

唐索寒, 李津, 潘辰旭, 等. 岩石铷 - 锶和钐 - 钕同位素标准物质的研制[J]. 岩矿测试, 2021, 40(2): 285 - 295.

TANG Suo-han, LI Jin, PAN Chen-xu, et al. Preparation of the Reference Materials for Rb - Sr and Sm - Nd Isotope Analysis[J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(2): 285 - 295.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202011110140】

岩石铷 - 锶和钐 - 钕同位素标准物质的研制

唐索寒, 李津, 潘辰旭, 刘辉, 闫斌

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

摘要: 通常样品的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 和 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 同位素比值分析采用SRM987、JNdi-1作为标准物质, 它们分别是纯的碳酸盐和氧化物, 适用于监控质谱测试过程。中国现有的钐 - 钕地质和铷 - 锶年龄标准物质, 分别为玄武岩和钾长石, 它们与很多地质样品的基质存在差别。仅有这两种基质的标准物质不能有效地监控不同地质样品Rb - Sr、Sm - Nd同位素分析过程, 因此研制不同岩性的Rb - Sr、Sm - Nd同位素标准物质具有重要现实意义。本文采集中国典型地区的橄榄岩、榴辉岩和花岗岩作为候选物, 严格按照《一级标准物质技术规范》(JJF 1006—1994)和《标准物质定值的通用原则及统计学原理》(JJF 1343—2012)等相关标准物质国家计量技术规范和国家标准, 研制了橄榄岩、榴辉岩和花岗岩铷 - 锶、钐 - 钕同位素标准物质(编号为GBW04139、GBW04140、GBW04141), 其中橄榄岩标准物质适用于高Mg、Fe, 低Rb、Nd含量样品的分析, 榴辉岩和花岗岩标准物质适用于含有难溶副矿物的岩石样品的分析。每个标准物质具有6个特性量值, Rb、Sr、Sm和Nd含量分布分别为0.16~64 $\mu\text{g}/\text{g}$ 、12~560 $\mu\text{g}/\text{g}$ 、0.1~3.2 $\mu\text{g}/\text{g}$ 和0.3~15.3 $\mu\text{g}/\text{g}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值分布为0.70446~0.71309, $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 比值分布为0.51115~0.51267, 同位素比值精度达到或优于同类标准物质。这些特性量值更接近实际样品, 使用时将更加有效和方便。该系列标准物质可用于校准仪器和评价方法, 并能有效监控实验室此类样品的铷 - 锶、钐 - 钕同位素分析过程。

关键词: 岩石标准物质; 铷 - 锶同位素; 钐 - 钕同位素; 均匀性; 稳定性; 认定值

要点:

- (1) 橄榄岩、榴辉岩和花岗岩铷 - 锶、钐 - 钕同位素标准物质可有效监控同类样品的铷 - 锶、钐 - 钕同位素分析全过程。
- (2) 每个标准物质有6个特性量值(Rb、Sr、Sm、Nd含量和 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 、 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 同位素比值)。
- (3) 定值方法、不确定度评定、定值精确度等达到同类标准物质研制水平。

中图分类号: TQ421.31; O628

文献标识码: A

铷 - 锶(Rb - Sr)、钐 - 钕(Sm - Nd)同位素在地球科学、地质年代学和同位素示踪研究方面具有广泛的应用^[1-3]。在地质科学研究中根据 $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ 与 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 、 $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ 与 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 之间的衰变关系测定较古老地质体的年龄, 根据由等时线外推或已知年龄条件下反演得到的地质体形成时的初始($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)和($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$), 比值, 讨论成岩成矿物质来源、地壳增长及壳幔相互作用, 揭示地壳形成和演化历史等^[4-5]。

Rb - Sr、Sm - Nd同位素地球化学研究进展依赖于同位素测试技术的提高^[6], 包括化学分离方法的改进^[7-9]、仪器性能的提高和测量方法的完善^[10-11]。同位素标准物质是同位素地质测量的基准, 随着同位素地球化学研究的发展和深入要求标准物质多样化和系统化。铷 - 锶、钐 - 钕同位素标准物质在地质样品Rb - Sr、Sm - Nd同位素分析过程中起着量值溯源与传递、分析质量监控、仪器校准和评价方法准确度的作用, 是保

收稿日期: 2020-11-11; 修回日期: 2021-01-29; 接受日期: 2021-03-12

基金项目: 国土资源公益性行业科研专项经费项目(201511064)

作者简介: 唐索寒, 研究员, 主要研究方向为同位素地球化学。E-mail: tangsuohan@163.com。

障分析数据具有准确性、可比性和有效性的必要手段^[12]。

Rb - Sr、Sm - Nd 同位素分析包括样品的溶解、化学分离、质谱测试等过程。长期以来,国际上各实验室以 SRM987 和 JNdi - 1^[13] 作为地质样品 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 和 ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd 同位素比值分析的标准物质,它们分别是纯的碳酸锶和三氧化二钽固体,只能用于监控质谱测试过程。化学处理过程是以 SRM607、GBW04411 铷 - 锶年龄标准物质和 GBW04419 钐 - 钕地质年龄标准物质作为监控标样,SRM607、GBW04411 基质为钾长石,GBW04419 基质为玄武岩。然而,实际分析的大部分地质样品的基质与这三个标准物质差别较大,不能很好地监控样品前处理过程。如橄榄岩含有橄榄石和辉石等矿物,且 Mg 和 Fe 含量很高^[14],榴辉岩含有绿辉石、石榴子石、石英、橄榄石、金红石等矿物^[15],花岗岩含有石英、长石、角闪石、锆石等矿物^[16],其中一些矿物较难溶解,而这些矿物 Rb、Sr、Sm、Nd 含量和 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr、¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd 比值差别很大,溶解不完全可能会导致最终分析结果的偏差。因此,为了更好地监控实验室 Rb - Sr、Sm - Nd 同位素分析过程,提高分析水平和数据质量,研制不同岩性的铷 - 锶、钐 - 钕同位素标准物质具有重要性和实用意义。

