

# ГЕОХИМИЯ СТАБИЛЬНЫХ ИЗОТОПОВ Sr: МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ОБЗОР СВЕДЕНИЙ О ВАРИАЦИЯХ В ПРИРОДНОМ ВЕЩЕСТВЕ

*А. Ю. Крамчанинов*

*ИГЕМ РАН, г. Москва, alex-ligg@yandex.ru*

Геохимия стабильных изотопов является одним из очень важных направлений в исследовании минералообразующих систем, которое изучает вариации содержания изотопов, возникающие как результат физико-химических превращений природного вещества. По данным о вариациях отношений стабильных изотопов в образцах горных пород и минералов могут быть установлены физико-химические условия образования этих образцов (прежде всего – температура), а также могут быть установлены источники вещества, из которых возникли данные образцы. Во второй половине XX века широкое распространение получили исследования геохимии стабильных изотопов только небольшого числа химических элементов – H, O, C, S и N, что связано с различными методическими трудностями, которые делают невозможным измерение изотопного состава более тяжелых элементов с необходимой точностью. В последние 10–15 лет ситуация резко изменилась – началось активное изучение вариаций стабильных изотопов Fe, Cu, Sr, Ag, Tl и других элементов, что связано с появлением метода многоколлекторной масс-спектрометрии с ионизацией в индуктивно связанной плазме (MC-ICP-MS) [Albarède, Beard, 2004]. Благодаря этому методу резко возросла точность измерения вариаций многих изотопных отношений, в том числе  $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ . Данное сообщение посвящено методическим основам измерения вариаций  $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  и обзору накопленных сведений о вариациях этого отношения в образцах природного вещества.

Вариации изотопного отношения  $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в литературе для удобства выражают в относительных единицах  $\delta^{88}\text{Sr}$ , которые определяются по формуле:

$$\delta^{88}\text{Sr} = [ (^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{образец}} / (^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{SRM987}} - 1 ] \times 10^3 (\text{‰}),$$

где за точку отсчета ( $\delta^{88}\text{Sr} = 0 \text{‰}$ ) принято значение  $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в стандартном образце SRM-987, который широко применяется как международный стандарт изотопного состава стронция.

В настоящее время установлено, что диапазон вариаций  $\delta^{88}\text{Sr}$  в Земном веществе составляет примерно от  $-0.4 \text{‰}$  до  $+0.4 \text{‰}$  [Ohno et al., 2008]. В отношении внеземного вещества наибольший интерес представляет подробно изученный метеорит Алленде, хондры которого обеднены  $^{88}\text{Sr}$  до  $-2.80 \text{‰}$ , а матрица соответственно обогащена до  $+0.66 \text{‰}$  [Patchett, 1980; Moynier et al., 2010].

К настоящему моменту опубликовано очень небольшое число работ, в которых сведения о вариациях  $\delta^{88}\text{Sr}$  были применены для решения каких-либо геологических задач. Например, установлена зависимость между температурой морской воды и  $\delta^{88}\text{Sr}$  в карбонатах кораллов, выросших при данных условиях [Rüggeberg et al., 2008]. Эта зависимость позволяет теоретически решать и обратную задачу – определять по изотопному составу отмерших кораллов температуру морской воды, которая была в то время, когда они росли. В другой работе вариации  $\delta^{88}\text{Sr}$  были изучены совместно с  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  для решения задач хемотратиграфии осадочных пород [Ohno et al., 2008]. Оба геохимических параметра претерпевают совместное, резкое и закономерное, изменение на определенной глубине залегания пород, что по мнению авторов свидетельствует о резком изменении климата в период отложения соответствующего слоя. Кроме того, сведения о вариациях  $\delta^{88}\text{Sr}$  в природных водах различного происхождения были использованы для построения уравнения баланса Sr в океане [Krabbenhöft et al., 2010]. При этом

было установлено, что в океане в современных условиях отсутствует равновесие между входящим и исходящим потоками вещества.

В лаборатории изотопной геохимии и геохронологии ИГЕМ РАН разработана методика измерения  $\delta^{88}\text{Sr}$  методом MC-ICP-MS, которая была опробована на образцах карбонатов и природных вод. Химическая подготовка образцов карбонатов производится путем разложения в соляной кислоте, выпаривания полученного раствора солей, перевода их в нитратную форму и хроматографического разделения смеси нитратов на сорбенте SrResin (EiChrom). Для образцов природных вод – аналогичная методика, но без стадии разложения. Очищенные от примесей препараты Sr разбавлялись 3%-ым раствором азотной кислоты с добавкой Zr с таким расчетом, чтобы концентрации Sr во всех растворах были одинаковы. Измерения изотопного отношения  $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  производятся на масс-спектрометре Neptune (Thermo Finnigan). В ходе изотопного анализа происходит одновременная регистрация сигналов на 8 коллекторах:  $^{83}\text{Kr}$ ,  $^{84}(\text{Sr}+\text{Kr})$ ,  $^{85}\text{Rb}$ ,  $^{86}(\text{Sr}+\text{Kr})$ ,  $^{87}(\text{Sr}+\text{Rb})$ ,  $^{88}\text{Sr}$ ,  $^{90}\text{Zr}$  и  $^{92}\text{Zr}$ . Для учета эффекта дискриминации масс применяется нормирование  $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  по экспоненциальному закону фракционирования масс с использованием изотопного отношения  $^{90}\text{Zr}/^{92}\text{Zr}$  в качестве опорного. Изотопный анализ представляет собой измерение с okayмляющими стандартами, что позволяет свести к минимуму негативное влияние спектроскопических интерференций (изотопы  $^{86}\text{Sr}$  и  $^{86}\text{Kr}$  прежде всего) и эффекта «памяти» источника ионов на точность результатов измерения  $\delta^{88}\text{Sr}$ . Каждый изотопный анализ состоит из регистрации 60 спектров с временем интегрирования 16 секунд: 20 спектров – измерение стандарта SRM-987, 20 спектров – образец, 20 спектров – второй раз SRM-987. При смене раствора образца на SRM-987 и обратно проводится промывание системы ввода пробы в источник ионов раствором, подлежащим измерению.

