

第三届"非传统稳定同位素地球化学"暑期学校

# 乘化破逸的钒同位素

黄 方 中国科学技术大学





- 01 为什么要做钒同位素?
- 02 难在哪里?如何破?
- (03) 目前有什么进展?
- (04) 有哪些重要应用?
- 05 回顾与展望?



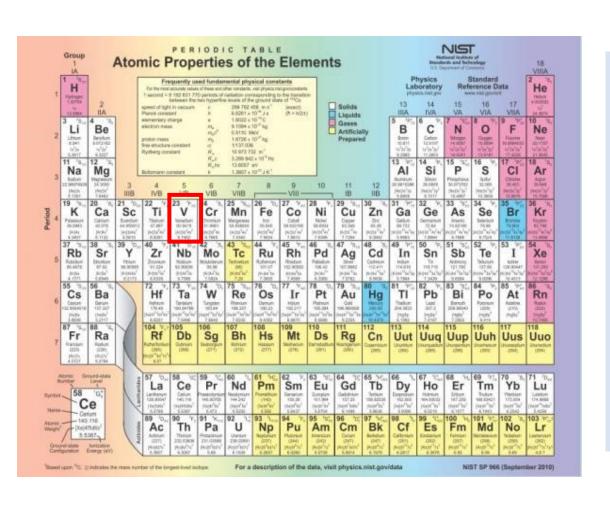
2018年7月11日 - 7月23日,第二届"非传统稳定同位素地球化学"暑期学校

#### [PART 1]

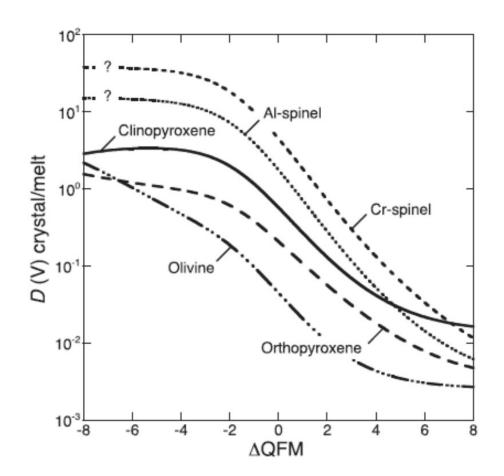
# 为什么要做机同位素?



# 为什么要研究钒同位素?

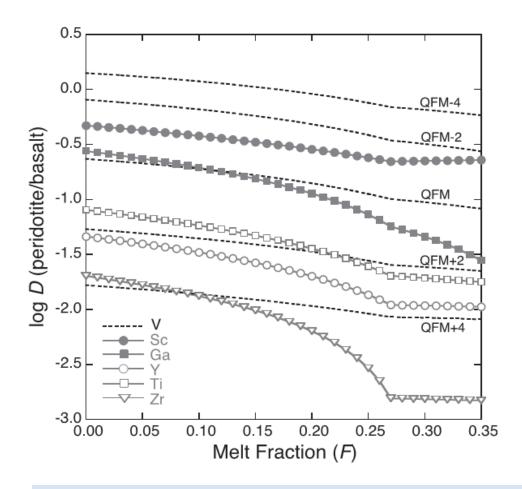


- □ V:第四周期VB族元素,第一排过渡金
  - 属, <sup>50</sup>V(0.25%)和<sup>51</sup>V(99.75%);
- □ 变价元素,四个氧化态: 2+/3+/4+/5□, 对环境氧逸度变化非常敏感;
- □ 高温过程:示踪地幔氧逸度变化;表生过
  - 程:示踪环境氧逸度,污染元素,生命必
  - 需元素
- □ 国民经济:重要金属矿产-钒钛磁铁矿。



#### 地幔矿物中的相容性:

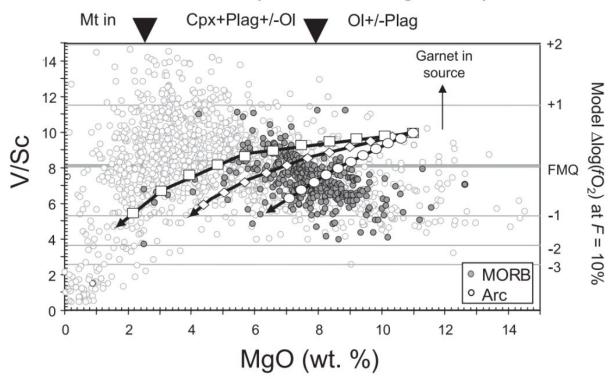
Cr-spinel > Al-spinel > cpx > opx > olivine

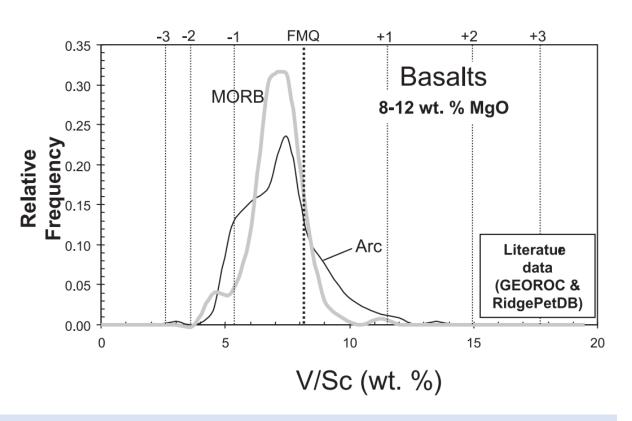


#### 对比V和其它单一价态元素相容性: V/Sc示踪岩浆过程中氧逸度变化

# 岩浆作用和地幔演化

#### All arc lavas and MORBs Literature data (GEOROC & RidgePetDB)

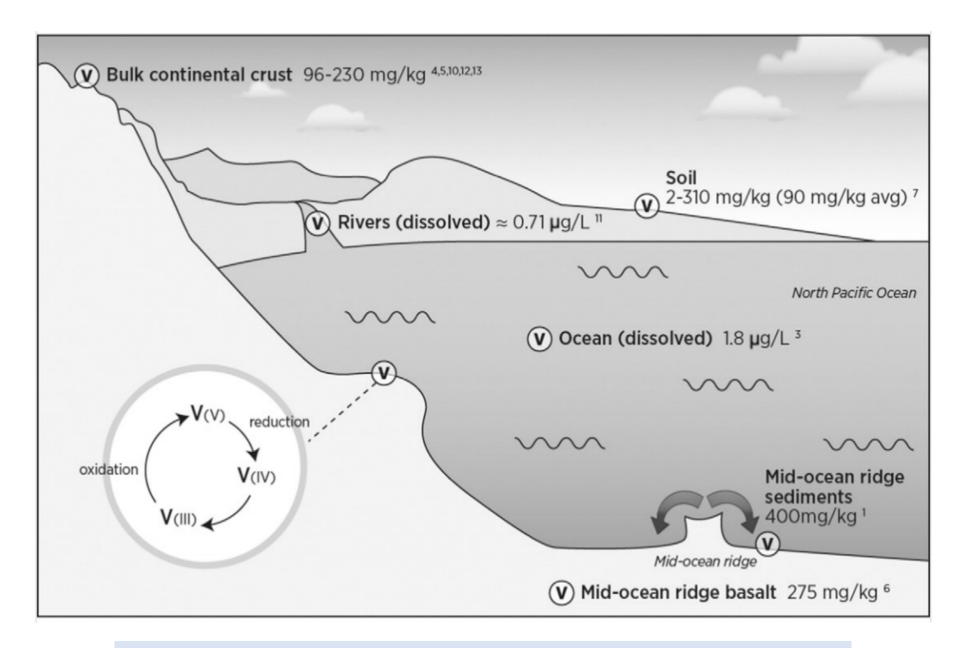




MORB和岛弧玄武岩的V/Sc相同,推测二者地幔源区的氧逸度相同,与一般认为的地幔楔氧逸度高的观点不一致。

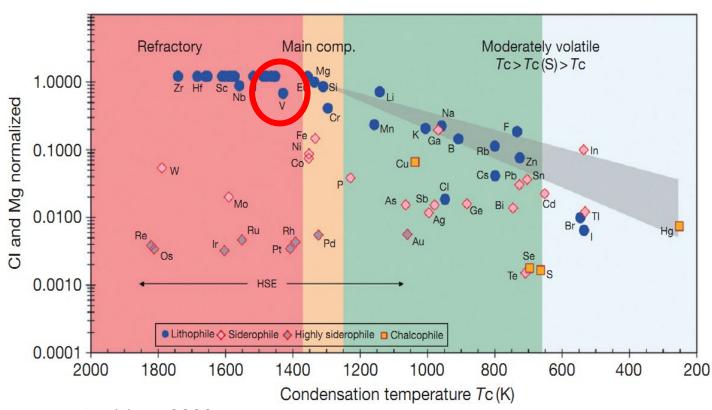
原因: V/Sc可能受到温度、熔体组成、残留矿物组成的影响。

V同位素:只对氧逸度敏感,熔体富集高价V和重V同位素,可以示踪二者源区氧逸度差别



V in the global Earth, Bulk Earth - 95 mg/kg

# 天体化学

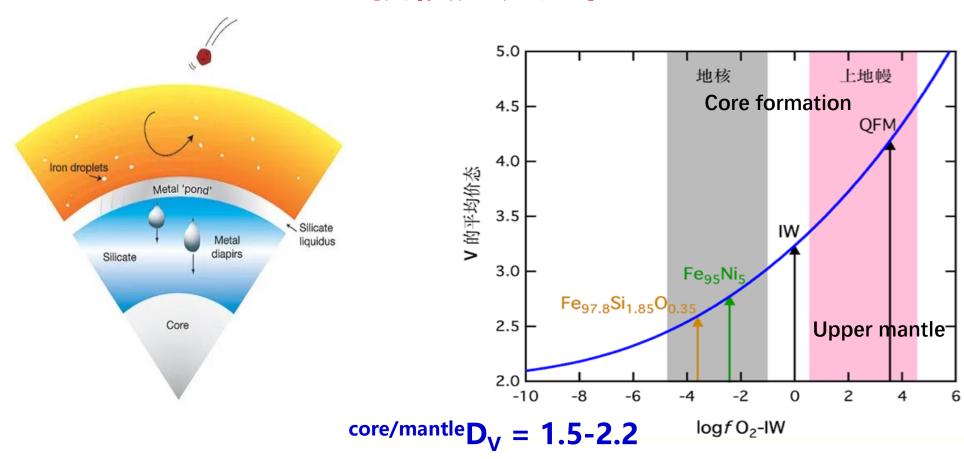


Lodders. 2003

V是难熔元素,不受挥发 作用影响;

V同位素:可以用来研究 行星际物质增生、陨石的 演化、铁核形成、宇宙射 线等过程。

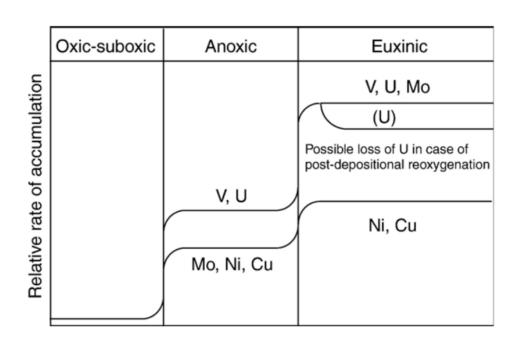
#### 核幔分异过程

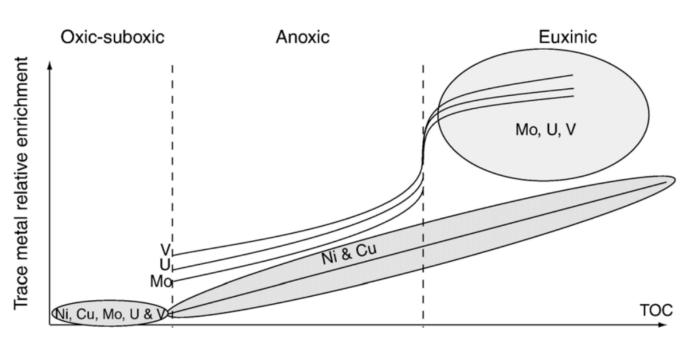


#### 地核的轻元素组成受到核幔分异时的氧逸度/压力控制;

V同位素: 利用核幔之间的同位素分馏可以制约核幔分异时的氧逸度/压力。

#### 海洋沉积物的V

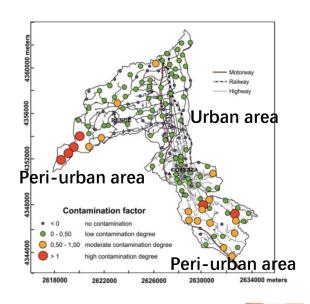


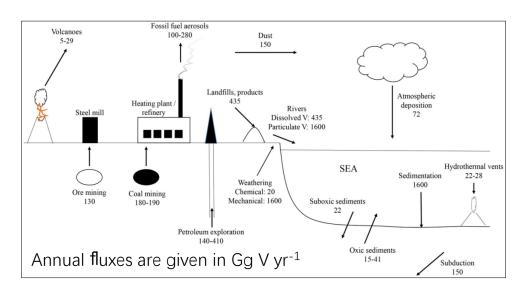


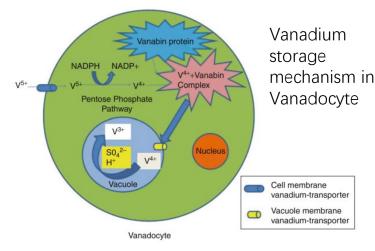
海洋沉积物中的V随总有机碳 (TOC) 的变化:氧化的海洋→缺氧的海洋→静海相;

V同位素:示踪海水氧逸度变化和V的循环(V-Ni有区别),古生产力代用指标。

#### V与经济和健康

















**Ascidiacea** (sea squirts)/ **Tunicates** such as this bluebell tunicate contains vanadium as vanabin

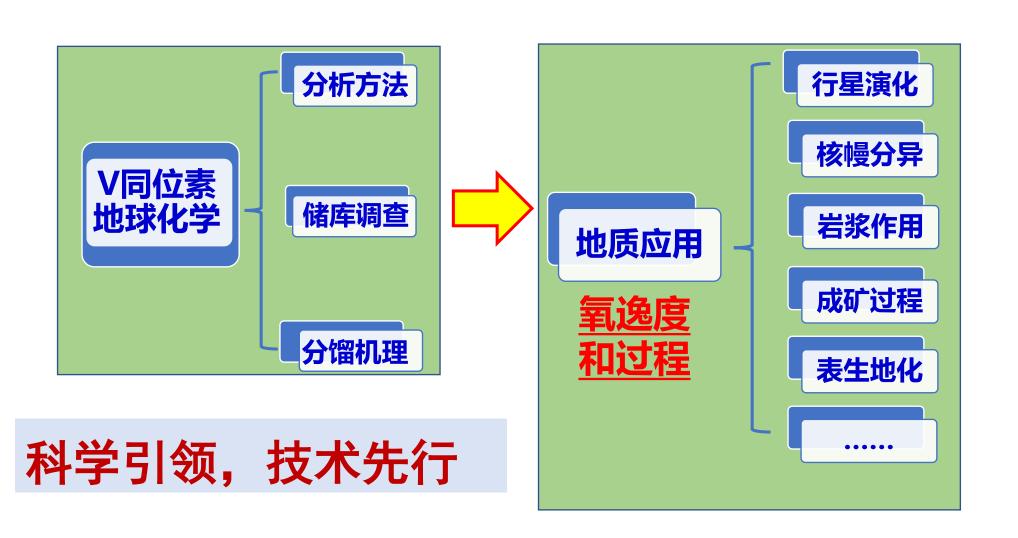
Amanita muscaria contains amavadin

- ① 钒可以显著增强钢的强度、弹性和稳定度,"金属维生素";② 钒氧化物是重要的催化剂,有"化学面包"之称;
- ③ 钒在人体内含量极低,体内总量不足1mg,人体对钒的正常需要量为100μg/d; ④ 钒可经皮肤和肺吸收,产生呼吸道疾病;
- ⑤ 钒污染治理需了解其在水、土中的运移及沉淀机制

