

doi: 10.13745/j.esf.2015.05.011

# 稳定 Sr-Nd 同位素体系及其对传统放射成因锶钕同位素组成的影响

韦刚健, 马金龙, 刘颖, 徐义刚

中国科学院广州地球化学研究所 同位素地球化学国家重点实验室, 广东 广州 510640

WEI Gangjian, MA Jinlong, LIU Ying, XU Yigang

State Key Laboratory of Isotope Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

WEI Gangjian, MA Jinlong, LIU Ying, et al. Stable strontium and neodymium isotopic systematics and their influence on the traditional radiogenic Sr and Nd isotopic compositions. *Earth Science Frontiers*, 2015, 22(5): 136-142

**Abstract:** The stable strontium and stable neodymium isotopic systematics mainly study the fractionation of stable Sr and Nd isotopes in natural geological processes, aiming to figure out the characteristics of such fractionation and to seek for their mechanisms. This challenges the pre-assumption for the traditional Rb-Sr and Sm-Nd isotopic systematics that there is no fractionation for stable Sr and Nd isotopes in geological processes and the stable Sr and Nd isotopic ratios are constants for geological samples. The knowledge of the stable Sr and Nd isotopes will correct the bias derived from such inappropriate pre-assumption and improve our understanding of the Rb-Sr and Sm-Nd isotopic systematics. We here introduce the main terms of the stable Sr and Nd isotopic systematics, critically review the latest progress in high-precision analysis of stable Sr and Nd isotopic compositions, make some assessments on the influence of stable Sr and Nd isotopic fractionation on traditional  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  and  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  ratios, and finally address some potential applications of stable Sr and Nd isotopes. This provides a brief but comprehensive introduction on the new stable isotopic systematics.

**Key words:** stable Sr and Nd isotopes; fractionation; high-precision analytical techniques; bias assessment; potential applications

**摘要:** 稳定 Sr、Nd 同位素是全新的体系,其重点关注自然过程中稳定 Sr 和 Nd 同位素分馏特征与控制机制。这方面的知识可以修正传统 Rb-Sr 和 Sm-Nd 同位素体系中恒定的稳定 Sr、Nd 同位素组成的前提假设所带来的认知偏差,补充和完善其知识体系。介绍了稳定 Sr、Nd 同位素体系的基本概念,综述并点评了最新的分析技术进展,并对稳定 Sr、Nd 同位素分馏对传统的放射成因 Sr、Nd 同位素组成的影响进行评估,同时对这两个新的稳定同位素体系的潜在研究应用进行展望。

**关键词:** 稳定锶钕同位素; 分馏; 高精度分析技术; 对传统认识影响评估; 潜在应用前景

中图分类号: P597.2 文献标志码: A 文章编号: 1005-2321(2015)05-0136-07

## 0 引言

Rb-Sr 和 Sm-Nd 是最经典的同位素体系,在地球科学研究中发挥着极其重要的年代学和示踪作用<sup>[1]</sup>。Sr 在自然界中有 4 个天然的同位素( $^{84}\text{Sr}$ 、 $^{86}\text{Sr}$ 、

$^{87}\text{Sr}$  和  $^{88}\text{Sr}$ ),其中  $^{87}\text{Sr}$  部分是由  $^{87}\text{Rb}$  放射性衰变而来, $^{84}\text{Sr}$ 、 $^{86}\text{Sr}$  和  $^{88}\text{Sr}$  则是稳定同位素;Nd 有 7 个天然同位素,其中  $^{142}\text{Nd}$  和  $^{143}\text{Nd}$  分别是  $^{146}\text{Sm}$  和  $^{147}\text{Sm}$  的放射成因子体,而  $^{144}\text{Nd}$ 、 $^{145}\text{Nd}$ 、 $^{146}\text{Nd}$ 、 $^{148}\text{Nd}$  和  $^{150}\text{Nd}$  则是稳定同位素。经典的研究假定 Sr 和 Nd 的稳定同位素比值在各种地质过程中不存在分馏,因而

收稿日期: 2015-04-20; 修回日期: 2015-05-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(41325012, 41373006); 中国科学院广州地球化学研究所 135 项目(Y234091001)

作者简介: 韦刚健(1968—),男,研究员,博士生导师,主要从事元素和同位素地球化学研究。E-mail: gjwei@gig.ac.cn

<http://www.earthsciencefrontiers.net.cn> 地学前缘, 2015, 22(5)

其稳定同位素之间的比值被认为是定值,其中 $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}=8.375\ 209$ 和稳定Nd同位素的一些比值如 $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}=0.721\ 9$ 被广泛应用于高精度Sr和Nd同位素组成测量时质谱计的质量歧视效应的校正。这一假定无疑是具有内部稳定同位素比值校正的同位素体系(如Sr-Nd-Hf-Os等)分析测试的技术基石和应用研究的理论基础。

然而,随着高精度质谱分析技术的发展,不少研究发现在如化学风化、碳酸盐沉淀等表生地质过程中,稳定Sr同位素存在显著的分馏<sup>[2-7]</sup>。这些过程中稳定Nd同位素的研究虽然不多,但也可以发现明显的分馏迹象<sup>[8]</sup>。地质过程中的这些稳定Sr-Nd同位素分馏直接冲击了传统Rb-Sr和Sm-Nd体系中固定的稳定同位素比值的理论基础及其分析技术的基石,其在多大程度上影响到我们对这些同位素体系的原有认识,同时又将给我们在进一步的研究中提供什么样的新型的同位素示踪手段无疑是亟须开展研究的课题。因而,建立高精度的稳定Sr-Nd同位素分析技术,了解各种地质过程中的稳定Sr-Nd同位素分馏特征并探讨其控制机理,评估其对传统Rb-Sr和Sm-Nd体系的影响,探索其在地质过程中新的示踪价值是目前开展这些体系研究的主要内容。

