



第三届非传统稳定同位素暑期课程

铬同位素地球化学

王相力

**University of South Alabama (USA)
Dauphin Island Sea Lab (DISL)**

**西北大学
2020年8月·云端**



铬稳定同位素综述性文章



- Wei et al. 2019
Chemical Geology
- Cole et al. 2018
Encyclopedia of Geochemistry
- Qin and Wang 2017
Reviews in Mineralogy and Geochemistry
- Johnson and Bullen 2004
Reviews in Mineralogy and Geochemistry

Reviews in Mineralogy & Geochemistry
Vol. 55, pp. 289-317, 2004
Copyright © Mineralogical Society of America

Mass-Dependent Fractionation of Selenium and Chromium Isotopes in Low-Temperature Environments

Thomas M. Johnson
Department of Geology
University of Illinois at Urbana-Champaign
Urbana, Illinois, 61801, U.S.A.

Thomas D. Bullen
Water Resources Division
United States Geological Survey
Menlo Park, California, 94025, U.S.A.

Reviews in Mineralogy & Geochemistry
Vol. 82 pp. 379-414, 2017
Copyright © Mineralogical Society of America

Chromium Isotope Geochemistry

Liping Qin
CAS Key Laboratory of Crust-Mantle Materials and Environment
University of Science and Technology of China
Hefei
Anhui, 230026
China
lpqin@ustc.edu.cn

Xiangli Wang
Yale University
Department of Geology and Geophysics
New Haven, CT 06511
USA
xiangli.wang@yale.edu

Chromium Isotopes

Devon B. Cole¹, Xiangli Wang¹, Liping Qin², Noah J. Planavsky¹ and Christopher T. Reinhard³
¹Department of Geology and Geophysics, Yale University, New Haven, CT, USA
²Department of Earth and Space Science, China University of Science & Technology, Hefei, Hubei, China
³School of Earth and Atmospheric Science, Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA, USA

Chemical Geology 541 (2020) 119570



Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Geology

journal homepage: www.elsevier.com/locate/chemgeo



Biogeochemical cycle of chromium isotopes at the modern Earth's surface and its applications as a paleo-environment proxy

Wei Wei^{a,b,c,*}, Robert Klæbe^{c,d}, Hong-Fei Ling^{b,*,**}, Fang Huang^a, Robert Frei^c



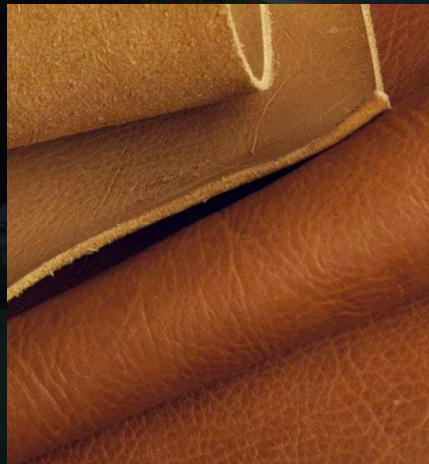
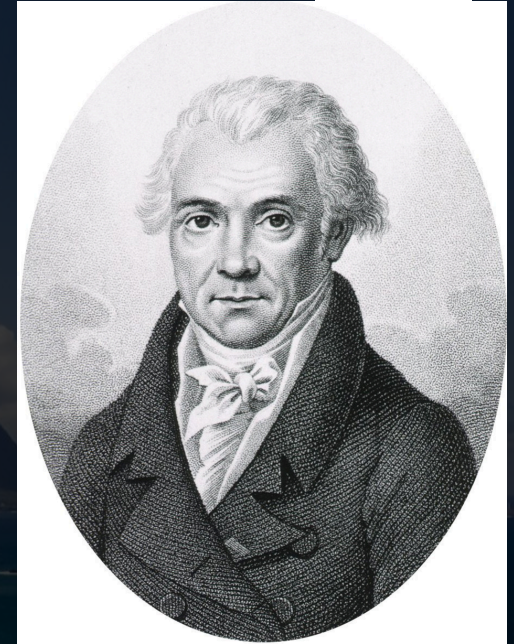


课程目录



- 1. 铬地球化学特性**
- 2. 铬同位素及分析方法**
- 3. 铬同位素分馏机理**
- 4. 地表环境铬同位素循环**
- 5. 铬同位素在古环境中的应用**
- 6. 铬同位素在重金属污染方面的应用**

- 1979年，法国化学家Nicholas-Louis Vauquelin从 PbCrO_4 提取 Cr_2O_3 ，然后用高温木炭还原 Cr_2O_3 得到Cr金属
- 主要应用：工业防腐蚀，染色，催化剂





铬地球化学特性



PERIODIC TABLE OF THE ELEMENTS

PERIOD	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 1.008 H HYDROGEN																	2 4.0026 He HELIUM
2	3 6.94 Li LITHIUM	4 9.0122 Be BERYLLIUM																
3	11 22.990 Na SODIUM	12 24.305 Mg MAGNESIUM																
4	19 39.098 K POTASSIUM	20 40.078 Ca CALCIUM	21 44.956 Sc SCANDIUM	22 47.867 Ti TITANIUM	23 50.942 V VANADIUM	24 51.996 Cr CHROMIUM	25 54.938 Mn MANGANESE	26 55.845 Fe IRON	27 58.933 Co COBALT	28 58.693 Ni NICKEL	29 63.546 Cu COPPER	30 65.38 Zn ZINC	31 69.723 Ga GALLIUM	32 72.64 Ge GERMANIUM	33 74.922 As ARSENIC	34 78.971 Se SELENIUM	35 79.904 Br BROMINE	36 83.798 Kr KRYPTON
5	37 85.468 Rb RUBIDIUM	38 87.62 Sr STRONTIUM	39 88.906 Y YTTRIUM	40 91.224 Zr ZIRCONIUM	41 92.906 Nb NIOBIUM	42 95.95 Mo MOLYBDENUM	43 (98) Tc TECHNETIUM	44 101.07 Ru RUTHENIUM	45 102.91 Rh RHODIUM	46 106.42 Pd PALLADIUM	47 107.87 Ag SILVER	48 112.41 Cd CADMIUM	49 114.82 In INDIUM	50 118.71 Sn TIN	51 121.76 Sb ANTIMONY	52 127.60 Te TELLURIUM	53 126.90 I IODINE	54 131.29 Xe XENON
6	55 132.91 Cs CAESIUM	56 137.33 Ba BARIUM	57-71 La-Lu Lanthanide	72 178.49 Hf HAFNIUM	73 180.95 Ta TANTALUM	74 183.84 W TUNGSTEN	75 186.21 Re RHENIUM	76 190.23 Os OSMIUM	77 192.22 Ir IRIDIUM	78 195.08 Pt PLATINUM	79 196.97 Au GOLD	80 200.59 Hg MERCURY	81 204.38 Tl THALLIUM	82 207.2 Pb LEAD	83 208.98 Bi BISMUTH	84 (209) Po POLONIUM	85 (210) At ASTATINE	86 (222) Rn RADON
7	87 (223) Fr FRANCIUM	88 (226) Ra RADIUM	89-103 Ac-Lr Actinide	104 (267) Rf RUTHERFORDIUM	105 (268) Db DUBNIUM	106 (271) Sg SEABORGIUM	107 (272) Bh BOHRIUM	108 (277) Hs HASSIUM	109 (276) Mt MEITNERIUM	110 (281) Ds DARMSTADTIUM	111 (280) Rg ROENTGENIUM	112 (285) Cn COPERNICIUM	113 (285) Nh NIHONIUM	114 (287) Fl FLEROVIUM	115 (289) Mc MOSCOVIUM	116 (291) Lv LIVERMORIUM	117 (294) Ts TENNESSINE	118 (294) Og OGANESSON

LANTHANIDE

57 138.91 La LANTHANUM	58 140.12 Ce CERIUM	59 140.91 Pr PRASEODYMIUM	60 144.24 Nd NEODYMIUM	61 (145) Pm PROMETHIUM	62 150.36 Sm SAMARIUM	63 151.96 Eu EUROPIUM	64 157.25 Gd GADOLINIUM	65 158.93 Tb TERBIUM	66 162.50 Dy DYSPROSIUM	67 164.93 Ho HOLMIUM	68 167.26 Er ERBIUM	69 168.93 Tm THULIUM	70 173.05 Yb YTTERBIUM	71 174.97 Lu LUTETIUM
-------------------------------------	----------------------------------	--	-------------------------------------	-------------------------------------	------------------------------------	------------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	----------------------------------	-----------------------------------	-------------------------------------	------------------------------------

ACTINIDE

89 (227) Ac ACTINIUM	90 232.04 Th THORIUM	91 231.04 Pa PROTACTINIUM	92 238.03 U URANIUM	93 (237) Np NEPTUNIUM	94 (244) Pu PLUTONIUM	95 (243) Am AMERICIUM	96 (247) Cm CURIUM	97 (247) Bk BERKELIUM	98 (251) Cf CALIFORNIUM	99 (252) Es EINSTEINIUM	100 (257) Fm FERMIUM	101 (258) Md MENDELEVIUM	102 (259) No NOBELIUM	103 (262) Lr LAWRENCIUM
-----------------------------------	-----------------------------------	--	----------------------------------	------------------------------------	------------------------------------	------------------------------------	---------------------------------	------------------------------------	--------------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	---------------------------------------	------------------------------------	--------------------------------------



www.periodni.com

(1) Atomic weights of the elements of IUPAC
Pure Appl. Chem., 2013, 85, 2654-2661

Copyright © 2007 Eni Games s.p.a.



铬地球化学特性



原子质量：51.996

质子数：24

中子数：26, 28, 29, 30

基态电子结构： $[\text{Ar}]3d^54s^1$

重金属：（密度 $7.19 \text{ g/cm}^3 > 5 \text{ g/cm}^3$ ）

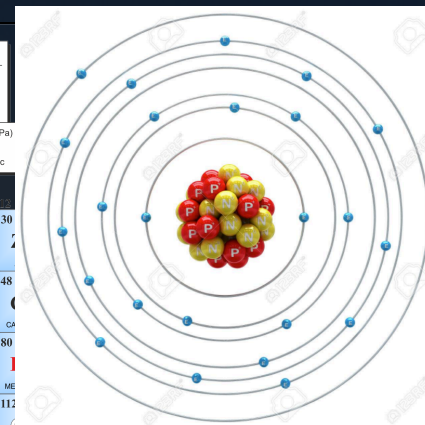
地壳中属于微量元素：（地壳平均值 $92 \text{ ppm} < 100 \text{ ppm}$ ）

相容元素：酸性岩 20 ppm ，基性岩 220 ppm ，超基性岩 2000 ppm

Periodic table showing the position of Chromium (Cr) in the transition metals group. The table includes element symbols, atomic numbers, and names. Chromium (Cr) is highlighted in a red circle.

Metal		Semimetal	Nonmetal
Alkali metal	Alkaline earth metal	Transition metals	Chalcogens element Halogens element Noble gas
Lanthanide	Actinide		

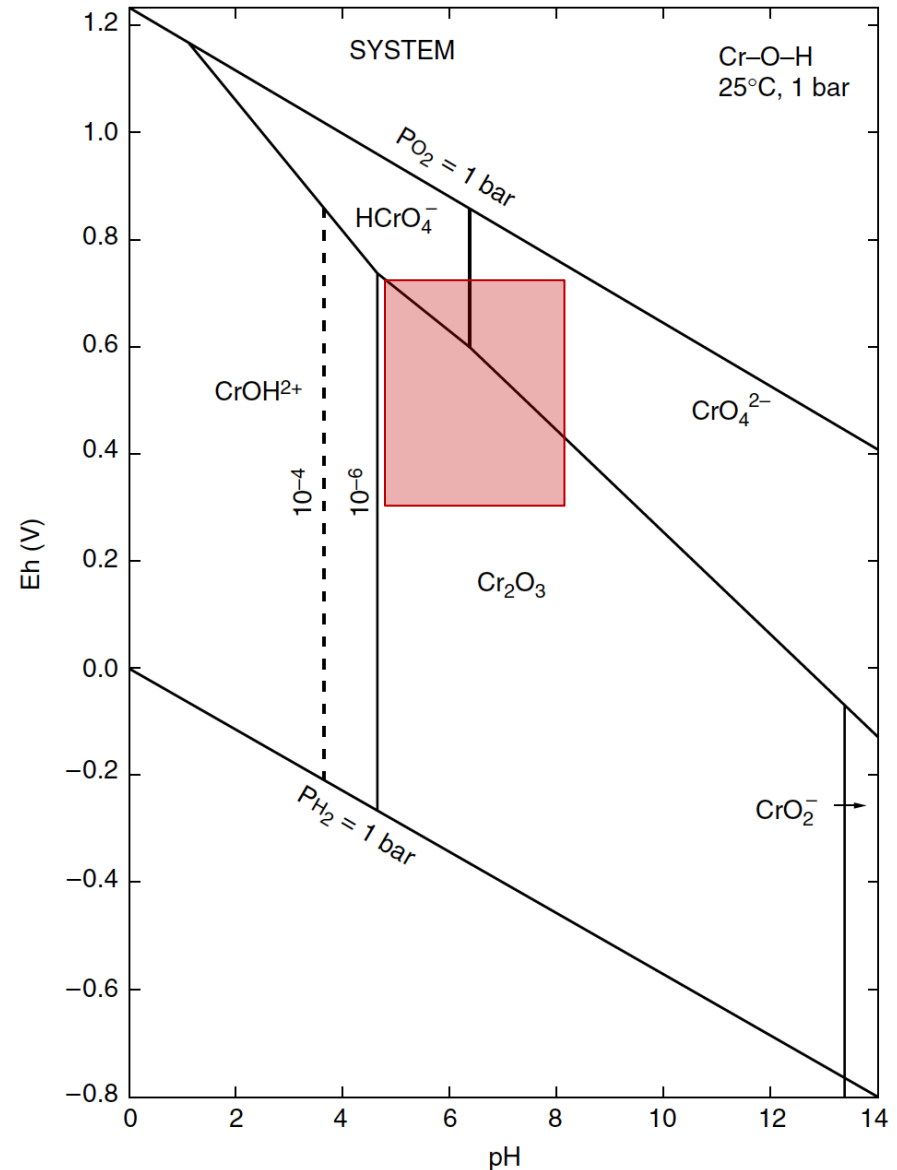
STANDARD STATE (25 °C, 101 kPa)
Ne - gas
Hg - liquid
Fe - solid
Po - synthetic



- **金属铬**，Cr(0)：自然界中罕见
- **三价铬**，Cr(III)：
 - 中性条件下不溶于水
 - 无毒，生命必需元素（葡萄糖代谢）
- **六价铬**，Cr(VI)：
 - 中性条件下易溶于水
 - 皮肤接触：皮疹，穿孔
 - 吞食：肠道紊乱，出血性素质，抽搐
 - 吸入：潜在致癌物（支气管癌）



- 地表近中性pH条件下，溶液铬以六价铬的形式存在，三价铬处于固体形态
- 但有机分子的络合会使三价铬溶于水



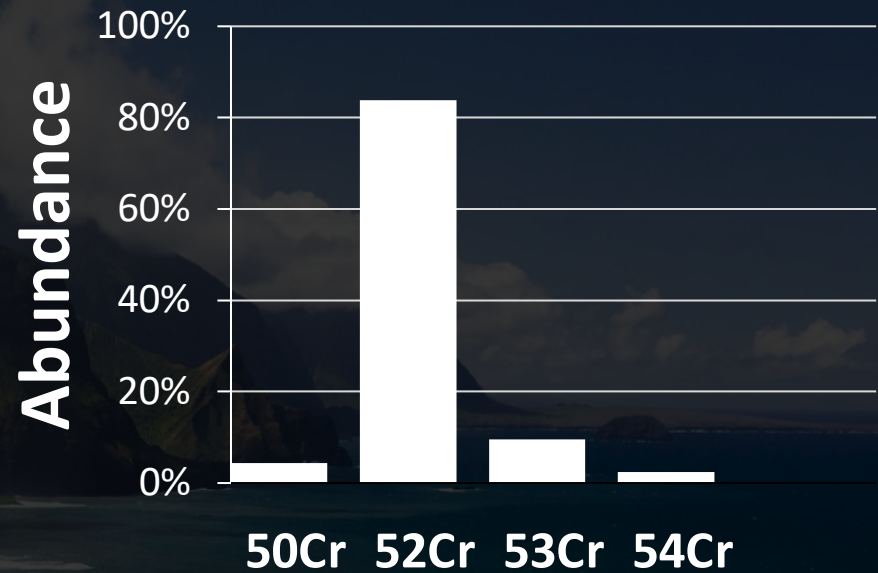


课程目录



1. 铬地球化学特性
2. 铬同位素及分析方法
3. 铬同位素分馏机理
4. 地表环境铬同位素循环
5. 铬同位素在古环境中的应用
6. 铬同位素在重金属污染方面的应用

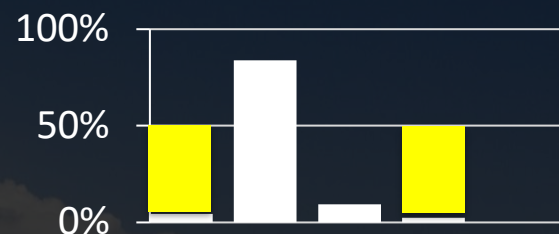
- 铬稳定同位素
- ^{50}Cr : 4.3%
- ^{52}Cr : 83.8%
- ^{53}Cr : 9.5%
- ^{54}Cr : 2.4%



$$\delta^{53}\text{Cr} = \left(\frac{(^{53}\text{Cr} / ^{52}\text{Cr})_{\text{sample}}}{(^{53}\text{Cr} / ^{52}\text{Cr})_{\text{SRM 979}}} - 1 \right) \cdot 1000\text{‰}$$

现有提纯技术很难达到95%以上
因此铬同位素分析需要双稀释剂技术
原理

- 已知双稀释剂 $^{54}\text{Cr}/^{50}\text{Cr}$
- 测得双稀释剂 $^{54}\text{Cr}/^{50}\text{Cr}$



处理和分析过程产生的
质量歧视



校正样品里的 $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$

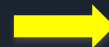
优点

- 校正样品处理和仪器分析过程中的同位素分馏
- 无需100%回收率
- 可同时获得高精度同位素成分和浓度
- 分析速度快，且可对每一个分析cycle进行校正

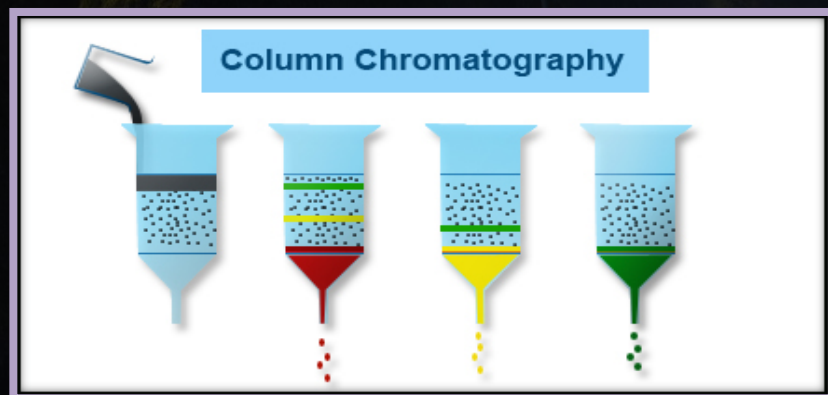
^{54}Cr - ^{50}Cr 双稀释
剂与样品混合



离子交
换树脂



质谱分析

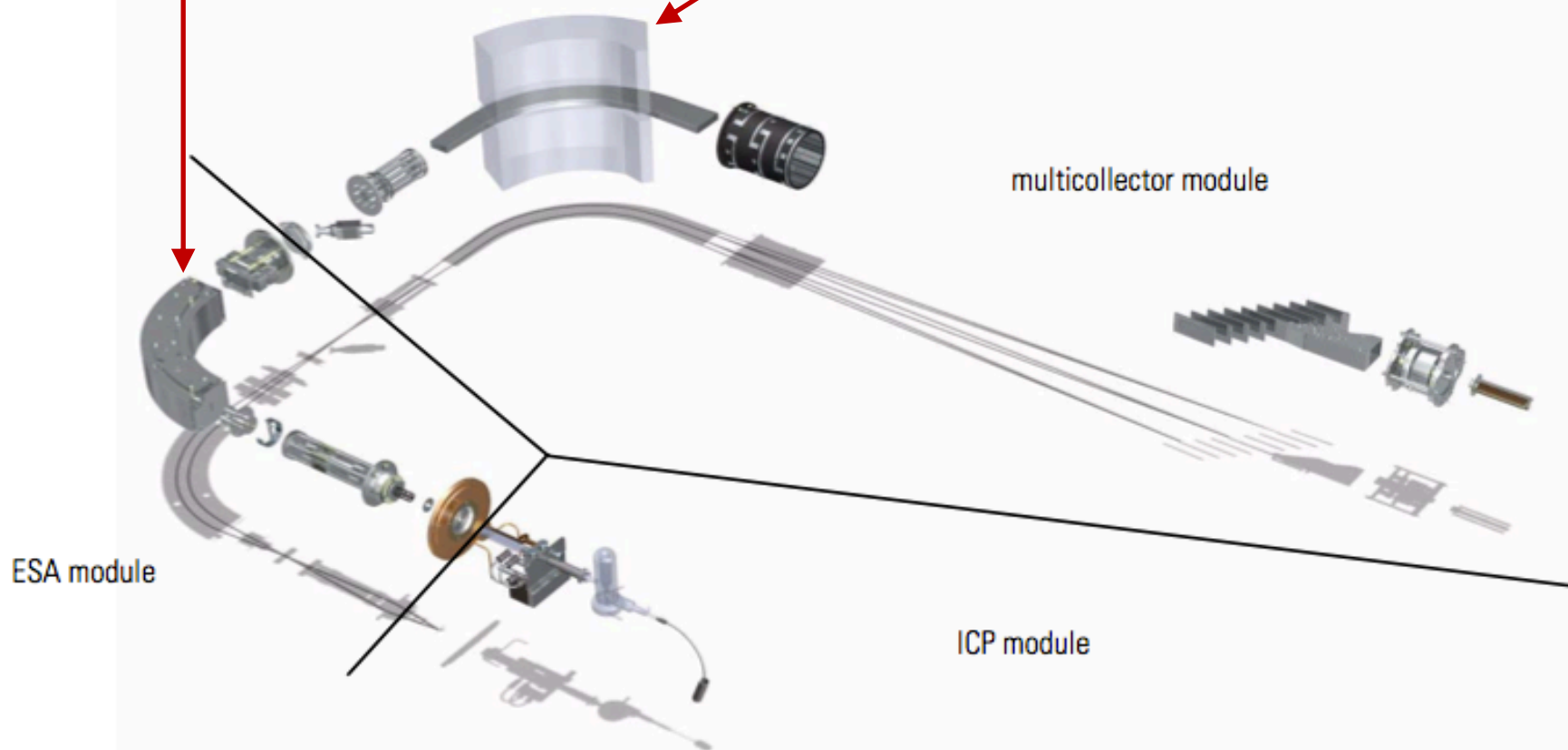


MC-ICP-MS (多接收电感耦合等离子体质谱仪)
或者TIMS (热电离质谱仪)

- 以Cr(VI)的形态提纯
 - 将Cr(III)氧化成Cr(VI)
 - AG1-x8 阴离子树脂
 - 需要额外步骤去除残余干扰阳离子Ti-V-Fe
- 以Cr(III)的形态提纯
 - AG50w-x8阳离子树脂
 - 需要额外步骤去除残余干扰阳离子Fe
- 对于Cr浓度低的淡水或海水样品，需要提前富集Cr
 - $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 共沉淀法
 - $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 共沉淀法
 - 络合树脂

电场能量分析仪
过滤能量低的离子

磁场质量分析仪
基于质核比将同位素分开





高分辨率分析



离子束1 离子束 2

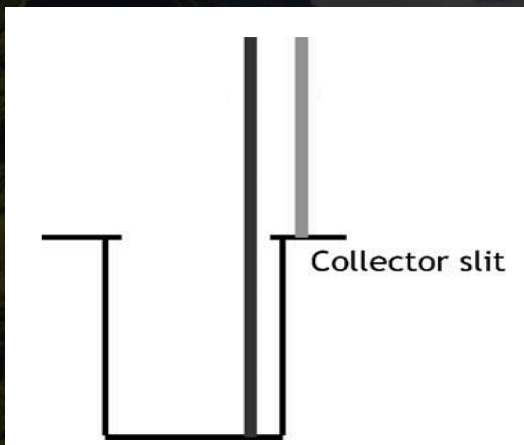


干扰

目标

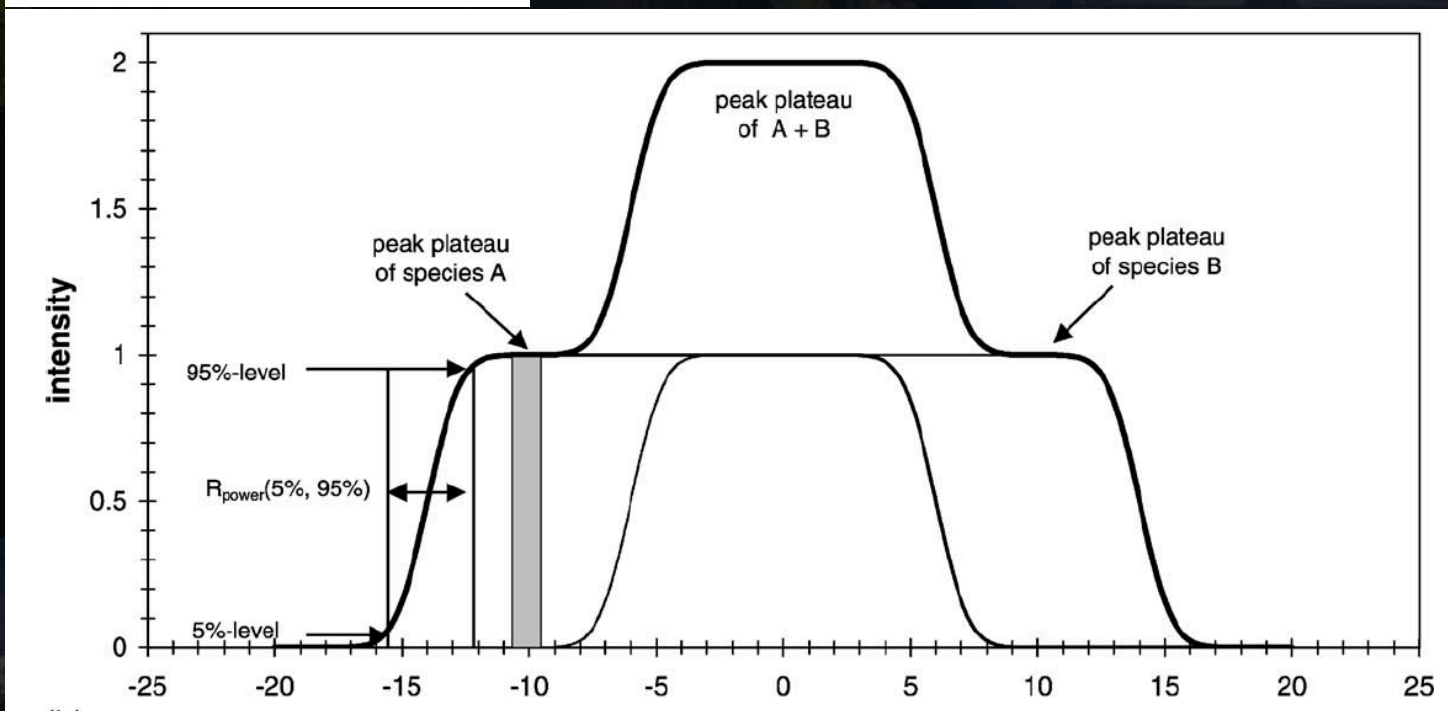
法拉第杯

信号



- 干扰离子被挡在接收器外
- 可分析的质量范围(peak plateau)一般在0.005 个质量单位

Weyer et al. 2003 Int. J. Mass Spec.