#### [PART 2]

# 难在哪里?如何破?

# 钒同位素的分析方法极其困难



#### V同位素的分析非常困难

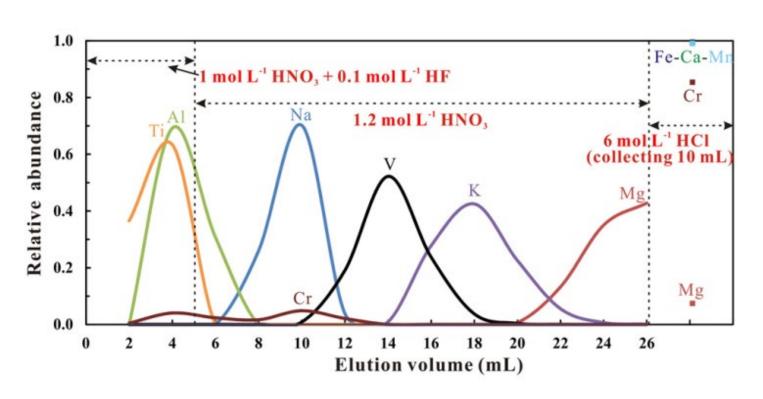
- V只有两个稳定同位素,不能用双稀释剂法校正化学纯化和仪器测量产生的分馏,使用样品-标样间插法需要保证化学流程100%的回收率
- 51V/50V≈400, MC-ICP-MS法拉第杯同时接收信号面临困难
- ▶ 质谱测量干扰多: 双原子离子³6Ar¹⁴N⁺、³8Ar¹²C⁺、³6Ar¹⁴N⁺等

Mass (amu)	49	50	51	52	53	54
Ti V Cr Molecular interferences*		5.34 0.24 4.31 <sup>32</sup> S <sup>18</sup> O <sup>+</sup> , <sup>34</sup> S <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>35</sup> Cl <sup>15</sup> N <sup>+</sup> , <sup>36</sup> Ar <sup>14</sup> N <sup>+</sup> , <sup>37</sup> Cl <sup>13</sup> C <sup>+</sup> , <sup>38</sup> Ar <sup>12</sup> C <sup>+</sup>		83.76 <sup>36</sup> Ar <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>37</sup> Cl <sup>15</sup> N <sup>+</sup> , <sup>38</sup> Ar <sup>14</sup> N <sup>+</sup> , <sup>40</sup> Ar <sup>12</sup> C <sup>+</sup>		2.38 <sup>38</sup> Ar <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>40</sup> Ar <sup>14</sup> N <sup>+</sup>

> V是变价微量元素,化学纯化流程复杂,Ti和Cr的干扰极大

(牛津大学: Prytulak, Nielsen et al., 2011, GGR)

## 科大方法: 简便, 普适, 高精度



Wu (吴非) et al. 2016

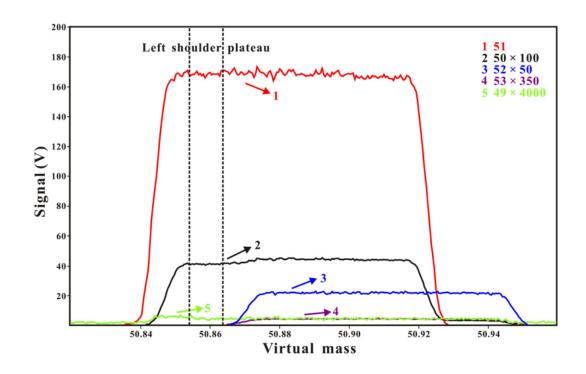
- ➢ 阳离子树脂除去AI、Ti及大部分阳离子: 1 mol L⁻¹ HNO₃ + 0.1 mol L⁻¹ HF: 淋洗Ti、 AI; 1.2 mol L⁻¹ HNO₃: 淋洗V
- ➢ 阴离子树脂 (2 ml AG1X8, 200-400 mesh) 除去其他基质元素: 0.01 mol L⁻¹ HCl + 1% H₂O₂: 淋洗基质元素; 1 mol L⁻¹ HCl 及 6 mol L⁻¹ HCl: 淋洗V

# 质谱测试

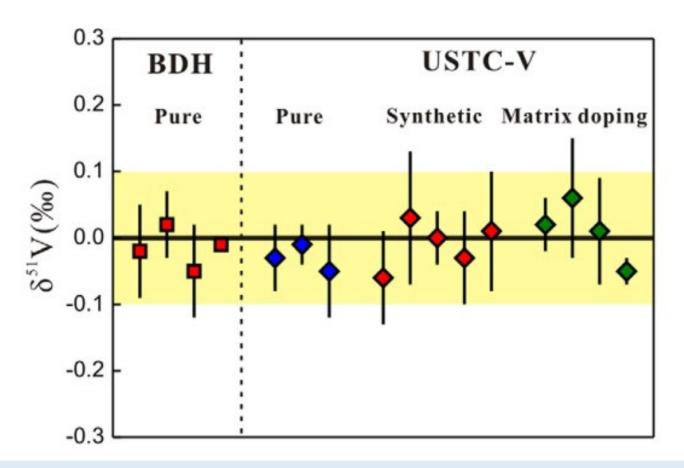
- 51V/50V ≈400: 低阻(1010Ω)测量51V, 高阻(1011Ω)测量50V
- > 获得高灵敏度: 干等离子体进样+ Jet + X cone锥组合提取进样 → 200 V/ppm
- 排除多原子离子的干扰:中分辨率测量
- 样品-标样间插法:矫正仪器测量过程产生的分馏



Neptune Plus MC-ICP-MS

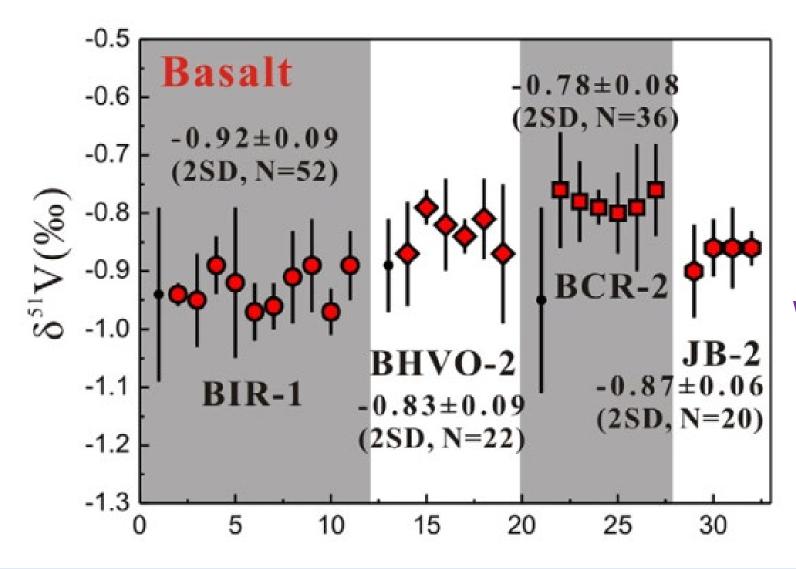


#### 化学流程的检验



Wu (吴非) et al. 2016

已知同位素组成纯标液过柱,已知同位素组成标液+基质元素(合成标样)过柱,自然样品过柱后基质+已知同位素组成标液过柱



Wu (吴非) et al. 2016

长期外精度: 0.08-0.1%。(2SD); 标样同位素变化范围: 1%。

# 科大方法

#### 牛津方法: 0.15‰ (2SD)

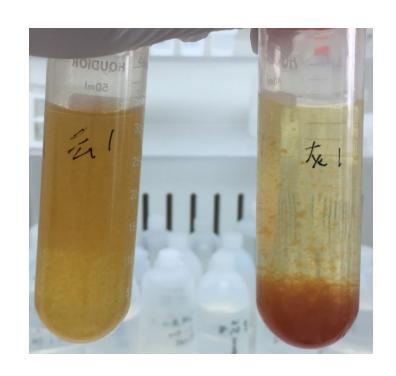
- > 化学流程复杂耗时,中间处理步骤麻烦(极稀盐酸溶样步骤)
- > 仪器测量灵敏度偏低,需要样品量大,化学流程难
- > 利用低分辨模式来测量,无法排除多原子离子对测量的干扰
- 精度不是很理想,还有进一步提高空间

#### 科大方法: 精度0.08-0.1‰

- 化学纯化流程更简洁,仪器测量灵敏度高,需要样品量更小
- 质谱测试采用中分别率分辨模式,可以排除多原子离子的干扰
- 针对不同类型的更加难以分析的地质样品,根据其特征建立了相应的化学纯化流程

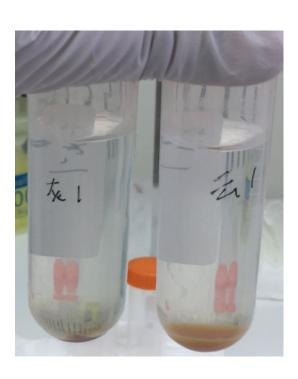
### 一次化学流程需要一个月左右

### 正在攻克的目标: 低V碳酸盐岩



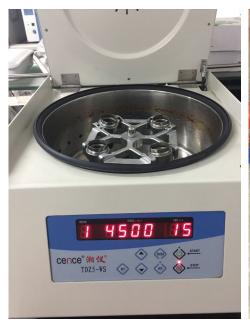
离心

共沉淀过程

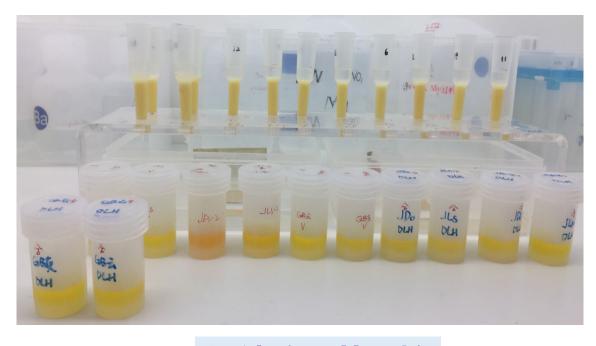


高Ca、Mg, 低V (~ 1 ppm)的碳酸盐岩,利用氯化铁共沉淀富集V (使其与大量Ca、Mg 元素分离),接着使用阴离子树脂去除样品中的 Fe。

# 史上最难处理样品





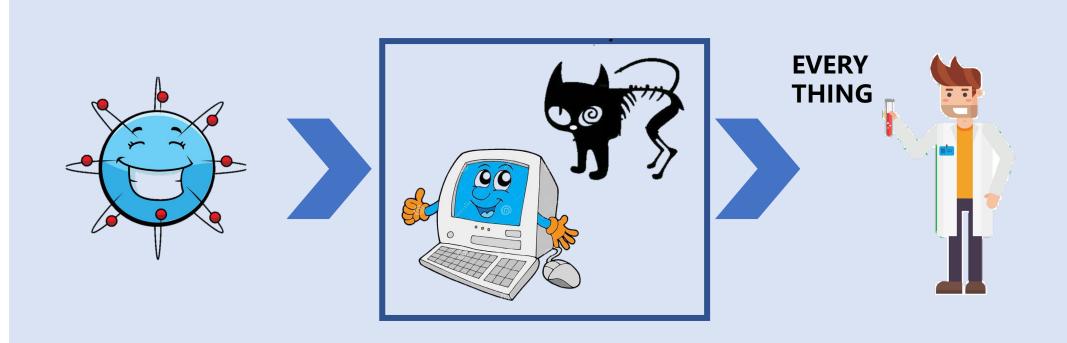


轰隆的离心机不能停住 用掉的离心管不计其数 提纯流程共五柱 只为得到钒元素

碳酸盐岩V含量<3ppm,上样量高达3g; 1N 醋酸溶样,离心提取上清液,加MQ后离心提取上清液(重复3次);共沉淀方法可以富集V元素(为保证V回收率达到100%,每个样品共沉淀3次);共沉淀引入的Fe元素通过增加一柱除Fe,普通流程4柱,纯化流程共5柱

# [PART 3] 目前的進展?机理+储库

# 理论计算分馏机理



第一性原理计算:无须引入经验参数,良好的可重复性,易模拟平衡条件

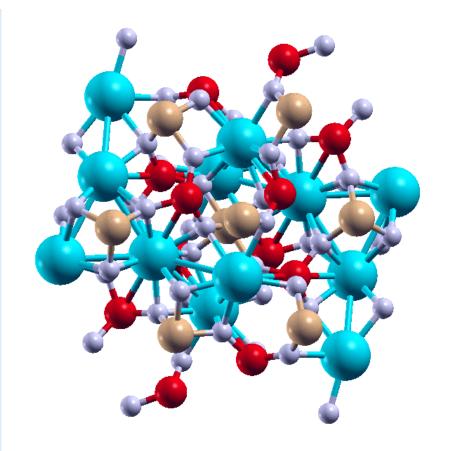
# 理论计算

❖ Urey公式(1947): 同位素交换反应平衡常数

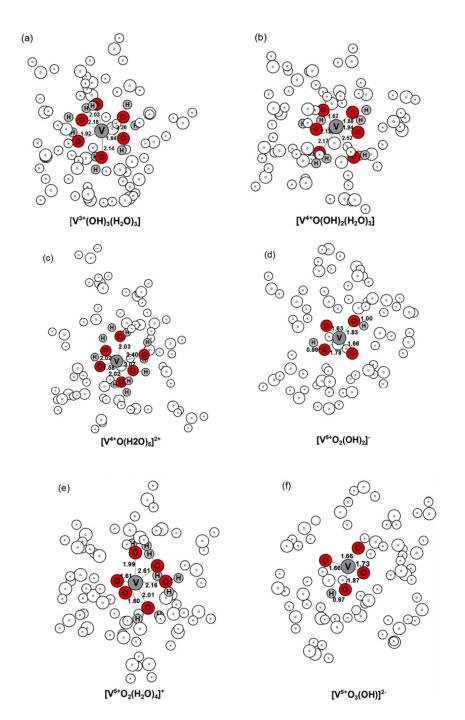
$$AX + X' \rightleftharpoons AX' + X$$

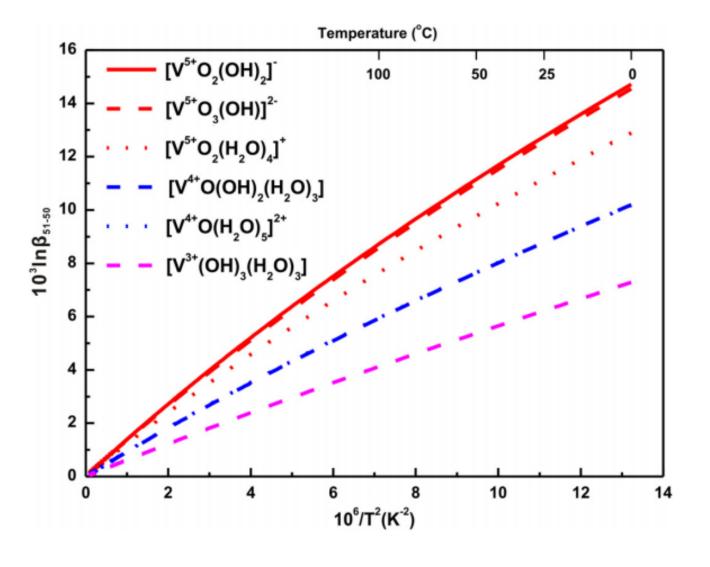
$$\beta_{AX} = \alpha_{AX-X} = K = \frac{[AX']/[AX]}{[X']/[X]} = \frac{u'}{u} \frac{e^{-\frac{u'}{2}}/(1 - e^{-u'})}{e^{-\frac{u}{2}}/(1 - e^{-u})}, u = \frac{h\nu}{kT}$$