本文标准物质研制过程严格按照《一级标准物质技术规范》(JJF 1006—1994)和《标准物质定值的通用原则及统计学原理》(JJF 1343—2012)等技术规范进行候选物制备、均匀性检验、

稳定性检验,采用多家实验室定值及数据统计和不确定度评估。研制的橄榄岩、榴辉岩和花岗岩 Rb - Sr、Sm - Nd 同位素标准物质,可为监控同类样品分析数据的准确性提供保障。

1 候选物样品的采集制备与分析方法

1.1 样品的采集和制备

为研制 Rb - Sr、Sm - Nd 同位素标准物质,需要采集有代表性的样品^[17]。针对 Rb - Sr、Sm - Nd 同位素分析常见的样品,参考前人工作和通过前期野外地质考察,本研究选择中国典型地区有代表性的橄榄岩(超基性岩)^[18]、榴辉岩(变质岩)^[19]和花岗岩(酸性岩)^[20]样品作为候选物。这些岩体规模大,裸露面积广,样品新鲜,便于采集候选物样品,并且这些地区是地质研究比较深入的区域。采集的样品经过岩矿鉴定,确定样品岩性。将采集的新鲜足量的岩石样品,洗净,去掉外皮,打碎剔除明显蚀变颗粒,再用水洗后晾干,用轻度球磨粗碎,过 1mm 筛,放入烘箱 120℃ 中烘 24h,用高铝瓷球磨机细磨至 200 目。将碎好的岩石粉末充分混匀后装入事先用纯净水洗净的 2500mL 广口玻璃瓶(带磨口)中。在洁净工作台将玻璃瓶中的样品分装于小玻璃瓶中,每瓶 20g,每个岩性的样品装 200 瓶,置于洁净干燥处保存。随机选取样品进行粒度分析。表 1 列出了标准物质候选物采集地区、岩性描述、矿物组成和粒度分布。

表 1 标准物质候选物的矿物组成

Table 1 Mineral compositions of reference material candidates

标准物质候选物 名称及编号 Reference materials names and codes	采样地区 Sampling site	岩性描述 Lithology	矿物及组成 Mineral composition	粒度分布 (< 76μm 占比) Particle size distribution (The proportion of < 76μm)
橄榄岩 Peridotite (GBW04139)	河北省万全县 Wanquan County, Hebei Province, China	二辉橄榄岩 Lherzolite	橄榄石 (80%), 辉石 (20%) Olivine (80%), Pyroxene (20%)	97.5%
榴辉岩 Eclogite (GBW04140)	安徽省潜山县 Qianshan County, Anhui Province, China	榴辉岩 Eclogite	绿辉石 (30%), 石榴子石 (30%), 绿帘石 (30%), 白云母、阳起石、石英等 (10%) Omphacite (30%), Garnet (30%), Epidote (30%), White Mica, Actinolite and Quartz (10%)	98.7%
花岗岩 Granite (GBW04141)	湖北省夷陵区 Yiling District, Hubei Province, China	斑状二长花岗岩 Porphyritic monzogranite	钾长石 (30%), 斜长石 (45%), 石英 (20%), 黑云母等 (5%) Potash feldspar (30%), Plagioclase (45%), Quartz (20%), Biotite (5%)	99.4%

1.2 仪器和主要试剂

Nu Plasma HR 型多接收器电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS, 英国 Nu Instruments 公司), 配有 12 个法拉第杯和 3 个离子计数器。MAT262 型多接收器热电离质谱仪(TIMS, 德国 Finnigan 公司), 配有 6 个法拉第杯。

离子交换树脂: AG50W × 8(H⁺) 阳离子交换树脂(38 ~ 74 μm, 美国 Bio-Rad 公司); 二(α-乙基己基)正磷酸(Sigma-Aldrich 公司) + 聚四氟乙烯粉末涂结型萃淋树脂(HDEHP)。

主要试剂: ① 稀释剂: ⁸⁷Rb、⁸⁴Sr、¹⁴⁹Sm 和 ¹⁴⁶Nd 稀释剂(美国橡树岭国家实验室研制)。② 同位素标准物质: SRM987 参考标准物质(美国国家标准与技术研究院研制), JNdi-1 钕同位素比值标准物质(日本地质调查局研制), GSB04-3258—2015 钕同位素比值分析标准样品(中国地质科学院地质研究所研制), GBW04440 钕同位素标准物质(中国计量科学研究院研制)。③ 元素标准溶液: SRM3145a (Rb)、SRM3153a (Sr)、SRM3147a (Sm)、SRM3135a (Nd) 标准溶液(美国国家标准与技术研究院研制)。④ 岩石标准物质: GBW04419 钐-钕地质年龄标准物质(中国地质科学院地质研究所研制), GBW04411 铷-锶地质年龄标准物质(中国地质调查局武汉地质调查中心研制), BCR-2 玄武岩标准物质(美国地质调查局研制)。

纯水: 用 PURELAB Ultra 纯水装置(英国 Elga 公司)纯化, 电阻率 18.2 MΩ · cm。

盐酸、硝酸、氢氟酸均为国产优级纯试剂, 再经过 DST-1000 亚沸蒸馏装置(美国 Savillex 公司)纯化; 高氯酸(99.999%, 英国 Sigma-Aldrich 公司)。

1.3 候选物样品分析方法

橄榄岩、榴辉岩和花岗岩 Rb-Sr、Sm-Nd 同位素分析参照《岩石中铅、锶、钐同位素测定方法》(GB/T 17672—1999)、《岩石、矿物铷锶同位素地质年龄及锶同位素比值测定》(DZ/T 0184.4—1997) 和《钐钕同位素地质年龄和钐同位素比值测定》(DZ/T 0184.6—1997)。橄榄岩、榴辉岩和花岗岩岩石样品粉末经过溶解^[21]、化学分离纯化后^[22], 以多接收器热电离质谱仪^[23] 和多接收器电感耦合等离子体质谱仪^[24] 测定同位素比值。