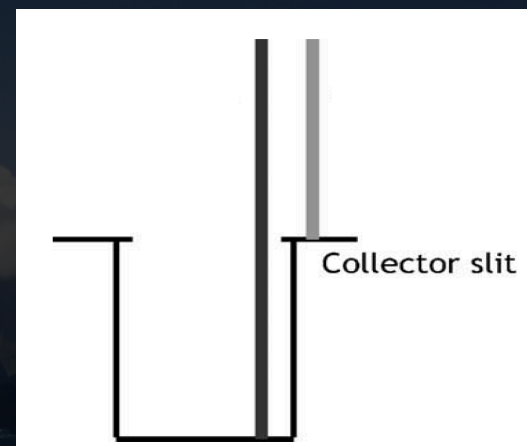


50 : 50Ti - 50Cr - 50V

52 : 52Cr , **12C40Ar**

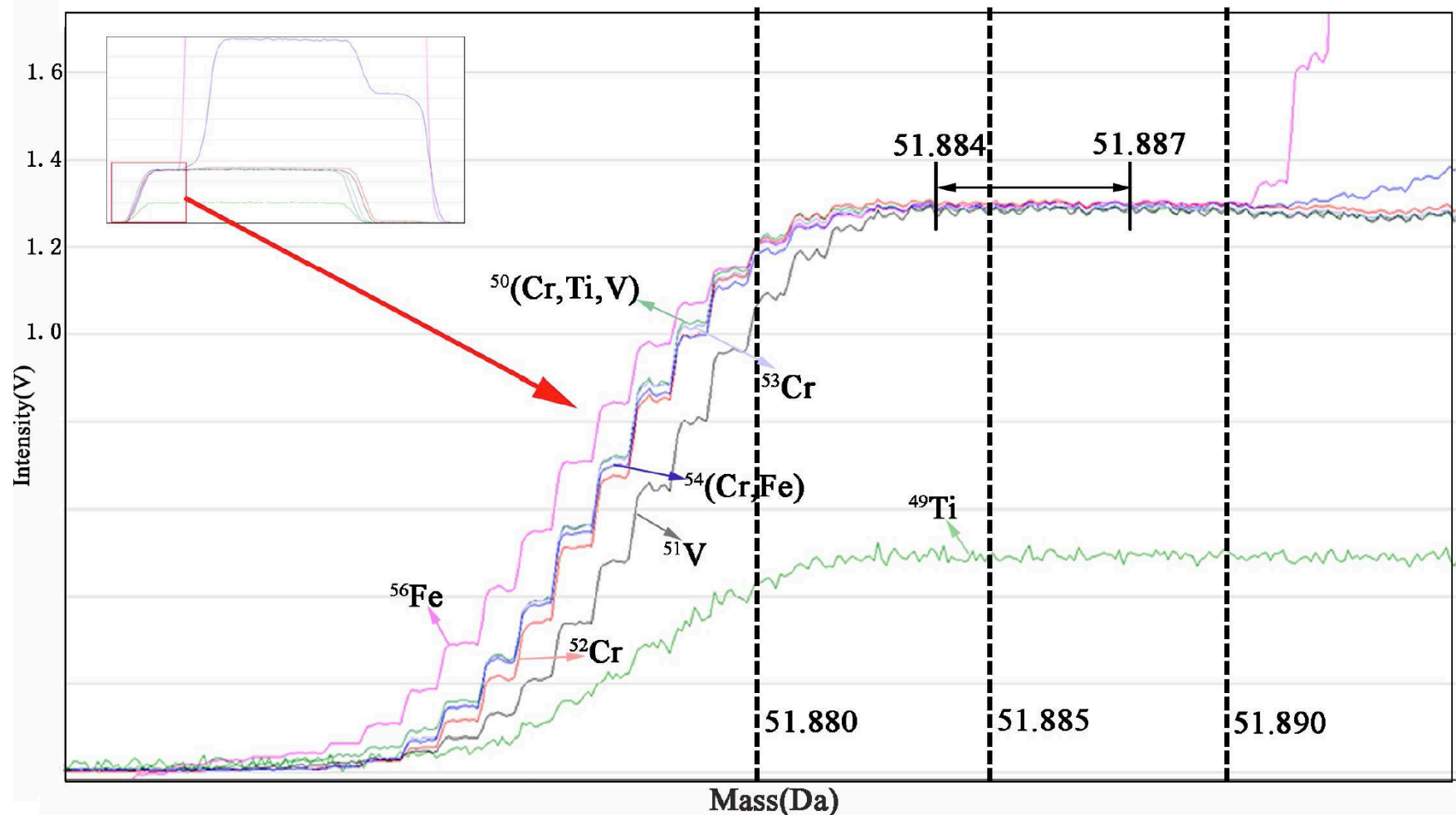
53 : 53Cr

54 : 54Cr-54Fe , **14N40Ar**



- **12C40Ar** 和 **14N40Ar** 可通过高分辨率模式与 52Cr, 54Cr 分开
- Ti-V-Fe 干扰不能通过高分辨排除，只能间接扣除
 - 50Ti: 测 49Ti, 扣除 50Ti (假设 49Ti/50Ti 为特定值)
 - 50V: 测 51V, 扣除 50V (假设 50V/51V 为自然丰度值)
 - 54Fe: 测 56Fe, 扣除 54Fe (假设 54Fe/56Fe 为自然丰度值)

同时测 ^{49}Ti , ^{50}Ti - ^{50}Cr - ^{50}V , ^{51}V , ^{52}Cr , ^{53}Cr , ^{54}Cr - ^{54}Fe , ^{56}Fe





课程目录



1. 铬地球化学特性
2. 铬同位素及分析方法
3. 铬同位素分馏机理
4. 地表环境铬同位素循环
5. 铬同位素在古环境中的应用
6. 铬同位素在重金属污染方面的应用



铬同位素分馏机理



铬同位素质量分馏

- 平衡分馏（同位素交换）
- 动力分馏
- 吸附
- 硅酸盐熔融和结晶
- 碳酸盐岩结晶
- 络合反应

铬同位素非质量分馏（本课程不做介绍）



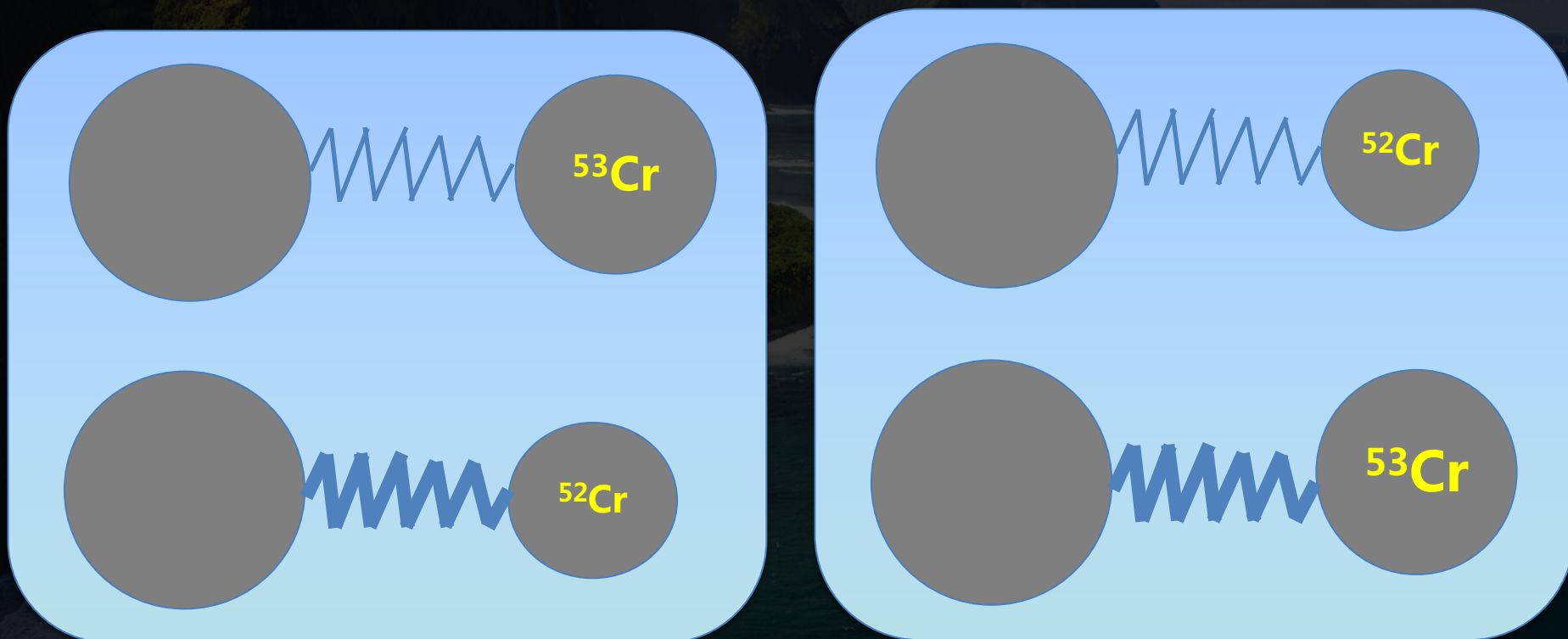
化学键弱，振动慢，能量低，
更稳定，化学键不易断裂



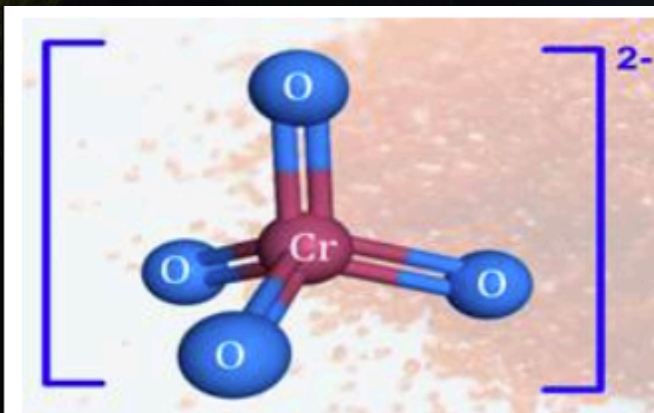
化学键强，振动快，能量高，
不稳定，化学键更易断裂

重同位素于强化学键结合、轻同位素与弱化学键结合
可是系统能量降低

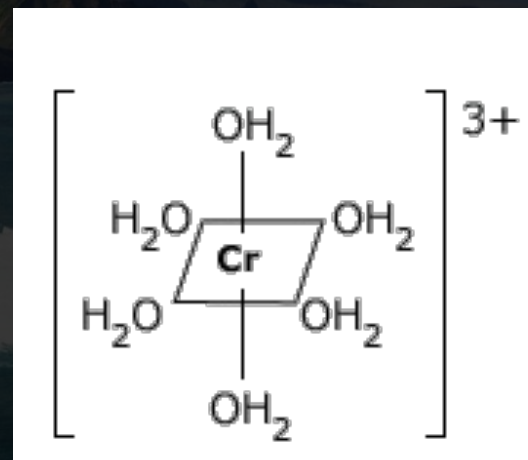
因此，平衡状态下(给系统足够的时间)，重同位素富集于较强化学键的物质中



- CrO_4^{2-} 属于四面体配位，键强相对较**强**
- $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 属于八面体配位，键强相对较**弱**
- 因此，平衡条件下， CrO_4^{2-} 的 $\delta^{53}\text{Cr}$ 比 $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 的**高**

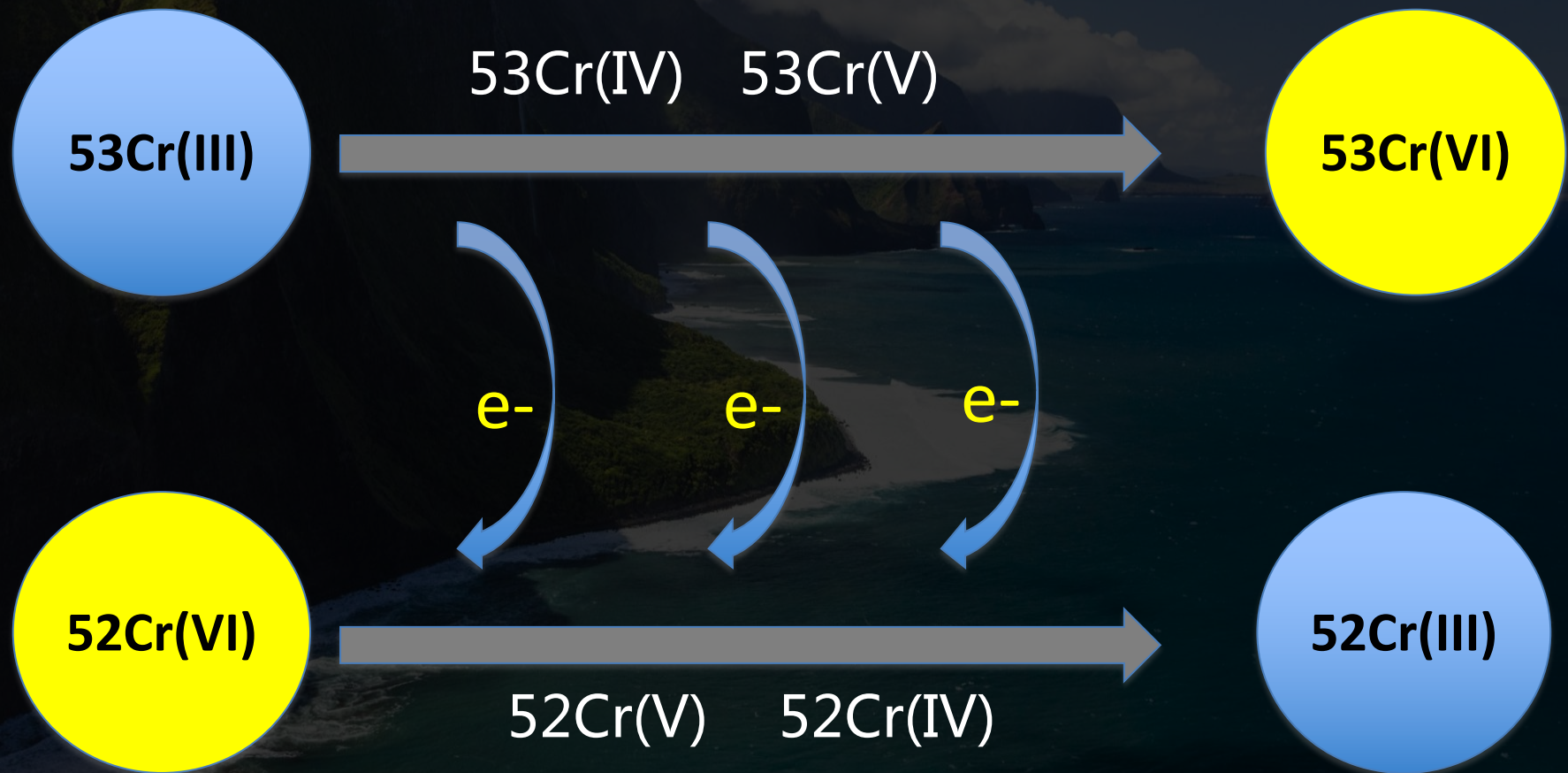


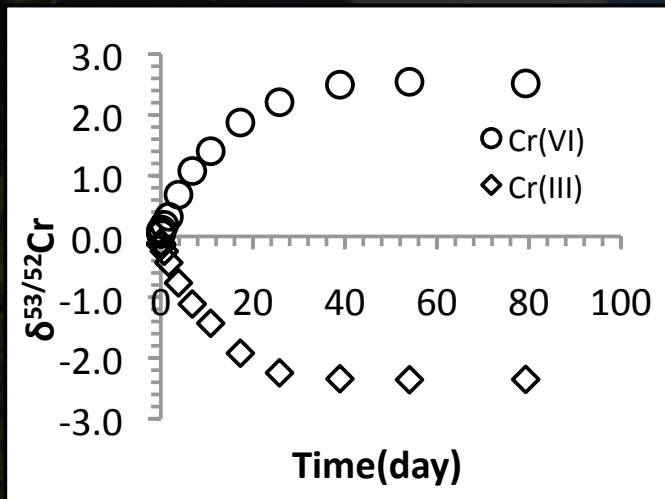
六价铬 CrO_4^{2-}



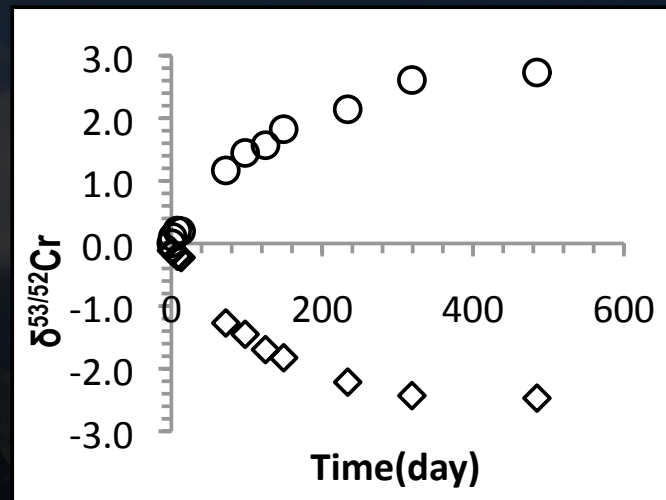
三价铬 $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$

同位素交换是通过电子转移来实现的

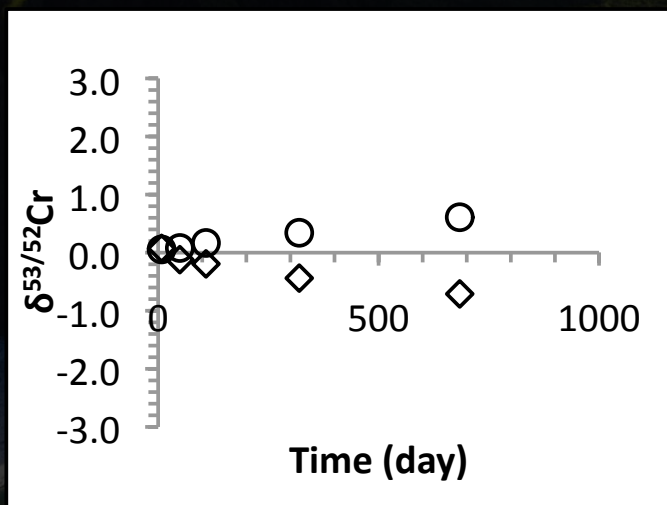




0.2 M, 5.3‰ @ 60°C, 40 天



0.2 M, 5.7‰ @ 40°C, 500天



0.2 M, 模拟5.8‰ @ 25°C, 模拟>2万天



测定平衡分馏系数和同位素交换速率的意义



- 限定自然界Cr同位素分馏的大致范围
 - 区分不同分馏机理
- 限定平衡同位素分馏的时间尺度
 - 动力分馏信息是否会受到平衡分馏信息的干扰
- 为理论计算提供反馈
 - 完善理论计算体系

- 当反应物和产物可以交换同位素时，可发生平衡分馏
- 当反应物和产物分离时，发生动力分馏
 - e.g. CrO_4^{2-} (溶于水) $\Rightarrow$ Cr(OH)_3 (不溶于水从而与Cr(III)分离)



^{53}Cr 较**重**，振动慢，能量低，更稳定，化学键相对不易断裂，富集在**反应物**



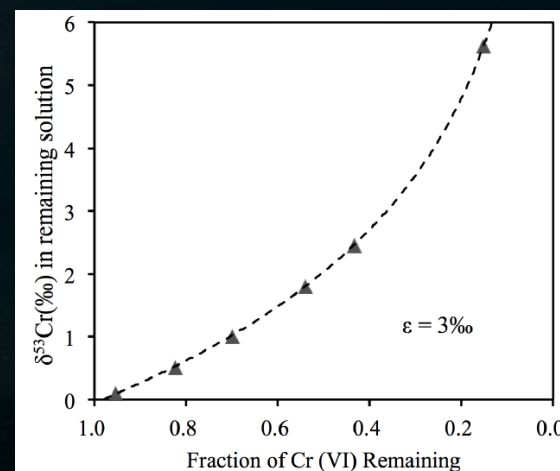
^{52}Cr 较**轻**，振动相对快，相对不稳定，化学键更易断裂，富集在**产物**

- 铬同位素动力分馏可用瑞利方程描述

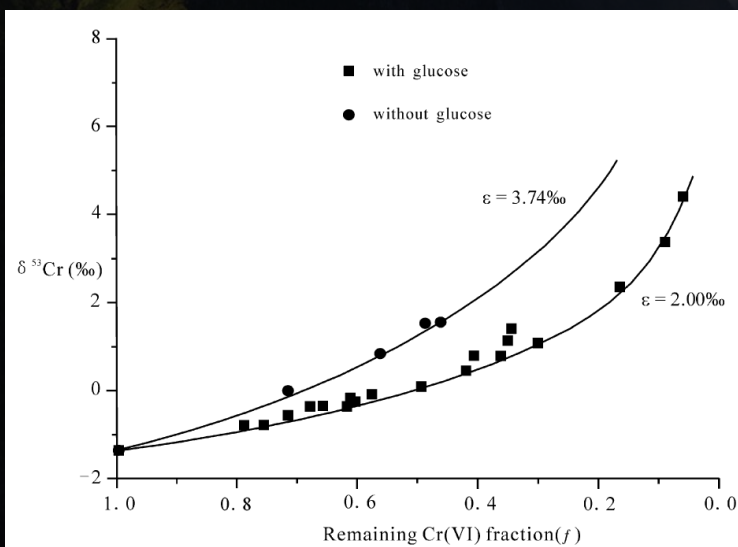
$$R/R^0 = f^{\alpha-1}$$

- R为剩余Cr(VI)的 $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$
- R^0 为初始Cr(VI)的 $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$
- f 为剩余Cr(VI)的比例 (1-0)
- α 为分馏系数 ($\sim 0.999-0.996$)
 - α 定义为瞬时产物Cr(III)的R除以剩余Cr(VI)的R
 - $\alpha = R_{\text{instantaneous Cr(III)}}/R_{\text{remaining Cr(VI)}}$
 - 为书写方便, α 通常用 ϵ 代替: $\epsilon = 1000(\alpha-1)\%$
- 转化为 δ 格式的瑞利方程

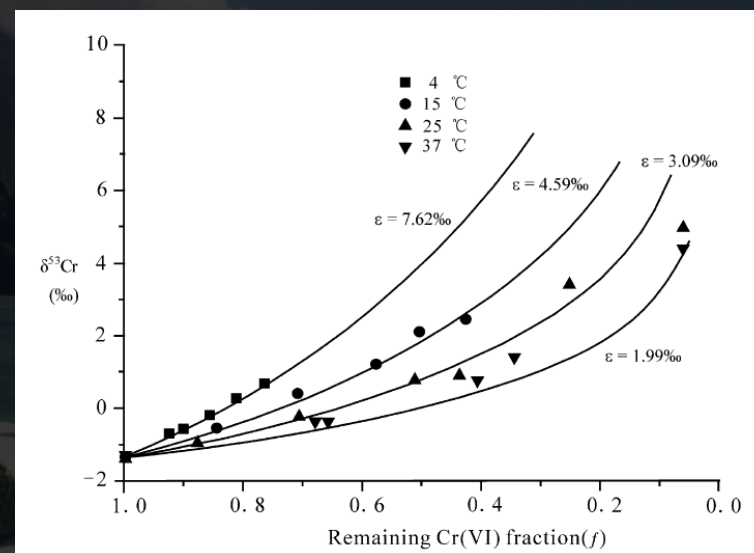
$$\delta = (\delta^0 + 1000)f^{\alpha-1} - 1000$$