 $1000 \ln \alpha_{A-B} = 1000 \ln \beta_A - 1000 \ln \beta_B$ 

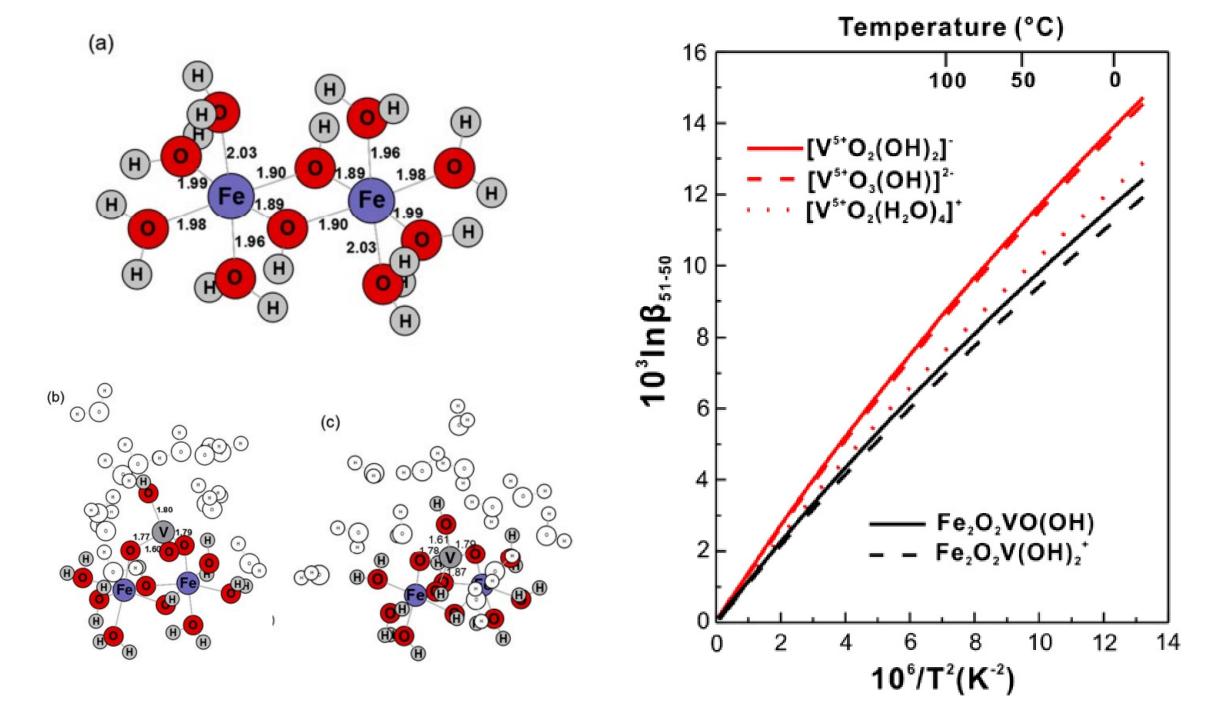


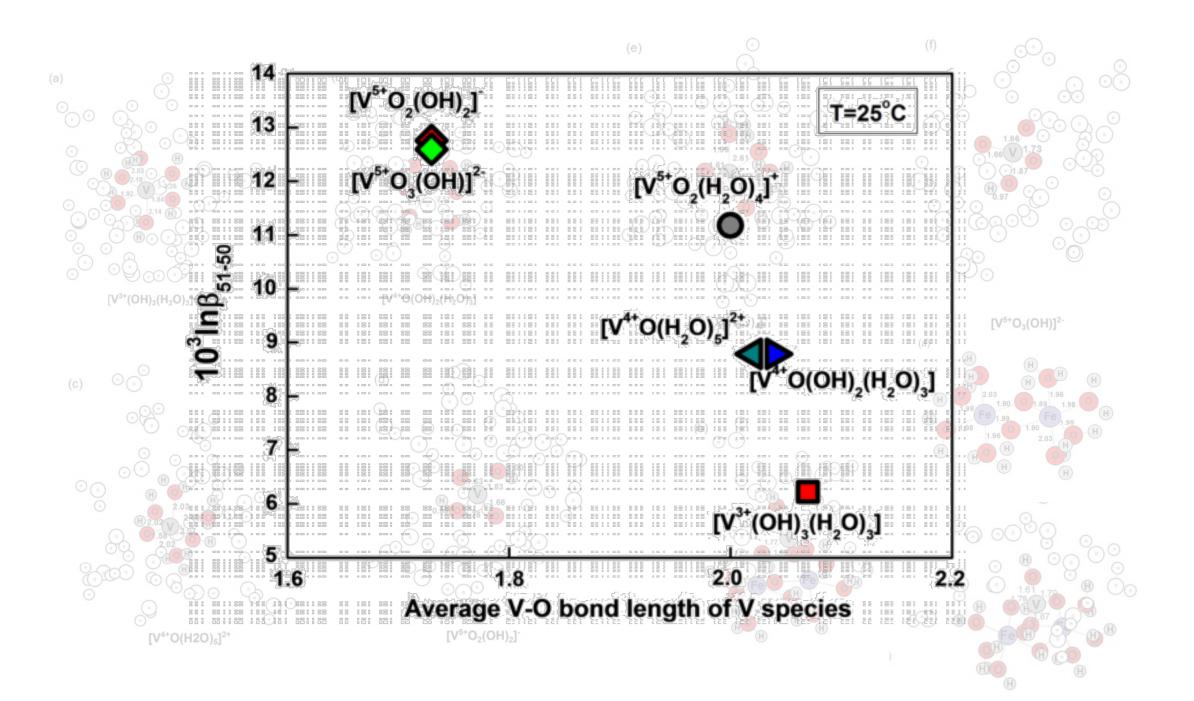
# 针铁矿吸附产生的Fe同位素分馏





Wu, Qin, et al. 2015 EPSL

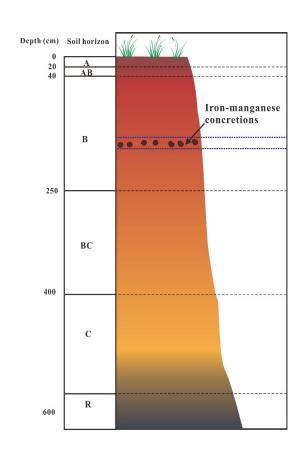




- ❖重V同位素易富集在价态高的V中
- ❖V(V)吸附在针铁矿时富集轻V同位素
- ❖重V同位素易富集在短的键长环境中

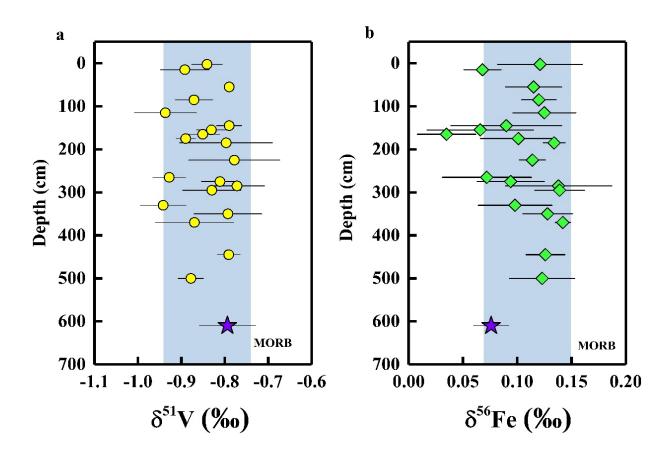
# 玄武岩风化过程的V同位素分馏





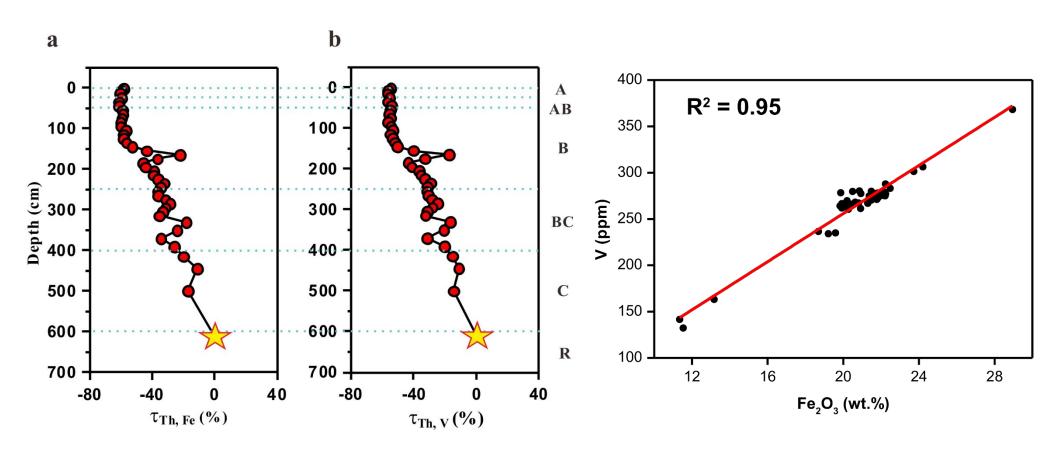
# 广东湛江玄武岩风化剖面,砖红壤的形成

# 砖红壤中V的同位素



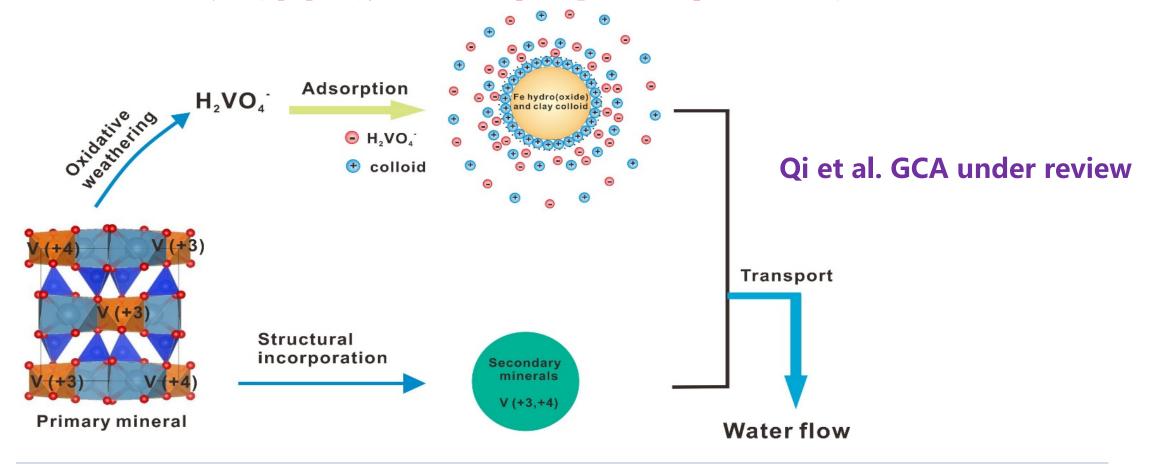
湿热和氧化的环境中,玄武岩发生了强烈的风化,没有产生显著的 V同位素和Fe同位素分馏

# 砖红壤中V的同位素



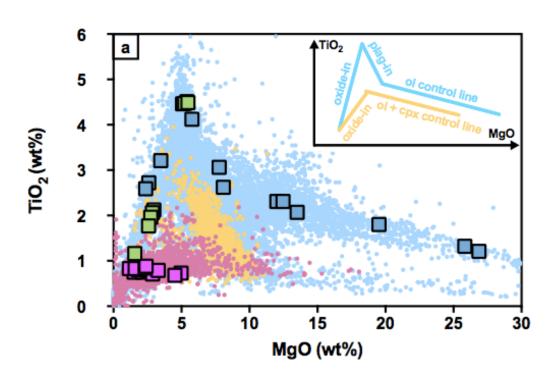
强风化过程中,V和Fe明显丢失,且有很好的相关性

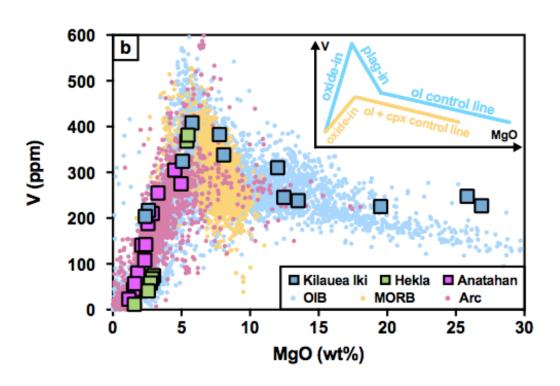
## 玄武岩强风化过程中V同位素行为



强风化时V和Fe被完全氧化,V吸附在铁氧化物胶体上发生迁移

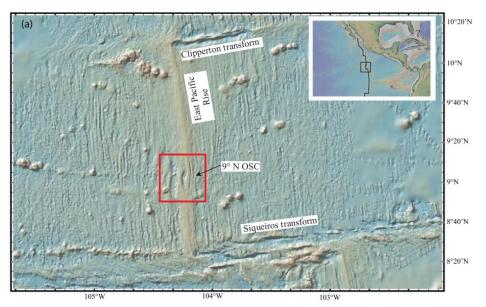
# V同位素在岩浆演化过程中的分馏行为





(Ding et al., GCA, in revision)

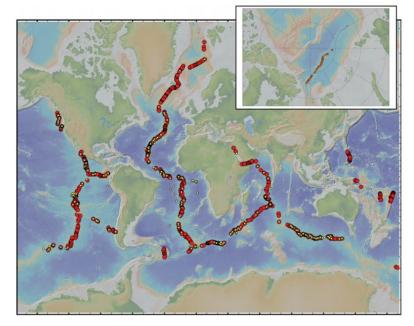
## V同位素在岩浆演化过程中的分馏行为



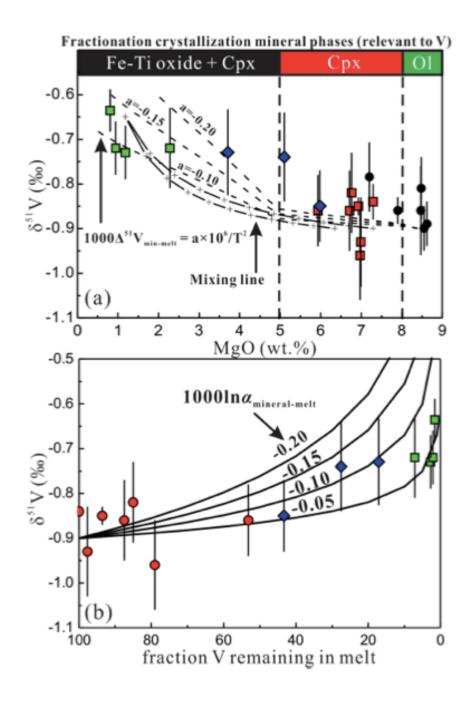
( Wanless et al., 2010, JP )

E-MORB:多个大洋中脊

N-MORB: 东太平洋洋中脊 (9°NOSC)



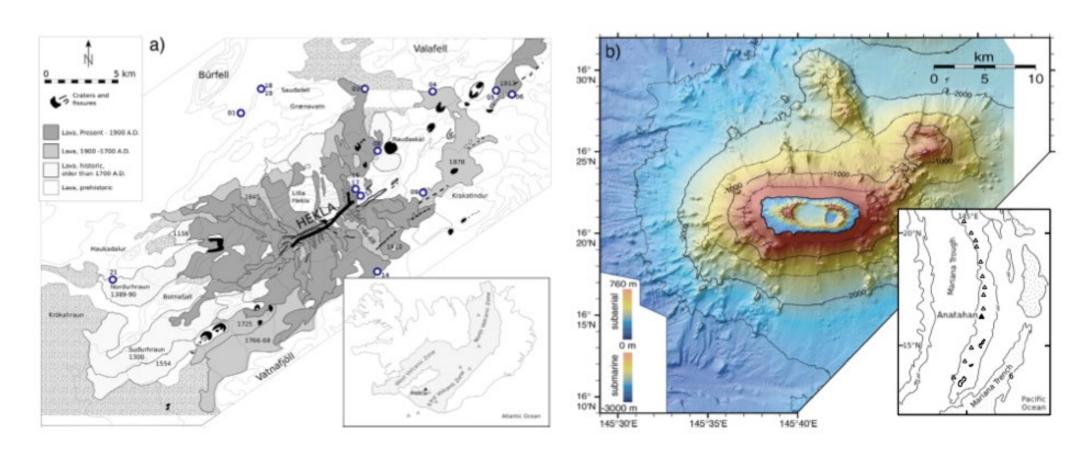
( Gale et al., 2013)