1.3.1 样品溶解

称取样品粉末于聚四氟乙烯烧杯中, 加入适量硝酸和氢氟酸, 在电热板上加热至样品完全溶解, 开盖蒸干后加硝酸赶尽多余氢氟酸(橄榄岩由于 Mg 含量较高, 可以加入少量硼酸), 再加入盐酸加热至样品溶液清亮。样品溶液分为两部分: 一份溶液用

于 Rb、Sr、Sm 和 Nd 含量测定, 采用同位素稀释质谱法分析, 根据样品初测含量和稀释剂浓度, 按照最佳稀释比, 准确称取适量样品溶液, 加入 Rb、Sr、Sm 和 Nd 稀释剂; 另一份溶液用于 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr、¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd 同位素比值测定。上述两份样品溶液蒸干后, 用 1 mL 4 mol/L 盐酸溶解, 再转移至离心管, 待分离提纯。

1.3.2 样品分离

采用离子交换分离方法进行分离提纯。① Rb、Sr、Sm 和 Nd 含量只进行一步分离。将阳离子交换树脂[AG 50W × 8(H⁺)], 加入石英离子交换柱中(内径 0.6 cm, 树脂高 25 cm), 经 50% 盐酸清洗和 4 mol/L 盐酸平衡后, 将待测含量的 1 mL 清液加入交换柱中, 以 4 mol/L 盐酸淋洗, 依次接收 Rb、Sr、Sm + Nd, 收集液蒸干, 待质谱测定。② 上述用于 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr、¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd 测定的样品, 第一步与 Rb、Sr、Sm 和 Nd 含量分离步骤相同, Sr 收集液再重复上述分离步骤。将 Nd 收集液蒸干, 转换成 0.2 mol/L 盐酸介质, 加入装有 HDEHP 树脂(内径 0.5 cm, 高 10 cm)的交换柱中, 以 0.2 mol/L 盐酸作为淋洗剂, 收集淋洗液(Nd)^[25]。将 Sr 和 Nd 收集液蒸干, 待质谱测定。

1.3.3 质谱测定

使用热电离质谱仪测定 Rb、Sr、Sm、Nd 含量和 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 同位素比值^[26]。在静态模式下, 采用多接收法拉第杯测量离子流强度, 得到 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 测量值, 通过 ⁸⁸Sr/⁸⁶Sr = 8.37521 校正仪器质量分馏、获得 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 真实值。¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd 同位素比值采用 MC-ICP-MS 测定^[27]。样品溶液通过 DSN-100 型膜去溶装置后引入等离子体发生器, 在静态模式下, 采用多接收器法拉第杯测量离子流强度, 得到 ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd 的测量值, 再通过 ¹⁴⁶Nd/¹⁴⁴Nd = 0.7219 校正仪器的质量分馏, 从而得到 ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd 的真实值。仪器测量条件列于表 2。

2 候选物特性量值的确定

2.1 候选物均匀性检验

按照 JJF 1343—2012 技术规范, 对橄榄岩、榴辉岩和花岗岩的 6 个特性量值(Rb、Sr、Sm、Nd 含量和 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr、¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd 比值)进行均匀性检验。随机抽取 15 瓶, 每瓶样品取 3 份, 橄榄岩取样 1 g, 榴辉岩和花岗岩各取样 0.3 g。由于橄榄岩 Rb 和 Nd 含量很低, 为了保证质谱测量信号稳定, 在提高称样量基础上, 操作仔细, 确保高回收率。榴辉岩含有难溶矿物, 要不断超声破碎并适当延长溶样时间。

表2 MC-ICP-MS和TIMS仪器工作条件

Table 2 Routine operating condition of the MC-ICP-MS and TIMS instruments

仪器型号 Instruments	元素 Elements	杯排列 Cup configuration								测量组数 Blocks	扫描数 Cycles	积分时间(s) Integration time (s)
		H4 : 148	H3 : 147	H2 : 146	H1 : 145	C : 144	L1 : 143	L2 : 142	L3 : 140			
Nu Plasma HR	Nd									4	20	20
MAT262	Sr	F2 : 88	F3 : 87	F486	F5 : 85	F6 : 84	-	-	-	3~6	10	8
	Rb	-	F3 : 87	-	F5 : 85	-	-	-	-	3~6	10	8
	Sm	F2 : 152	F3 : 149	F4 : 147	-	-	-	-	-	3~6	10	8
	Nd	-	-	-	F5 : 146	F6 : 145	F7 : 143	-	-	3~6	10	8

每份样品分别单独进行样品溶解、化学分离和质谱测试,采用与定值方法相同的分析方法进行分析。测定结果采用单因素方差分析方法检验,均匀性不确定度(u_{bb})评价计算公式为:

$$u_{bb} = \sqrt{\frac{s_1^2 - s_2^2}{n}} \quad (1)$$

式中: s_1 和 s_2 分别代表组间和组内方差, n 为组内测量次数。

当均匀性评估的测量方法重复性不够好,有可能导致 $s_1^2 < s_2^2$ 时,不能采用公式(1),可采用下列公

式(2)计算瓶间均匀性不确定度(u_{bb}')。

$$u_{bb}' = \sqrt{\frac{s_2^2}{n}} \times \sqrt[4]{\frac{2}{\nu_2}} \quad (2)$$

式中: ν_2 为组内自由度。

均匀性检验和瓶间均匀性不确定度评估结果列于表3,三个候选标准物质各特性量值的单因素方差检验的 F 实测值均小于其临界值 $F_{0.05}(15,30) = 1.99$,均匀性检验合格。瓶间不均匀性导致的不确定度分量(u_{bb} 或 u_{bb}')也列于表3。依据通常情况,标准物质证书中给出的最小取样量都是该标准物质