- 细胞还原六价铬
 - 新陈代谢代谢途径
 - 反应温度

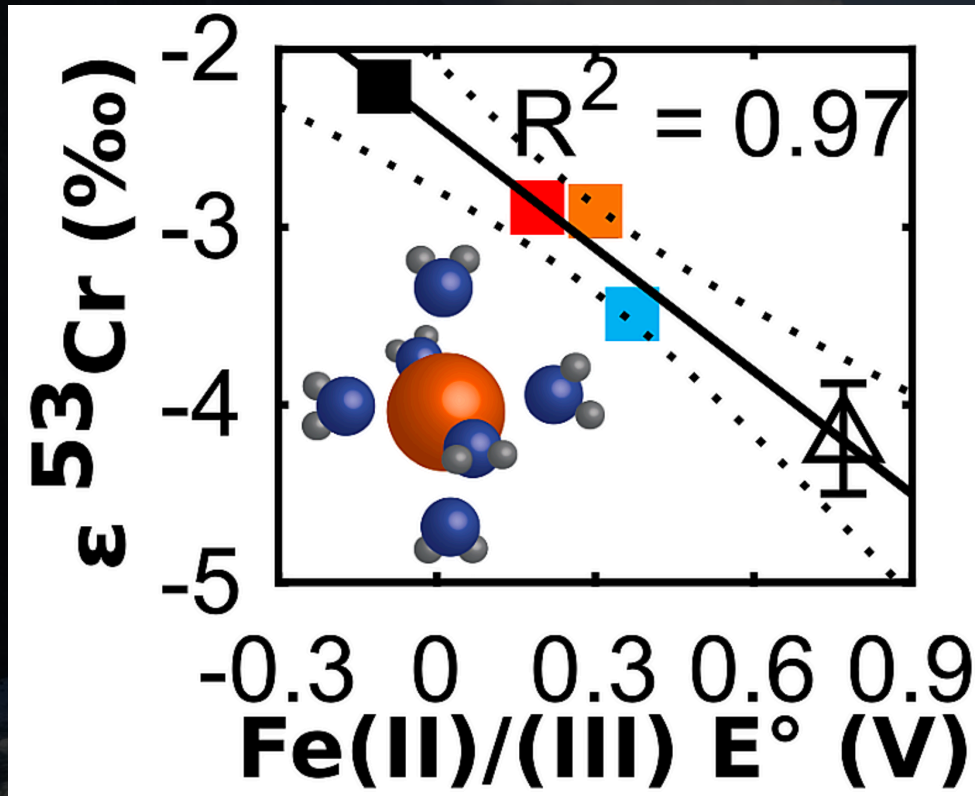


无糖代谢 > 有糖代谢

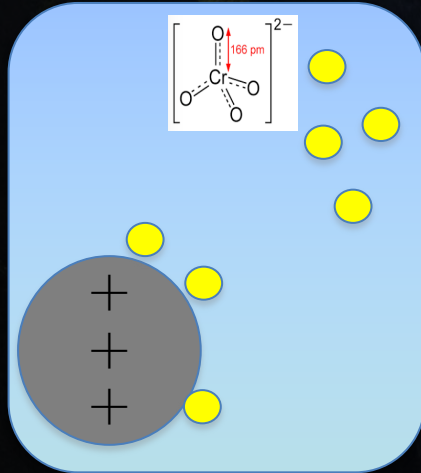


高温 < 低温

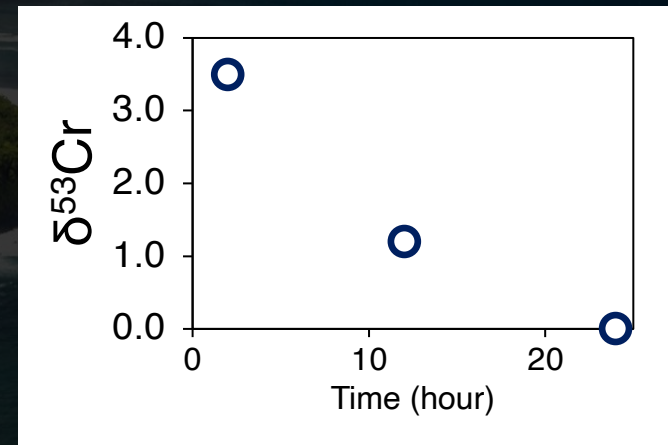
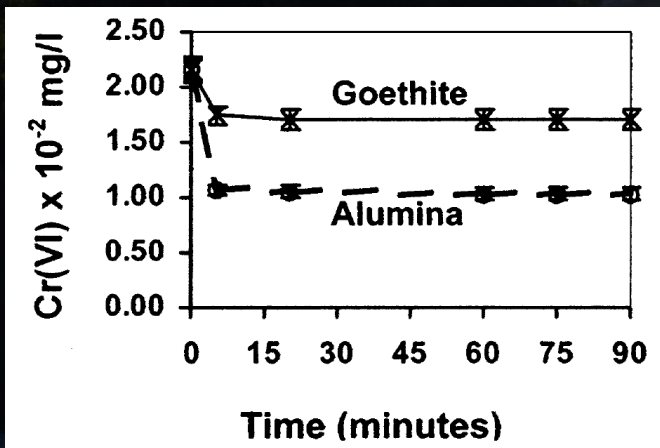
- 无机二价铁还原六价铬
 - 热力学自由能越低，分馏系数绝对值越小



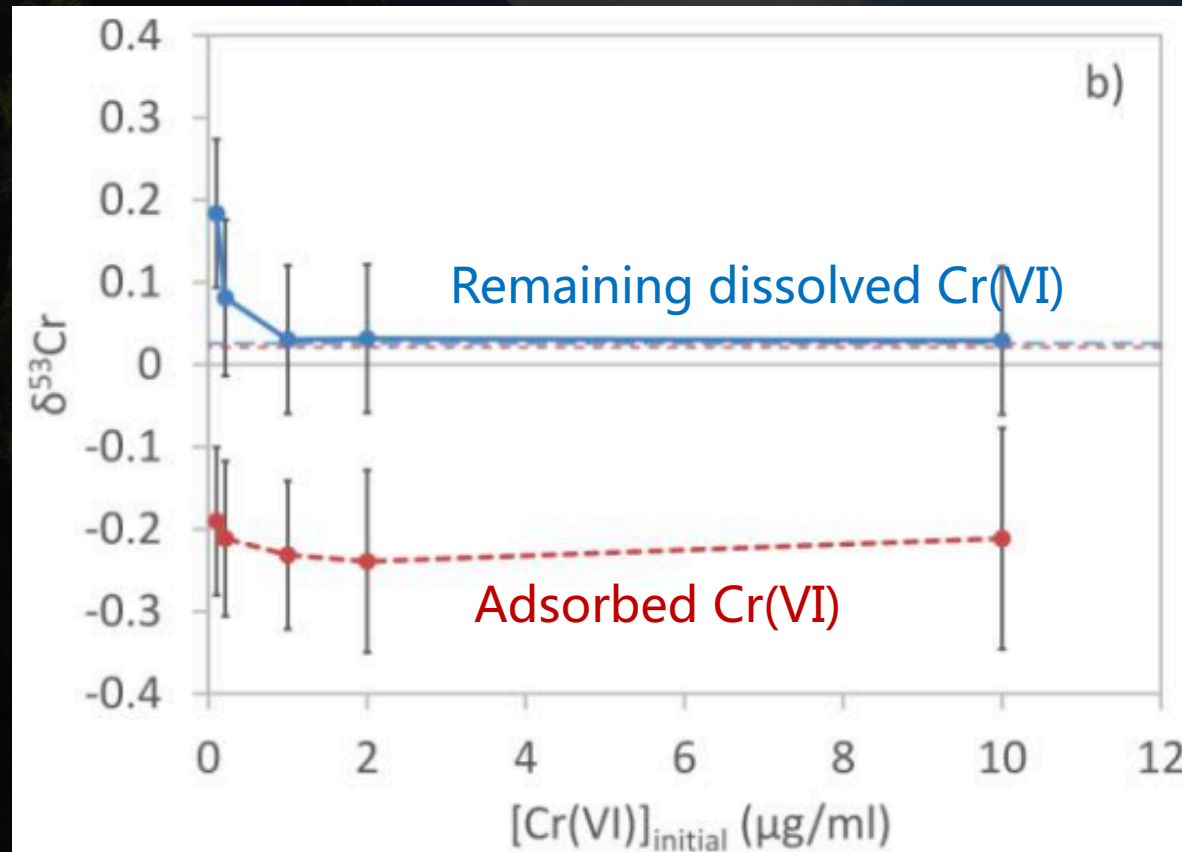
- 平衡和动力分馏在同一反应中可能同时存在
- $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (不溶) + $\text{O}_2 \Rightarrow \text{CrO}_4^{2-}$ (可溶)
 - O_2 直接氧化Cr(III)很慢
 - O_2 在微生物的参与下氧化Mn(II), MnO_2 再氧化Cr(III)
- 两种相反分馏机制相互竞争
 - 根据动力分馏理论, 六价铬产物富集轻同位素(负 $\delta^{53}\text{Cr}$)
 - 根据平衡分馏理论, 六价铬产物富集重同位素(正 $\delta^{53}\text{Cr}$)
 - 实测值: -2.5‰ 到 +1‰



- CrO_4^{2-} 带负电，可吸附到带正电的矿物表面
- pH和离子强度升高不利于吸附
- 短时间内导致同位素分馏，但随着时间延长而消失，说明吸附导致动力分馏，而非平衡分馏



- 河水当中的轻铬同位素被吸附到高岭石



- 海水当中的铬不发生吸附

Schoenberg et al. 2008:

地幔包体、超基性岩、玄武岩铬同位素均一
 $-0.124 \pm 0.101\text{‰}$

Farkas et al. 2013:

地幔岩中发现 $+0.9\text{‰}$ ，可能是动力分馏所致

Shen et al. 2015 :

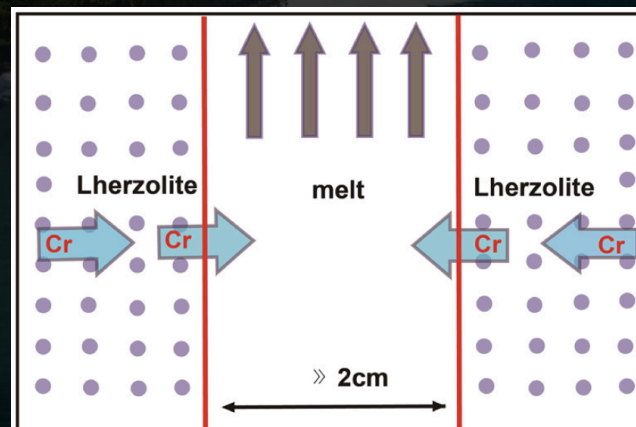
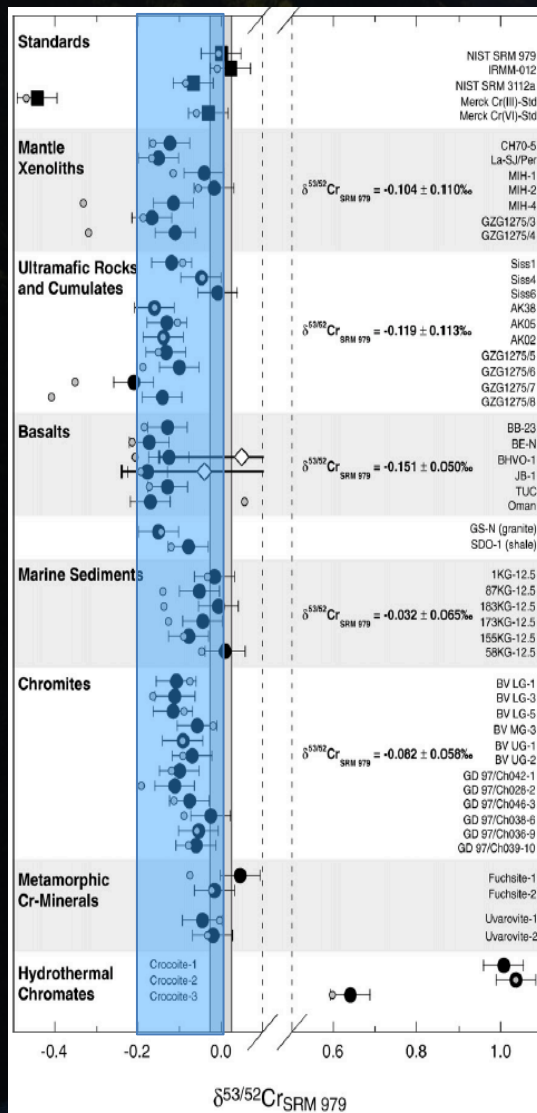
铬铁矿偏重，进一步证实高温Cr同位素分馏

Schoenberg et al. 2016; Bonnand et al. 2016:

金属-硅酸盐分离不产生铬同位素分馏

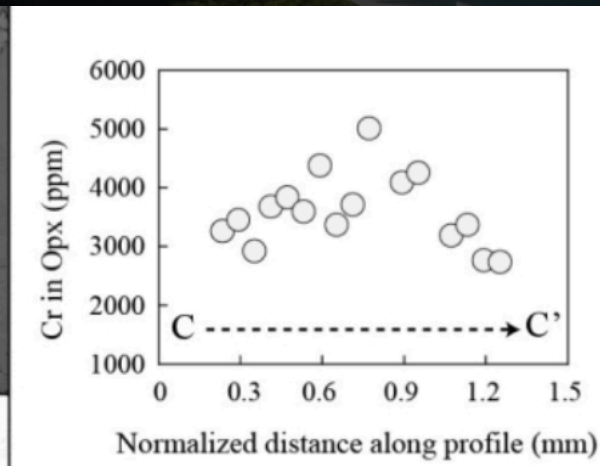
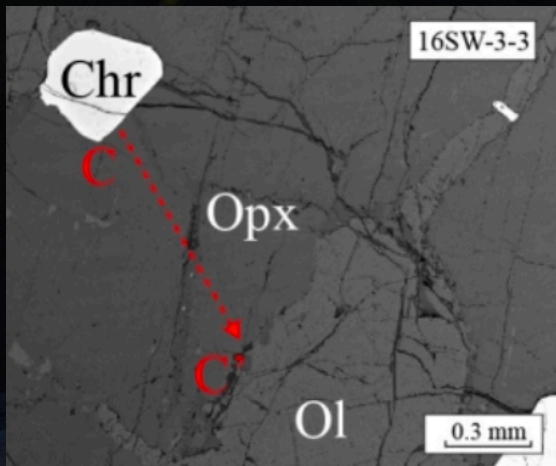
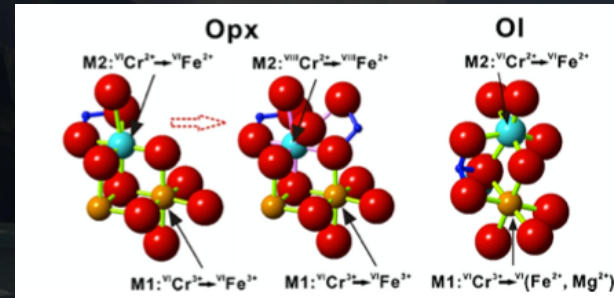
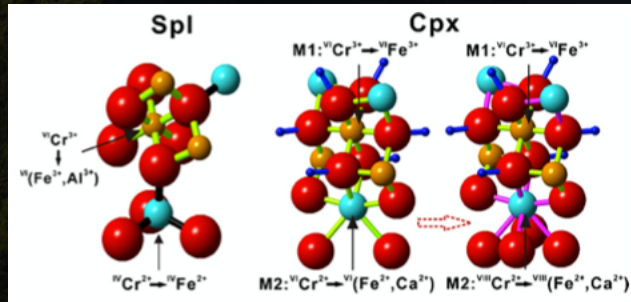
Xia et al. 2017:

部分熔融过程中的分子扩散可能导致 $> 1\text{‰}$ 的
 铬同位素分馏



Xia et al., 2017

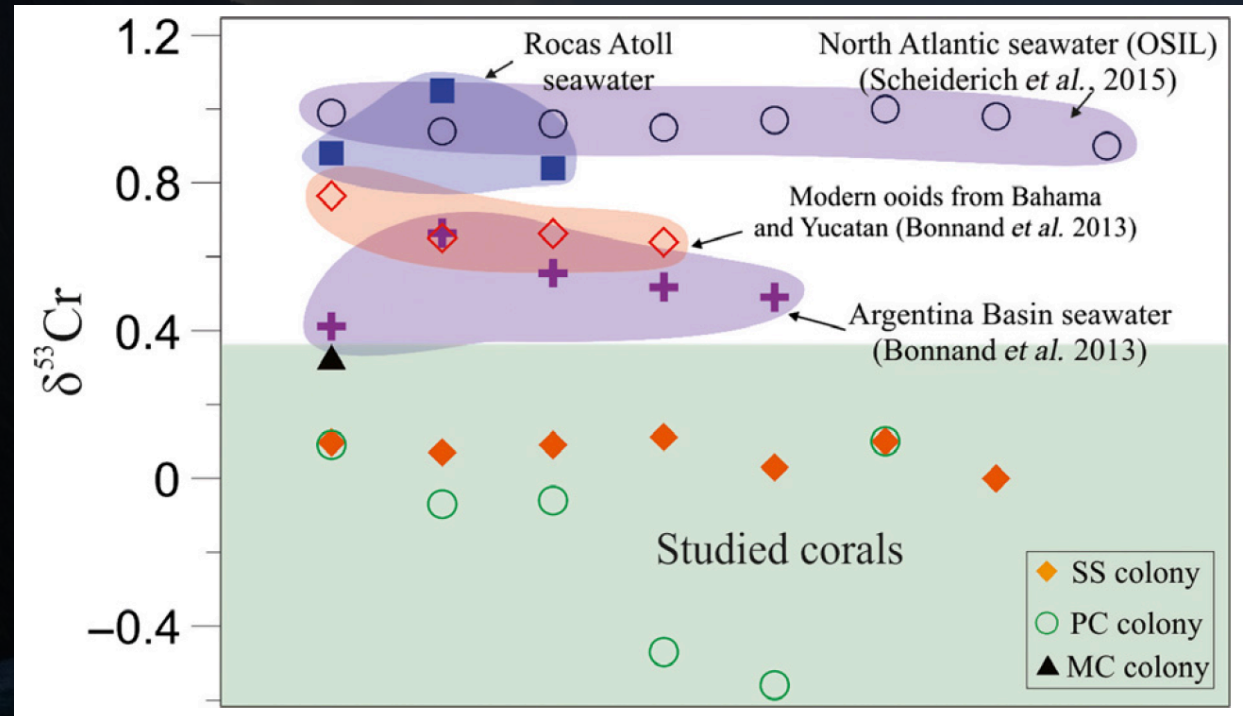
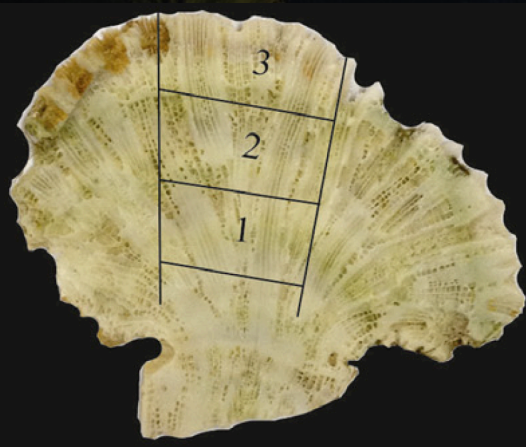
- Shen et al, 2018 EPSL通过理论计算得出结论：在硅酸盐矿物结晶温度下(870-900 °C)，矿物间可存在0.04–0.16‰的平衡分馏
- 因此，高温成因岩石里观察到的高达1‰可能由动力分馏导致

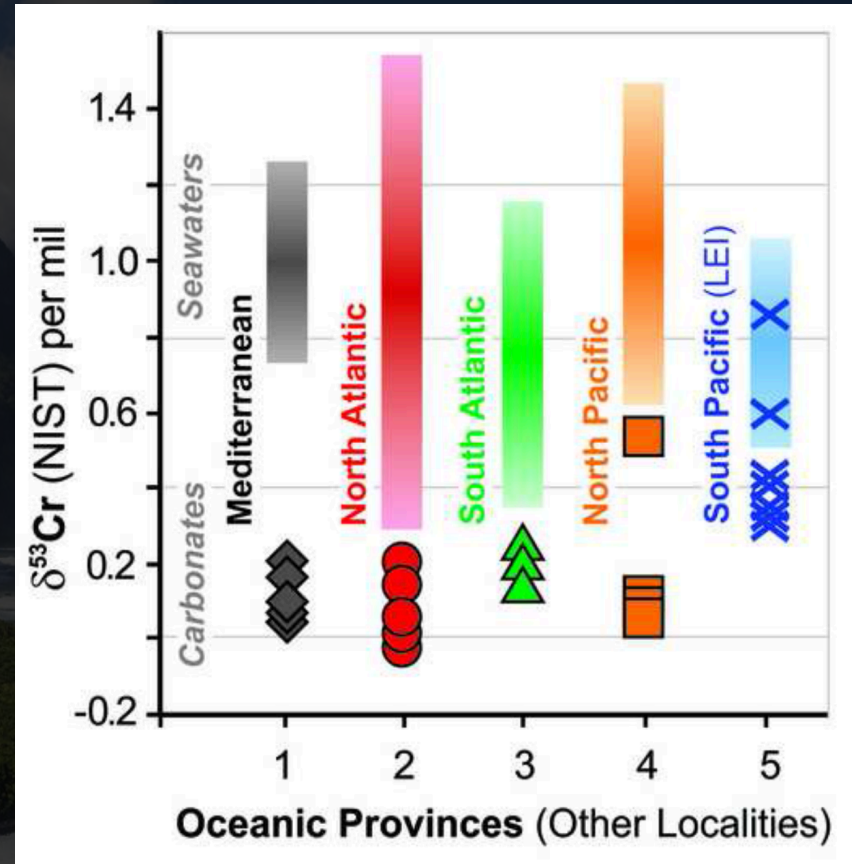
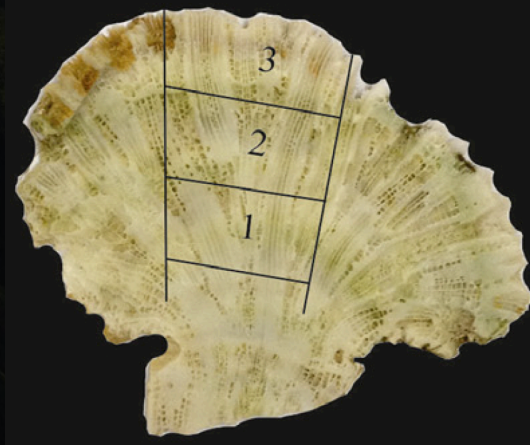


单矿物中心铬浓度高于边缘浓度：铬由硅酸盐矿物扩散到熔体而丢失，导致硅酸盐矿物富集重同位素、熔体富集轻同位素

Bai et al, 2019 GCA

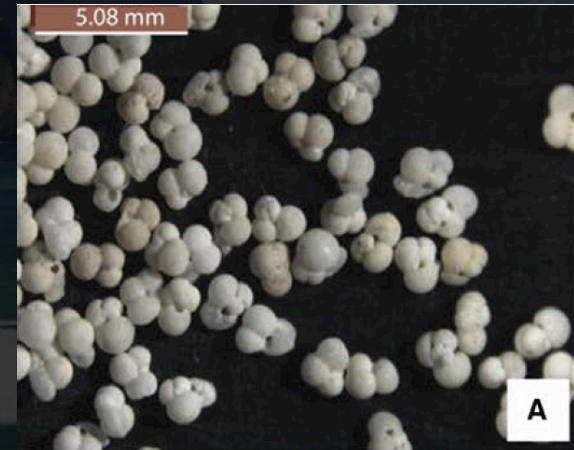
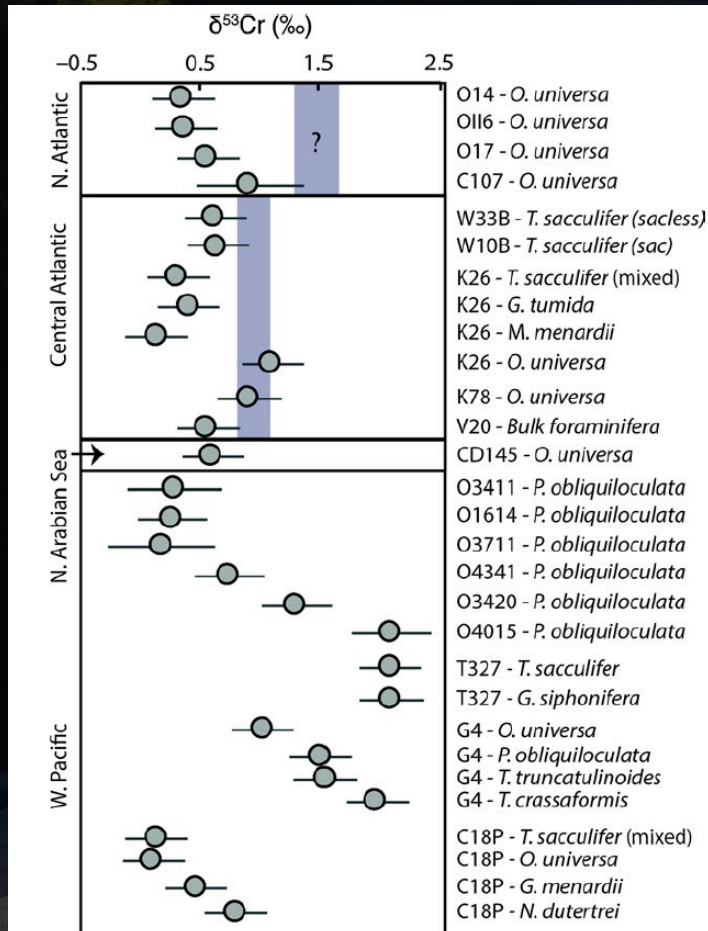
- 珊瑚的 $\delta^{53}\text{Cr}$ 比同区域海水的 $\delta^{53}\text{Cr}$ 低0.9‰