## $\Delta^{51}V_{\text{mineral-melt}} \approx -0.1\%$

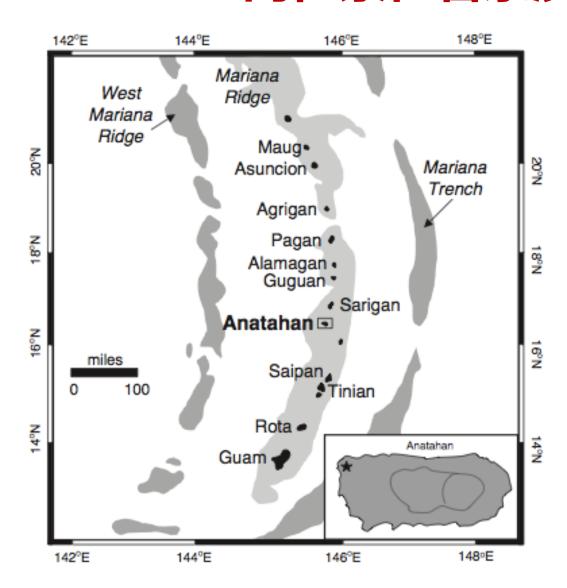
(Wu et al., EPSL, 2018)

#### V同位素在岩浆演化过程中的分馏

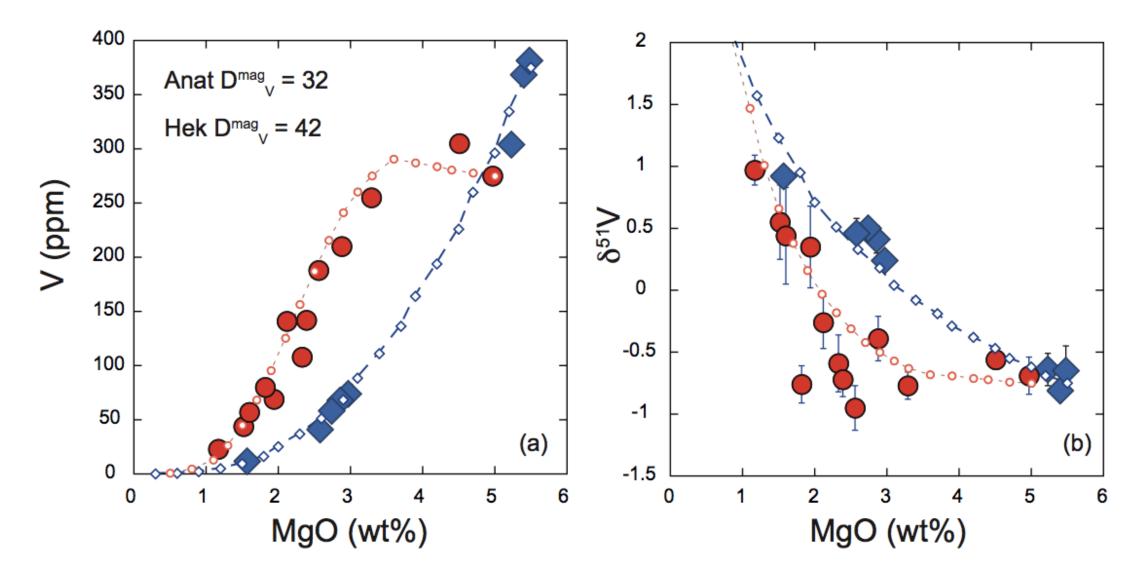


(Prytulak et al., CG, 2017)

#### V同位素在岩浆演化过程中的分馏

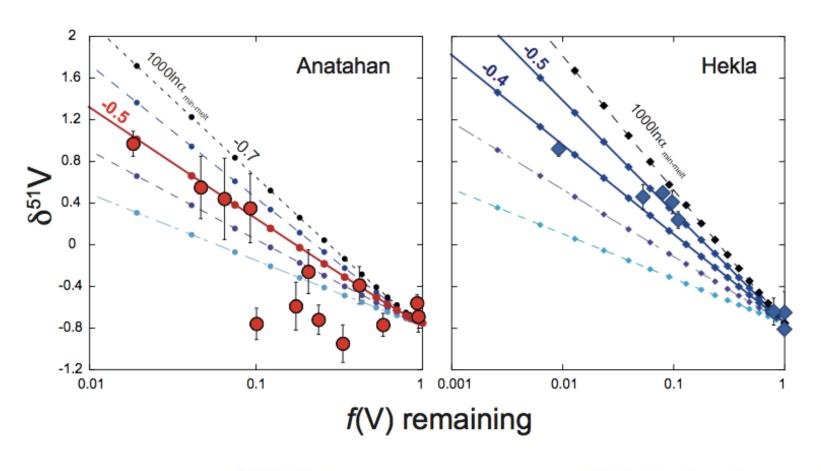


(Wade et al., JVRG, 2005)



(Prytulak et al., GPL, 2018)

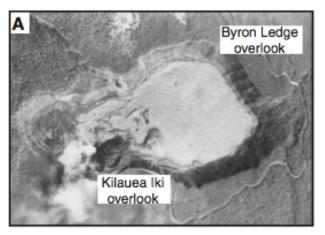
#### V同位素在岩浆演化过程中的分馏行为

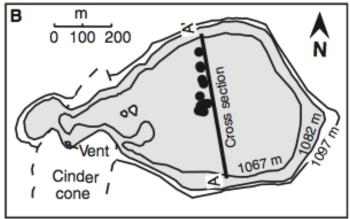


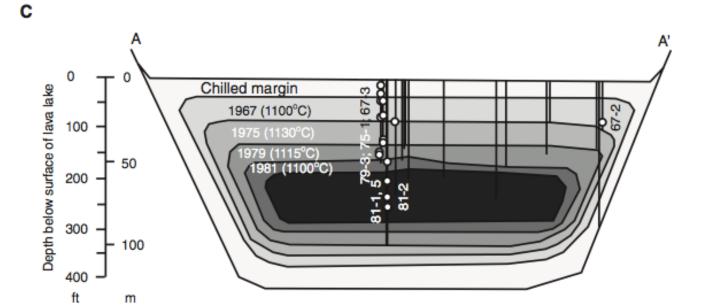
(Prytulak et al., GPL, 2018)

$$\Delta^{51}V_{mineral-melt} \approx -0.4\%$$
 to  $-0.5\%$ 

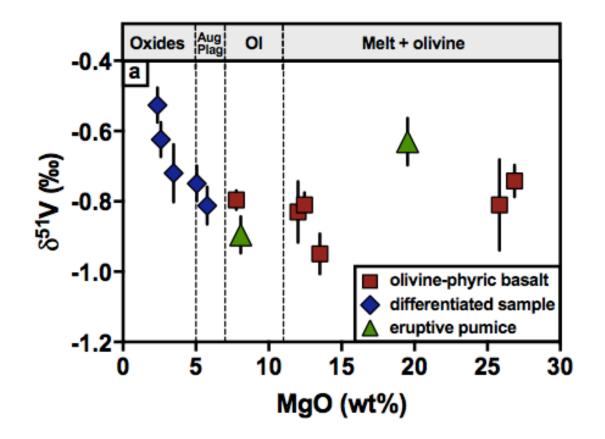
#### 洋岛玄武岩的V同位素分馏

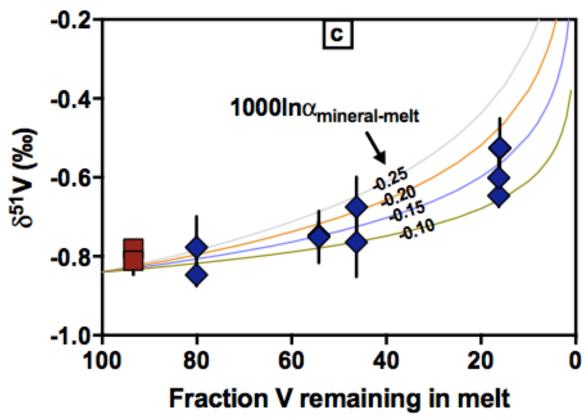






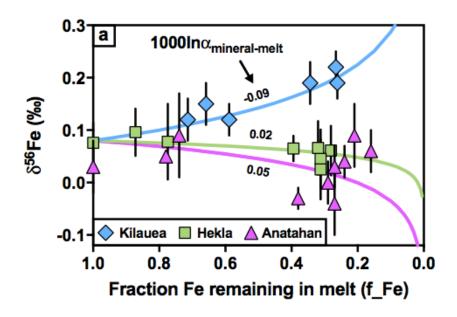
(Teng et al., Science, 2008)



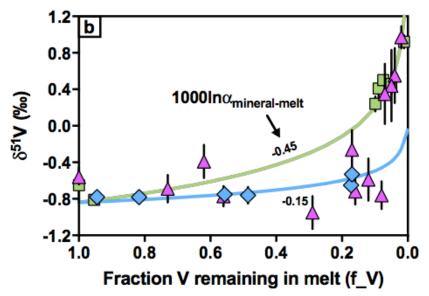


(Ding et al., GCA, in revision)

$$\Delta^{51}V_{mineral-melt} \approx -0.15\%$$



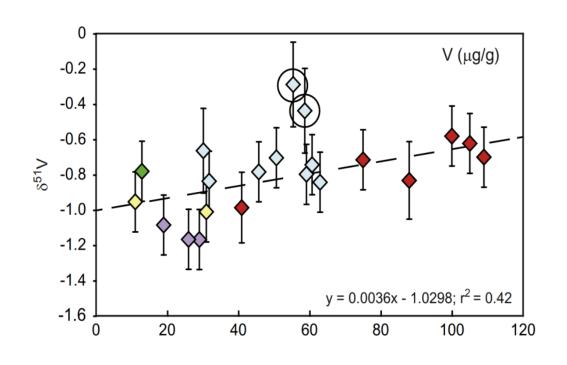
#### the mineralogy of the Fe-Ti oxides

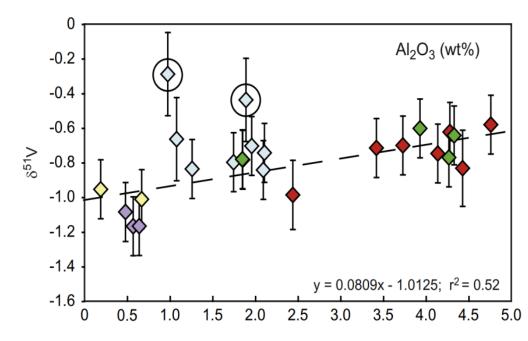


## 或者测量错了

## 钒同位素储库

## 硅酸盐地球(BSE)的V同位素组成

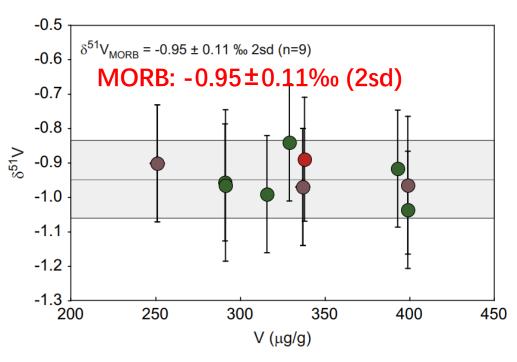


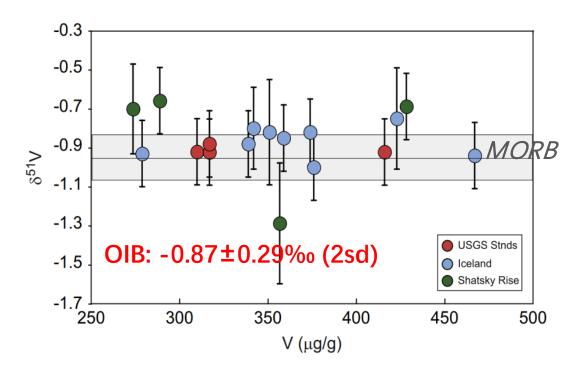


地幔的钒同位素组成: δ<sup>51</sup>V和不相容元素 (如AI、V) 正相关,推测地

幔为-0.70±0.20‰

#### 洋中脊玄武岩和洋岛玄武岩的V同位素组成

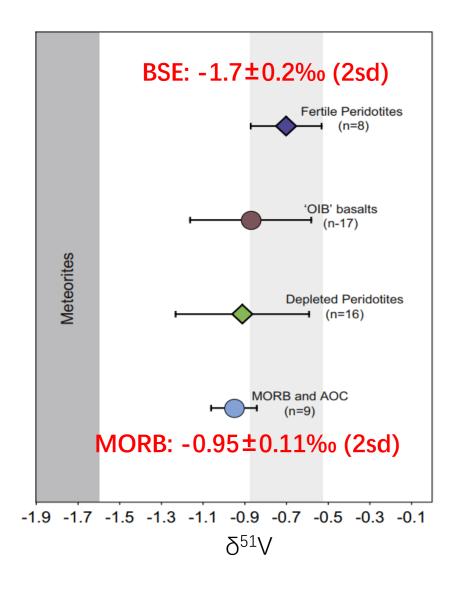




Fresh MORB: green circles Altered MORB: brown circles

MORB和OIB的钒同位素组成相对均一,分布在-0.95%。左右

#### **BSE vs. MORB**

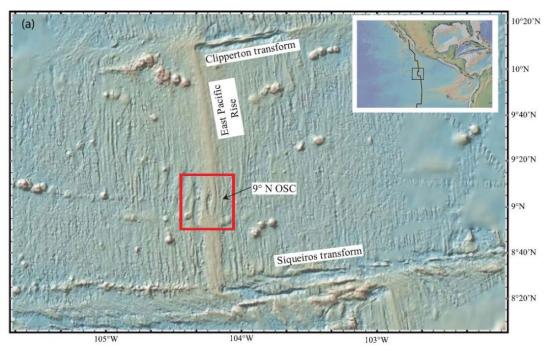


BSE的钒同位素组成比MORB偏重?