表3 标准物质候选物均匀性检验结果

Table 3 Homogeneity tests for the reference material candidates

标准物质候选物 名称及编号 Reference materials names and codes	项目 Items	Rb ($\mu\text{g/g}$)	Sr ($\mu\text{g/g}$)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Sm ($\mu\text{g/g}$)	Nd ($\mu\text{g/g}$)	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$
橄榄岩 Peridotite (GBW04139)	平均值 Average	0.165	12.61	0.704457	0.092	0.351	0.512671
	RSD(%)	3.8	3.0	0.0040	7.7	5.2	0.0023
	F 实测值 F_{measure}	1.77	1.33	1.21	1.37	0.87	0.75
	$u_{bb}(u_{bb}')$	0.003	0.12	7.2×10^{-6}	0.002	0.006	3.5×10^{-6}
榴辉岩 Eclogite (GBW04140)	平均值 Average	4.15	560.6	0.704906	3.21	12.38	0.512279
	RSD(%)	1.8	1.3	0.0038	1.6	1.8	0.0011
	F 实测值 F_{measure}	0.71	1.01	1.15	1.59	1.90	1.92
	$u_{bb}(u_{bb}')$	0.02	0.42	5.8×10^{-6}	0.02	0.11	2.9×10^{-6}
花岗岩 Granite (GBW04141)	平均值 Average	64.0	384.0	0.713094	2.49	15.26	0.511153
	RSD(%)	1.1	0.85	0.0031	1.2	1.2	0.0008
	F 实测值 F_{measure}	1.20	1.56	1.84	1.11	0.72	1.08
	$u_{bb}(u_{bb}')$	0.18	1.30	1.1×10^{-5}	0.006	0.006	7.0×10^{-7}

均匀性检验时所使用的取样量^[28],即橄榄岩 1g、榴辉岩和花岗岩各 0.3g,在这个取样量范围内,不会由于样品不均匀性影响标准物质特性量值的测定结果。

2.2 候选物稳定性检验

稳定性研究是考察样品在给定储存条件下的长期稳定性,按照不定期(先短后长)原则,采用与定值相同的方法测定,分别将 0、4、8、17、26 个月间的数据进行统计,按照 GB/T 15000.3—2008/ISO Guide 35:2006 推荐的一元线性拟合模型对稳定性进行评价并计算不确定度。当斜率 b_1 的绝对值 $|b_1| < t_{0.95, n-2} \times s(b_1)$, t 为检验临界值,斜率是不显著的,未观测到不稳定性。

稳定性不确定度计算公式如下:

$$u_s = s(b_1) \times t \quad (3)$$

式中: b_1 为拟合直线的斜率; $s(b_1)$ 为斜率标准偏差的估计值; t 为稳定性研究持续的时间。

经检验,橄榄岩、榴辉岩和花岗岩的 6 个特性量值(Rb、Sr、Sm、Nd 含量和 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 、 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 比值)的 $|b_1| < t_{0.95, n-2} \times s(b_1)$, $t_{0.95, 3} = 3.18$, 在检

验期间内都是稳定的。岩石粉末样品在储存条件(0~40℃)下其特性量值不会发生变化。稳定性检验结果和不确定度 u_s 列于表 4。

2.3 定值方法、溯源性和质量控制

橄榄岩、榴辉岩和花岗岩 Rb-Sr、Sm-Nd 同位素标准物质定值,采用多家实验室联合定值测试的方法,邀请 8 家实验室参与定值工作。每家实验室每个特性量值提供 6 个数据。Rb、Sr、Sm 和 Nd 含量测定采用同位素稀释质谱法, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 、 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 比值测定采用多接收器热电离质谱法和电感耦合等离子体质谱法。

标准物质研制过程中,Rb、Sr、Sm、Nd 稀释剂均购自美国橡树岭国家实验室,稀释剂浓度分别使用 SRM3145a(Rb)、SRM3153a(Sr)、SRM3147a(Sm) 和 SRM3135a(Nd) 标准溶液进行准确标定。Rb、Sr、Sm、Nd 含量均可溯源至 SRM 标准溶液。 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 和 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 同位素比值分析使用国际通用的 SRM987、JNdi-1 和 GBW04440 作为标准,以 $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 8.37521$ 和 $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.7219$ 作为质量分馏校正

表 4 标准物质候选物稳定性检验结果和不确定度

Table 4 Stability tests and uncertainties for the reference material candidates

标准物质候选物 名称及编号 Reference materials names and codes	参数 Parameters	累计时间 (月) Time (Month)	Rb 含量			Nd 含量		
			Rb concentration ($\mu\text{g/g}$)	Sr concentration ($\mu\text{g/g}$)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Sm 含量 ($\mu\text{g/g}$)	Nd concentration ($\mu\text{g/g}$)	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$
橄榄岩 Peridotite (GBW04139)	测定值 Measurement values	0	0.166	12.65	0.704464	0.092	0.345	0.512676
		4	0.168	12.71	0.704458	0.092	0.348	0.512674
		8	0.168	12.71	0.704458	0.092	0.349	0.512675
		17	0.168	12.70	0.704460	0.093	0.352	0.512668
		26	0.168	12.70	0.704462	0.092	0.350	0.512667
	统计结果 Statistical results	b_1	4.2×10^{-5}	0.0010	1.4×10^{-8}	3.2×10^{-5}	1.9×10^{-4}	-2.5×10^{-7}
		$t_{0.95, \nu} \times u_s$	1.6×10^{-4}	0.0044	4.6×10^{-7}	6.2×10^{-5}	2.9×10^{-4}	3.3×10^{-7}
	U_{lis}	0.0013	0.036	3.8×10^{-6}	5.1×10^{-4}	0.0024	2.7×10^{-6}	
榴辉岩 Eclogite (GBW04140)	测定值 Measurement values	0	4.13	559	0.704914	3.21	12.66	0.512274
		4	4.14	561	0.704912	3.21	12.54	0.512276
		8	4.14	566	0.704916	3.23	12.66	0.512272
		17	4.14	565	0.704918	3.23	12.67	0.512271
		26	4.14	566	0.704918	3.23	12.65	0.512271
	统计结果 Statistical results	b_1	3.0×10^{-4}	0.23	2.2×10^{-7}	9.2×10^{-4}	1.8×10^{-3}	-1.6×10^{-7}
		$t_{0.95, \nu} \times u_s$	8.4×10^{-4}	0.37	2.4×10^{-7}	1.0×10^{-3}	9.0×10^{-3}	2.4×10^{-7}
	U_{lis}	0.007	3.0	1.9×10^{-6}	0.0082	0.074	2.0×10^{-6}	
花岗岩 Granite (GBW04141)	测定值 Measurement values	0	63.9	381	0.713093	2.49	15.24	0.511154
		4	64.6	381	0.713091	2.50	15.30	0.511157
		8	64.0	380	0.713092	2.47	15.26	0.511152
		17	64.0	380	0.713097	2.45	15.22	0.511152
		26	63.6	380	0.713096	2.46	15.22	0.511152
	统计结果 Statistical results	b_1	-0.018	-0.038	2.0×10^{-7}	-0.0018	-0.0018	-1.3×10^{-7}
		$t_{0.95, \nu} \times u_s$	0.047	0.077	2.8×10^{-7}	0.0020	0.0043	3.0×10^{-7}
	U_{lis}	0.39	0.63	2.3×10^{-6}	0.017	0.035	2.5×10^{-6}	