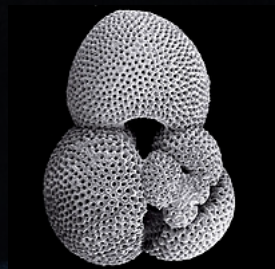
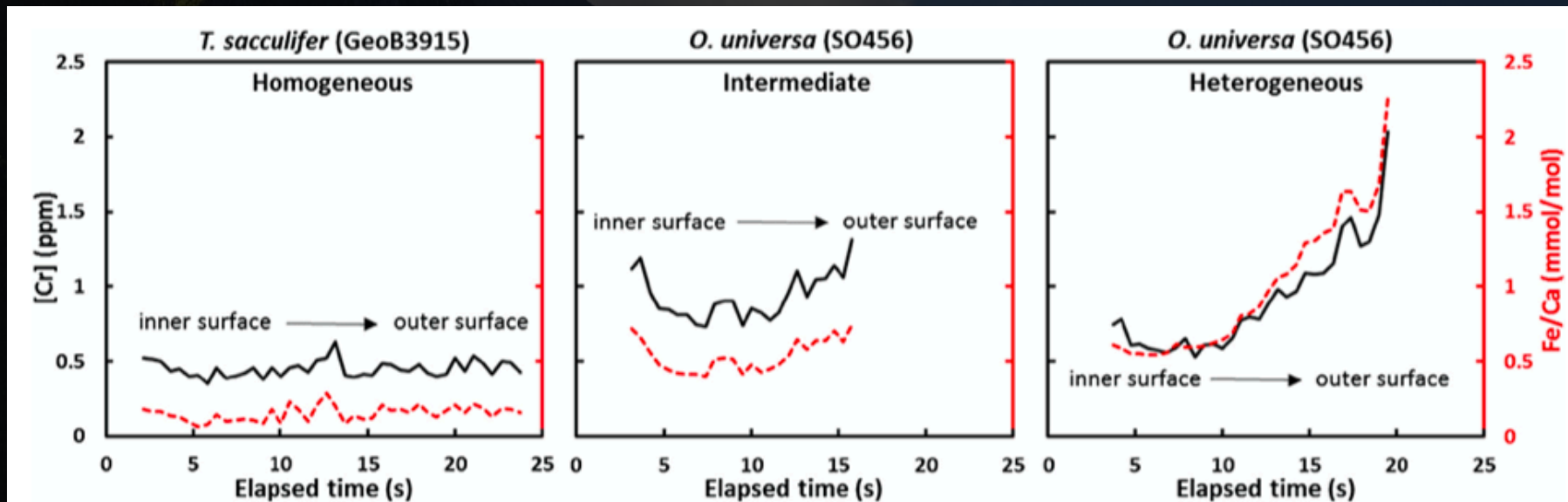


- 不同区域珊瑚的 $\delta^{53}\text{Cr}$ 范围很广，且比同区域海水 $\delta^{53}\text{Cr}$ 低0.1‰ - 0.9‰

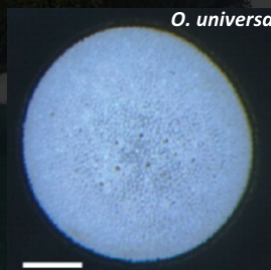
- 不同有孔虫种类的 $\delta^{53}\text{Cr}$ 差别很大
- 同一有孔虫种类之间 $\delta^{53}\text{Cr}$ 差别也大
- 有孔虫比海水 $\delta^{53}\text{Cr}$ 低0‰ - 1‰



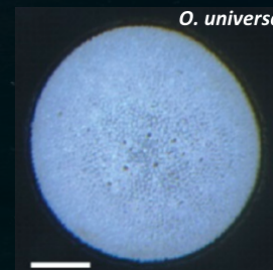
- 有孔虫钙质外壳里的铬容易受后期成岩作用改造



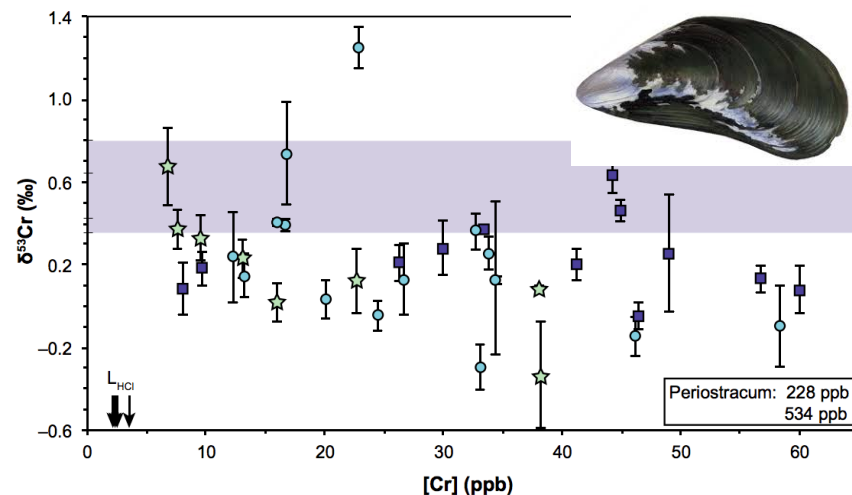
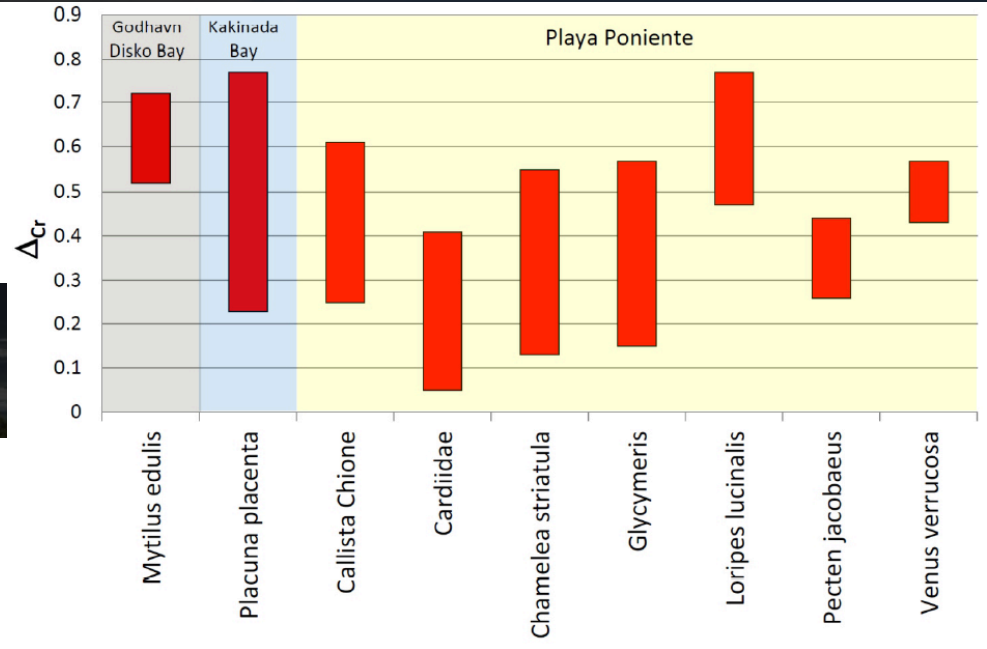
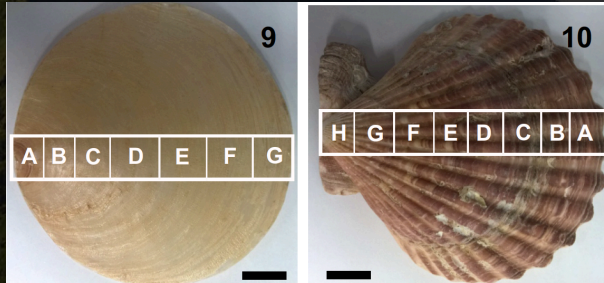
*T. sacculifer*里的
铬较低且均一



*O. universa*里的
铬较高且不均一



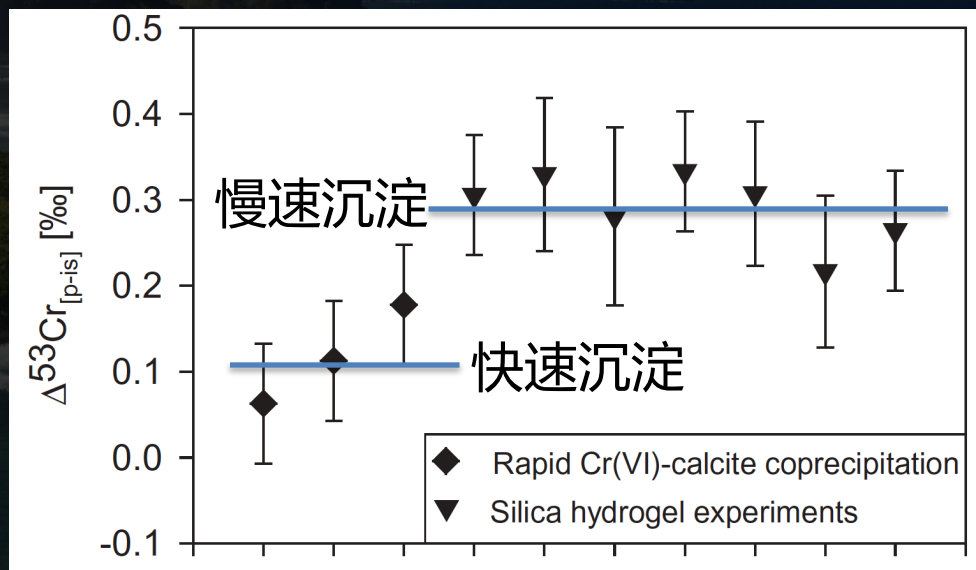
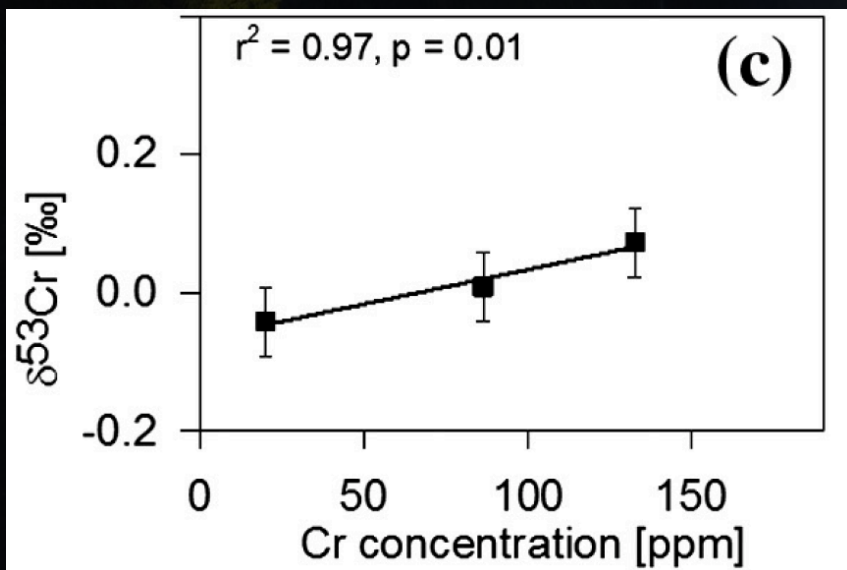
- 双壳 $\delta^{53}\text{Cr}$ 比当地海水低0.1-0.8‰
- 不同双壳物种间具有不同的 $\delta^{53}\text{Cr}$



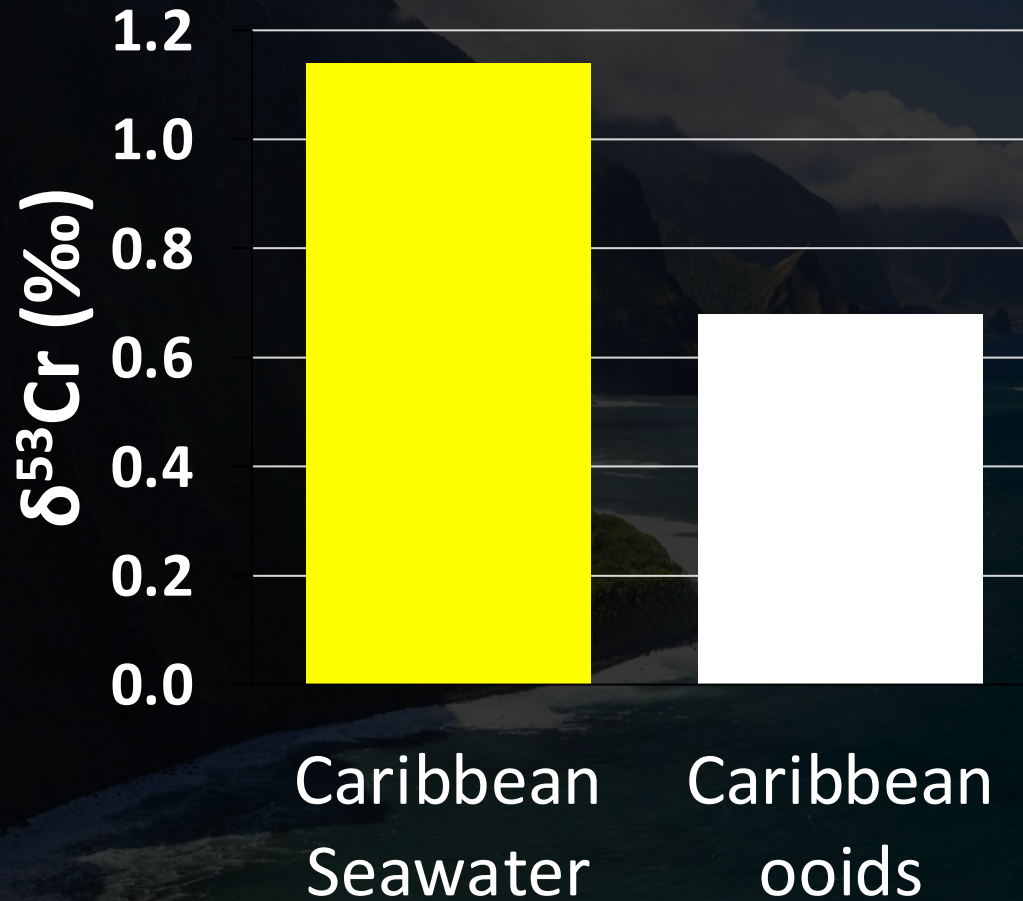
Frei et al. 2018 Biogeochemistry

Bruggmann et al. 2019 Geobiology

- 碳酸盐矿物富集重铬同位素
- 溶液里的铬浓度越低(e.g.海水), 同位素分馏越不明显
- 慢速沉淀导致的铬同位素分馏 > 快速沉淀



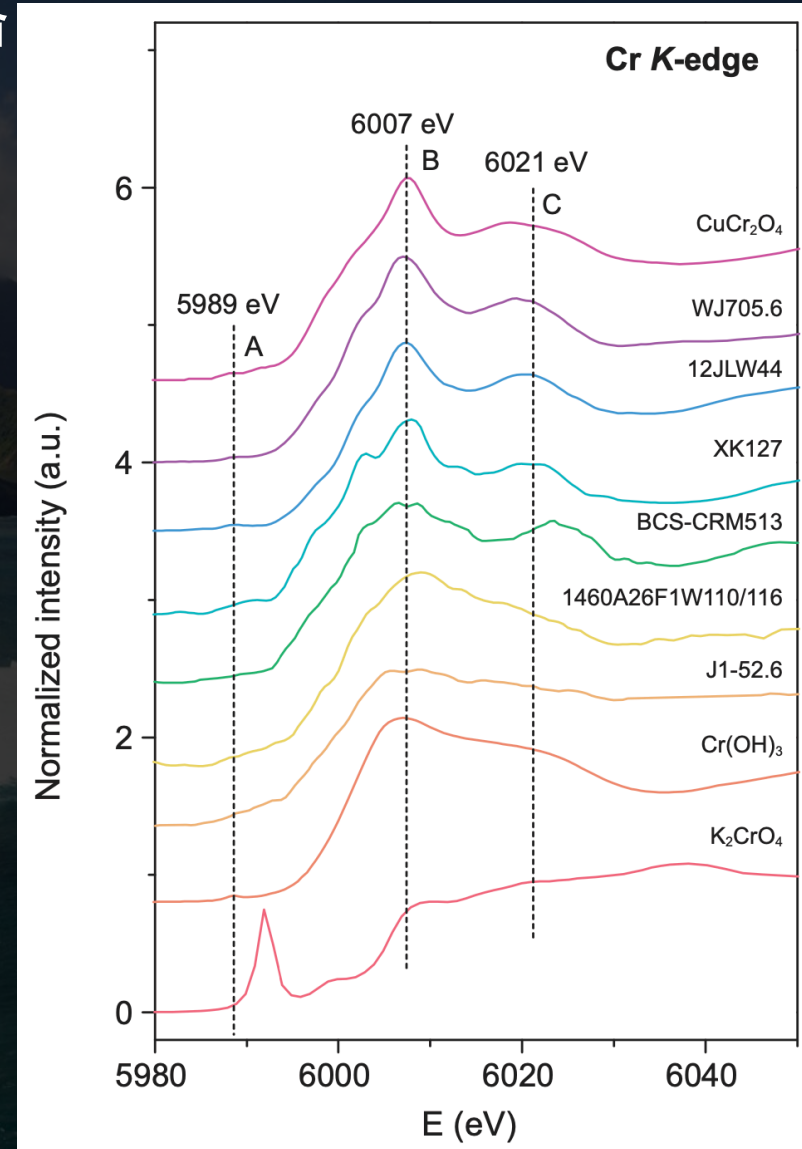
- 鲕粒碳酸沉积物的 $\delta^{53}\text{Cr}$ 比海水低 $\sim 0.5\text{‰}$



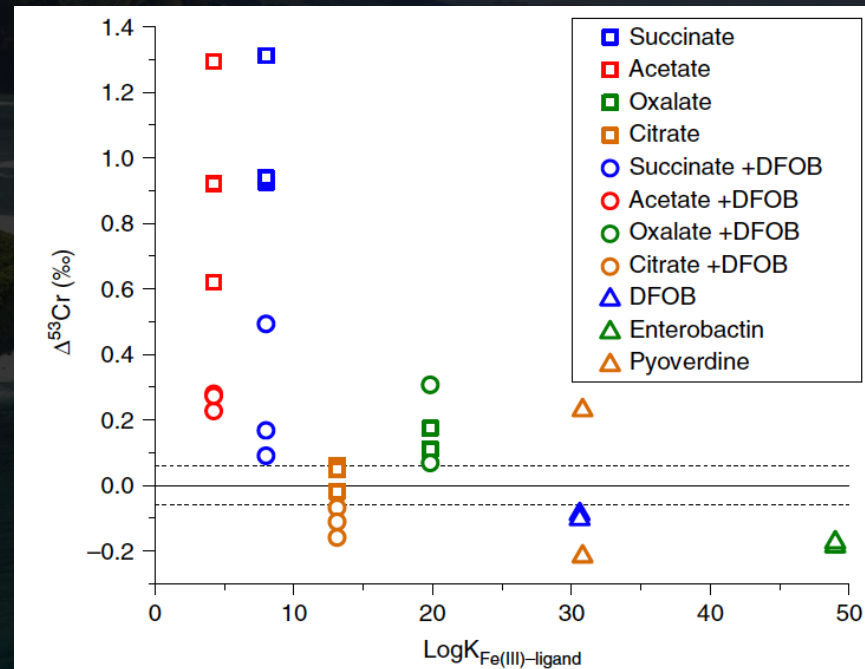
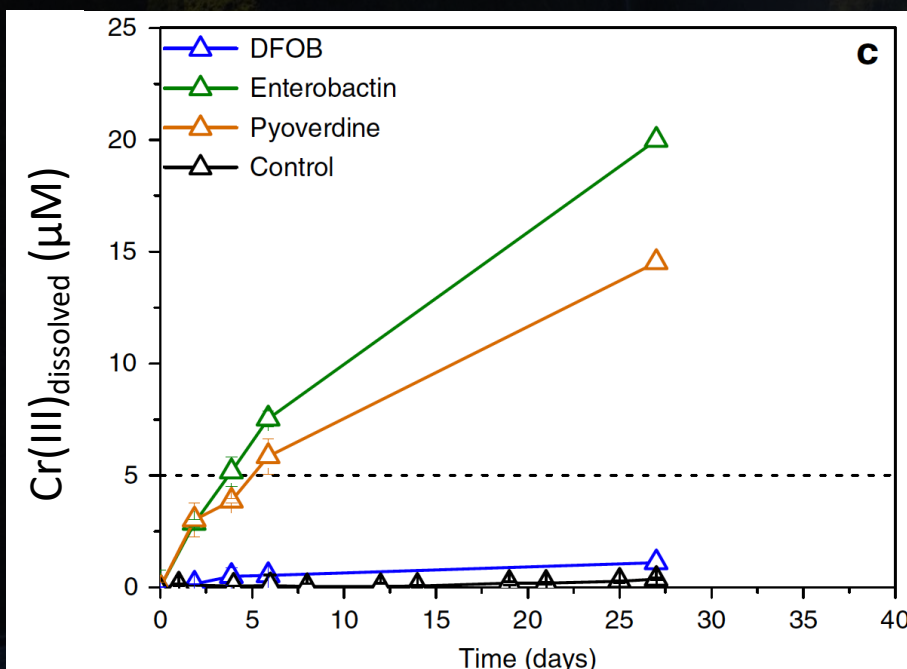
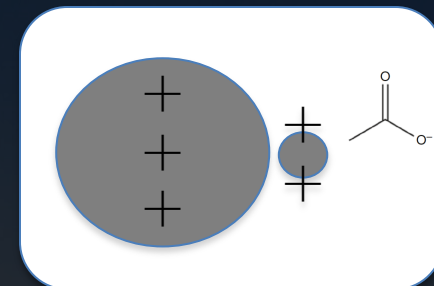
Bonnand et al. 2013 EPSL ; Holmden et al. 2016 GCA

- 古代碳酸盐岩中的铬主要是三价铬
- $\delta^{53}\text{Cr}$ 正负均有

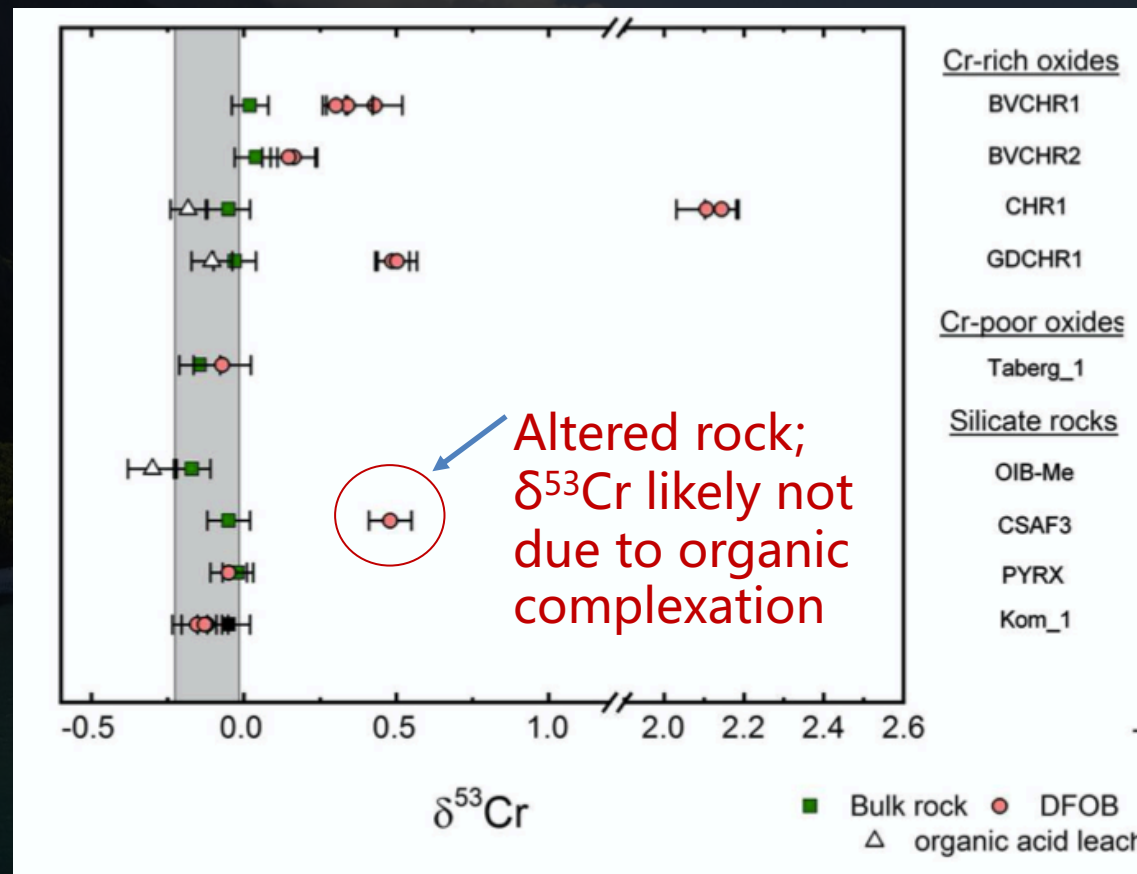
Age (Ma)	Sample	$\delta^{53}\text{Cr}$ (‰) ^c
~630	WJ705.6	-0.36 ± 0.05
~560	12JLW44	0.87 ± 0.05
~250	XK127	-0.08 ± 0.05
~350	BCS-CRM513	1.38 ± 0.05
~0.83	1460A26F1W110/116	0.65 ± 0.05
~1440	J1-52.6	-0.02 ± 0.05