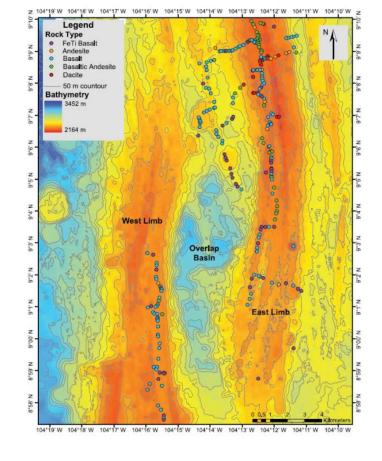
需要更多样品重新制约BSE的钒同位 素组成

#### MORB的采样位置

#### 9°N东太平洋隆起超覆扩张中心 (9°N OSC)

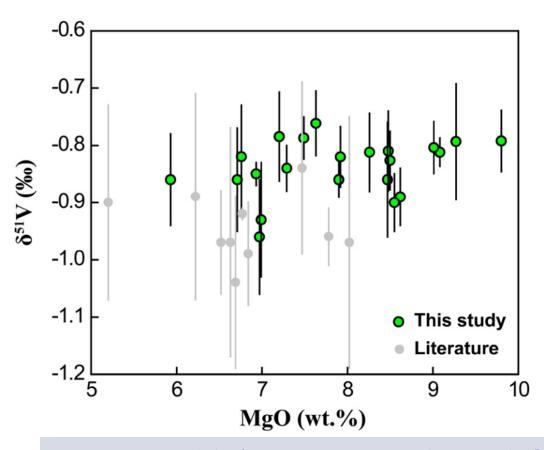


玄武岩-玄武安山岩-安山岩-英安岩



岩浆间歇供给,导致部分熔体在深部岩浆房充分分离结晶, 同时同化混染上部蚀变洋壳重熔熔体形成高Si岩浆岩

#### MORB的V同位素组成

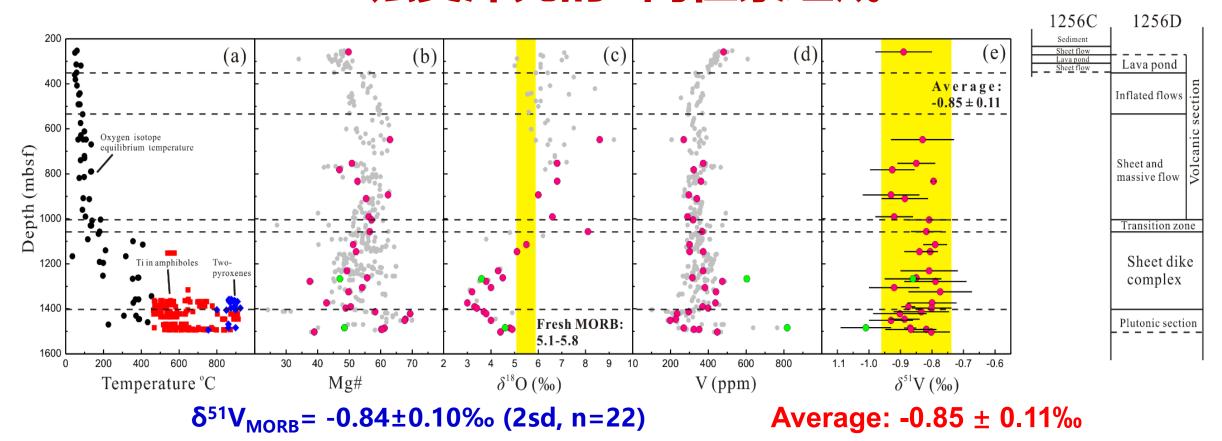


This study  $\delta^{51}V = -0.84 \pm 0.10\%$  (2sd, n=22)

Literature  $\delta^{51}V = -0.95 \pm 0.11\%$  (2sd, n=9)

MgO含量较高的MORB的钒同位素组成比较均一,且与采样位置,玄武岩早期分离结晶,部分熔融程度,源区富集程度无关。

#### 蚀变洋壳的V同位素组成



高温和低温热液蚀变作用不会显著影响洋壳的V同位素组成,岩浆岩样品V同位素的原始信息可以很好的保留下来;蚀变洋壳的V同位素组成相对均一(洋壳组成均一)。

#### 制约BSE同位素的组成方法

地幔橄榄岩: 地幔的岩石, 如Mg, Fe, Cu, Zn, Cr, Mo, Ti和V同位素。

科马提岩: 地幔高度熔融的产物 (40%-50%),熔融温度很高 (2000℃)。 V是中度不相容元素,因此科马提岩的V同位素组成 可以代表原始岩浆的V同位素组成。

## 样品选择

① 地幔橄榄岩:

来自Mongolia的Tariat地区:

10个饱和的尖晶石二辉橄榄岩

2个中度亏损的尖晶石二辉橄榄岩

1个重度亏损的尖晶石方辉橄榄岩(交代)

Qi et al. 2019

② 不同年代和地区的科马提岩:

1.98 Ga Onega Plateau (苦橄岩和OI-Px 堆晶)

2.41 Ga Vetreny Belt

2.69 Ga Belingwe Greenstone Belt

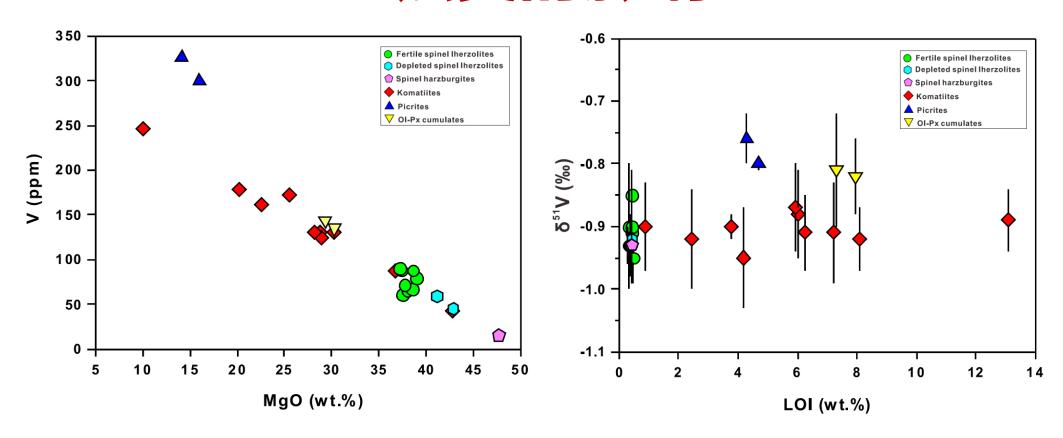
2.72 Ga Abitibi Greenstone Belt

3.26 Ga Weltevreden Formation

3.48 Ga Komati Formation

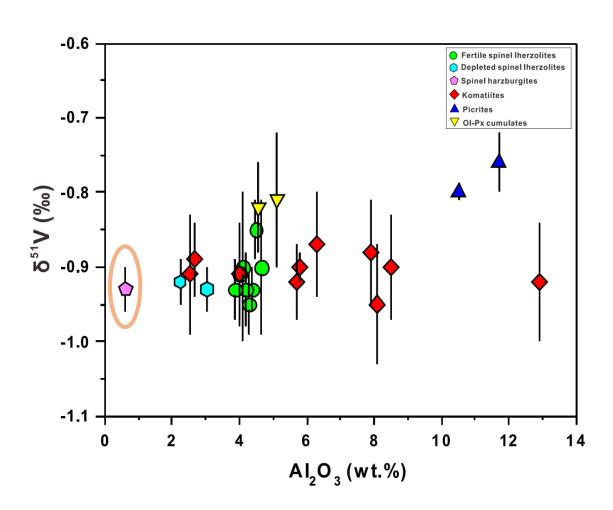
#### 高镁样品测量非常困难,极易测错

## 蚀变的影响



橄榄石堆晶,对V含量有稀释作用,而后橄榄石蛇纹石化,量和LOI有负相关,蚀变过程不会导致显著的V同位素分馏

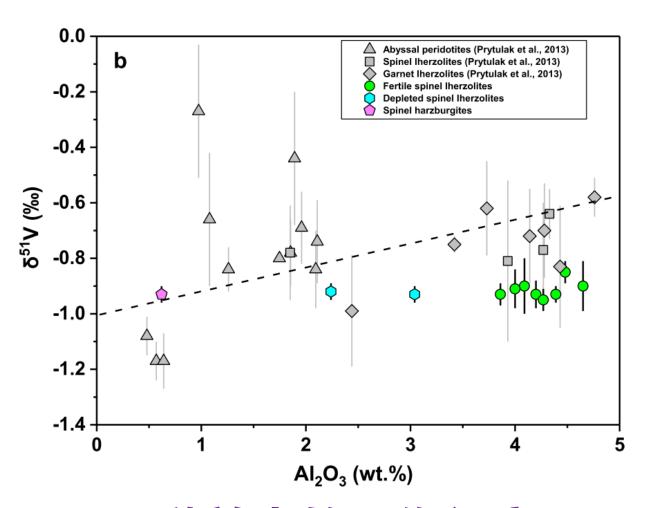
## 地幔交代的影响



Kang et al. (2017) 研究H-25的  $\delta^{44/40}$ Ca为0.55 ± 0.02‰, 低于 该地区其它样品的0.90 ± 0.15‰ ~ 1.09 ± 0.11‰, 说明有富Ca 的流体或熔体交代, 但V同位素组 成没有受到影响

可能交代的流体中V含量很低

### 和前人数据对比



(1) 样品性质: 富集橄榄岩来自俄罗斯的Vitim和蒙古Tariat地区,包括5个石榴石二辉橄榄岩(-0.62‰~-0.83±0.22‰)和3个尖晶石二辉橄榄岩(-0.64±0.09‰~-0.81±0.29‰)。

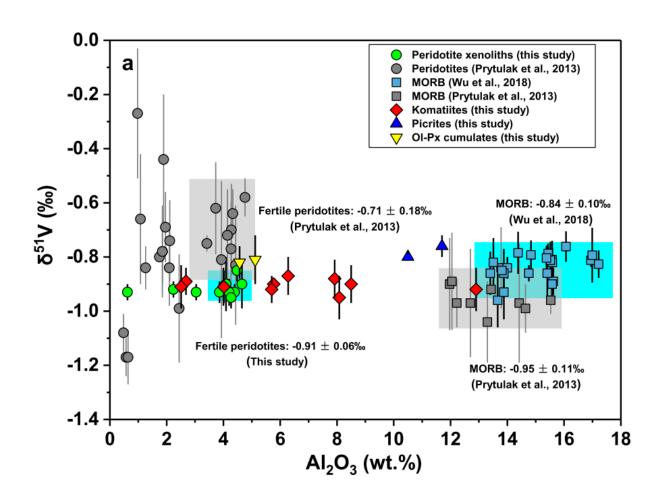
**蒙古**Tariat**地区的尖晶石二辉橄榄岩:** -0.85±0.04‰ ~-0.95±0.04‰

#### (2) 分析精度

长期测量精度为0.15‰,部分样品精度 高达0.29‰,某些样品只测量了一次

跟随前人的工作很容易,改写前人的认识很困难。

## BSE的V同位素组成



地幔橄榄岩: -0.91±0.06‰ (n=8)

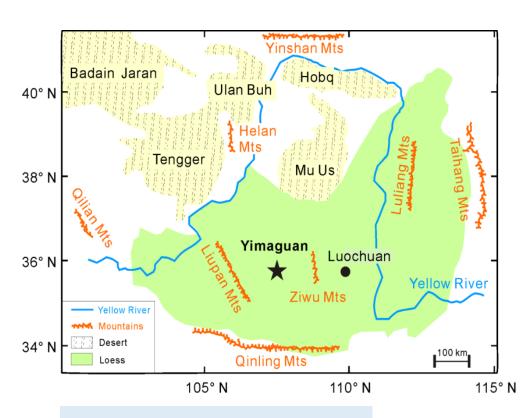
科马提岩: -0.91±0.05‰ (n=10)

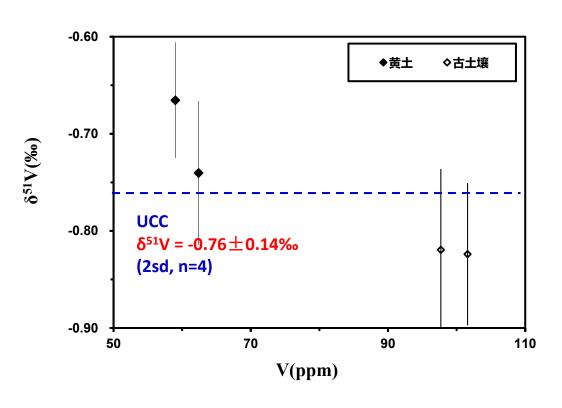
苦橄岩: -0.80±0.05‰ (n=4)

不同地质历史时期,不同深度地幔源区, 具有均一的V同位素组成

#### 我们的数据是自洽的

## 上陆壳的V同位素组成





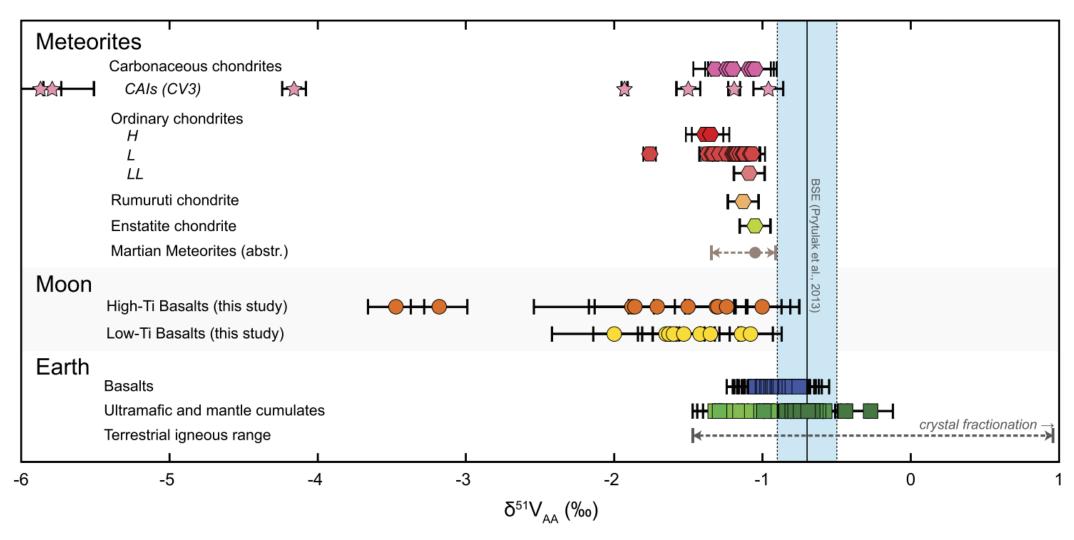
#### Mean

 $\delta^{51}V_{loess} = -0.71\%$   $\delta^{51}V_{paleosol} = -0.82\%$ 

黄土: 化学风化较弱, V含量较低, δ51V偏重;

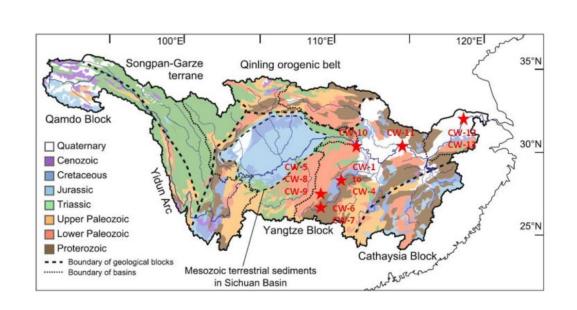
古土壤:化学风化较强,V含量较高,δ51V偏轻。

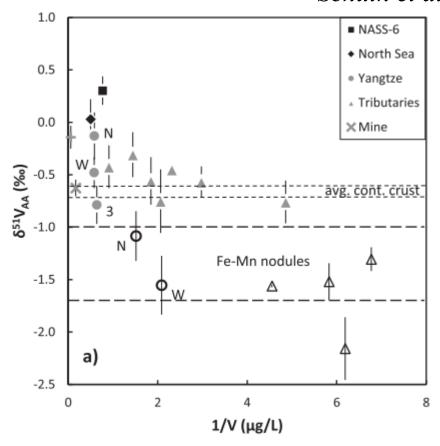
#### 太阳系物质对比



#### 河水的V同位素

Schuth et al. 2019 CG





溶解态的 $\delta^{51}V$ 为-0.76‰到-0.1‰;悬浮颗粒的 $\delta^{51}V$ 为-2.13‰到-

0.11‰, 优先吸附轻的钒同位素

#### $\delta^{51}V$ (‰) -0.20.6 0.0 0.2 0.4 1000 2000 Depth (m) 3000 4000 5000 30 Vanadium (nM)

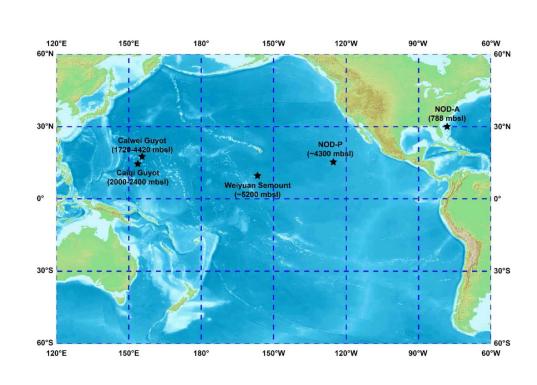
## 海水的V同位素

海水δ<sup>51</sup>V参考值: 0.20 ± 0.15‰ (2SD)