为描述稳定Sr和Nd同位素的变化,依照稳定同位素的习惯进行以下定义:由于 $^{84}\text{Sr}$ 含量太低,难以准确测定,通常稳定Sr同位素只探讨 $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 的变化,表述为 $\delta^{88}\text{Sr}$ ,而较早一些的研究者也有表述为 $\delta^{88/86}\text{Sr}$ 的,其含义相同:

$$\delta^{88}\text{Sr}/\text{‰} = \left( \frac{^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{\text{样品}}}{^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{\text{标准}}} - 1 \right) \times 1\ 000$$

稳定Nd同位素则表述如下:

$$\epsilon^x\text{Nd} = \left( \frac{^x\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_{\text{样品}}}{^x\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_{\text{标准}}} - 1 \right) \times 10\ 000$$

这里表述为 $\epsilon$ 值而非一般稳定同位素的 $\delta$ 值是考虑到沿袭经典Nd同位素体系的传统。其中 $^x\text{Nd}$ 指的是除 $^{144}\text{Nd}$ 外的其他Nd同位素,因而 $\epsilon^{142}\text{Nd}$ 和 $\epsilon^{143}\text{Nd}$ 是包含放射成因的同位素组成,而 $\epsilon^{145}\text{Nd}$ 、 $\epsilon^{146}\text{Nd}$ 、 $\epsilon^{148}\text{Nd}$ 和 $\epsilon^{150}\text{Nd}$ 则是稳定同位素组成。这两个体系的参考标准均采用目前国际上通用的标准物质,Sr是NIST SRM 987,Nd则是JNdi-1。

## 1 高精度稳定Sr、Nd同位素测量方法

### 1.1 化学前处理

对于地质样品而言,高精度的稳定Sr、Nd同位

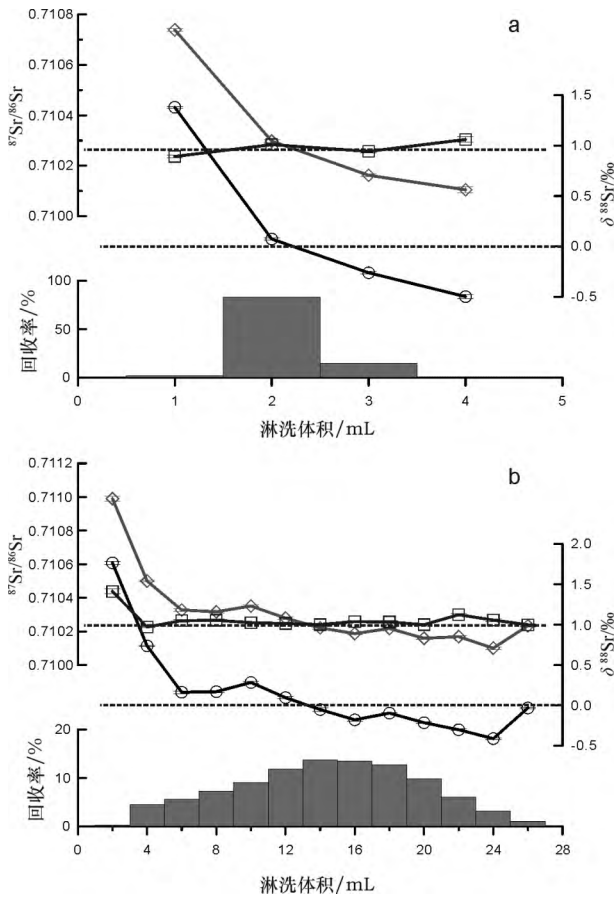
素组成测试需要经过化学纯化处理和质谱测量两大步骤。与传统的Sr、Nd同位素组成分析相比,稳定Sr、Nd同位素组成分析的化学纯化处理有更高的要求,因为通常使用的离子交换纯化和富集Sr和Nd的流程中均存在非常显著的同位素分馏<sup>[9-11]</sup>。图1展示了使用常用的两种树脂(阳离子交换树脂AG 50 W×8和Sr特效树脂Sr Spec)对Sr标准溶液NIST SRM 987进行纯化过程中 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 和 $\delta^{88}\text{Sr}$ 在不同淋滤组分中的变化。对 $\delta^{88}\text{Sr}$ 以及使用真实的 $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值进行质量歧视效应校正的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值(真值,表述为 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}^*$ ),其在先淋滤出来的组分中均具有较高的值,而越往后淋滤出来的组分其值越低,先后淋滤的组分中 $\delta^{88}\text{Sr}$ 和 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}^*$ 差别分别高达2.5‰和 $1\ 000 \times 10^{-6}$ ,远高出大多数地质过程中所观察到的Sr同位素组成变化。而传统的利用固定 $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值进行校正的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 组成则没有太明显的差别。Nd同位素组成也有类似的变化,先淋滤出来的组分具有高的 $\epsilon^{146}\text{Nd}$ ,先后淋滤组分的 $\epsilon^{146}\text{Nd}$ 差别高达15<sup>[11]</sup>。因此对于稳定Sr、Nd同位素分析而言,化学处理过程中部分丢失均可能导致错误的分析结果,保障其回收率接近100%至关重要。