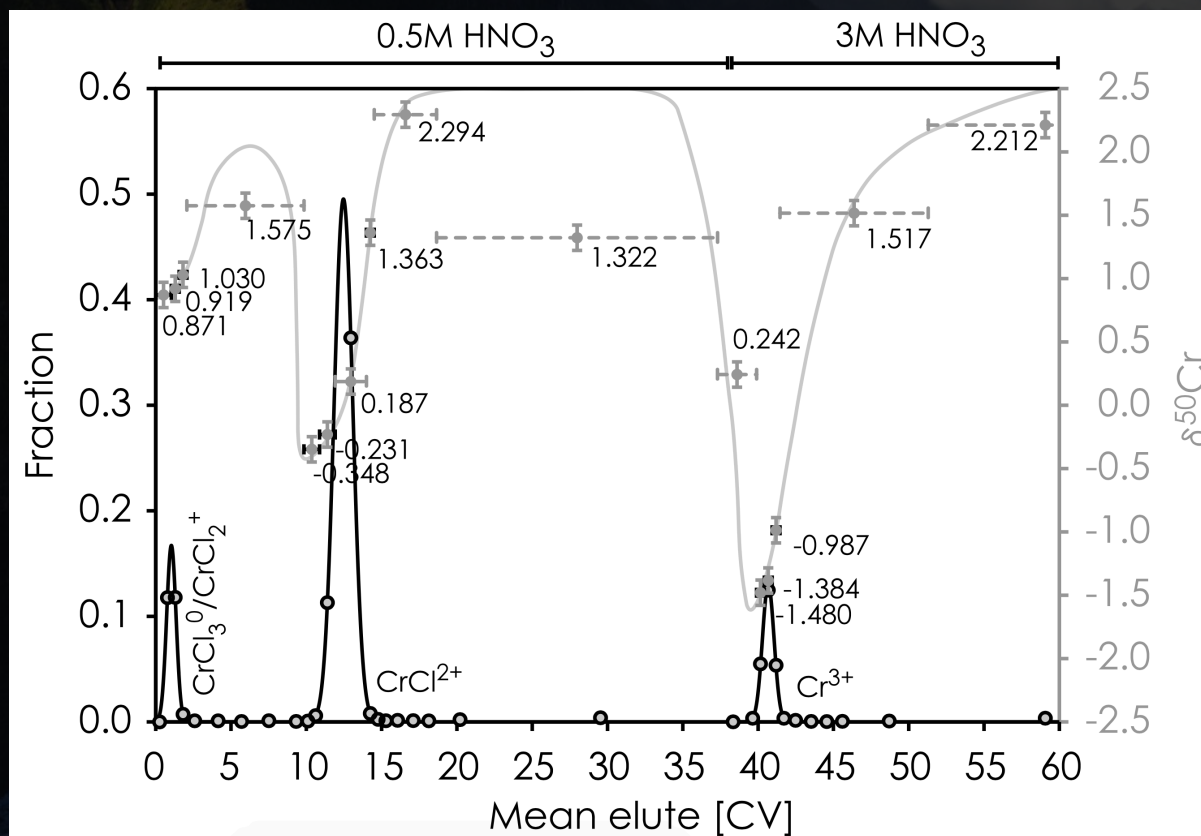
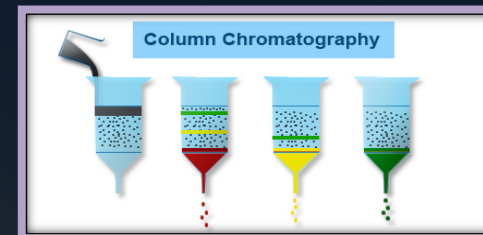
- Cr(III)在中性pH下是不溶于水的
- 但有机分子可与Cr(III)发生络合反应
- 导致河水和海水里有较高溶解态Cr(III)
- 有机络合可导致同位素分馏(K越小, 分馏越大)
 - 琥珀酸, 醋酸, 草酸导致较大分馏



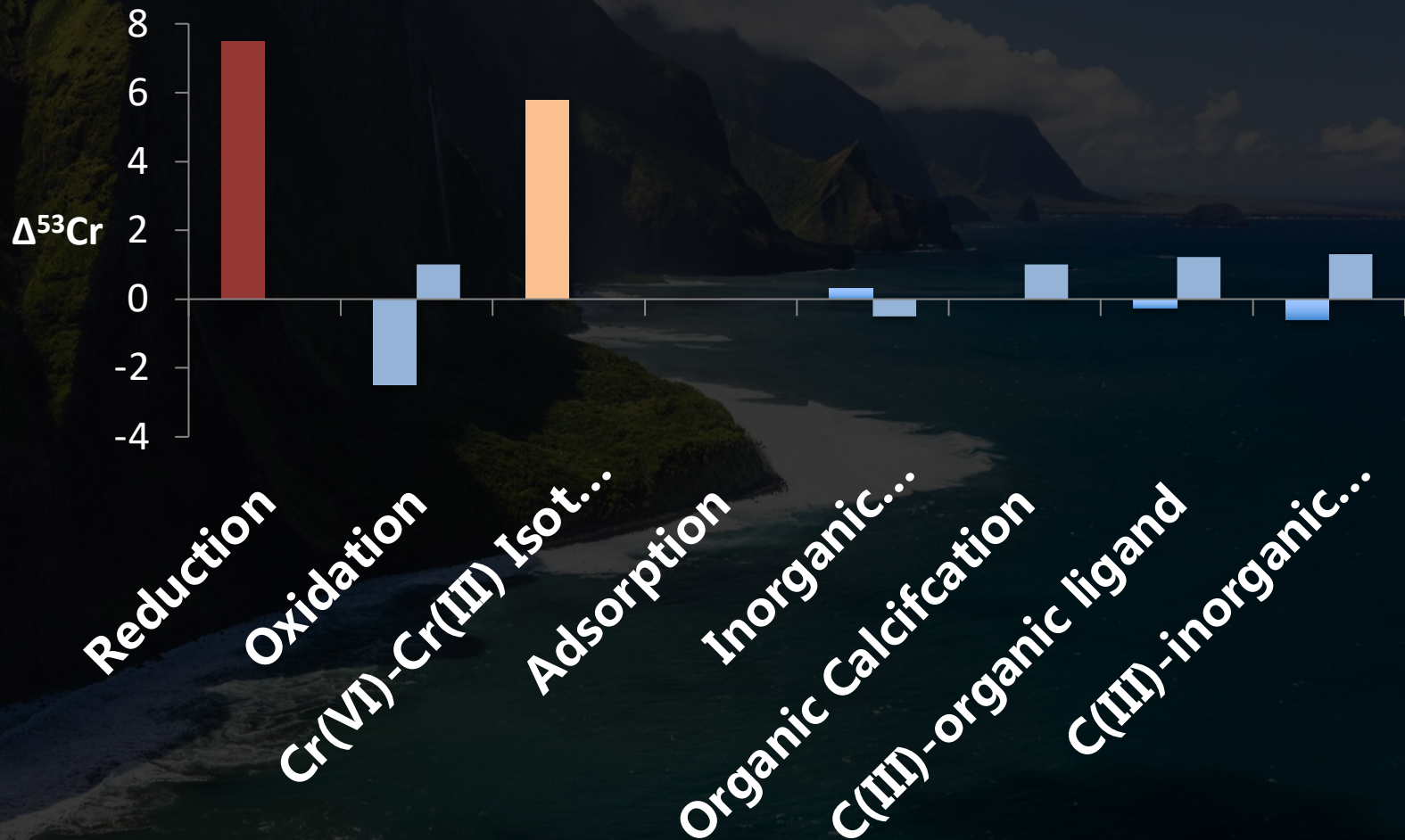
- 有机分子与天然富铬氧化物也会导致较大同位素分馏
- 然而，有机分子对新鲜硅酸盐岩石中的铬不造成同位素分馏



- 铬在HCl中的形态包括 CrCl_3^0 , CrCl_2^+ , CrCl^{2+} , Cr^{3+}
- 不同形态的 $\delta^{53}\text{Cr}$ 相差极大 (-1.5‰ 到+2.3‰)
- 离子交换树脂提纯铬过程中的高回收率的重要性！



- 铬同位素分馏主要受氧化-还原反应控制
- 铬同位素可作为较好的氧化还原指标

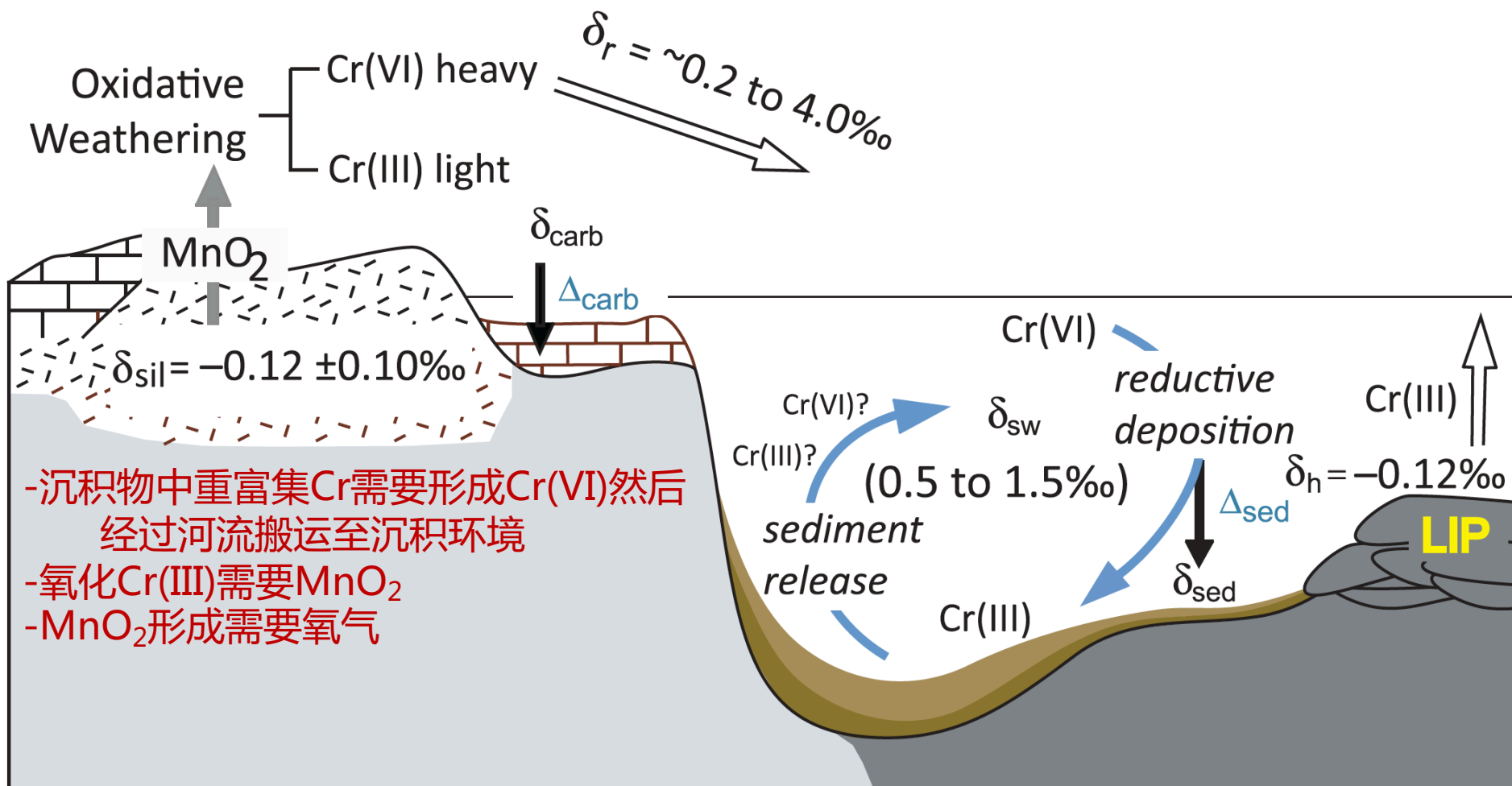


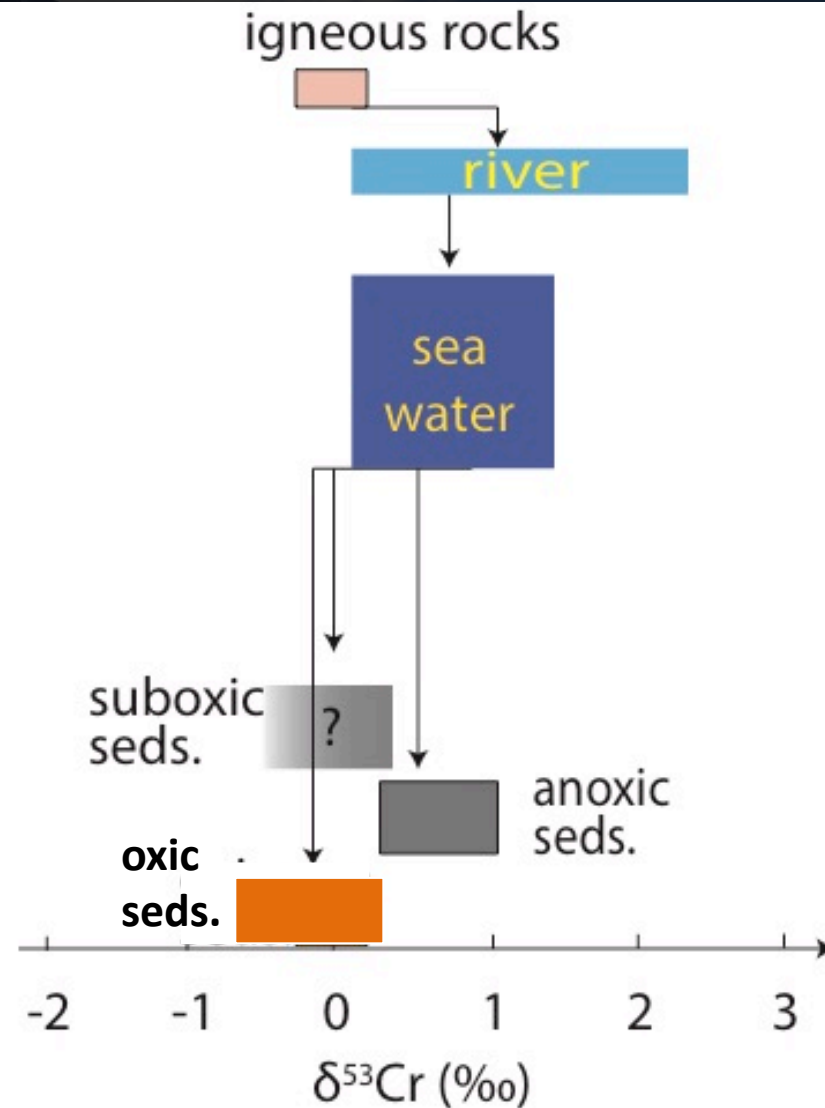


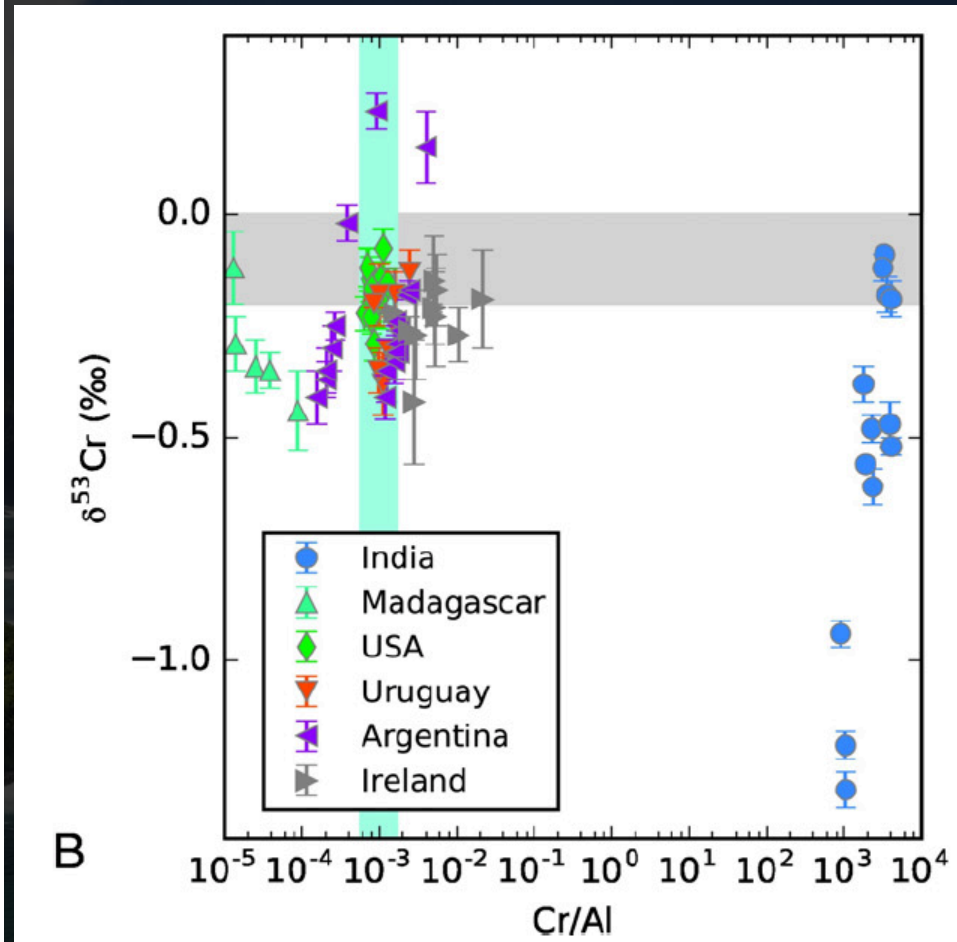
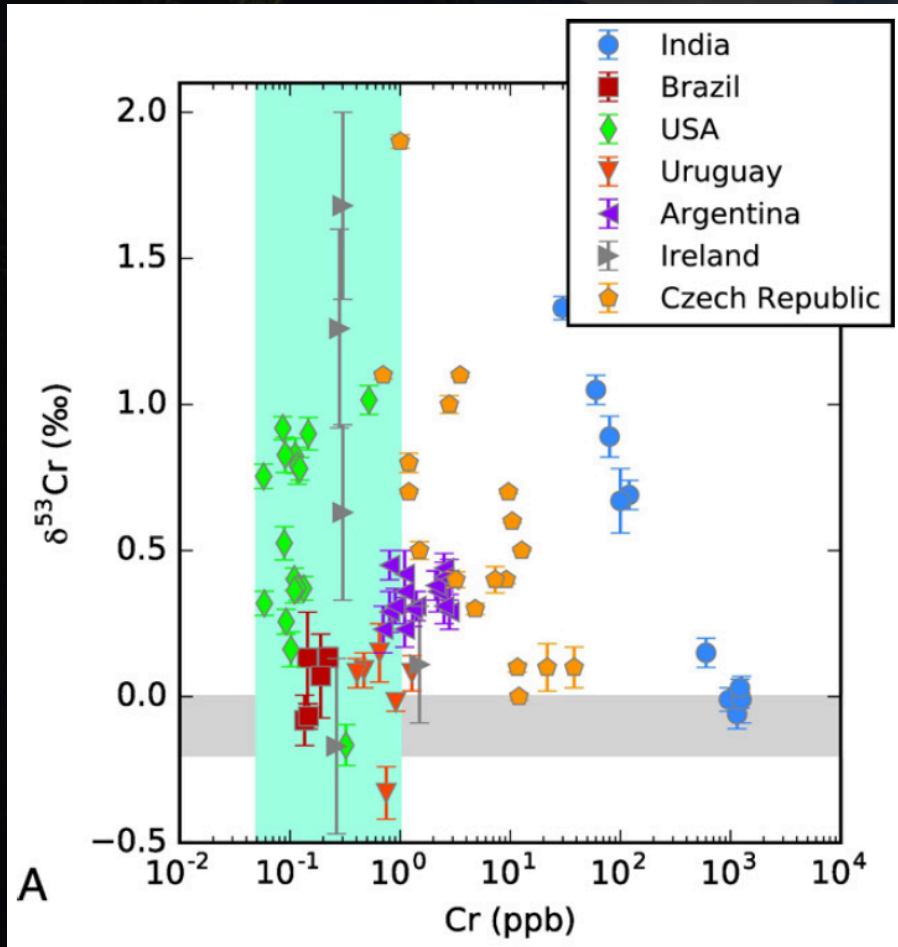
课程目录

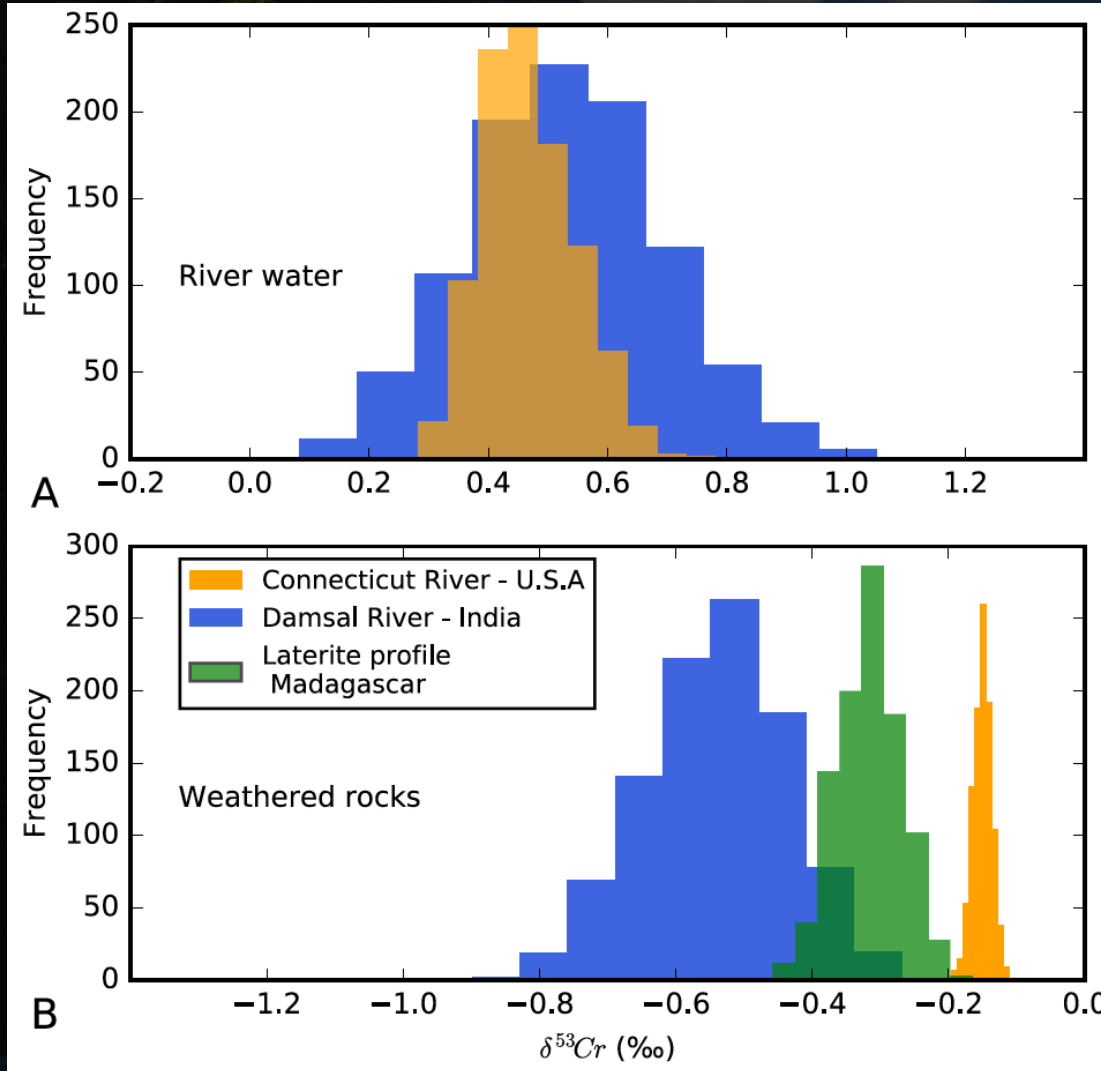


1. 铬地球化学特性
2. 铬同位素及分析方法
3. 铬同位素分馏机理
- 4. 地表环境铬同位素循环**
5. 铬同位素在古环境中的应用
6. 铬同位素在重金属污染方面的应用