Для оценки воспроизводимости и правильности получаемых результатов была проведена серия измерений изотопного состава Sr в образце морской воды IAPSO, для которого  $\delta^{88}\text{Sr}$  ранее было определено в ряде лабораторий. Полученное среднее значение по серии измерений  $\delta^{88}\text{Sr} = 0.36 \pm 0.05$  (2SD,  $n = 18$ ) удовлетворительно согласуется с результатами других исследователей:  $\delta^{88}\text{Sr} = 0.38 \pm 0.04$  (2SD,  $n = 17$ ) [Rüggeberg et al., 2008],  $\delta^{88}\text{Sr} = 0.35 \pm 0.10$  (2SD,  $n = 15$ ) [Halicz et al., 2008] и со значением, полученным методом двойного изотопного разбавления  $\delta^{88}\text{Sr} = 0.386 \pm 0.015$  (2SD,  $n = 10$ ) [Krabbenhöft et al., 2009]. Также была изучена возможность совместного измерения  $\delta^{88}\text{Sr}$  и  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в одном опыте. Установлено, что  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  может быть измерено с удовлетворительной точностью при использовании вышеописанной методики только для образцов с низкими Rb/Sr отношениями (морская вода, карбонаты, базальты). Например, для серии измерений BCR-1 было получено значение  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.70504 \pm 2$  (2SD,  $n = 5$ ), для которого принятым считается  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.70502 \pm 4$  (2SD) [de Souza 2009]. Для серии измерений  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  стандартного образца морской воды IAPSO получено среднее значение  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.70918 \pm 1$  (2SD,  $n = 13$ ), тогда как по результатам изотопного анализа на термоионизационном масс-спектрометре с двойным изотопным разбавлением  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.70917 \pm 2$  (2SD) [Krabbenhöft et al., 2009].

Данная методика была опробована на карбонатах гидротермального поля Лост Сити (30° с.ш. Срединно-Атлантического Хребта). Установлено, что диапазон вариаций  $\delta^{88}\text{Sr}$  для карбонатов этого объекта составляет от  $-0.01$  ‰ до  $+0.30$  ‰. При этом карбонаты биогенного и хемогенного происхождения образуют две отчетливо различающиеся группы точек в координатах  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} - \delta^{88}\text{Sr}$ . Карбонаты биогенного происхождения образуют компактное скопление точек, а хемогенные карбонаты – тренд, проходящий через точку изотопного состава морской воды ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.70917$ ;  $\delta^{88}\text{Sr} = 0.38$  ‰).

Таким образом, была разработана методика совместного измерения изотопных отношений  $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  и  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , которая сопоставима по точности с зарубежными аналогами. Сведения о вариациях  $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в тех или иных минеральных фазах потенциально

могут применяться для установления условий образования этих фаз наряду с другими методами. В настоящее время не опубликовано работ, в которых сведения о вариациях  $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  использовались бы для решения тех или иных задач минералогии, но это связано с тем, что возможность измерения данного изотопного отношения появилась сравнительно недавно.

### Литература

*Albarède F., Beard B.* Analytical Methods for Non-Traditional Isotopes // Rev. in Min. & Geochem. 2004. V. 55. P. 113–152.

*Halicz L., Segal I., Fruchter N., et al.* Strontium stable isotopes fractionate in the soil environments? // Earth Plan. Sci. Lett. 2008. № 272. P. 406–411.

*Krabbenhöft A., Eisenhauer A., Böhm 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. // Geochim. Cosmochim. Acta. 2010. V. 74. P. 4097–4109.

*Krabbenhöft 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. Anal. At. Spectrom. 2009. V. 24. P. 1267–1271.

*Moynier F., Agranier A., Hezel D., et al.* Sr stable isotope composition of Earth, the Moon, Mars, Vesta and meteorites. // Earth Planet. Sci. Lett. 2010. № 300. P. 359–366.

*Ohno T., Komiya T., Ueno Y., et al.* Determination of  $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  mass-dependent isotopic and radiogenic isotope variation of  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  in the neoproterozoic doushantuo formation. // Gondwana Res. 2008. V. 14. P. 126–133.

*Patchett P. J.* Sr isotopic fractionation in Allende chondrules: a reflection of solar nebular processes // Earth Planet. Sci. Lett. 1980. № 50. P. 181–188.

*Rüggeberg 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 // Earth Plan. Sci. Lett. 2008. № 269. P. 569–574.

*de Souza G. F., Reynolds B. C., Kiczka M., et al.* Evidence for mass-dependent isotopic fractionation of strontium in a glaciated granitic watershed // Geochim. Cosmochim. Acta. 2009. V. 74. P. 847–869.