对Nd而言,保障其最大回收率的同时,还必须保障Ce充分去除(一般需要保证测量时 $^{142}\text{Ce}$ 在 $^{142}(\text{Ce}+\text{Nd})$ 信号里的贡献小于0.5%),因为 $^{142}\text{Ce}$ 对 $^{142}\text{Nd}$ 存在同质干扰,过高Ce的存在导致 $^{142}\text{Ce}$ 无法准确扣除而得到错误的 $\epsilon^{142}\text{Nd}$ 结果<sup>[13]</sup>。对于具较高Ce/Nd比值的样品,目前最高效的利用HDE-HP的Nd纯化特效树脂一次分离往往难以达到这个分离程度,需要二次过柱分离,才能有效去除Ce并保证足够的Nd回收率<sup>[13]</sup>。

我们最近通过对JNdi-1标准溶液定量加入Ce然后测定其 $\epsilon^{142}\text{Nd}$ 结果的试验表明, $^{142}\text{Ce}$ 干扰导致的 $\epsilon^{142}\text{Nd}$ 偏离值与实测的 $^{140}\text{Ce}/^{145}\text{Nd}$ 比值之间存在非常好的线性关系(图2a)。利用这个线性关系式进行二次校正可以有效扣除 $^{142}\text{Ce}$ 的干扰,得到正确的 $\epsilon^{142}\text{Nd}$ 结果(图2b)。这意味着存在一定的Ce的情况下还是可以准确测定 $\epsilon^{142}\text{Nd}$ 值的,因此二次过柱纯化可能可以省略,这进一步保证了回收率,避免因Nd丢失而引进的偏差。

### 1.2 质谱测量

经过化学纯化后的Sr和Nd的高精度同位素组成测定大体有以下方法:(1)加入双稀释剂,如 $^{84}\text{Sr}+$



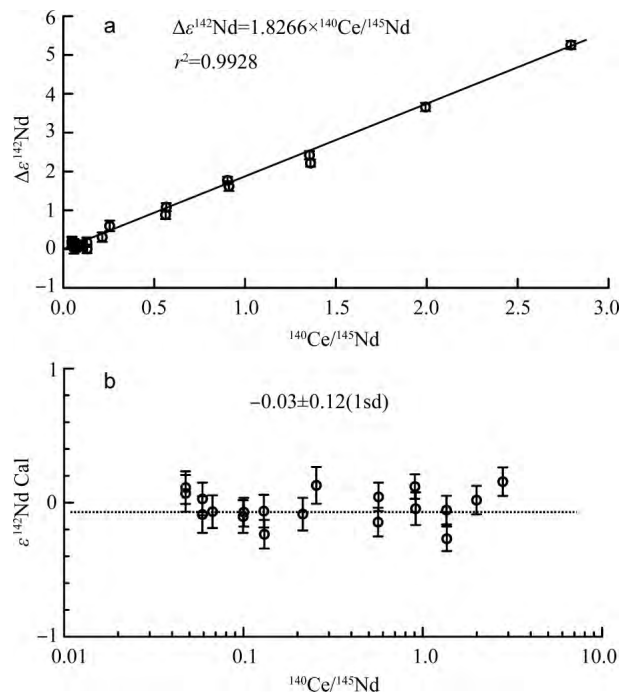
a—Sr Spec 特效树脂; b—AG 50 W×8 阳离子树脂。圆圈代表  $\delta^{88}\text{Sr}$ , 菱形代表  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}^*$ , 而方块代表传统的  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  比值。

图 1 离子交换过程中 Sr 同位素组成的分馏

Fig. 1 Fractionation of Sr isotopes during ion-exchange treatments

$^{87}\text{Sr}$  或者  $^{145}\text{Nd} + ^{150}\text{Nd}$ , 在热电离质谱 (TIMS) 或者多接收器等离子体质谱 (MC-ICP-MS) 上测量<sup>[11-12]</sup>, 该方法利用所加入的稀释剂的已知同位素比值来进行质量歧视效应的校正; (2) 使用标准—样品—标准分析模式 (Standard Sample Bracketing, SSB) 在 MC-ICP-MS 上测量<sup>[2-4, 6-7, 9-10, 13]</sup>, 该方法利用相邻的标准样品的同位素比值的测定结果来外部校正质量歧视效应, 或者直接用测量结果计算样品的  $\delta^{88}\text{Sr}$  或者  $\epsilon^{\text{X}}\text{Nd}$  值<sup>[9, 13]</sup>。稳定 Sr 同位素组成的测定, 还可以加入定量的 Zr, 模仿传统的测试技术利用  $^{91}\text{Zr}/^{90}\text{Zr}$  或者  $^{92}\text{Zr}/^{90}\text{Zr}$  比值来校正质谱测量过程中的质量歧视效应, 获取  $^{87}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}^*$  和  $\delta^{88}\text{Sr}$  结果<sup>[14-15]</sup>。