值,通过指数法校正计算得到⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 和¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd 比值。⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 和¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd 比值可溯源至 SRM987 碳酸锶标准物质和 GBW04440 钕同位素标准物质。

各家实验室在定值分析过程中,使用 JNdi-1 和 GSB04-3258—2015^[29] 作为钕同位素比值仪器校正标准,SRM987 作为锶同位素比值仪器校正标准。采用 GBW04411、GBW04419 和 BCR-2 作为监控标准,监控定值全过程分析数据的质量。

2.4 数据统计处理和不确定度评估

2.4.1 测试数据统计处理

对获得的有效数据,采用 Grubbs 检验法和 Dixon 检验法分别对每组测定数据的一致性进行检验,采用 Cochran 检验法对各组测定数据之间平均值和方差的一致性分别进行检验。检验发现的可疑值和离群值,本项目全部予以剔除。剔除可疑值和离群值后的所有数据,采用夏皮罗-威尔克法(Shapiro-Wilk)进行正态分布检验。所有服从正态分布特征的数值,采用算术平均值法定值^[30]。

2.4.2 认定值确定

对标准物质的特性量值进行测定时,由 m 个实验室,每个实验室测定 n 次,每个实验室的测定平均值为 \bar{X}_i 。所有测量数据经过上述统计检验,剔除异常数据后,对于所有 \bar{X}_i 间等精度且服从正态分布的数据计算总均值作为最终计算定值结果。总均值

(\bar{X}) 由下式(4)计算得到:

$$\bar{X} = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \bar{X}_i \quad (4)$$

2.4.3 不确定度评定

根据 JJF 1343—2012 的要求,标准物质的特性值不确定度主要考虑:批内瓶间差异引起的不均匀性不确定度分量(u_{bb} 或 u_{bb}');实验室保存引起的长期不稳定性不确定度分量(u_s);协作测定的不确定度分量(u_{char}),包含定值过程引入的 A 类不确定度 u_A 和 B 类不确定度 u_B 。B 类不确定度是通过分析过程中可能引入不确定度来源的各因素进行逐项分析评估得到。其中同位素稀释方法测定 Rb、Sr、Sm、Nd 含量的 B 类不确定度评估按照 JJF 1267—2010 进行。因此,本项目研制的标准物质的合成标准不确定度(u_{CRM})采用下式(5)进行合成:

$$u_{CRM} = \sqrt{u_{char}^2 + u_{bb}^2 + u_s^2} \\ = \sqrt{u_A^2 + u_B^2 + u_{bb}^2 + u_s^2} \quad (5)$$

总不确定度为扩展不确定度 $U_{CRM} = k \times u_{CRM}$ (包含因子 k 等于 2)。认定值和不确定度见表 5。标准物质不确定度的评估,与现有同类标准物质相比,涉及不确定因素更加全面。

表 5 标准物质认定值和不确定度

Table 5 Certified values and uncertainties for the reference materials GBW04139, GBW04140 and GBW04141

标准物质名称 Reference materials names	标准物质编号 Reference materials codes	认定值和不确定度 Certified values and uncertainties	Rb 含量 Rb concentration ($\mu\text{g/g}$)	Sr 含量 Sr concentration ($\mu\text{g/g}$)	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	Sm 含量 Sm concentration ($\mu\text{g/g}$)	Nd 含量 Nd concentration ($\mu\text{g/g}$)	¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd
橄榄岩钕锶钐钕元素含量及 ⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr、 ¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd 标准物质 Peridotite certified reference material for Rb, Sr, Sm, Nd concentration and ⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr, ¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd	GBW04139	认定值 Certified values	0.17	12.7	0.704465	0.10	0.36	0.512647
		U_{CRM}	0.02	0.5	0.000067	0.02	0.03	0.000081
榴辉岩钕锶钐钕元素含量及 ⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr、 ¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd 标准物质 Eclogite certified reference material for Rb, Sr, Sm, Nd concentration and ⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr, ¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd	GBW04140	认定值 Certified values	4.1	563	0.704915	3.3	12.6	0.512264
		U_{CRM}	0.2	33	0.000052	0.3	0.7	0.000026
花岗岩钕锶钐钕元素含量及 ⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr、 ¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd 标准物质 Granite certified reference material for Rb, Sr, Sm, Nd concentration and ⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr, ¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd	GBW04141	认定值 Certified values	64	382	0.713109	2.4	15.1	0.511142
		U_{CRM}	3	13	0.000071	0.2	0.7	0.000023

3 结论

采自中国代表性区域的橄榄岩、榴辉岩和花岗岩,研制了三个岩石铷-锶、钐-钕同位素标准物质,已被批准为国家一级标准物质(批准编号为GBW04139、GBW04140和GBW04141),与现有的岩石标准物质互为补充,进一步完善了不同基体类型的岩石铷-锶、钐-钕同位素标准物质。标准物质候选物来源于实际地质样品,它们的基体性质,Rb、Sr、Sm、Nd的浓度水平和 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 、 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 同位素比值特征与实际地质样品具有较好的一致性。与中国已有类似标准物质相比,该批标准物质定值目标物种类更多,每个标准物质含有6个特性量值,能够满足不同样品铷-锶、钐-钕同位素测定的质量监控需求,为使用者带来更多便利。