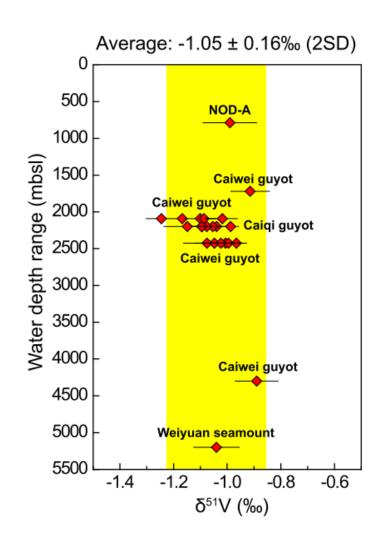
#### 结合NOBIAS螯合树脂和阴离子交换树脂

Wu et al. 2019 GCA

## 铁锰结核的V同位素



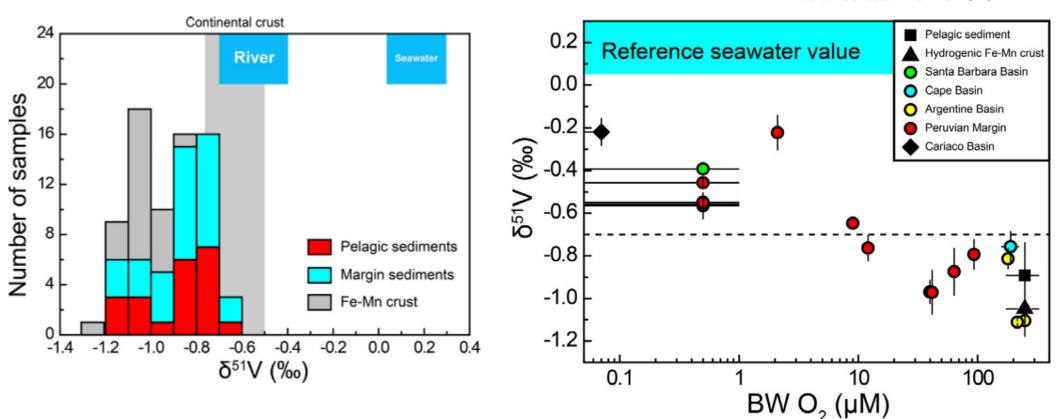
Wu et al. 2019 GCA



铁锰结核的δ<sup>51</sup>V为-1.05±0.16‰, 低于海水值 (0.20‰)

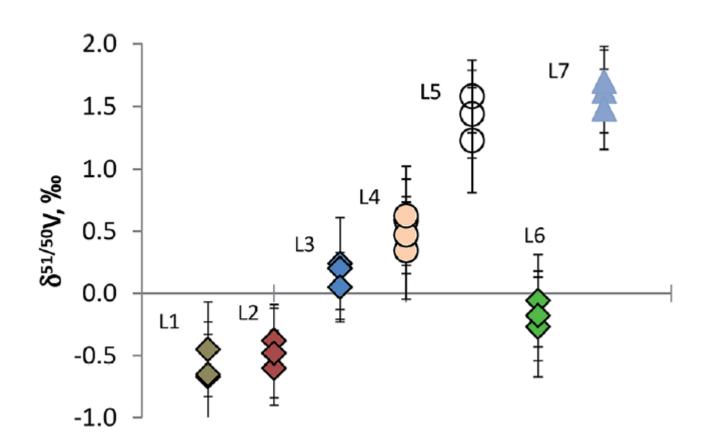
#### 沉积物的V同位素

Wu et al. 2020 GCA



大洋沉积物的钒同位素组成受控于局部沉积环境的氧化还原条件

## 蘑菇的V同位素



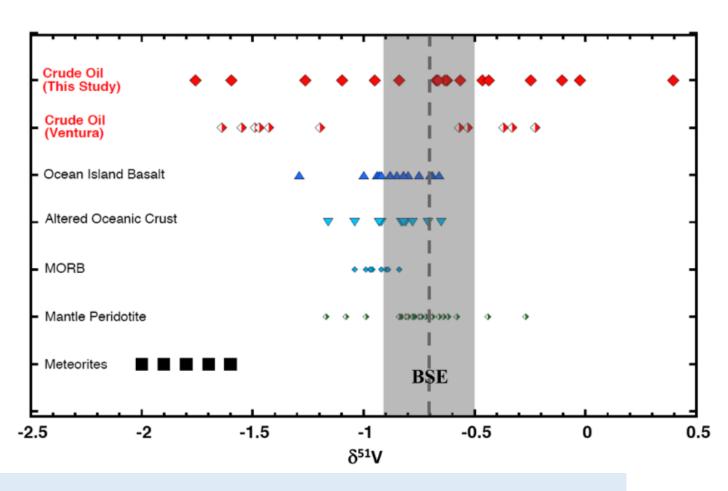


#### 毒蝇鹅膏菌的V同位素组成与其生长的地理位置有关

#### 原油的V同位素

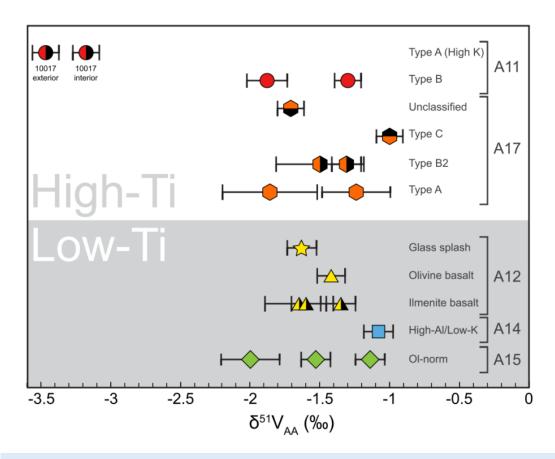
Gao et al. 2017; Ventura et al. 2015

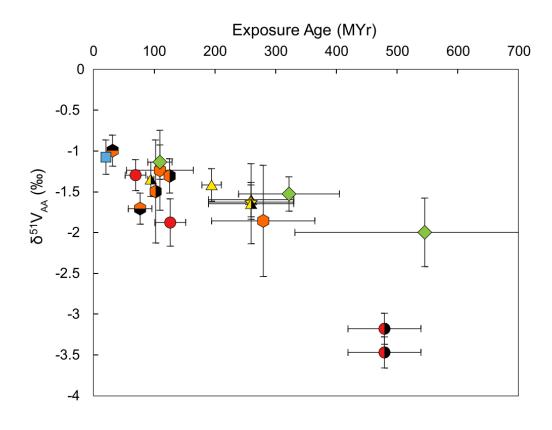




#### 原油的钒同位素组成分布范围很大

#### 月球玄武岩V同位素组成



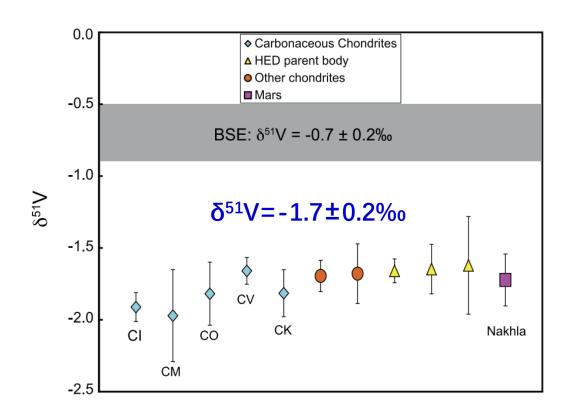


除Apollo 11 Type A basalt(10017),所有化学群δ<sup>51</sup>V在~-2‰至~-1‰之间

#### 陨石样品V同位素组成

Sample	Туре	$\delta^{51} V$	Splits <sup>a</sup>	n <sup>b</sup>	2sd
Orgueil	CI	-1.9	2	<b>4</b> <sup>c</sup>	0.2
ALH83100.202	CM2	-2.0	3	3	0.4
ALH83108.40	CO3.5	-1.8	3	3	0.2
Allende	CV3	-1.6	5	6	0.1
EET92002.15	CK4	-1.8	3	5	0.2
EET96042.18	Ureilite	-1.7	2	2	0.1
Plainview	H5	-1.7	2	3	0.3
Kapoeta	Howardite	-1.6	3	7 <sup>c</sup>	0.3
Pasamonte	Eucrite	-1.7	2	4	0.1
Johnstown	Diogenite	-1.7	3	11 <sup>c</sup>	0.2
Nakhla	SNC	-1.7	3	9 <sup>c</sup>	0.2
Average meteorites		-1.7			0.2

<sup>&</sup>lt;sup>a</sup> Number of separate sample splits dissolved and processed through column chemistry.



#### 陨石钒同位素组成均一,且比全硅酸盐地球(BSE)偏轻

<sup>&</sup>lt;sup>b</sup> Number of total individual mass spectrometric analyses.

<sup>&</sup>lt;sup>c</sup> Some analyses also performed at Imperial College London.

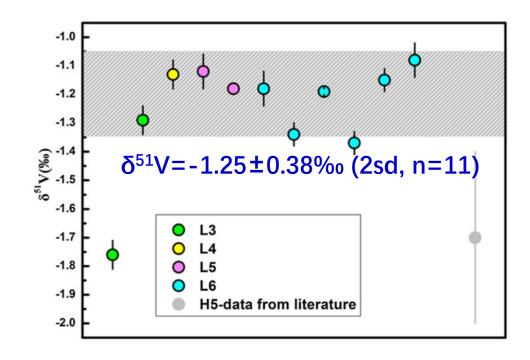
岩石类型: 3-6

冲击变质程度: S1-S4

风化程度: W0-W3

### 陨石样品V同位素组成

Sample	Petrologic type	Shock stage	Weathering degree	$\delta^{51}V$	2SD	n
GRV 052483	L-imp melt		W1	- 1.08	0.06	3
GRV 052483-R	L-imp melt		W1	- 1.07	0.09	3
GRV 052904	L6	<b>S</b> 1	W1	- 1.15	0.04	3
GRV 052904-R	L6	<b>S</b> 1	W1	- 1.17	0.05	3
GRV 021491	L6	S4	W1	- 1.37	0.04	3
GRV 051869	L6	S4	W2	- 1.19	0.01	3
GRV 021475	L6	S2	W1	- 1.34	0.04	3
GRV 021802	L6	S2	W1	- 1.18	0.06	3
GRV 021673	L5	S3	W1	- 1.18	0.02	3
GRV 021786	L5	<b>S</b> 3	W1	- 1.12	0.06	3
GRV 052076	L4	S2	W3	- 1.13	0.05	3
Xinglongquan	L3	S1	W0	<b>-</b> 1.76	0.05	3
Heyetang	L3	S2	W1	- 1.29	0.05	3
Geostandards						
BIR-1				- 0.92	0.12	3
BCR-2				- 0.76	0.05	3

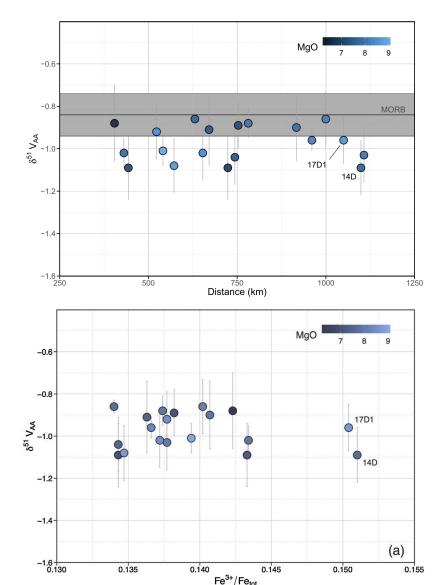


L chondrites  $\delta^{51}V=-1.76\sim-1.08\ \%$ UOC  $\delta^{51}V=-1.76\sim-1.29\ \%$ EOCs  $\delta^{51}V=-1.37\sim-1.08\ \%$ 

地外样品钒同位素组成比BSE略轻

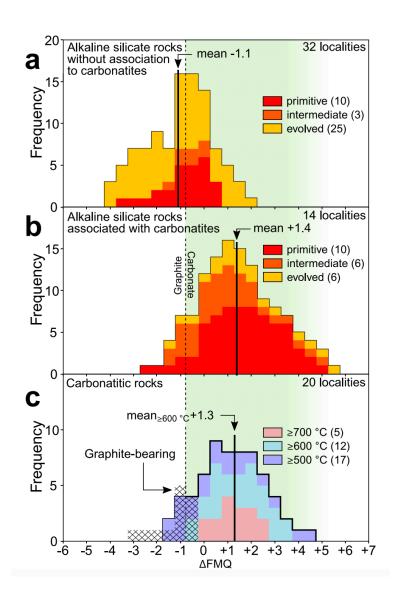
# 有哪些重要应用?

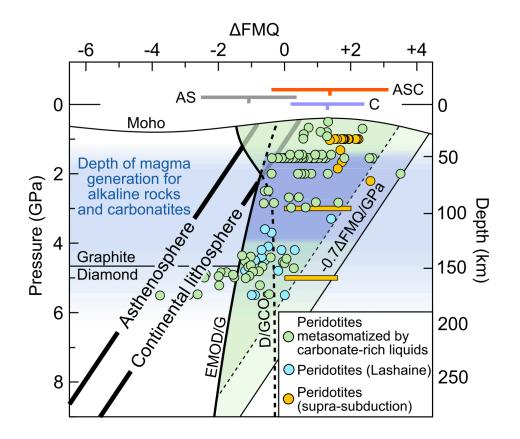
#### V同位素能不能示踪地幔氧逸度?