双稀释法往往被认为是最可信的同位素组成分析方法, 其使用了人为加入的已知同位素比值来校正质谱测量时的质量歧视效应, 很大程度上减小了仪器短期波动对同位素比值的影响。同时由于化学纯化分离过程中的同位素分馏均为质量分馏<sup>[9-11]</sup>, 双稀释剂的加入在一定程度上可以消除化学处理过



a— $\Delta\epsilon^{142}\text{Nd}$  与  $^{140}\text{Ce}/^{145}\text{Nd}$  对应关系; b—校正后的  $\epsilon^{142}\text{Nd}$  结果。

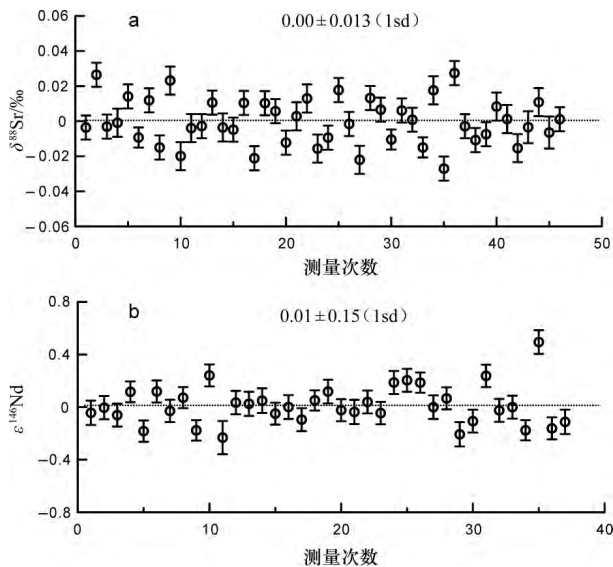
图 2  $^{142}\text{Ce}$  干扰导致的 JNdi-1 标准样的  $\epsilon^{142}\text{Nd}$  偏离及其校正结果

Fig. 2  $\epsilon^{142}\text{Nd}$  bias of the JNdi-1 after adding Ce against  $^{140}\text{Ce}/^{145}\text{Nd}$  and their corrected results

程中因回收率不够导致的同位素分馏, 提高分析的成功率。然而高丰度的 Sr 或者 Nd 双稀释剂的获取比较困难, 而且价格高昂, 更重要的是双稀释剂的标定以及测试过程中的计算异常复杂。目前该方法主要作为测试方法的探索而使用, 实际应用研究中使用并不广泛。

使用 SSB 在 MC-ICP-MS 上的测量方法比较简单实用, 甚至可以直接使用相邻标准样品的相应同位素比值的测量结果来直接计算出样品的  $\delta^{88}\text{Sr}$  或者  $\epsilon^{\text{X}}\text{Nd}$  值, 不需要进行太多的质量歧视效应校正的计算<sup>[9, 13]</sup>。这种方法结果的可靠性依赖 MC-ICP-MS 仪器上所测定同位素比值分馏的稳定性, 即在一个测量单元内相应同位素比值的分馏是稳定的, 不会发生突变, 这样才能用前后的标准样品的分馏系数来准确校正未知样品的质量歧视效应。这对仪器状态有很高的要求, 特别是刚刚从别的分析状态调整成稳定 Sr 或者稳定 Nd 同位素测量状态时往往需要很细致地调试和长时间的稳定。对标准样品的连续测量是检验仪器状态的最佳方法之一, 图 3 展示了在我们的 Neptune Plus 型 MC-ICP-MS 上连续 10 h 对 SRM 987 标准测量的  $\delta^{88}\text{Sr}$  结果以及连

续 8 h 对 JNdi-1 标准测量的  $\epsilon^{146}\text{Nd}$  结果, 其外部精度分别达到  $\pm 0.013\%$  (1 sd) 和  $\pm 0.15$ , 完全达到样品分析的要求。



a—SRM 987 的  $\delta^{88}\text{Sr}$ ; b—JNdi-1 的  $\epsilon^{146}\text{Nd}$ 。

图 3 对 SRM 987 的  $\delta^{88}\text{Sr}$  和 JNdi-1 的  $\epsilon^{146}\text{Nd}$  8~10 h 连续测量的变化情况

Fig. 3 Variations of the  $\delta^{88}\text{Sr}$  for SRM 987 and the  $\epsilon^{146}\text{Nd}$  for JNdi-1 after 8–10 hours continuous measurement

通常要获得如图 3 展示的最佳仪器状态并不容易, 为降低仪器波动的影响, 在稳定 Sr 同位素测量时可以加入定量的 Zr 溶液, 在检测 Sr 的信号时同步检测  $^{90}\text{Zr}$ 、 $^{91}\text{Zr}$  和  $^{92}\text{Zr}$  信号, 利用  $^{91}\text{Zr}/^{90}\text{Zr}$  或者  $^{92}\text{Zr}/^{90}\text{Zr}$  比值来校正 Sr 同位素的质量歧视效应, 从而获得准确的 Sr 同位素比值<sup>[14-15]</sup>。这种校正方式类似于传统的内部比值 ( $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) 校正, 能有效降低仪器波动的影响。但由于在等离子体源中 Zr 和 Sr 的离子化效率有差异, Zr 同位素的分馏程度和 Sr 会有不同, 因此不能直接用推荐的固定的 Zr 同位素比值来进行校正, 而必须在样品测量前首先测试加了 Zr 溶液的 SRM 987 标准, 利用 SRM 987 已知的  $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  比值标定实际测试时的  $^{91}\text{Zr}/^{90}\text{Zr}$  或者  $^{92}\text{Zr}/^{90}\text{Zr}$  比值, 然后再将此值用于未知样品的校正。因而这种校正方法也必须使用标准—样品—标准的测试流程, 属于改进型的 SSB 分析模式。