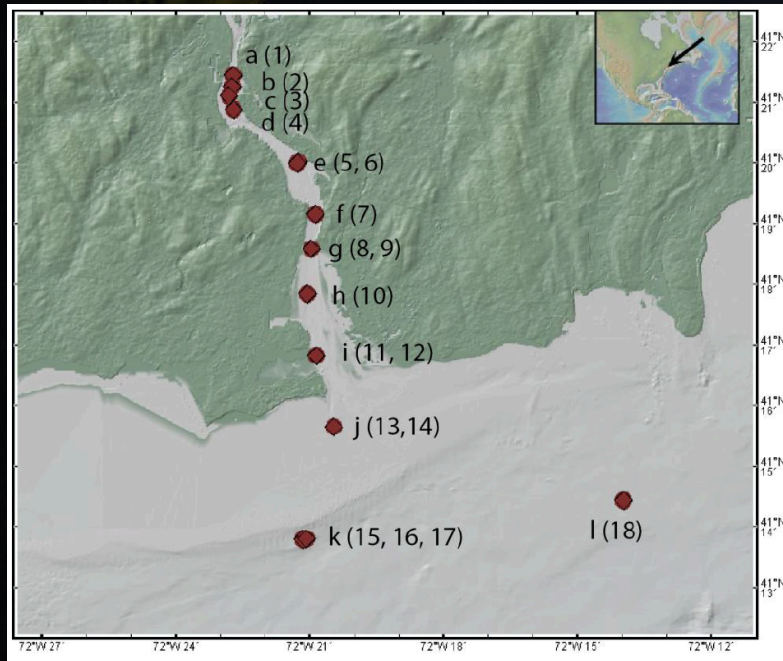






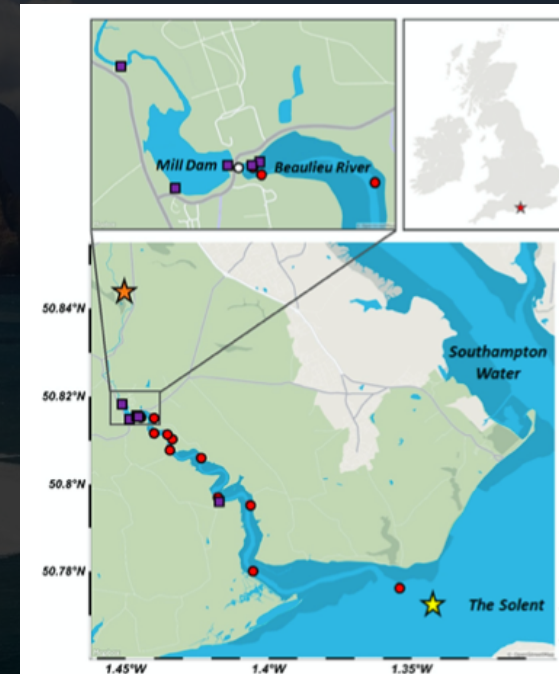
- 热带河水 $\delta^{53}\text{Cr}$ 只比温带河水 $\delta^{53}\text{Cr}$ 略高
- 热带风化土壤 $\delta^{53}\text{Cr}$ 比温带显著低

- 河口介于河流和海洋之间
- 可改变河流铬通量和同位素组成



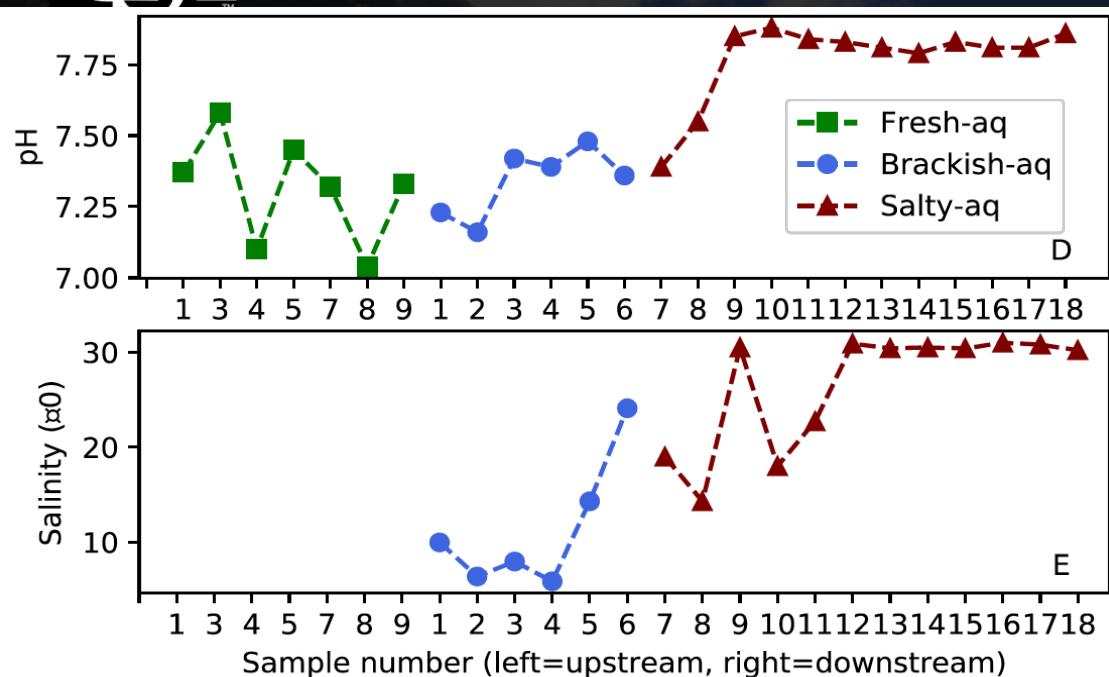
美国Connecticut 河口

Sun et al. 2019 CG



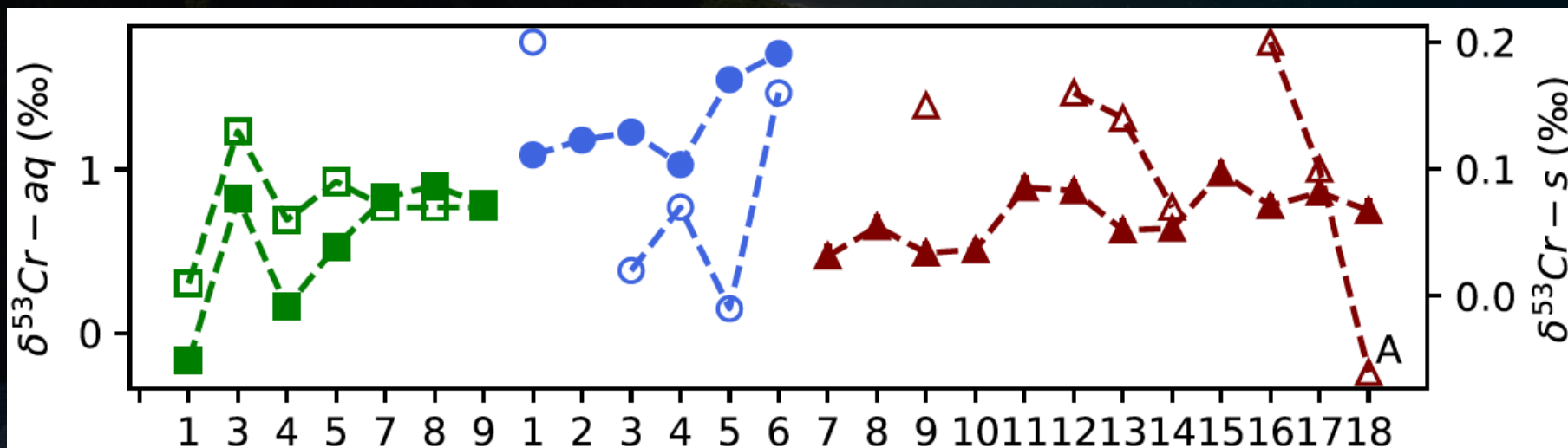
英国Beaulieu河口

Goring-Harford et al. 2020 EPSL

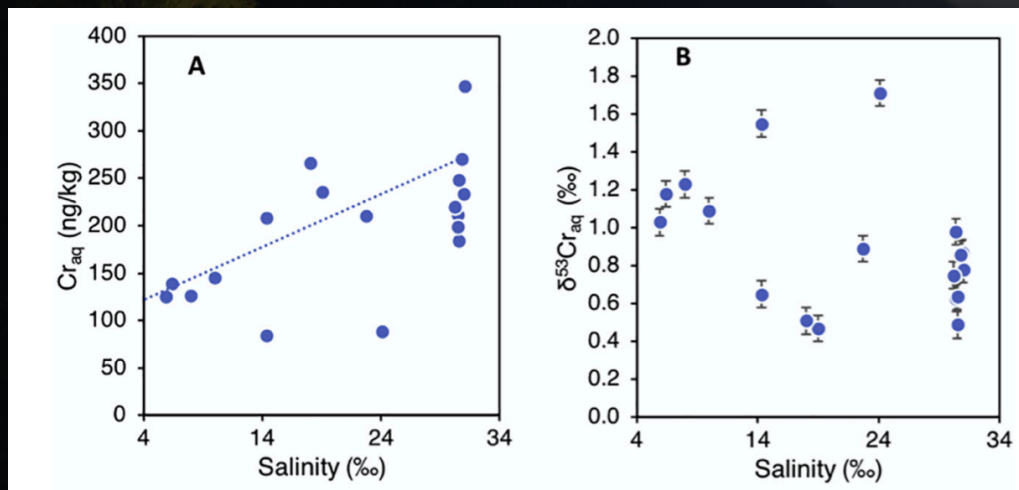


铬同位素在河口环境的盐度梯度内有显著变化

Sun et al. 2019 CG



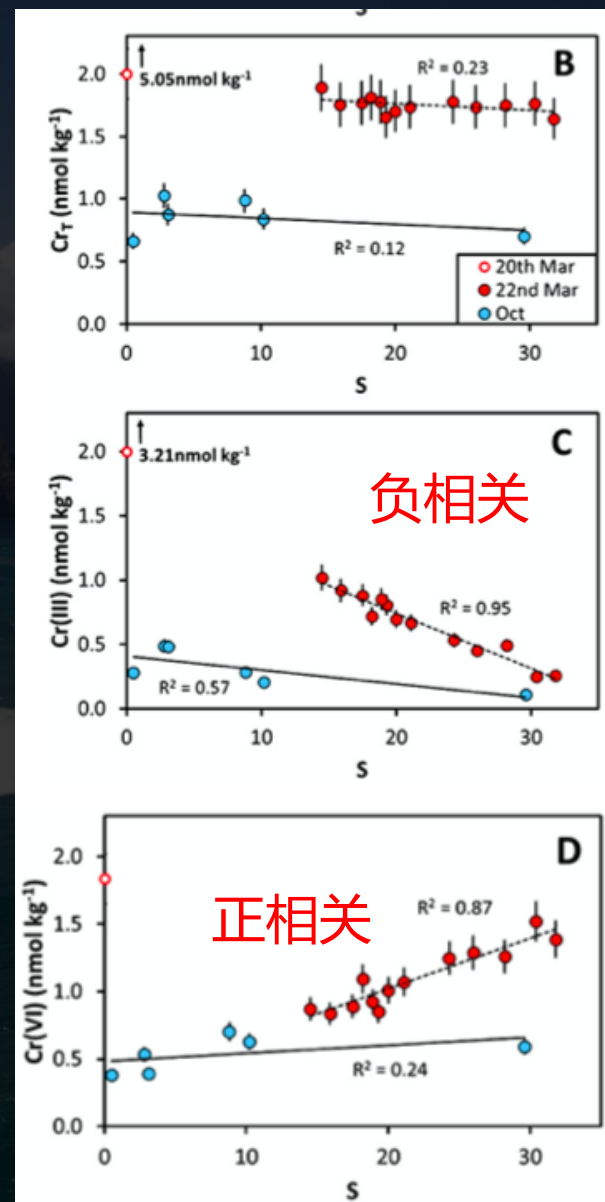
- 铬在河口环境中是否是保守元素
(conservative ; 无生物化学反应 ,
只有简单混合) 存在争议



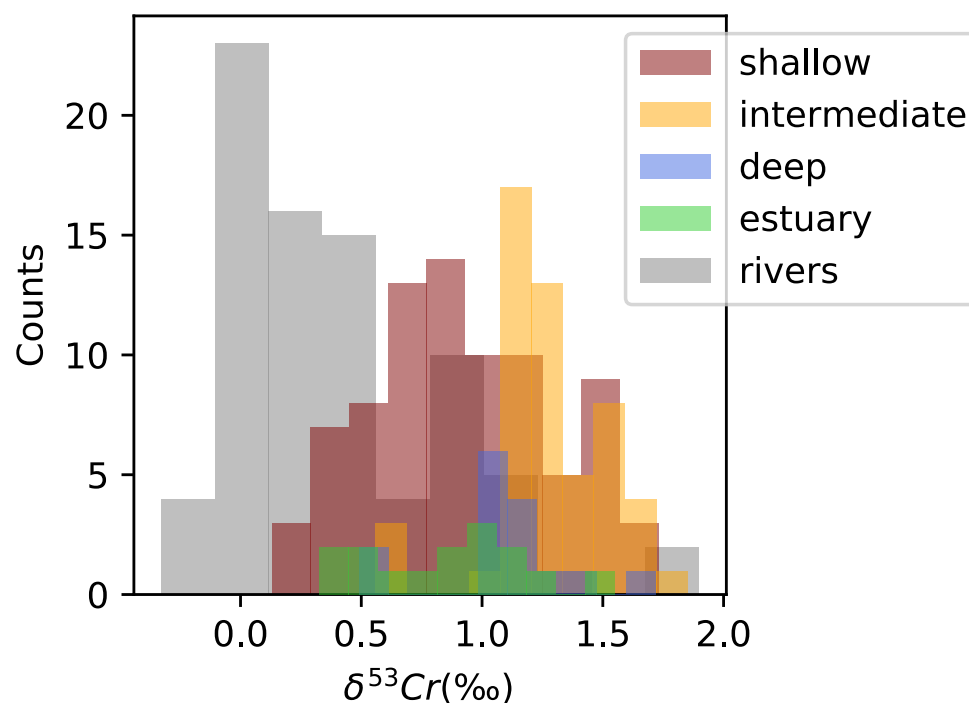
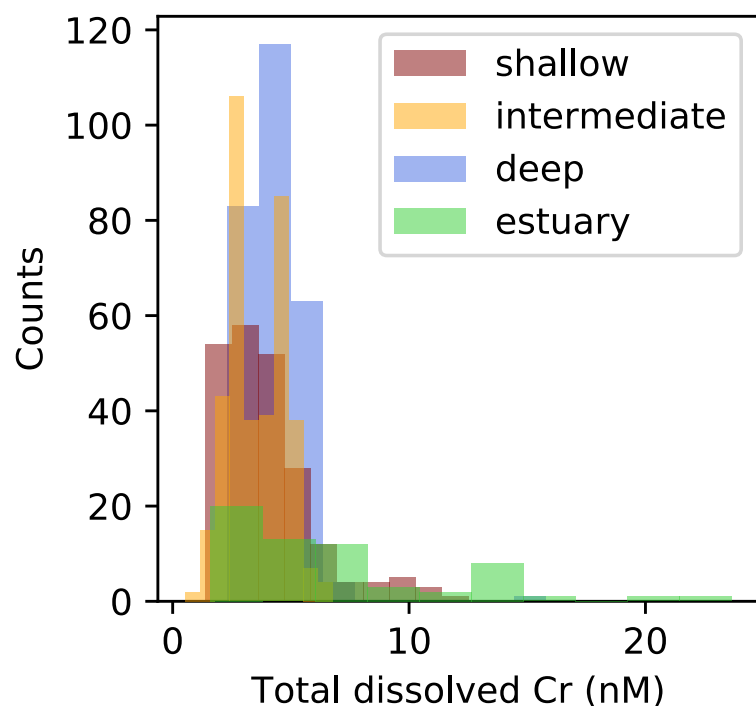
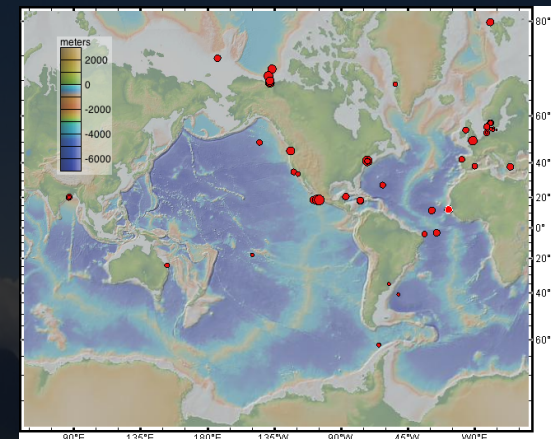
Sun et al. 2019 CG

- 三价铬以及六价铬分别显示保守性
- 全铬没有明显的保守性，可能是因为三价铬和六价铬与盐度的相反的相关性

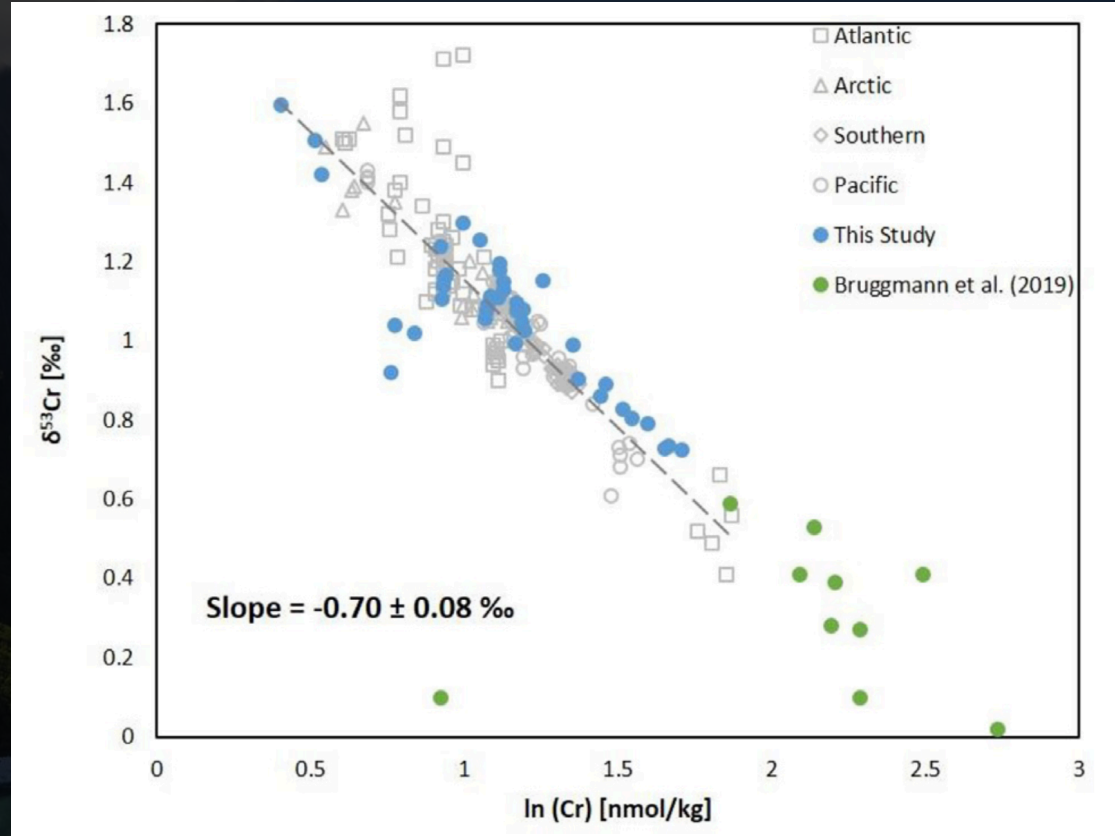
Goring-Harford et al. 2020 EPSL



- 目前海水的 $\delta^{53}\text{Cr}$ 还未完全探明
- 总铬浓度范围为2–7 nM
- $\delta^{53}\text{Cr}$ 范围为0.1‰–4.85‰，但主要集中在0.5–1.5‰
- 铬浓度和 $\delta^{53}\text{Cr}$ 全球不均一



- 分馏系数-0.7‰
- 生物吸收、光化学反应、低氧水体中的Cr(VI)还原反应均有可能是造成-0.7‰分馏的原因





课程目录



1. 铬地球化学特性
2. 铬同位素及分析方法
3. 铬同位素分馏机理
4. 地表环境铬同位素循环
5. 铬同位素在古环境中的应用
6. 铬同位素在重金属污染方面的应用

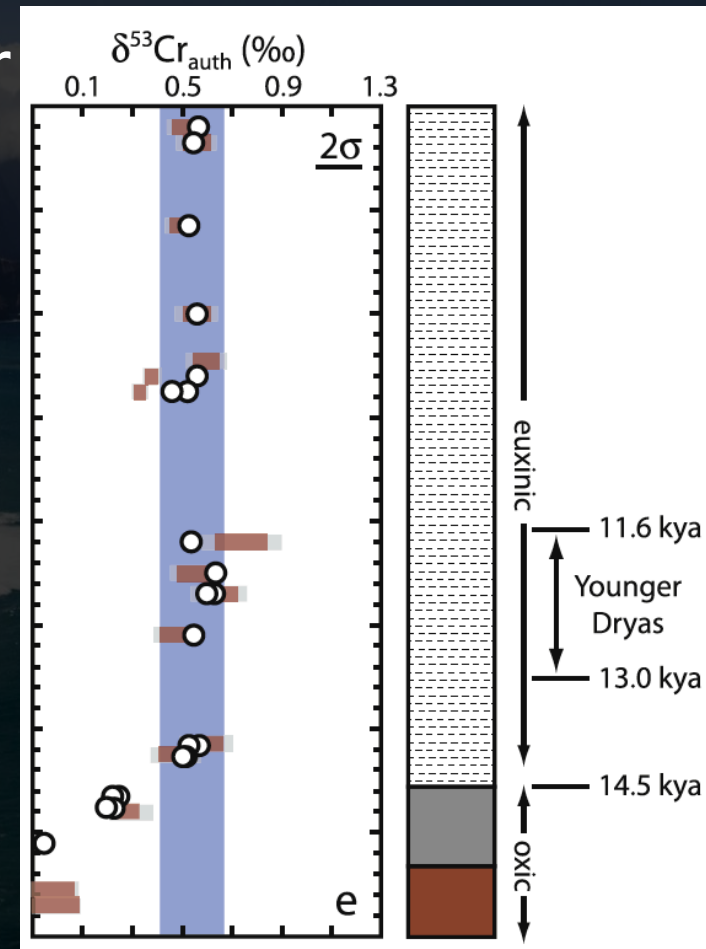
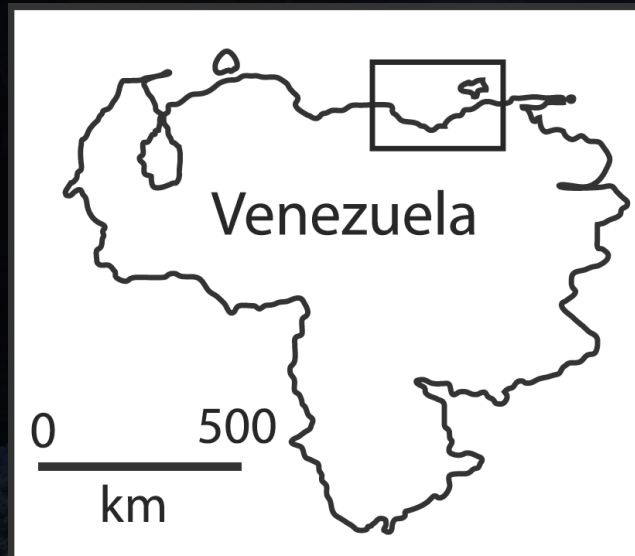


铬同位素在古环境中的应用



- 现代沉积环境
- 后期成岩改造
- 铬同位素沉积记录

- 富硫环境下的沉积物中的 $\delta^{53}\text{Cr}$ 与当地海水一致
- 且 $\delta^{53}\text{Cr}$ 长时间尺度保持不变
- 富碳碎屑沉积物自生组分的 $\delta^{53}\text{Cr}$ 可反演深部海水的 $\delta^{53}\text{Cr}$