这三个标准物质可应用于地质样品铷-锶、钐-钕同位素分析方法验证、分析质量控制和实验室能力评价,也可应用于实验室相关样品分析能力验证及实验人员考核等工作,将为铷-锶、钐-钕同位素测量结果的可比性和可靠性提供坚实保障。由于地质样品基体复杂,今后还需要研制更多岩石矿物的铷-锶、钐-钕同位素标准物质,使标准物质系列化和多样化,满足不同样品分析需求。

致谢:中国8家实验室参加了该标准物质的联合定值,分别是:中国科学院地质与地球物理研究所、中国地质调查局天津地质调查中心、中国科学技术大学地球与空间科学学院、中国地质调查局武汉地质调查中心、核工业北京地质研究院、南京大学地球科学与工程学院、国家海洋局第一海洋研究所、中国地质调查局国家地质实验测试中心。岩石样品的采集由中国科学技术大学、中国科学院地质与地球物理研究所协助完成。候选物的制备由中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所协助完成。澳大利亚阿德莱德大学对定值结果进行了比对验证。南京聚谱检测科技有限公司和北京科荟测试技术有限公司对标准物质进行应用研究。在此一并表示感谢!

4 参考文献

[1] Faure G. Isotopes: Principles and applications (3rd edition) [M]. Hoboken: Wiley, 2004: 928.

[2] Dera G, Prunier J, Smith P L, et al. Nd isotope constraints on ocean circulation, paleoclimate, and continental drainage during the Jurassic Breakup of Pangea [J]. Gondwana Research, 2015, 27: 1599 - 1615.

[3] Blaser P, Lippold J, Gutjahr M, et al. Extracting foraminiferal seawater Nd isotope signatures from bulk deep sea sediment by chemical leaching [J]. Chemical Geology, 2016, 439: 189 - 204.

[4] Tillberg M, Drake H, Zack T, et al. *In situ* Rb - Sr dating of slicken fibres in deep crystalline basement faults [J]. Scientific Reports, 2020, 10(1): 1 - 13.

[5] Fisher C, Bauer A, Vervoort J, et al. Disturbances in the Sm - Nd isotope system of the Acasta Gneiss Complex—Implications for the Nd isotope record of the early Earth [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2020, 530: 115900.

[6] Yang Y H, Zhang H F, Chu Z Y, et al. Combined chemical separation of Lu, Hf, Rb, Sr, Sm and Nd from a single rock digest and precise and accurate isotope determinations of Lu - Hf, Rb - Sr and Sm - Nd isotope systems using multi-collector ICP - MS and TIMS [J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2010, 290: 120 - 126.

[7] 刘文刚, 刘卉, 李国占, 等. 离子交换树脂在地质样品 Sr - Nd 同位素测定中的应用 [J]. 地质学报, 2017, 91(11): 2584 - 2592.

Liu W G, Liu H, Li G Z, et al. The application of ion exchange resins in Sr - Nd isotopic assay of geological samples [J]. Acta Geologica Sinica, 2017, 91(11): 2584 - 2592.

[8] Li C F, Chu Z Y, Guo J H, et al. A rapid single column separation scheme for high - precision Sr - Nd - Pb isotopic analysis in geological samples using thermal ionization mass spectrometry [J]. Analytical Methods, 2015, 7(11): 4793 - 4802.

[9] 朱志勇, 潘辰旭, 朱祥坤. 利用套柱法快速分离提纯 Sr 和 Nd 元素 [J]. 岩矿测试, 2020, 39(4): 515 - 524.

Zhu Z Y, Pan C X, Zhu X K. Purification of Sr and Nd for isotope analysis with multiple - column method [J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(4): 515 - 524.

[10] Li C F, Li X H, Li Q L, et al. Directly determining $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ isotope ratios using thermal ionization mass spectrometry for geological samples without separation of Sm - Nd [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2011, 26: 2012 - 2022.

[11] Li C F, Li X H, Li Q, et al. Rapid and precise determination of Sr and Nd isotopic ratios in geological samples from the same filament loading by thermal ionization mass spectrometry employing a single - step separation scheme [J]. Analytical Chimica Acta, 2012, 727: 54 - 60.

[12] 曾美云, 陈燕波, 刘金, 等. 高磷铁矿石成分分析标准物质研制 [J]. 岩矿测试, 2019, 38(2): 212 - 221.