稳定 Sr 同位素测试结果的可靠性检验主要通过把 SRM 987 标准按照未知样品来进行化学处理和质谱测量, 另外国际上广泛测试的标准海水样品 IAPSO 也可以作为检验标准。目前已经发表的稳定 Sr 同位素结果均随带 IAPSO 的分析值, 所报道

的  $\delta^{88}\text{Sr}$  值主要介于  $0.36\%$ ~ $0.40\%$ , 其双稀释剂法测定的结果是  $(0.386 \pm 0.005)\%$  (2SEM)<sup>[12]</sup>。目前没有可供检验的稳定 Nd 同位素地质标准样品, 其可靠性检验主要通过分析一些 Nd 的标准溶液来进行, 但这方面工作开展还很少, 所积累的数据极少。最佳的检测标准应该是较早前广泛使用的 Nd 同位素标准 La Jolla, 目前利用双稀释法<sup>[11]</sup> 以及 SSB 模态方法<sup>[13]</sup> 测定的 La Jolla 的稳定同位素结果在误差范围内完全一致, 显示这些方法获得的结果是可靠的。

## 2 典型地质样品的稳定 Sr、Nd 同位素组成

稳定 Sr、Nd 同位素是新近开展研究的体系, 已有的研究积累非常少, 目前还难以对各主要地质体的稳定 Sr、Nd 同位素组成特征、变化范围及控制因素等进行很好的制约。对一些代表性的地质样品进行反复测定, 是对这一问题进行探讨的第一步。图 4 展示了我们测定的一些地质标准样品的稳定 Sr、Nd 同位素组成范围。由于地质样品中的稳定 Nd 同位素组成变化均表现为质量控制的分馏特征,  $\epsilon^{145}\text{Nd}$ 、 $\epsilon^{146}\text{Nd}$ 、 $\epsilon^{148}\text{Nd}$  和  $\epsilon^{150}\text{Nd}$  之间的变化完全是线性相关的<sup>[13]</sup>, 因此我们在此仅用  $\epsilon^{146}\text{Nd}$  来反映这些样品的稳定 Nd 同位素组成。

地表过程中稳定 Sr 同位素的变化主要受控于化学风化作用<sup>[2,4,7]</sup>, 陆壳化学风化优先把具有高  $\delta^{88}\text{Sr}$  值的 Sr 淋滤出来, 通过河流输送到海洋中<sup>[7]</sup>, 因而河水和海水中的  $\delta^{88}\text{Sr}$  值较高<sup>[5,7]</sup>, 而残留在陆地上的风化产物(如土壤水系沉积物等)往往具有较低的  $\delta^{88}\text{Sr}$  值<sup>[4]</sup>。这样的稳定 Sr 同位素循环特征一定程度上影响到某些岩石的稳定 Sr 同位素组成, 如包含有较多海洋物质的蛇绿岩具有最高的  $\delta^{88}\text{Sr}$  值(约  $0.5\%$ ) (图 4a), 而主要由陆壳物质重熔形成的 JG-2 花岗岩则具有最低的  $\delta^{88}\text{Sr}$  值(约  $-0.2\%$ )。

地质样品的稳定 Nd 同位素分析结果更加少了, 从图 4b 上很难找到比较明显的规律。由于 Nd 在河水和海水中的溶解度非常小, 所以水不是地表 Nd 循环的主要载体, 而对稳定 Nd 同位素组成在化学风化过程中的行为的认知目前也非常有限。因而还亟须更多的研究案例, 积累更多的数据才有可能对地质体中稳定 Nd 同位素组成的分布特征及其控制机制有更深入的了解。