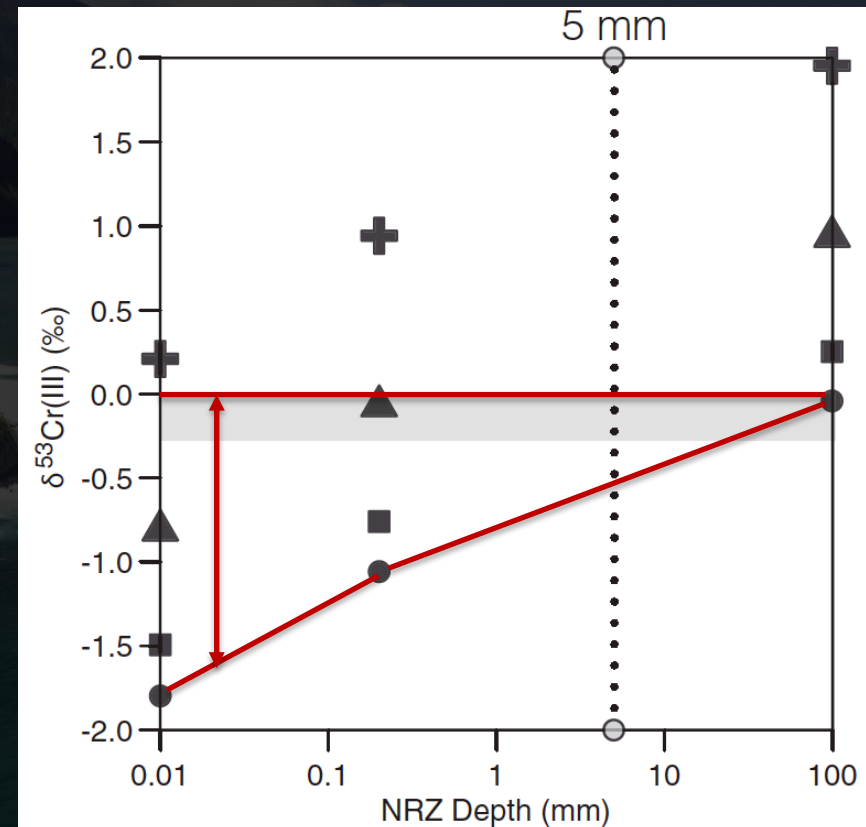
- 富铁环境下Cr(VI)还原会导致1.8‰的内在分馏 (intrinsic), 但观察到的实际分馏 (effective) 小很多
- 非还原带 (NRZ) 越厚, 实际分馏越小, 自生Cr(III)的 $\delta^{53}\text{Cr}$ 越接近海水

a Overlying waters



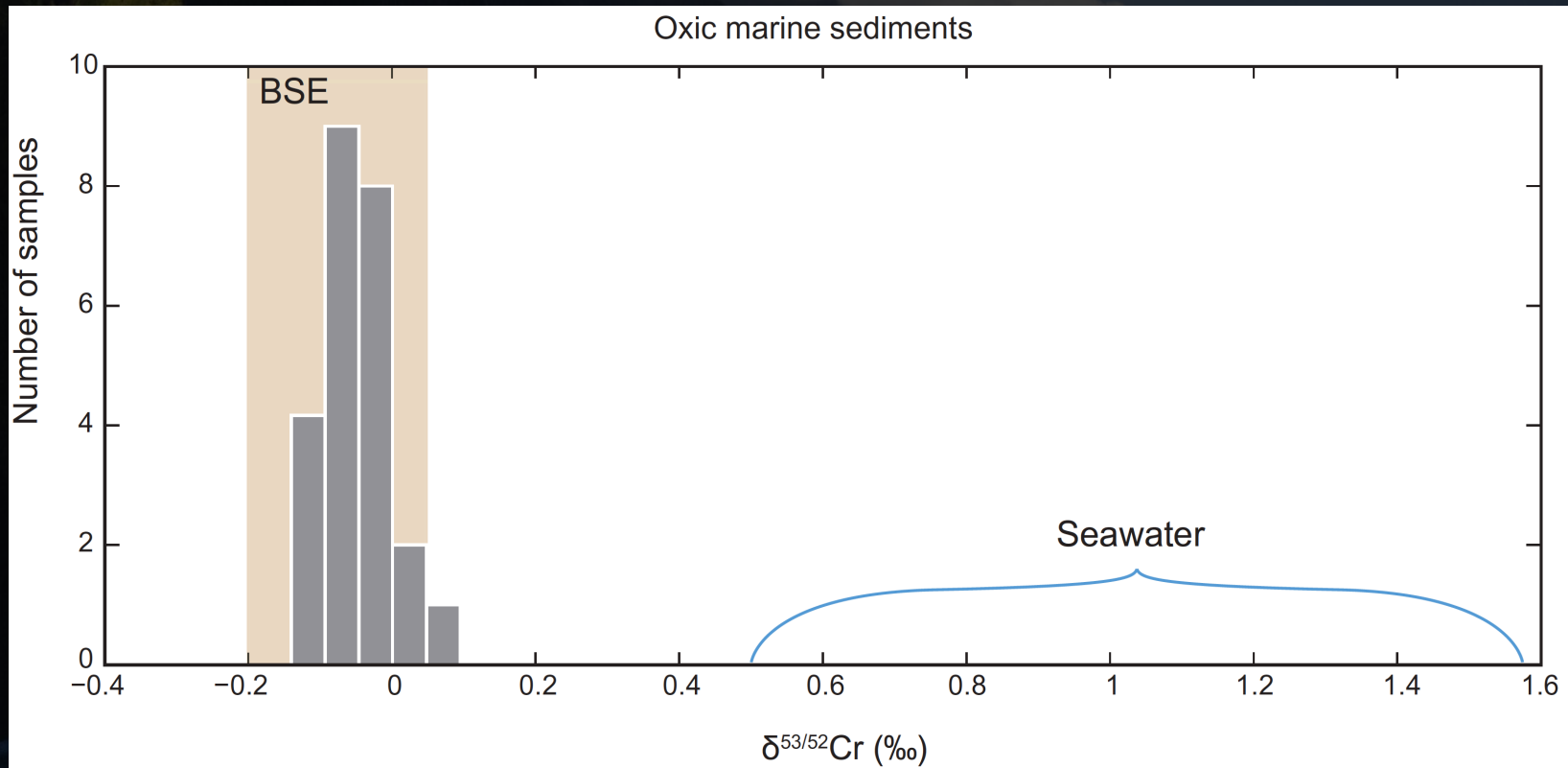
Diffusion layer

Diffusion-Reaction layer

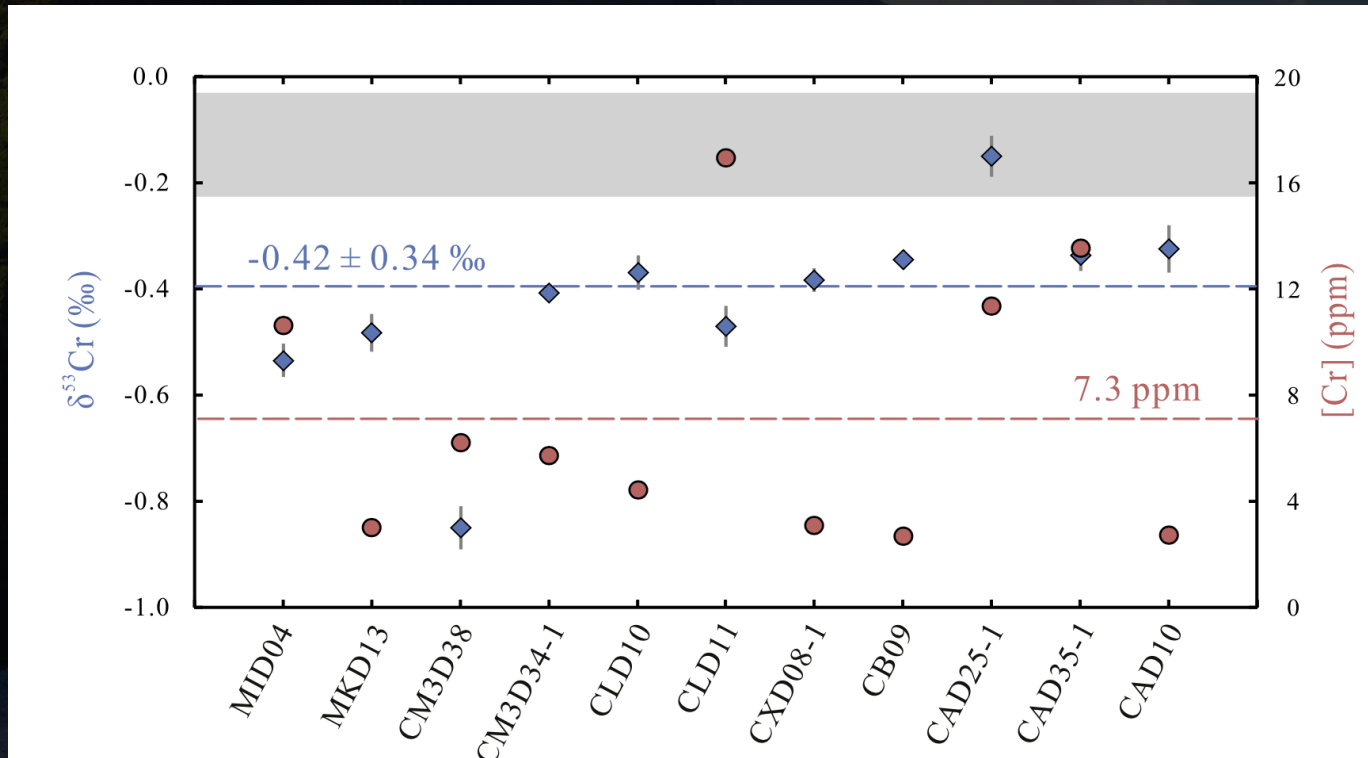


Bauer et al. 2018

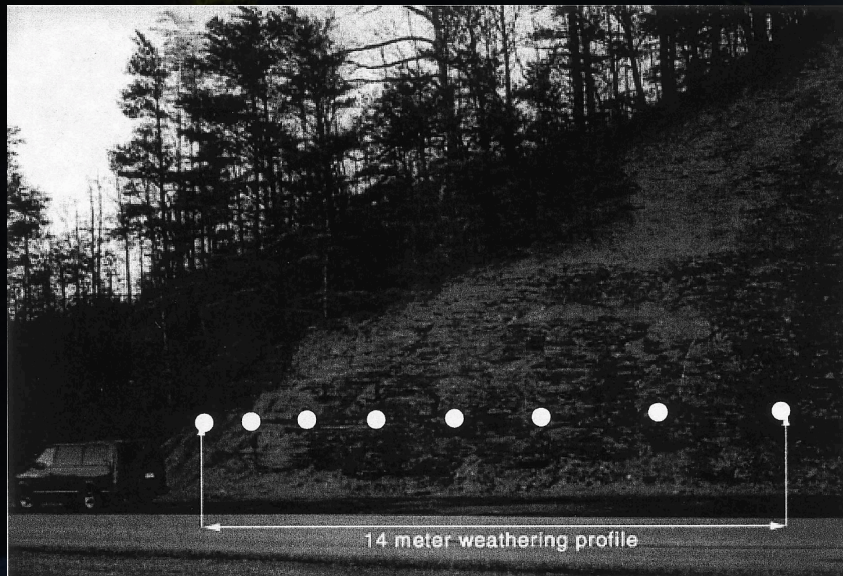
- 远洋沉积物的 $\delta^{53}\text{Cr}$ 与硅酸盐地球的平均值一样
- 主要由非常低的自生铬组分导致



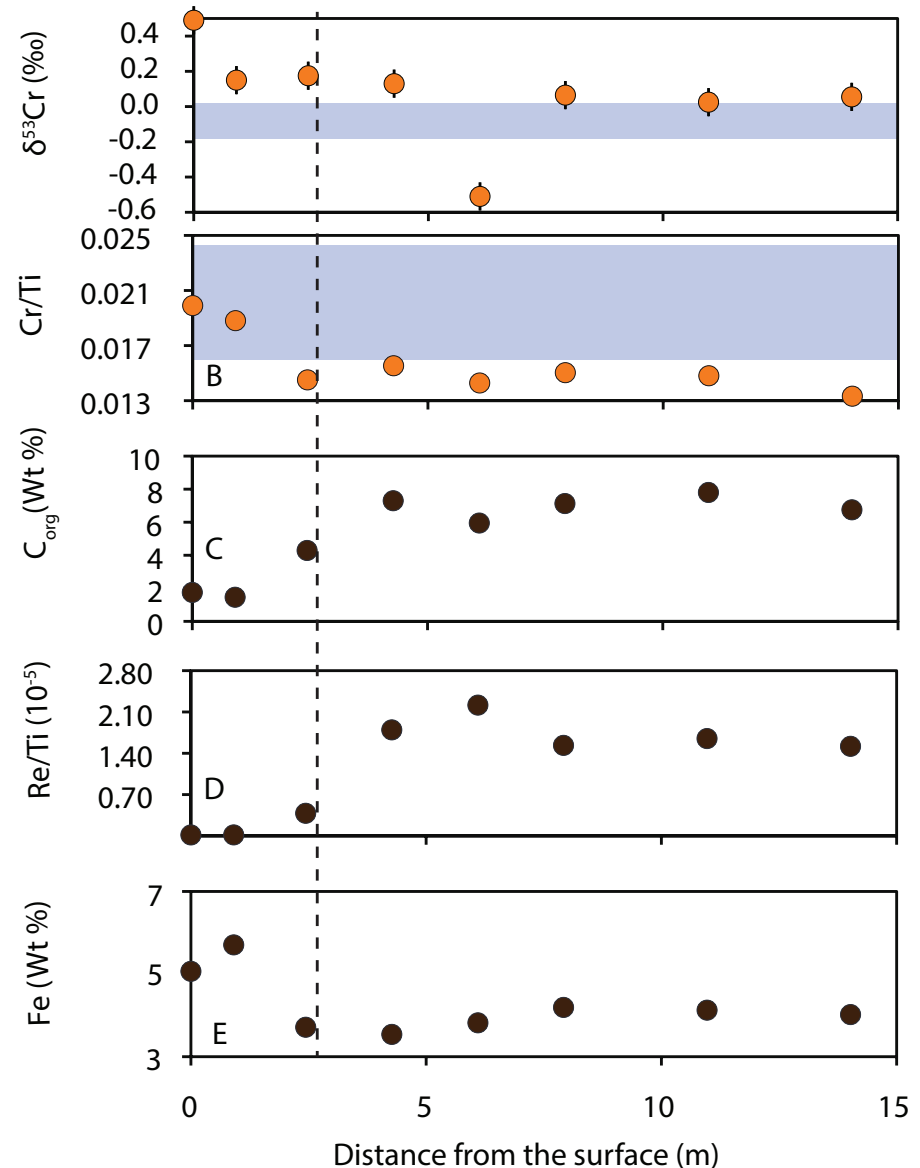
- 铁锰结核的 $\delta^{53}\text{Cr}$ 比海水值低, 甚至比硅酸盐地球平均值还要低
- 据 Wei et al., 吸附可能是造成负 $\delta^{53}\text{Cr}$ 值的原因



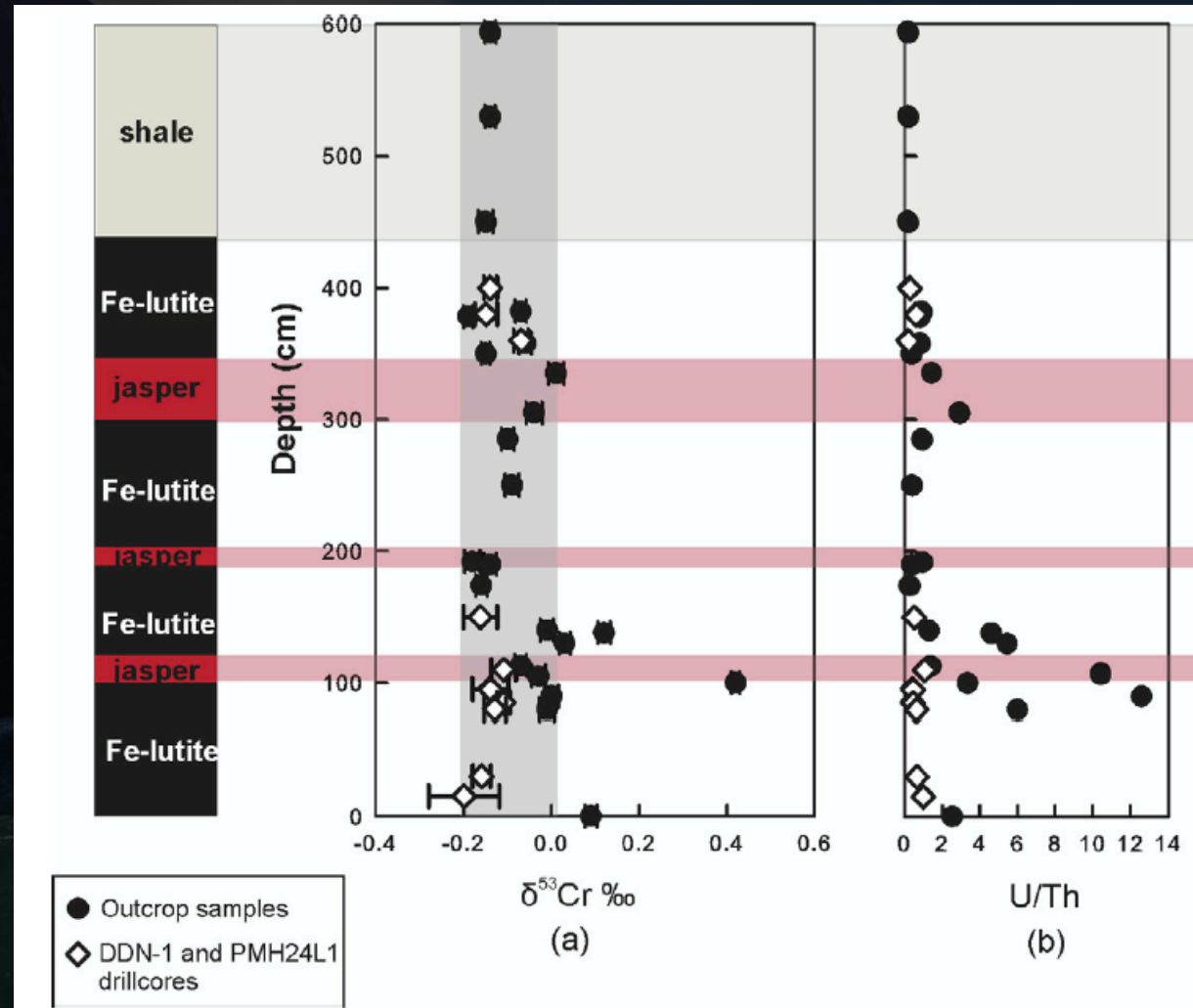
- 页岩风化导致Fe-Re-C丢失，但Cr富集
- 富集Cr的 $\delta^{53}\text{Cr}$ 偏高



Wang et al. 2016 CG

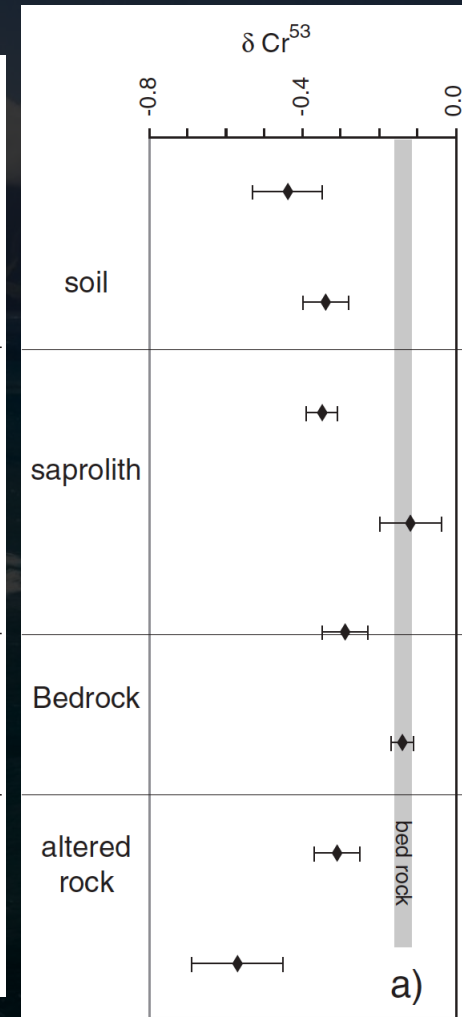
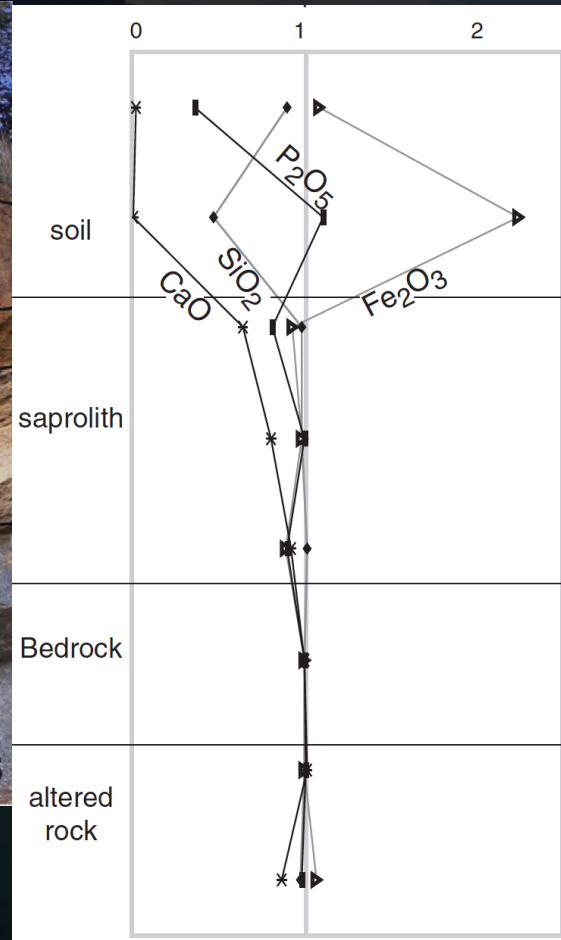


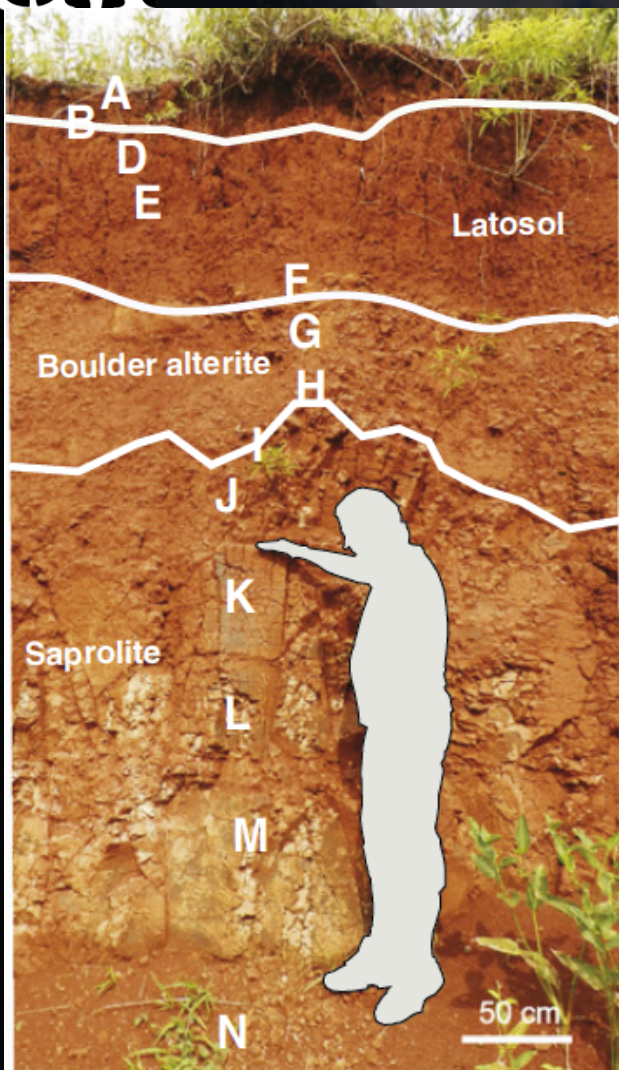
- 相对于钻孔样品，风化后的露头样品的 $\delta^{53}\text{Cr}$ 较高