- Zeng M Y, Chen Y B, Liu J, et al. Preparation of high-phosphorus iron ore reference materials for chemical composition analysis [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2019, 38(2): 212-221.
- [13] Tanaka T, Togashi S, Kamioka H, et al. JNdi-1: A neodymium isotopic reference in consistency with La Jolla neodymium [J]. *Chemical Geology*, 2000, 168: 279-281.
- [14] 张宏福. 橄榄岩-熔体的相互作用: 岩石圈地幔组成转变的重要方式[J]. *地学前缘*, 2006, 13(2): 65-75.
Zhang H F. Peridotite-melt interaction: An important mechanism or the compositional transformation of lithospheric mantle [J]. *Earth Science Frontiers*, 2006, 13(2): 65-75.
- [15] 刘贻灿, 李曙光, 徐树桐, 等. 大别山北部榴辉岩的 Sm-Nd 年龄测定及其对麻粒岩相退变质时间的制约 [J]. *地球化学*, 2001, 30(1): 79-87.
Liu Y C, Li S G, Xu S T, et al. Sm-Nd dating of eclogites from northern Dabie Mountains and constraints on the timing of granulite-facies retrogression [J]. *Geochimica*, 2001, 30(1): 79-87.
- [16] 石玉若, 张宗清, 刘敦一, 等. 湖北省随州三里岗地区二长花岗岩 Rb-Sr/⁴⁰Ar/³⁹Ar 同位素年龄 [J]. *地球学报*, 2005, 26(1): 17-20.
Shi Y R, Zhang Z Q, Liu D Y, et al. Rb-Sr and ⁴⁰Ar/³⁹Ar ages of the adamellite in Sanligang Area [J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 2005, 26(1): 17-20.
- [17] 王学求, 张勤, 白金峰, 等. 地球化学基准与环境监测实验室分析指标对比与建议 [J]. *岩矿测试*, 2020, 39(1): 1-14.
Wang X Q, Zhang Q, Bai J F, et al. Comparison of laboratory analysis parameters and guidelines for global geochemical baselines and environmental monitoring [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2020, 39(1): 1-14.
- [18] Song Y, Frey F A. Geochemistry of peridotite xenoliths in basalt from Hannuoba, eastern China: Implications for subcontinental mantle heterogeneity [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1989, 53: 97-113.
- [19] 李曙光, 安诗超. 变质岩同位素年代学: Rb-Sr 和 Sm-Nd 体系 [J]. *地学前缘*, 2014, 21(3): 246-255.
Li S G, An S C. Isotopes geochronology of metamorphic rocks: Rb-Sr and Sm-Nd systematics [J]. *Earth Science Frontiers*, 2014, 21(3): 246-255.
- [20] 洪大卫, 王涛, 童英. 中国花岗岩概述 [J]. *地质论评*, 2007, 53(增刊): 9-16.
Hong D W, Wang T, Tong Y. An outline about granitoids in China [J]. *Geological Review*, 2007, 53(Supplement): 9-16.
- [21] 张宗清, 张国伟, 唐索寒, 等. 南秦岭地质地层同位素年代 [M]. 北京: 地质出版社, 2007.
Zhang Z Q, Zhang G W, Tang S H, et al. Isotopic geochronology of South Qinling metamorphic strata [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2007.
- [22] Na C, Nakano T, Tazawa T, et al. A systematic and practical method of liquid chromatography for the determination of Sr and Nd isotopic ratios and REE concentrations in geological samples [J]. *Chemical Geology*, 1995, 123(1-4): 225-237.
- [23] 李潮峰, 李献华, 周红英, 等. 微量岩石样品中 Rb-Sr 和 Pb 一步分离及高精度热电质谱测试 [J]. *地球化学*, 2011, 40(5): 399-406.
Li C F, Li X H, Zhou H Y, et al. Single-step separation of Rb-Sr and Pb from minor rock samples and high precision determination using thermal ionization mass spectrometry [J]. *Geochimica*, 2011, 40(5): 399-406.
- [24] 濮巍, 赵葵东, 凌洪飞, 等. 新一代高精度高灵敏度的表面热电质谱仪 (Triton TI) 的 Nd 同位素测定 [J]. *地球学报*, 2004, 25(2): 271-274.
Pu W, Zhao K Z, Ling H F, et al. High precision Nd isotope measurement by Triton TI mass spectrometry [J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 2004, 25(2): 271-274.
- [25] 叶笑江, 张宗清. Nd 比值测定中的 Sm, Nd 分离——HDEHP 分离法 [J]. *分析测试学报*, 1990, 9(3): 6-10.
Ye X J, Zhang Z Q. Separation of Sm and Nd in the determination of Nd ratio [J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 1990, 9(3): 6-10.
- [26] Chu Z Y, Chen F K, Yang Y H, et al. Precise determination of Sm, Nd concentrations and Nd isotopic compositions at the nanogram level in geological samples by thermal ionization mass spectrometry [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2009, 24: 1534-1544.
- [27] 何学贤, 唐索寒, 朱祥坤, 等. 多接收器等离子体质谱 (MC-ICP-MS) 高精度测定 Nd 同位素方法 [J]. *地球学报*, 2007, 28(4): 405-410.
He X X, Tang S H, Zhu X K, et al. Precise measurement of Nd isotopic ratios by means of multi-collector magnetic sector inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 2007, 28(4): 405-410.
- [28] 国家标准物质管理委员会. 标准物质的研制管理与应用 [M]. 北京: 中国计量出版社, 2010.
National Administrative Committee for Certified Reference Material. Preparation, management and application of reference material [M]. Beijing: China Metrology Publishing House, 2010.

[29] Li J, Tang S H, Zhu X K, et al. Production and certification of the reference material GSB 04 - 3258 - 2015 as a ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd isotope ratio reference [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2017, 41 (2) :255 - 267.

[30] 国家标准物质管理委员会. 标准物质定值原则和统

计学原理 [M]. 北京: 中国质检出版社, 2011.

National Administrative Committee for Certified Reference Material. Reference material—General and statistical principles for certification [M]. Beijing: China Zhijian Publishing House, 2011.

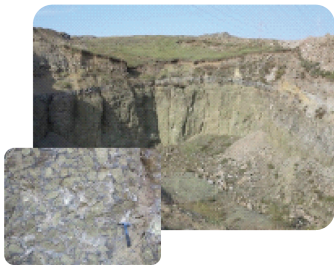
Preparation of the Reference Materials for Rb - Sr and Sm - Nd Isotope Analysis

TANG Suo - han, LI Jin, PAN Chen - xu, LIU Hui, YAN Bin

(Laboratory of Isotope Geology, Ministry of Natural Resources; Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China)

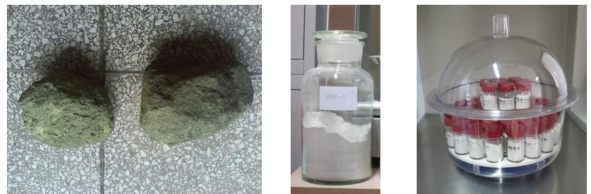
HIGHLIGHTS

- (1) Certified reference materials (CRMs), peridotite, eclogite and granite can be used to effectively monitor the whole process of Rb - Sr and Sm - Nd isotope analysis of similar samples.
- (2) Each of the three CRMs has six property values, including Rb, Sr, Sm, Nd concentration, ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr and ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd ratios.
- (3) The determination method, uncertainty evaluation, and accuracy of the determination have reached the level of research and development of similar reference materials in the world.