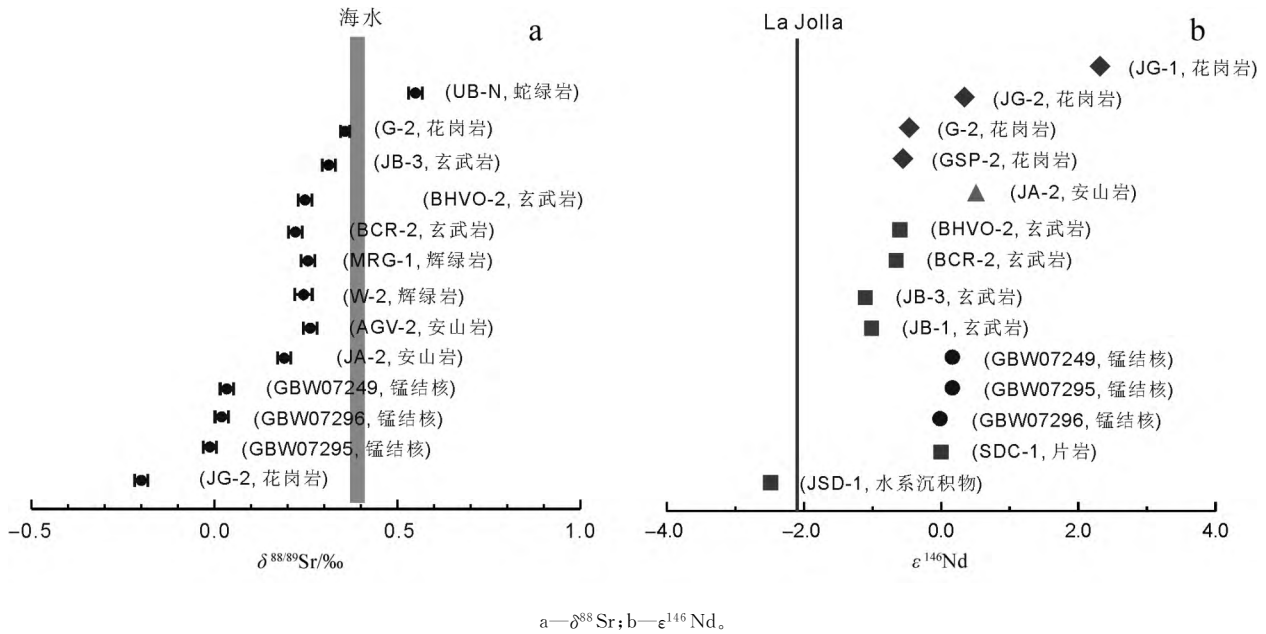


图 4 典型地质样品中的  $\delta^{88}\text{Sr}$  和  $\epsilon^{146}\text{Nd}$  的变化范围  
Fig. 4  $\delta^{88}\text{Sr}$  and  $\epsilon^{146}\text{Nd}$  values for typical geological samples

### 3 稳定 Sr、Nd 同位素分馏对传统 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 和 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 的影响

传统的放射成因 Sr 和 Nd 同位素组成 ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  和  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ) 的高精度测量均使用恒定的 Sr、Nd 稳定同位素比值 ( $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 8.375209$  和  $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.7219$ ) 进行质量歧视效应的校正, 这其中隐含一个前提假设即所有的地质样品均具有相同的稳定 Sr、Nd 同位素组成。新近研究发现的地质过程中广泛存在的稳定 Sr、Nd 同位素分馏对此前提假设提出了严峻的挑战。地质过程中的分馏使得样品中的  $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  和  $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  比值并非所假设的恒定值, 而用假设的恒定值去对样品进行质量歧视校正则不可避免地给  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  和  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  分析结果带来明显的偏差, 这样的偏差有可能导致错误的认识。

这样的系统偏差可以进行定量的评估: 质谱测量过程中的质量歧视效应通常使用指数率进行校正, 以 Sr 同位素为例, 其计算公式如下:

$$\left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_{\text{校正值}} = \left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_{\text{测量值}} \times \left(\frac{m^{87}}{m^{86}}\right)^\beta$$

$$\beta = \frac{\ln\left[\left(\frac{^{88}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_{\text{真值}} / \left(\frac{^{88}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_{\text{测量值}}\right]}{\ln\left(m^{88}/m^{86}\right)}$$

当使用假定的恒定值代替上式中的  $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  真值, 其获得的  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  结果与其真值  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}^*$  之间就

会存在一个系统差, 定义为  $\Delta^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = ^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}^* - ^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 。通过对上式进行多项式展开并简化, 可以得到  $\Delta^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  与  $\delta^{88}\text{Sr}$  之间的一个线性关系:  $\Delta^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = a \times \delta^{88}\text{Sr}$ 。同样处理也可以得到  $\Delta^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = b \times \epsilon^{146}\text{Nd}$ 。

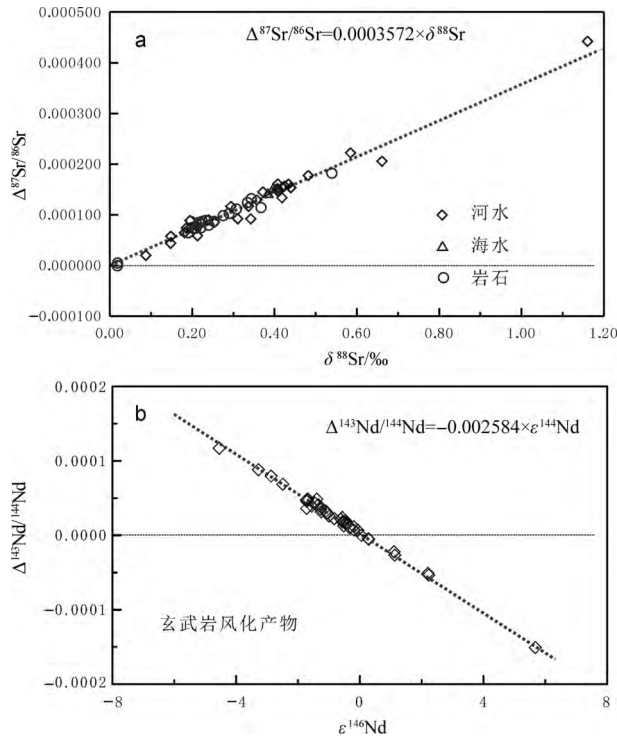
这两个系数  $a$  和  $b$  可以通过模拟计算获得, 即分别使用 SRM 987 和 JNdi-1 标准的相应同位素组成的推荐值, 假定  $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  和  $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  发生变化, 构建一系列的  $\delta^{88}\text{Sr}$  和  $\epsilon^{146}\text{Nd}$  值, 然后用其不同的值按照上述的指数率进行分馏校正计算, 从而获得一个新的  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  和  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  结果 (真值), 这个值与额定值之间的差再与相应的  $\delta^{88}\text{Sr}$  和  $\epsilon^{146}\text{Nd}$  进行回归处理, 即可获得以下的关系式:

$$\Delta^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.0003572 \times \delta^{88}\text{Sr}$$

$$\Delta^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = -0.002584 \times \epsilon^{146}\text{Nd}$$