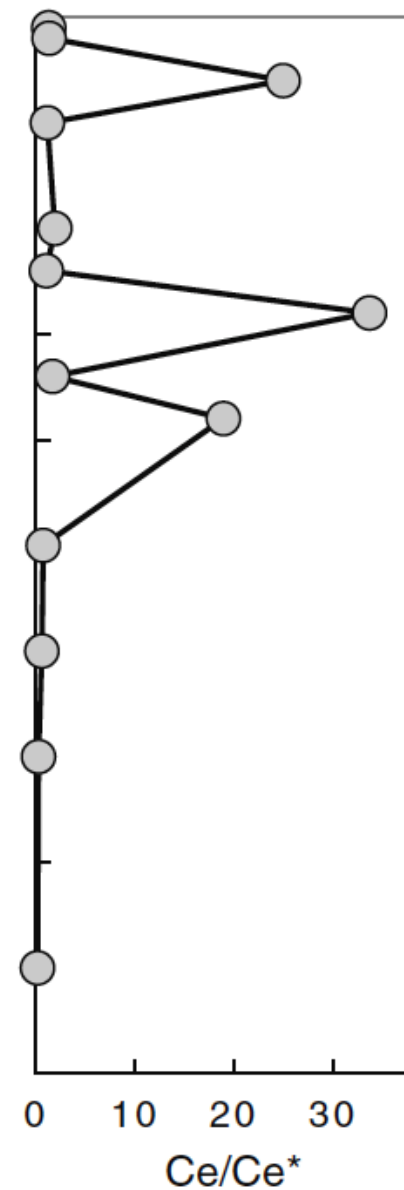
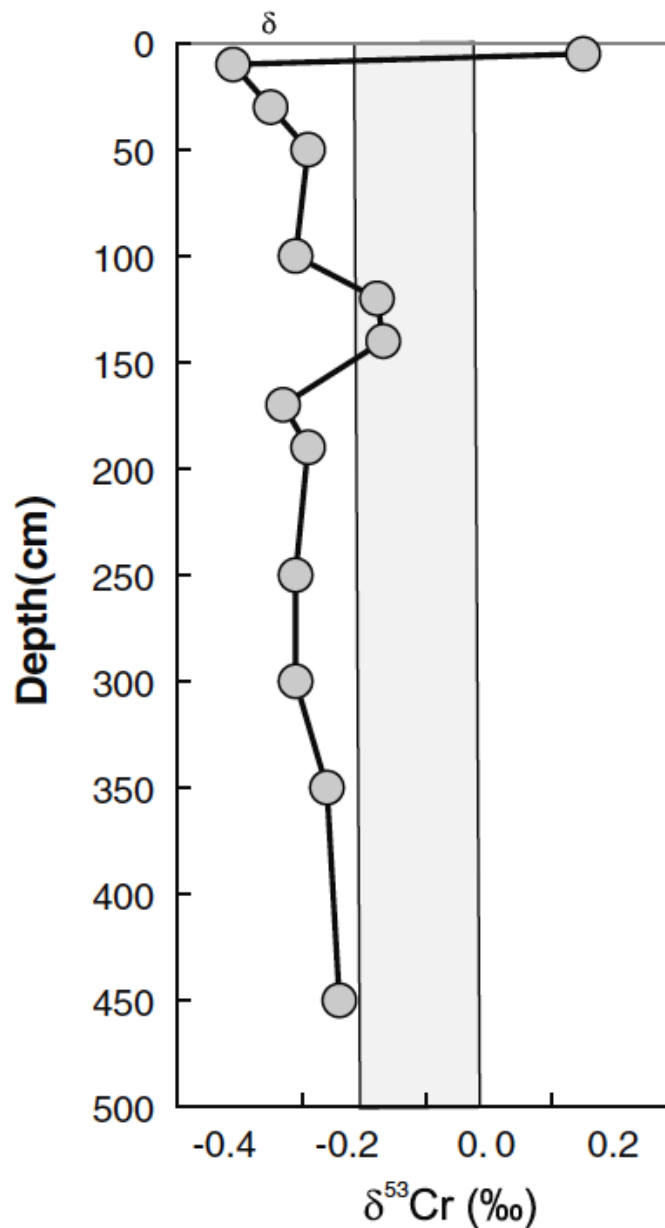
Albut et al., 2018

- 花岗岩风化导致残余岩石偏负，重同位素流失到风化液里

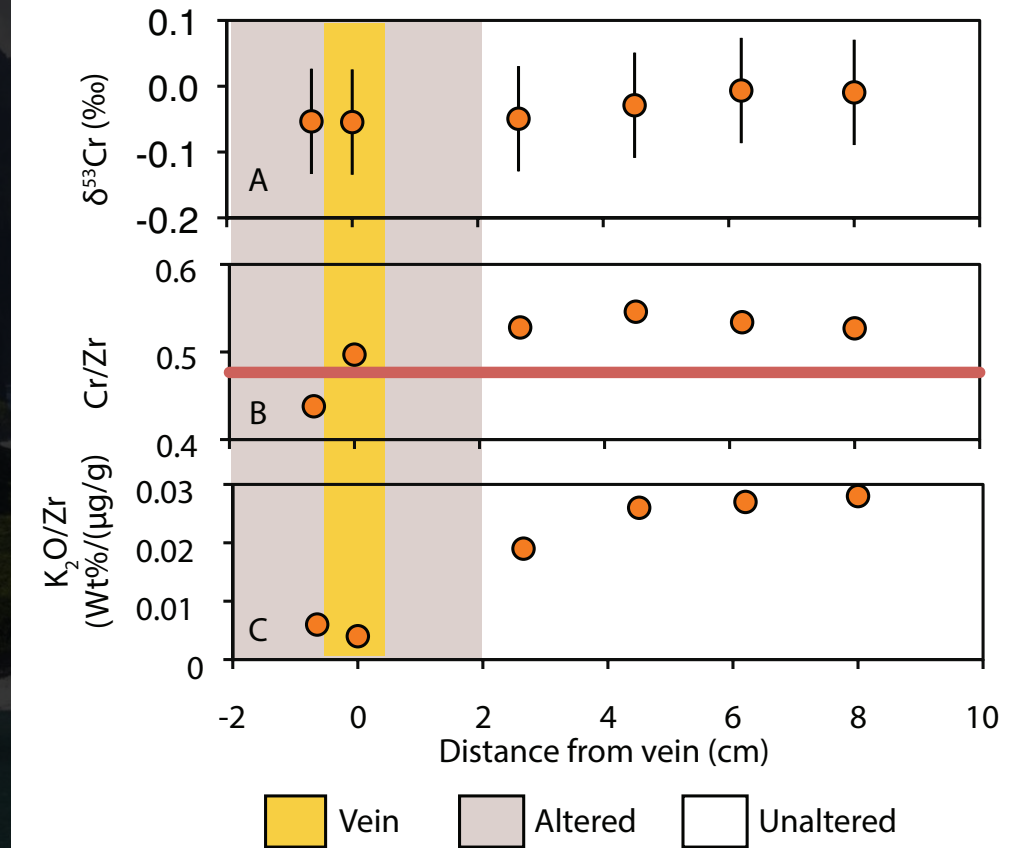
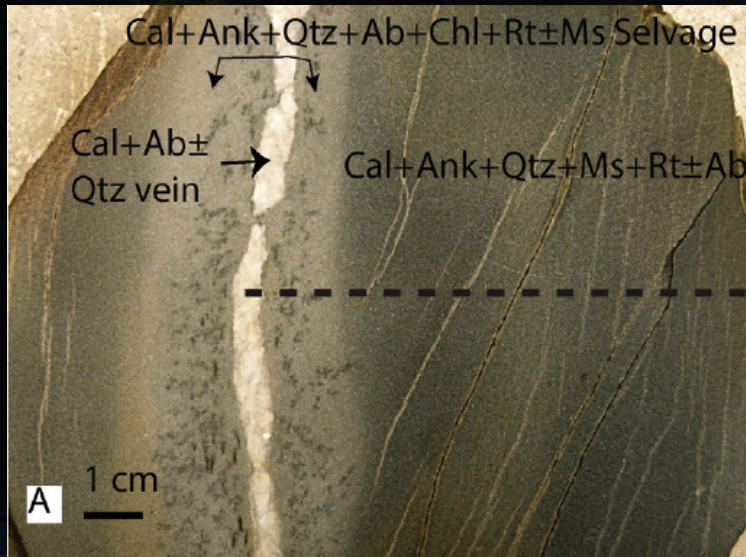


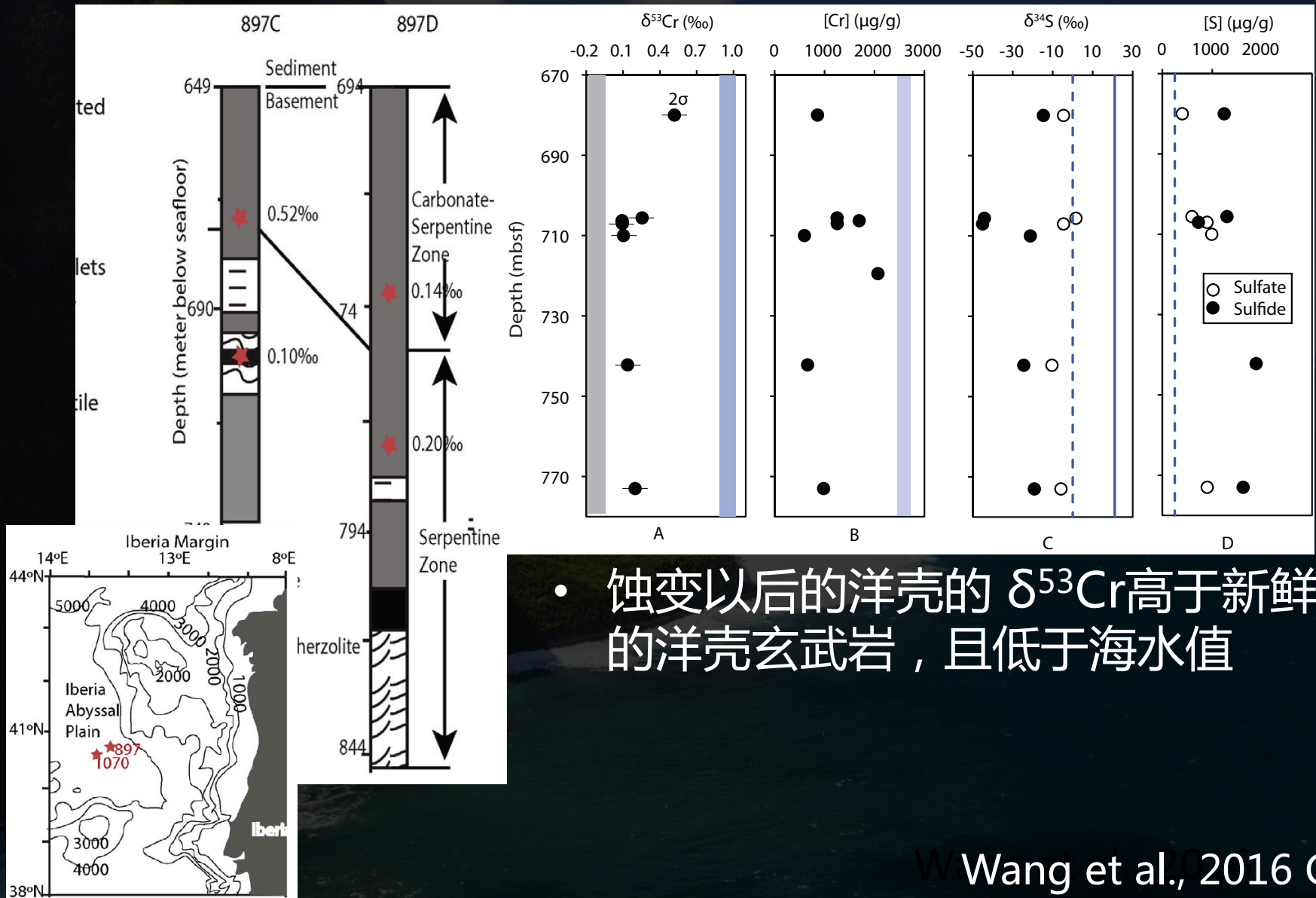


Frei et al. 2014



- 热液蚀变导致铬丢失，但不影响 $\delta^{53}\text{Cr}$





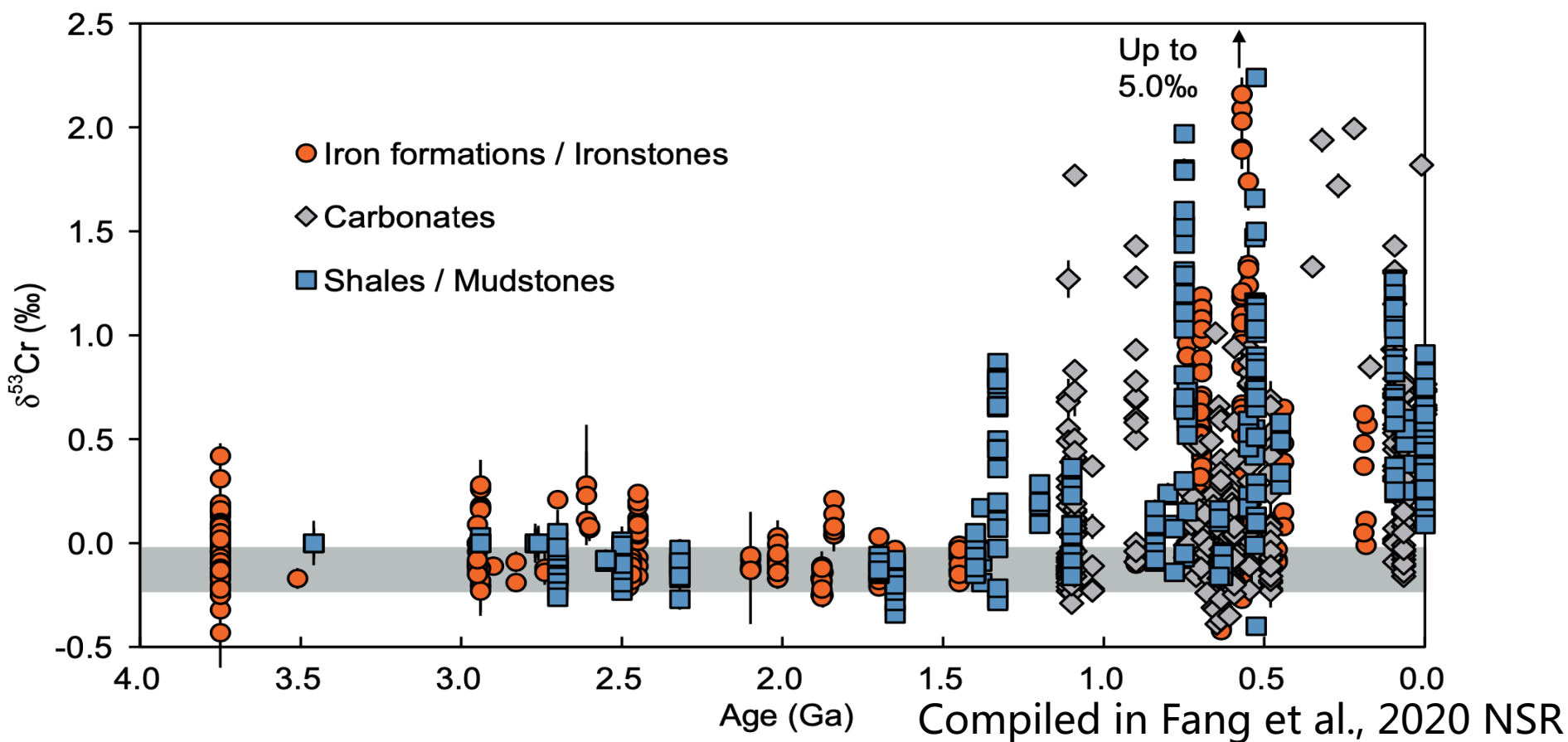
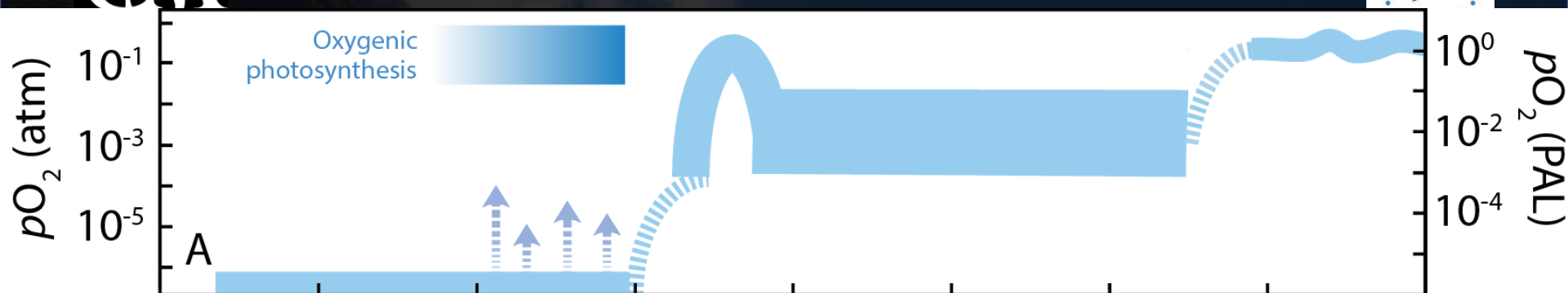
- 蚀变以后的洋壳的 $\delta^{53}\text{Cr}$ 高于新鲜的洋壳玄武岩，且低于海水值



后期成岩改造 - 如何避免后期改造？



- 选取钻孔样品
- 选取变质级别低的样品
- 地球化学指标限定改造程度
 - Sr , $87\text{Sr}/86\text{Sr}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$, U-Pb , Re-Os 等时线年龄证明微量元素封闭系统





课程目录

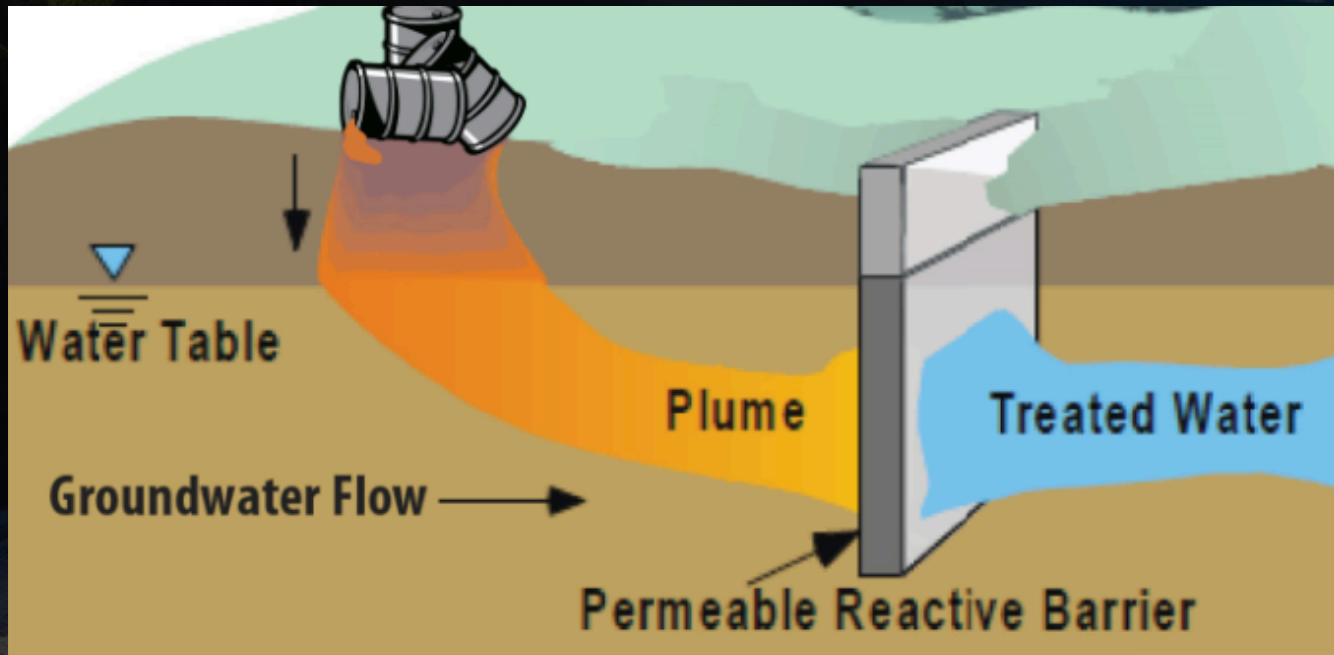


1. 铬地球化学特性
2. 铬同位素及分析方法
3. 铬同位素分馏机理
4. 地表环境铬同位素循环
5. 铬同位素在古环境中的应用
6. 铬同位素在重金属污染方面的应用

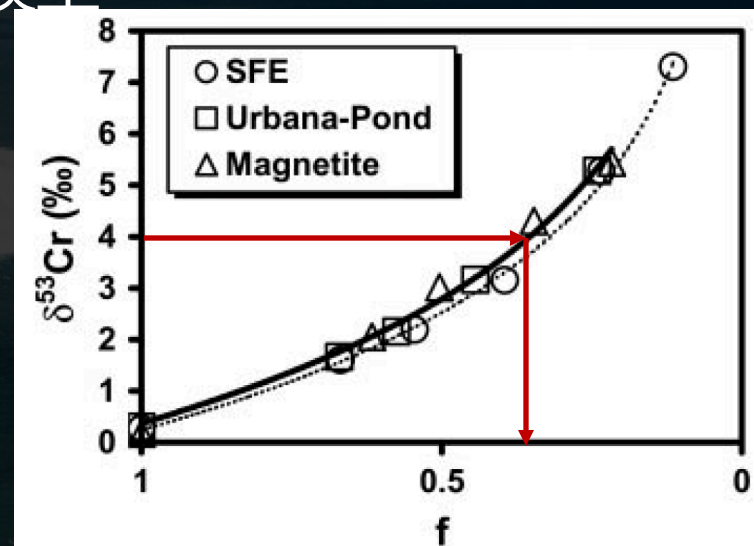
- 六价铬被世界卫生组织国际癌症研究署（IARC）列为“人类致癌物”
- 中国现已成为铬渣产生量最多的国家
- 铬是中国地表水中主要的重金属污染物之一
- 铬渣被雨水淋滤，Cr(VI)近入河流、地下水



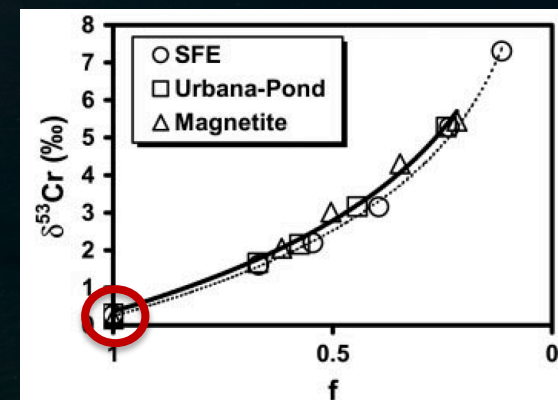
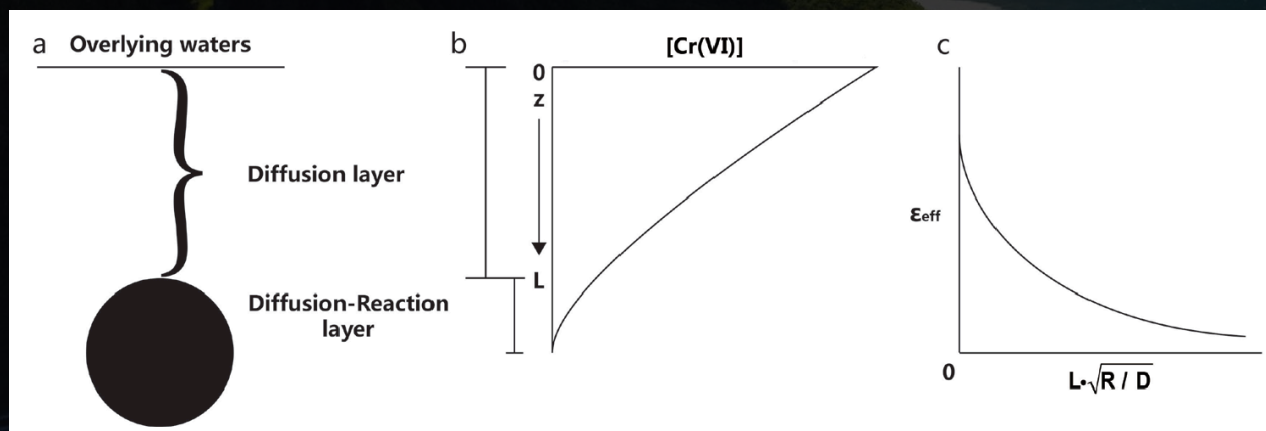
- 污染的土壤：可挖掘到安全的地方填埋
- 污染的地下水： Cr(VI) 就地还原成 Cr(III) 从而固定
 - 充填还原金属(锌，铁， permeable reactive barrier，或 PRB)
 - 利用微生物降解(bioremediation)



- 浓度下降并不代表Cr(VI)消失
 - 降雨稀释或者吸附(可逆反应)
- Cr(VI)同位素可更好指示还原反应
 - 还原反应导致剩余六价铬 $\delta^{53}\text{Cr}$ 升高
 - 因此，溶液中的六价铬同位素可以用来检测还原修复
 - 而且， $\delta^{53}\text{Cr}$ 变化遵循锐利分馏模型
 - 因此，溶液中的 $\delta^{53}\text{Cr}$ 可以用来估测还原程度



- 运用前提：
 - 已知起始浓度和 $\delta^{53}\text{Cr}$ (工业污染源的 $\delta^{53}\text{Cr}$ 通常为0‰)
 - 已知分馏系数(α)
 - 实验室测定分馏系数为0.4 - 4.2‰
 - 自然界观测到的大约为实验室测的的一半 (库效应, reservoir effect)
 - 已知起始 $\delta^{53}\text{Cr}$ 和 α 就可以确定锐利曲线, 从而根据测定的 $\delta^{53}\text{Cr}$ 来估算还原程度





总结



1. 铬稳定同位素双稀释剂分析方法成熟, 容易获得高精度数据
2. 铬稳定同位素分馏主要受氧化还原反应控制
3. 较大的 $\delta^{53}\text{Cr}$ 分馏通常需要Cr(VI)的参与
4. 只有Cr(III) 参与的反应在实验室条件下可产生较大 $\delta^{53}\text{Cr}$ 分馏, 但在自然样品数据中不普遍
5. 页岩和富铁质沉积岩可较好地重建古海洋的 $\delta^{53}\text{Cr}$ 演化趋势
6. 碳酸盐岩形成过程易受生物过程影响, 导致高达1‰的同位素分馏
7. $\delta^{53}\text{Cr}$ 可作为古代大气-海洋系统氧化历史演化的指标, 但在样品选择和数据揭示方面需综合考虑多种因素
8. $\delta^{53}\text{Cr}$ 还可帮助监测六价铬污染修复



谢谢！



- 多芬岛海洋实验室Wang课题组可分析Li-Cr-Sr-Pb-Mo-U-Se-Cd等金属同位素，欢迎访问 Geoisotope.com 以及邮件咨询详情
- 欢迎有兴趣的优秀本科生以及硕士研究生申请我们的 PhD项目