Sampling site of Peridotite: Wanquan County, Hebei Province, China

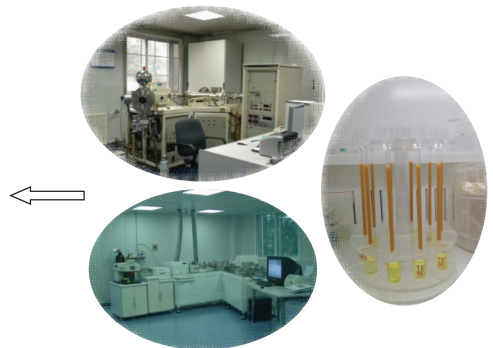
Sampling preparation: shatter, sieving, mixing and bottling



Each of the three CRMs has six property values, which are Rb, Sr, Sm, Nd concentration, ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr and ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd



Peridotite, Eclogite and Granite isotopic reference materials have been approved as First class of National Certified Reference and labeled GBW04139, GBW04140 and GBW04141, respectively



Rb, Sr, Sm and Nd were purified by chromatographic separation, and their concentrations were analyzed by ID-TIMS, ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr and ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd were determined by TIMS and MC-ICP-MS, respectively

ABSTRACT

BACKGROUND: One Rb – Sr certified reference materials (GBW04411) and one Sm – Nd certified reference materials (GBW04419) for geological age, which are potash feldspar and basalt respectively, were produced and certified about 30 years ago. They have only one certified value and their matrices differ from many other geological samples. To better assess the quality of chromatographic separation, measurement procedures and mass spectrometry performance when analyzing Rb – Sr and Sm – Nd, three CRMs which are peridotite, eclogite and granite for Rb – Sr and Sm – Nd analysis were produced, and labelled GBW04139, GBW04140 and GBW04141 respectively.

OBJECTIVES: To prepare certified reference materials for analysis of Rb – Sr and Sm – Nd isotopes of different types of rocks.

METHODS: Peridotite, eclogite and granite from typical areas in China were used as candidates. Referring to ‘Determinations for isotopes of lead, strontium and neodymium in rock samples (GB/T 17672—1999)’, ‘Determination of Rb – Sr isotopic geological age and Sr isotope ratio in rocks and minerals (DZ/T 0184.4—1997)’, ‘Determination of Sm – Nd isotopic geological age and Nd isotope ratio in rocks and minerals (DZ/T 0184.6—1997)’, Rb, Sr, Sm and Nd were purified by chromatographic separation, and their concentrations were analyzed by ID – TMS, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios were determined by TMS and MC – ICP – MS, respectively.

RESULTS: For homogeneity testing of the three CRMs, fifteen bottles of each were randomly selected (from the 200 bottles prepared) for analysis. F – testing was used to study homogeneity. The result was insignificant ($1 < F < F_{\text{critical}}(v_{\text{among}}, v_{\text{within}})$), demonstrating that the three CRMs had very good homogeneity. On the basis of the homogeneity study, the minimum sample required to ensure homogeneity was 1g for Peridotite, and 0.3g for Eclogite and Granite. The long – term stability of the samples was evaluated five times over 26 months. A linear model was used as a basic model for evaluating stability of Rb, Sr, Sm, Nd concentration and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$. Given that $|b_1| < t_{0.95,3} \times s(b_1)$, the slope was insignificant and no instability was observed. The certified value was calculated from the unweighted means of the results submitted by the participating laboratories, including Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences; Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences; Tianjin Center, China Geological Survey; School of Earth and Space Sciences, University of Science and Technology of China; Wuhan Center, China Geological Survey; Beijing Research Institute of Uranium of Geology; School of Earth Sciences and Engineering, Nanjing University; First Institute of Oceanography, State Oceanic Administration of China; and National Research Center for Geoanalysis. Uncertainties associated with batch characterisation (u_{char}), possible between – bottle variations (u_{bb} or u_{bb}') and those derived from effects related to long – term storage (u_s) can be expressed as standard uncertainties and combined as follows:

$$U_{\text{CRM}} = k \times \sqrt{u_{\text{char}}^2 + u_{\text{bb}}^2 + u_s^2}$$

A coverage factor of $k=2$ was used. Certified values and uncertainties of GBW04139, GBW04140 and GBW04141 were shown in the following table. The accuracy of isotope ratio reached or was better than that of similar standard materials.

CRMs and their codes	Certified value $\pm U_{\text{CRM}}$					
	Rb ($\mu\text{g/g}$)	Sr ($\mu\text{g/g}$)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Sm ($\mu\text{g/g}$)	Nd ($\mu\text{g/g}$)	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$
Peridotite certified reference material for Rb, Sr, Sm, Nd concentration and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ (GBW04139)	0.17 ± 0.02	12.7 ± 0.5	0.704465 ± 0.000067	0.10 ± 0.02	0.36 ± 0.03	0.512647 ± 0.000081
Eclogite certified reference material for Rb, Sr, Sm, Nd concentration and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ (GBW04140)	4.1 ± 0.2	563 ± 33	0.704915 ± 0.000052	3.3 ± 0.3	12.6 ± 0.7	0.512264 ± 0.000026
Granite certified reference material for Rb, Sr, Sm, Nd concentration and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ (GBW04141)	64 ± 3	382 ± 13	0.713109 ± 0.000071	2.4 ± 0.2	15.1 ± 0.7	0.511142 ± 0.000023

CONCLUSIONS: All the rocks used for CRMs were collected from typical regions of Peridotite, Eclogite and Granite, the matrix were consistent with the geological samples. The three CRMs can meet the requirements of Rb – Sr and Sm – Nd analysis for rock samples.

KEY WORDS: certified reference materials; Rb – Sr isotope; Sm – Nd isotope; homogeneity; stability; certified values