の受賞に際しましてお世話になりました選考委員の皆様にご感謝いたします。また、学生のころよりご指導いただいた宗林由樹先生、谷水雅治先生、平田岳史先生、梅谷重夫先生、則末先生にご感謝申し上げます。実験を手伝っていただいた皆様、研究航海でお世話になりました乗組員、研究者にも心より御礼申し上げます。

参考文献

- 1) SCOR Working Group. GEOTRACES - An international study of the global marine biogeochemical cycles of trace elements and their isotopes. *Chemie der Erde - Geochemistry* **67**, 85-131 (2007).
- 2) Boyle, E. A., Sclater, F. R. & Edmond, J. M. The distribution of dissolved copper in the Pacific. *Earth and Planetary Science Letters* **37**, 38-54 (1977).
- 3) Bruland, K. W. Oceanographic distributions of cadmium, zinc, nickel, and copper in the North Pacific. *Earth and Planetary Science Letters* **47**, 176-198 (1980).
- 4) Morel, F. M. M. & Price, N. M. The Biogeochemical Cycles of Trace Metals in the Oceans. *Science* **300**, 944-947, doi:10.1126/science.1083545 (2003).
- 5) Peers, G. & Price, N. M. Copper-containing plastocyanin used for electron transport by an oceanic diatom. *Nature* **441**, 341-344 (2006).
- 6) Anderson, D. M., Morel, F.M.M. Copper sensitivity of *Gonyaulax tamarensis*. *Limnology and oceanography*, 283 (1978).

- 7) Coale, K. H. & Bruland, K. W. Copper complexation in the Northeast Pacific. *Limnology & Oceanography* **33**, 1084–1101 (1988).
- 8) Moffett, J. W. & Dupont, C. Cu complexation by organic ligands in the sub-arctic NW Pacific and Bering Sea. *Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* **54**, 586–595 (2007).
- 9) Bermin, J., Vance, D., Archer, C. & Statham, P. J. The determination of the isotopic composition of Cu and Zn in seawater. *Chemical Geology* **226**, 280–297 (2006).
- 10) Vance, D. *et al.* The copper isotope geochemistry of rivers and the oceans. *Earth and Planetary Science Letters* **274**, 204–213 (2008).
- 11) Sohrin, Y. *et al.* Multielemental determination of GEOTRACES key trace metals in seawater by ICPMS after preconcentration using an ethylenediaminetriacetic acid chelating resin. *Analytical Chemistry* **80**, 6267–6273 (2008).
- 12) Takano, S., Tanimizu, M., Hirata, T. & Sohrin, Y. Determination of isotopic composition of dissolved copper in seawater by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry after preconcentration using an ethylenediaminetriacetic acid chelating resin. *Analytica Chimica Acta* **784**, 33–41, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2013.04.032 (2013).
- 13) Takano, S., Tanimizu, M., Hirata, T. & Sohrin, Y. Isotopic constraints on biogeochemical cycling of copper in the ocean. *Nat Commun* **5**, doi:10.1038/ncomms6663 (2014).
- 14) Bruland, K. W., Middag, R. & Lohan, M. C. in *Treatise on Geochemistry (Second Edition)* (eds Heinrich D. Holland & Karl K. Turekian) 19–51 (Elsevier, 2014).
- 15) Pokrovsky, O. S., Viers, J., Emnova, E. E., Kompantseva, E. I. & Freydier, R. 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 (2008).
- 16) Petit, J. C. J. *et al.* Anthropogenic sources and biogeochemical reactivity of particulate and dissolved Cu isotopes in the turbidity gradient of the Garonne River (France). *Chemical Geology* **359**, 125–135, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.09.019 (2013).
- 17) Albarède, F. in *Geochemistry of Non-Traditional Stable Isotopes* Vol. 55 (eds Clark M. Johnson, Brian L. Beard, & Francis Albarède) 409–427 (Mineralogical Society of America, 2004).
- 18) Maréchal, C. N., Télouk, P. & Albarède, F. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry. *Chemical Geology* **156**, 251–273 (1999).
- 19) Little, S. H., Vance, D., Walker-Brown, C. & Landing, W. M. The oceanic mass balance of copper and zinc isotopes, investigated by analysis of their inputs, and outputs to ferromanganese oxide sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **125**, 673–693, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2013.07.046 (2014).
- 20) Little, S. H., Vance, D., Siddall, M. & Gasson, E. A modeling assessment of the role of reversible scavenging in controlling oceanic

- dissolved Cu and Zn distributions. *Global Biogeochemical Cycles* **27**, 780–791, doi:10.1002/gbc.20073 (2013).
- 21) Little, S. H., Sherman, D. M., Vance, D. & Hein, J. R. Molecular controls on Cu and Zn isotopic fractionation in Fe–Mn crusts. *Earth and Planetary Science Letters* **396**, 213–222, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2014.04.021 (2014).
- 22) Sherman, D. M. Equilibrium isotopic fractionation of copper during oxidation/reduction, aqueous complexation and ore-forming processes: Predictions from hybrid density functional theory. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **118**, 85–97, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2013.04.030 (2013).
- 23) Bigalke, M., Weyer, S. & Wilcke, W. Copper isotope fractionation during complexation with insolubilized humic acid. *Environmental Science and Technology* **44**, 5496–5502 (2010).
- 24) Takano, S. *et al.* A simple and rapid method for isotopic analysis of nickel, copper, and zinc in seawater using chelating extraction and anion exchange. *Analytica Chimica Acta* **967**, 1–11, doi:http://doi.org/10.1016/j.aca.2017.03.010 (2017).
- 25) Conway, T. M., Rosenberg, A. D., Adkins, J. F. & John, S. G. A new method for precise determination of iron, zinc and cadmium stable isotope ratios in seawater by double-spike mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* **793**, 44–52 (2013).
- 26) Yang, K.-L., Jiang, S.-J. & Hwang, T.-J. Determination of titanium and vanadium in water samples by inductively coupled plasma mass spectrometry with on-line pre-concentration. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **11**, 139–143 (1996).
- 27) Thomas, H. *et al.* Barium and carbon fluxes in the Canadian Arctic Archipelago. *Journal of Geophysical Research C: Oceans* **116** (2011).