- 存在的问题: Reykjanes Ridge 玄武岩 fO2 (FMQ+0.06 to -0.32), 但玄武岩的 δ<sup>51</sup>V与Fe3+/ΣFe无相关性。
- > V同位素不足以识别微小的氧逸度变化。
- 启示:测量氧逸度变化范围更大的样品, 评估V同位素是否对氧逸度敏感。

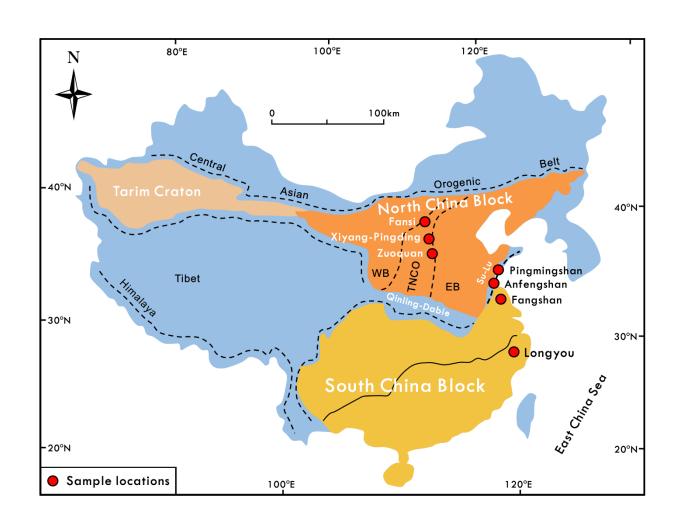
#### 样品选择-碱性岩/碳酸岩

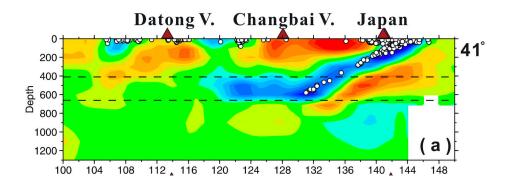




从玄武岩到云煌岩,幔源岩浆氧逸度变化7-8个数量级。碱性岩可能记录了更高的氧逸度。

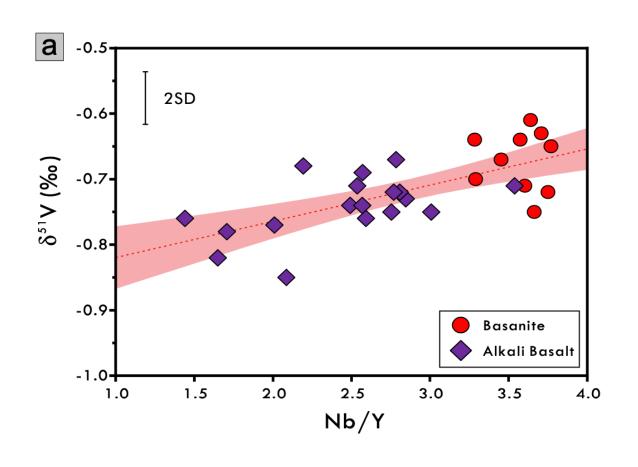
#### 中国东部新生代碱性玄武岩

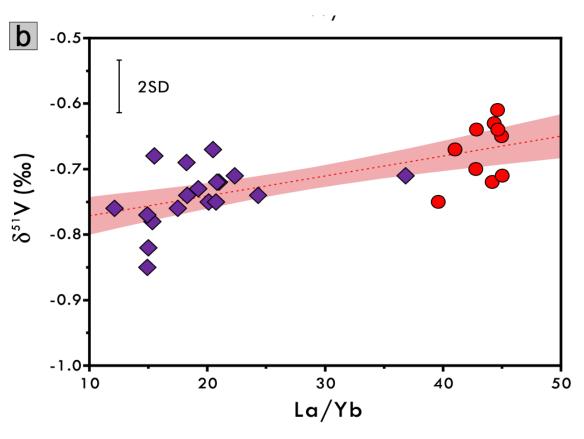




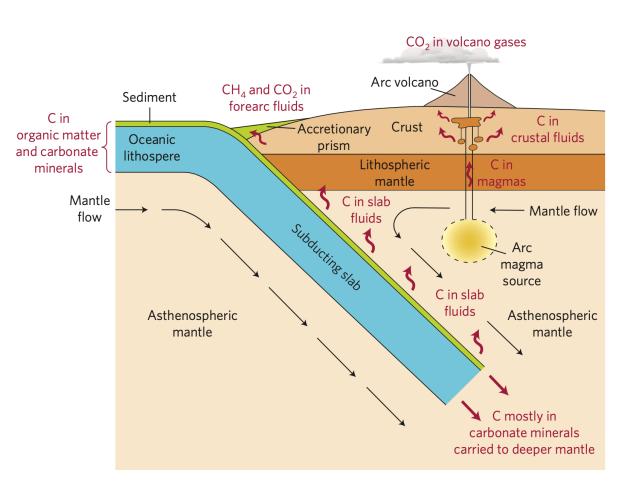
- 地质背景:中国东部主要由:华北、 华南两大地块组成。
- 地球物理观测到西太平洋板片滞留 在地幔过渡带 (410-660km)。
- 新生代玄武岩地幔源区,有西太平 洋俯冲碳酸盐。

#### 部分熔融过程中V同位素分馏

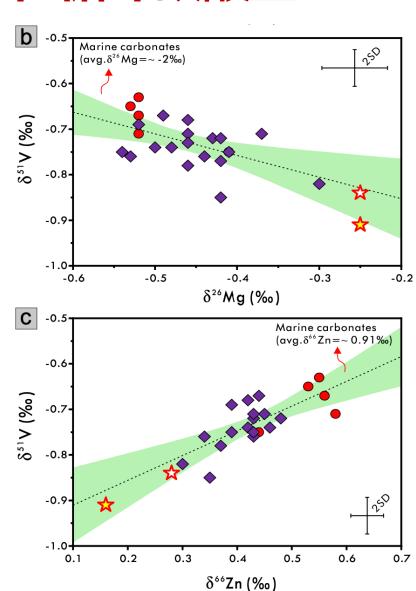




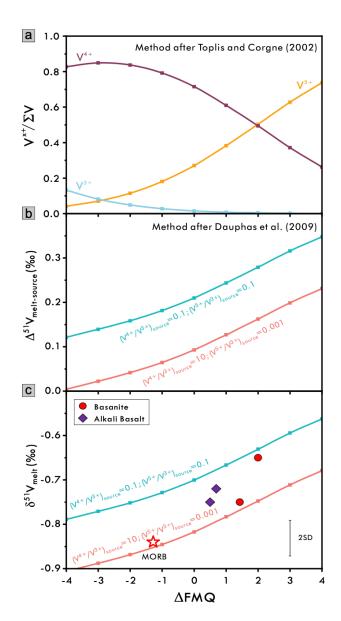
#### 中国东部地幔源区存在循环碳酸盐

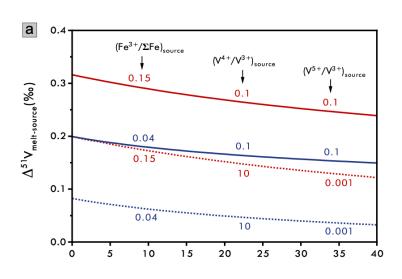


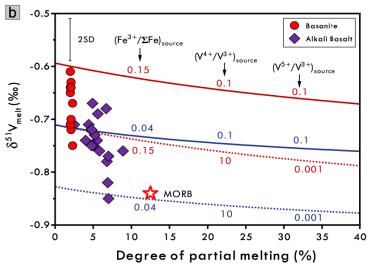
Manning, 2014 Nature



#### V同位素分馏模型

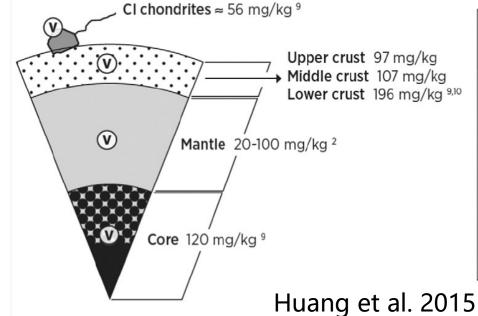






- 〉熔体V同位素组 成受控于氧逸度
- 〉熔体氧逸度受部 分熔融程度和地 幔Fe<sup>3+</sup>控制

# 钒同位素制约核幔分异



Reservoirs of global vanadium <sup>7</sup>	
	Tons
Atmosphere	1.2 x 10 <sup>5</sup>
Biota	3.8 x 10 <sup>6</sup>
Surface water	2.7 x 10 <sup>9</sup>
Soil	3.4 x 10 <sup>10</sup>
Ocean water	1.8 x 10 <sup>10</sup>
Ocean sediment	1.7 x 10 <sup>14</sup>
Mantle	4 x 10 <sup>21</sup>

Vanadium-钒

1. Bostrom and Fisher, 1971

2. Canil, 2002

3. Collier, 1984

4. Condie, 1993 5. Gao et al., 1998b 6. http://www.petdb.org

7. Hope, 2008 998b 8. Johnson et al., 1990

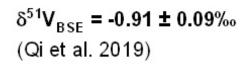
9. McDonough & Sun, 1995

10. Rudnick & Gao, 2003 11. Shiller and Boyle, 1987

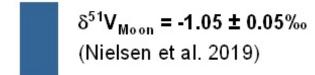
12. Taylor and McLennan, 1981

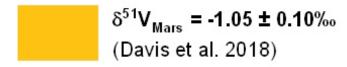
13. Tayor and McLennan 1995

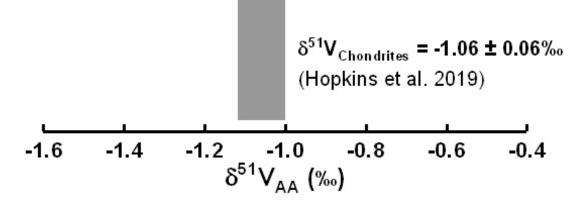
## 地球和其它行星的V同位素组成







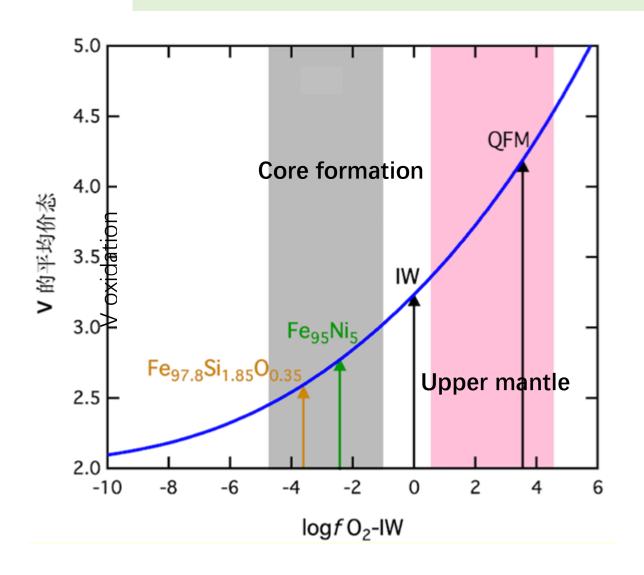




#### 硅酸盐月球=硅酸盐火星= 球粒陨石

全硅酸盐地球和球粒陨石 V同位素组成有约0.15%。 的差异

#### V同位素的制约



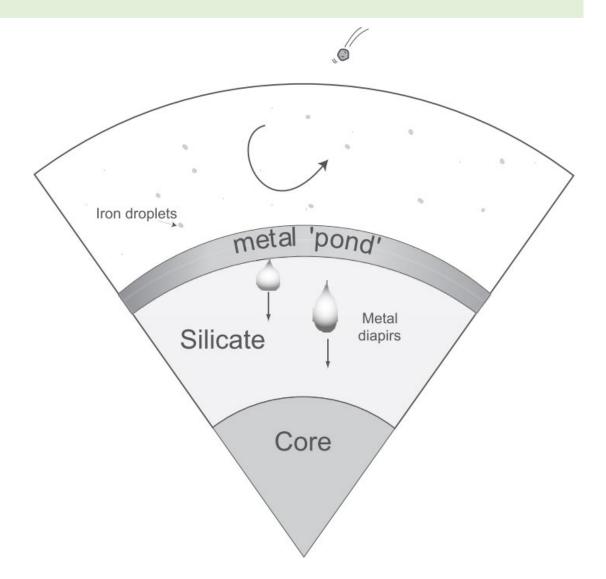
V在核形成氧逸度范围存在+2和+3价; V在金属中以0价存在。因此核形成过程可能可以产生V同位素分馏。

数据来自Sutton et al. 2005, Righter et al. 1997, Ricolleau et al. 2011

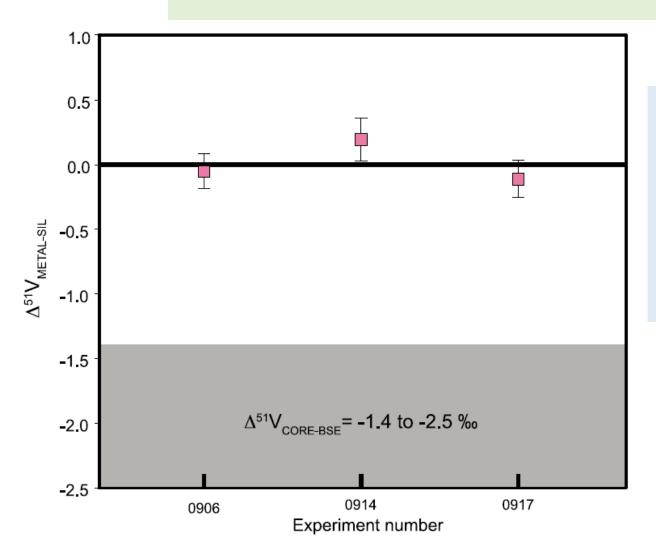
## BSE和球粒陨石V同位素组成差异

#### 核幔分异过程

core/mantle D<sub>V</sub> = 1.5-2.2, 地核含有全地球40-50% 的V。如果地核富集<sup>50</sup>V, 是可以使全硅酸盐地球相 对球粒陨石(代表全地球) 具有重的V同位素组成的。



## 牛津大学的实验结果

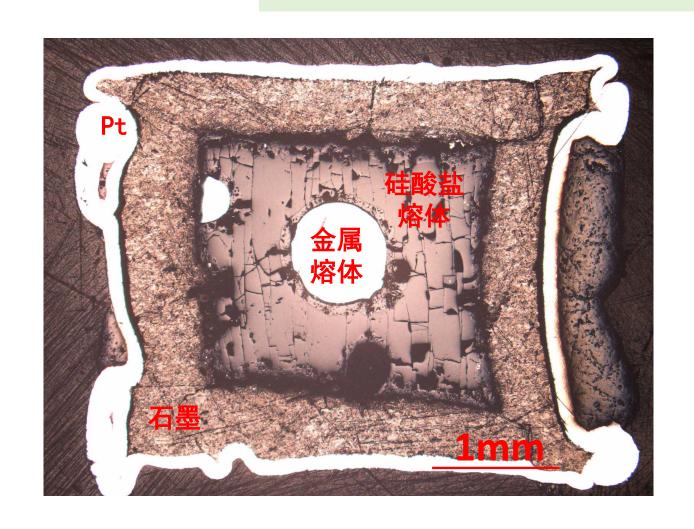


纯Fe金属熔体和硅酸盐熔体(An<sub>50</sub>Di<sub>28</sub>Fo<sub>22</sub>成分) 在1.5 GPa, 1650°C下 并不存在可分辨的V同位 素分馏

### 牛津大学的实验结果

- 判定平衡: 没有严格评估实验是否平衡;
- > 熔体成分:不清楚金属熔体中C、Si、Ni的影响;
- > 数据质量:前人误差 > 0.2%,不足以鉴别分馏;中国科大实验室目前 $\delta^{51}$ V的精度达到0.08%。

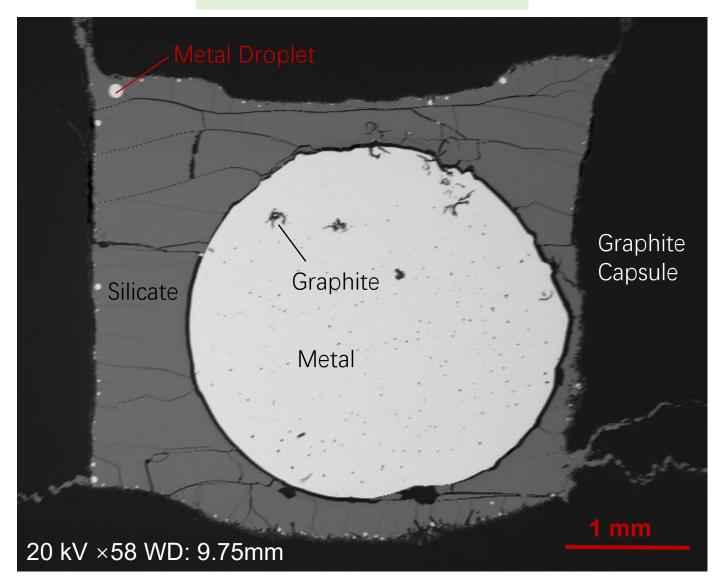
#### 实验研究同位素分馏



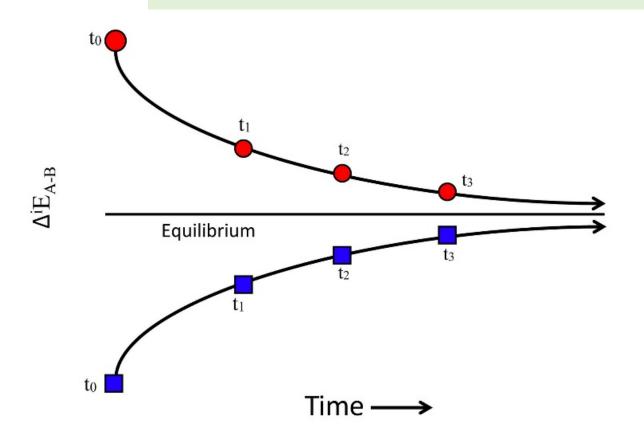
1650°C, 1.5GPa, 金属和硅酸盐熔体平衡实验。测量两相的V同位素组成,即可获得分馏系数。