我们对一系列地质样品的分析结果验证了以上两个关系式, 图 5 展示了该系列地质样品  $\Delta^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} - \delta^{88}\text{Sr}$  和  $\Delta^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} - \epsilon^{146}\text{Nd}$  的对应关系, 所有样品的实测值均落在这两个理论关系式上, 进一步说明地质过程中 Sr、Nd 稳定同位素的分馏导致传统的恒定比值校正方法获得的  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  和  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  结果存在明显偏差。根据以上关系式,  $\delta^{88}\text{Sr}$  的  $\pm 0.4$  的变化会导致  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  出现  $\pm 120 \times 10^{-6}$  的系统偏差, 而  $\epsilon^{146}\text{Nd}$  的  $\pm 4.0$  的变化会导致  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  出现  $\pm 100 \times 10^{-6}$  的系统偏差。传统高精度  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

和<sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd 的分析精度分别在  $7 \times 10^{-6}$  和  $5 \times 10^{-6}$  左右, 这样的系统偏差高达其分析精度的约 20 倍, 很有可能导致一些重要认识的偏差, 必须给予高度重视。



a— $\Delta^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}-\delta^{88}\text{Sr}$ ; b— $\Delta^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}-\epsilon^{146}\text{Nd}$ .  
图 5  $\Delta^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}-\delta^{88}\text{Sr}$  和  $\Delta^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}-\epsilon^{146}\text{Nd}$  的理论关系及实际样品结果

Fig. 5 Theoretical relationships of  $\Delta^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}-\delta^{88}\text{Sr}$  and  $\Delta^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}-\epsilon^{146}\text{Nd}$  and the measured results of some geological samples

目前对这种系统偏差可能对传统认知产生的影响的研究还比较少, 远远没有达成共识。甚至有研究者认为, 考虑到稳定 Sr 同位素分馏而获得的 <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 真值包含了分馏的信息过于复杂, 可能没有什么实用的地质意义<sup>[16]</sup>。但这一观点无疑过于武断, <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 真值和传统的 <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 结果均包含地质过程中的分馏的因素, 真值可以通过  $\delta^{88}\text{Sr}$  的结果对分馏进行有效的估算, 而传统结果是无法进行的。只有通过开展更多的深入研究, 才能更准确地把握其确切的物理意义。而这些深入的研究无疑是对 Rb-Sr 和 Sm-Nd 同位素知识体系的拓展和深化, 具有重要的创新价值。

#### 4 稳定 Sr、Nd 同位素潜在的研究应用

稳定 Sr、Nd 同位素是全新的知识体系, 其对传

统 Rb-Sr、Sm-Nd 同位素体系认识的影响及其知识体系的扩展无疑是非常重要的。另一方面, 作为新的稳定同位素体系, 其在地球科学研究中还是有不错的研究应用潜力。

虽然已有的研究程度不算太深入, 对化学风化过程和碳酸盐沉淀过程中稳定 Sr 同位素的分馏特征及主要控制机制的认识已经基本成形, 因此稳定 Sr 同位素在陆壳化学风化过程的示踪, 以及碳酸盐对环境因素的记录方面具备良好的潜力。

大型水系中溶解 Sr 的稳定同位素组成可以很好地反映流域硅酸盐化学风化程度的变化<sup>[7]</sup>, 同时可以很好地制约全球 Sr 循环中陆源对海洋输入的通量<sup>[4,7]</sup>。这方面的研究传统上使用放射成因的 Sr 同位素组成 <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr, 受不同地质体 <sup>87</sup>Rb 放射成因贡献差异的影响, <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 的示踪存在很大的不确定性, 而将稳定 Sr 同位素  $\delta^{88}\text{Sr}$  和放射成因 Sr 同位素 <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 结合起来, 可以更准确地示踪这一过程<sup>[7]</sup>。

碳酸盐沉淀过程中稳定 Sr 同位素与海水之间的分馏受温度控制, 因而碳酸盐中的  $\delta^{88}\text{Sr}$  是具备潜力的海水温度替代指标<sup>[3,17]</sup>。对于缺乏良好温度标尺的深水环境, 深水珊瑚的  $\delta^{88}\text{Sr}$  是非常有价值的研究手段<sup>[17]</sup>。

与稳定 Sr 同位素相比, 稳定 Nd 同位素的发展更晚一些, 其应用研究几乎还没有开始。一方面, 哪些地质过程可能引起稳定 Nd 同位素的分馏, 其控制机制是什么就是一个很重要的研究方向, 其对于限定地表过程 Nd 及相关的稀土元素的物质循环具有非常重要的价值, 同时这方面的深入研究有可能拓展出更多的应用潜力。另一方面, 高精度的稳定 Nd 同位素测试同时可以获取  $\epsilon^{142}\text{Nd}$  结果。<sup>142</sup>Nd 是短寿命核素 <sup>146</sup>Sm 衰变的子体, <sup>146</sup>Sm-<sup>142</sup>Nd 体系可以为地球或者月球壳幔分异的年代学提供有效制约, 在探讨地球和月球早期演化方面发挥重要的作用<sup>[18-20]</sup>。

#### 5 小结

稳定 Sr、Nd 同位素是全新的同位素体系, 重点关注稳定 Sr、Nd 同位素在自然过程中的分馏特征与控制机制。这些知识对传统 Rb-Sr、Sm-Nd 同位素体系中恒定的稳定 Sr、Nd 同位素组成的前提假设进行修正, 补充和完善了这两个传统同位素的知识体系。同时, 稳定 Sr、Nd 同位素体系在表生地质

过程中物质循环与环境变化示踪、地球和月球早期演化过程的年代学制约等方面研究中也发挥着重要作用。

### 参考文献

- [1] Faure G, Mensing T. *Isotopes: Principles and Applications* [M]. 3rd ed. Hoboken NJ: Wiley, 2005.
- [2] de Souza G F, Reynolds B C, Kiczka M, et al. Evidence for mass-dependent isotopic fractionation of strontium in a glaciated granitic watershed[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(9): 2596-2614.
- [3] Fietzke J, Eisenhauer A. Determination of temperature-dependent stable strontium isotope ( $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) fractionation via bracketing standard MC-ICP-MS[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2006, 7: Q08009. <http://dx.doi.org/10.1029/2006GC001243>.
- [4] Halicz L, Segal I, Fruchter N, et al. Strontium stable isotopes fractionate in the soil environments[J]? *Earth and Planetary Science Letters*, 2008, 272(1/2): 406-411.
- [5] Krabbenhoft A, Eisenhauer A, Bohm F, et al. Constraining the marine strontium budget with natural strontium isotope fractionations ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}^*$ ,  $\delta^{88/86}\text{Sr}$ ) of carbonates, hydrothermal solutions and river waters[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(14): 4097-4109.
- [6] Moynier F, Agranier A, Hezel D C, et al. Sr stable isotope composition of Earth, the Moon, Mars, Vesta and meteorites[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2010, 300(3/4): 359-366.
- [7] Wei G J, Ma J L, Liu Y, et al. Seasonal changes in the radiogenic and stable strontium isotopic composition of Xijiang River water: Implications for chemical weathering [J]. *Chemical Geology*, 2013, 343: 67-75.
- [8] Ma J L, Wei G J, Xu Y G, et al. Variations of Sr-Nd-Hf isotopic systematics in basalt during intensive weathering[J]. *Chemical Geology*, 2010, 269: 376-385.
- [9] Ma J L, Wei G J, Liu Y, et al. Precise measurement of stable ( $\delta^{88/86}\text{Sr}$ ) and radiogenic ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) strontium isotope ratios in geological standard reference materials using MC-ICP-MS[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2013, 58(25): 3111-3118.
- [10] Ohno T, Hirata T. Simultaneous determination of mass-dependent isotopic fractionation and radiogenic isotope variation of strontium in geochemical samples by multiple collector-ICP-mass spectrometry[J]. *Analytical Sciences*, 2007, 23: 1275-1280.
- [11] Wakaki S, Tanaka T. Stable isotope analysis of Nd by double spike thermal ionization mass spectrometry[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2012, 323/324: 45-54.
- [12] Krabbenhoft A, Fietzke J, Eisenhauer A, et al. Determination of radiogenic and stable strontium isotope ratios ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ;  $\delta^{88/86}\text{Sr}$ ) by thermal ionization mass spectrometry applying an  $^{87}\text{Sr}+^{84}\text{Sr}$  double spike[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2009, 24: 1267-1271.
- [13] Ma J L, Wei G J, Liu Y, et al. Precise measurement of stable neodymium isotopes of geological materials by using MC-ICP-MS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2013, 28: 1926-1931.
- [14] Yang L, Peter C, Panne U, et al. Use of Zr for mass bias correction in strontium isotope ratio determinations using MC-ICP-MS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2008, 23: 1269-1274.
- [15] Liu H C, You C F, Huang K F, et al. Precise determination of triple Sr isotopes ( $\delta^{87}\text{Sr}$  and  $\delta^{88}\text{Sr}$ ) using MC-ICP-MS[J]. *Talanta*, 2012, 88: 338-344.
- [16] Neymark L A, Premo W R, Mel'nikov N N, et al. Precise determination of  $\delta^{88}\text{Sr}$  in rocks, minerals, and waters by double-spike TIMS: A powerful tool in the study of geological, hydrological and biological processes[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2014, 29: 65-75.
- [17] Ruggeberg A, Fietzke J, Liebetrau V, et al. Stable strontium isotopes ( $\delta^{88/86}\text{Sr}$ ) in cold-water corals: A new proxy for reconstruction of intermediate ocean water temperatures[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2008, 269: 569-574.
- [18] Boyet M, Carlson R W. Nd-142 evidence for early (>4.53 Ga) global differentiation of the silicate Earth[J]. *Science*, 2005, 309: 576-581.
- [19] Rankenburg K, Brandon A D, Neal C R. Neodymium isotope evidence for a chondritic composition of the Moon[J]. *Science*, 2006, 312: 1369-1372.
- [20] O'Neil J, Carlson R W, Francis D, et al. Neodymium-142 evidence for Hadean mafic crust[J]. *Science*, 2008, 321: 1828-1831.