在中国科大高温高压实验室完成

# 样品的结构



## 同位素平衡的确定

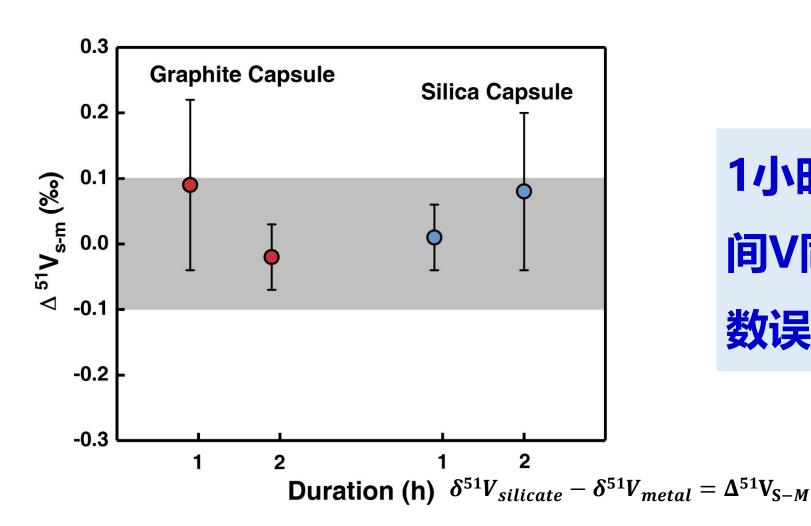


$$VO_{n/2} = V + \frac{n}{4}O_2$$

Silicate Metal

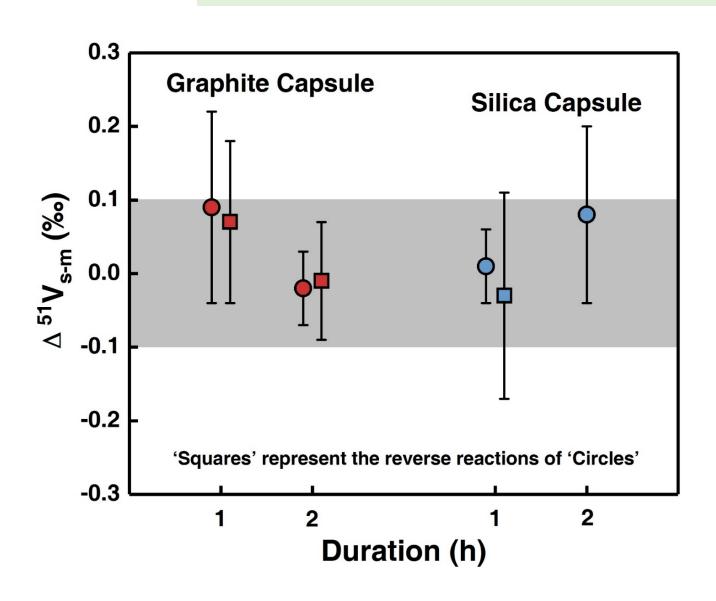
#### 实验是否平衡? 根据时间序列实验和正反向实验法确定。

#### 评估V同位素平衡:时间序列实验



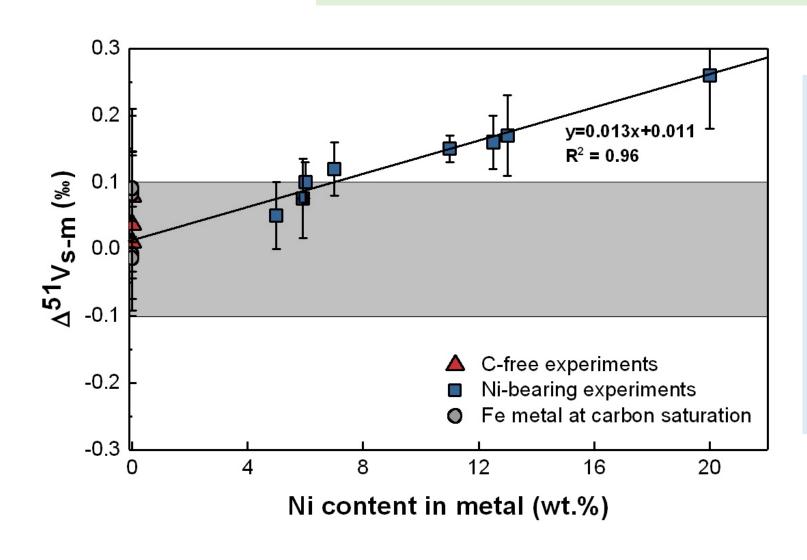
1小时和2小时实验 间V同位素分馏系 数误差范围内一致

## V同位素平衡的评估: 正反向实验



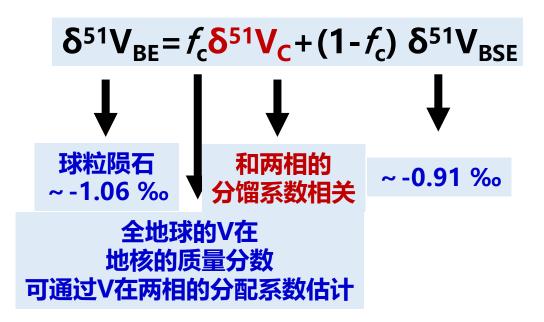
每个正向实验对 应的反向实验间V 同位素分馏系数 误差范围内一致

#### 实验结果-成分的影响



- ➤ Fe-C熔体与玄武质熔体间不存在可分辨的V同位素分馏
- ➤金属中Ni的存在会加 大两相之间的V同位 素分馏,且金属富集 轻的V同位素

#### 对地球V同位素组成的制约



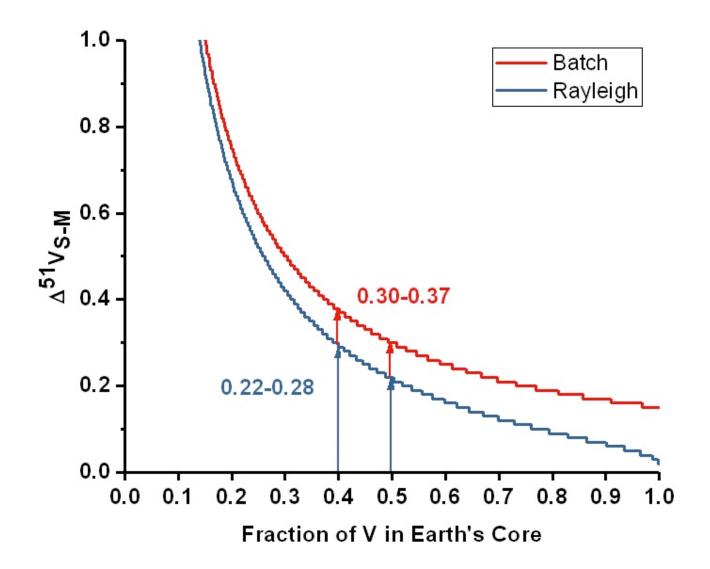
#### 假设核幔分异是一个单阶段平衡(同位素分馏系数及元素分配系数不变)的过程

Batch: 
$$\delta^{51}V_{C} = \delta^{51}V_{BSE} - \Delta^{51}V_{silicate-metal}$$

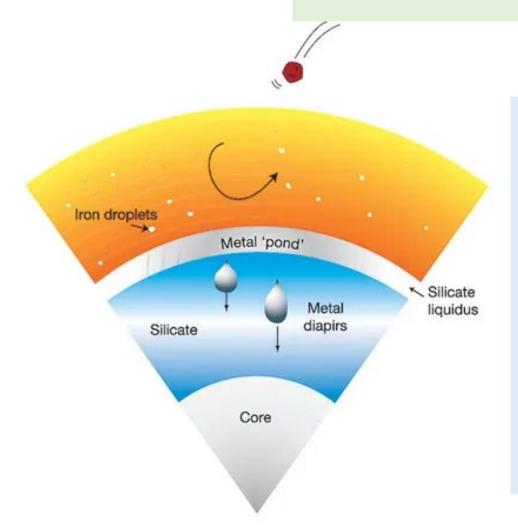
Rayleigh: 
$$\delta^{51}V_{C} = \delta^{51}V_{BSE} - 10^{3} \left[ \frac{-\Delta^{51}V_{silicate-metal}}{f_{c}} \right]$$

#### 对地球V同位素组成的制约

- 全地球和BSE之间V同位素差异只和核形成过程有关,那么金属熔体和硅酸盐熔体间V同位素分馏系数至少为0.22%;
- Ni系列实验得到的分馏系数: 0.08 ± 0.03 %。 @2500 K; 0.04 ± 0.01 %。@4000 K

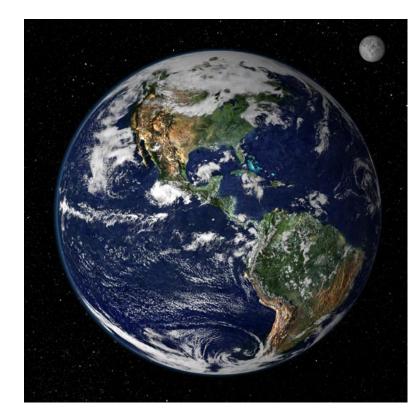


# 对核幔分异的制约



- > 地核中V的含量估计不准确? 太低?
- ▶ 压力增加升高了V同位素分馏系数?可能性不大。
- 》多阶段核幔分异?金属熔体在浅部形成,快速下沉到地核,没有和硅酸盐熔体(地幔)达到同位素平衡。

# 板块构造什么时候启动?

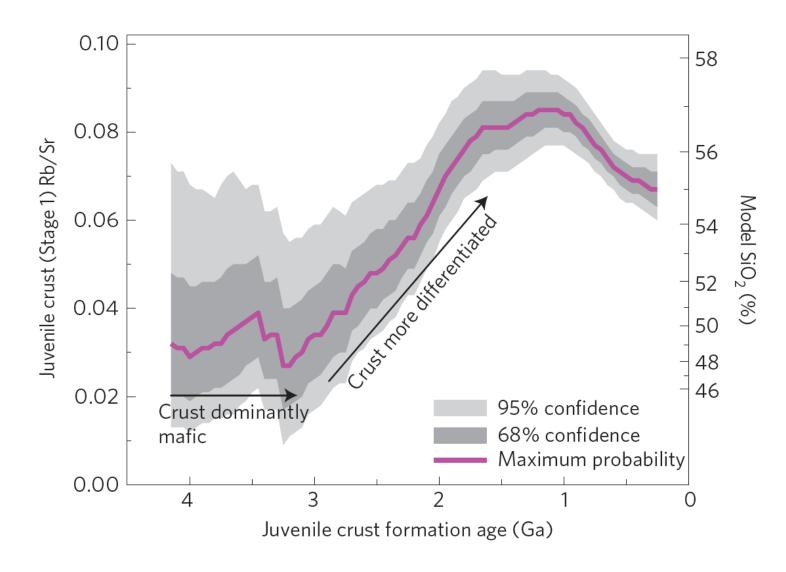




Mars

**Earth** 

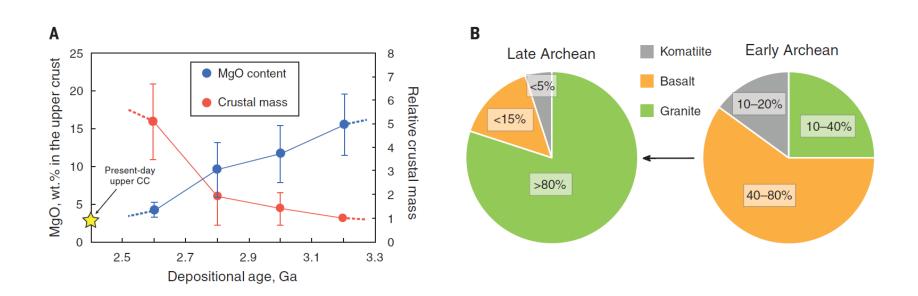
Among the rocky planets, the Earth is the only one with both felsic continental crust and mafic oceanic crust. Formation of the felsic crust may be related to the plate tectonics.



Variation of Rb/Sr of juvenile crust suggests that crust was more differentiated from ~3 Ga ago.

Dhuime et al. 2015, Nature Geoscience

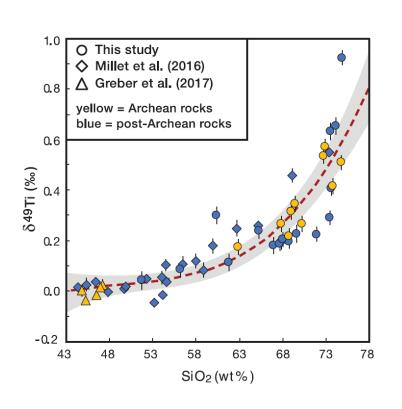
#### MgO content with time

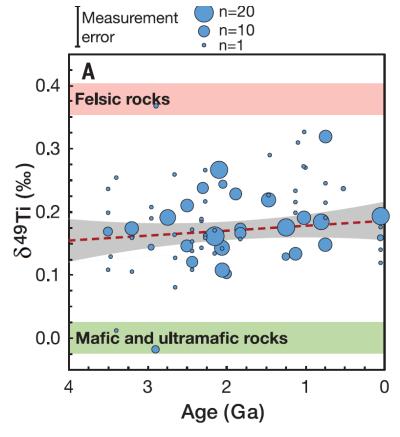


Temporal variation of MgO in the upper continental crust supports that the felsic continental crust mainly grew <u>after Archean</u>.

Tang et al. 2016, Science

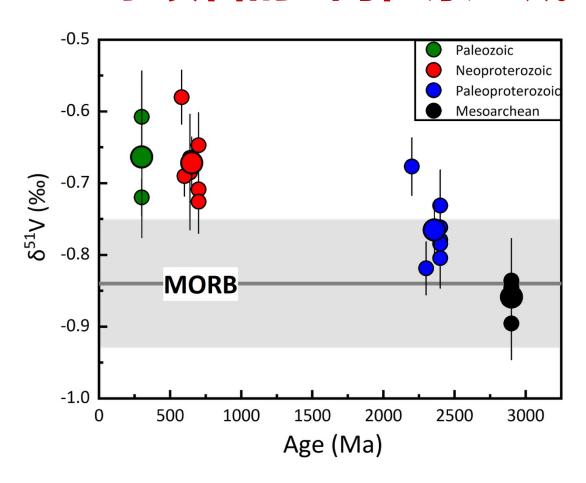
#### Ti isotopes of shales and igneous rocks



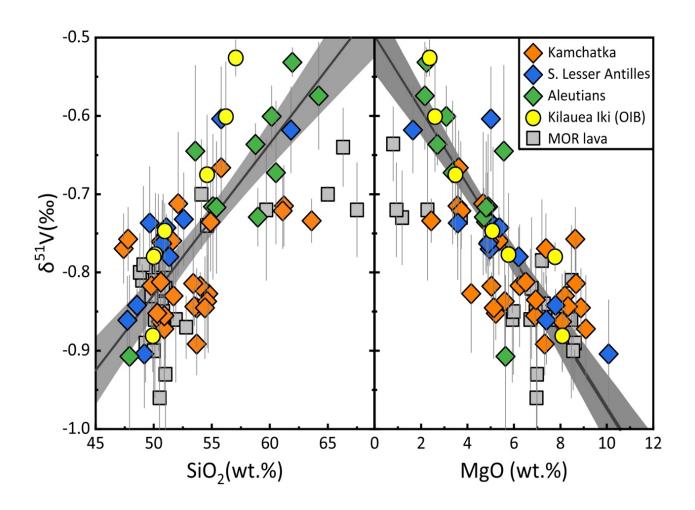


Ti isotope data of shales and igneous rocks were used to constrain temporal variation of the chemical composition of the upper continental crust (UCC).

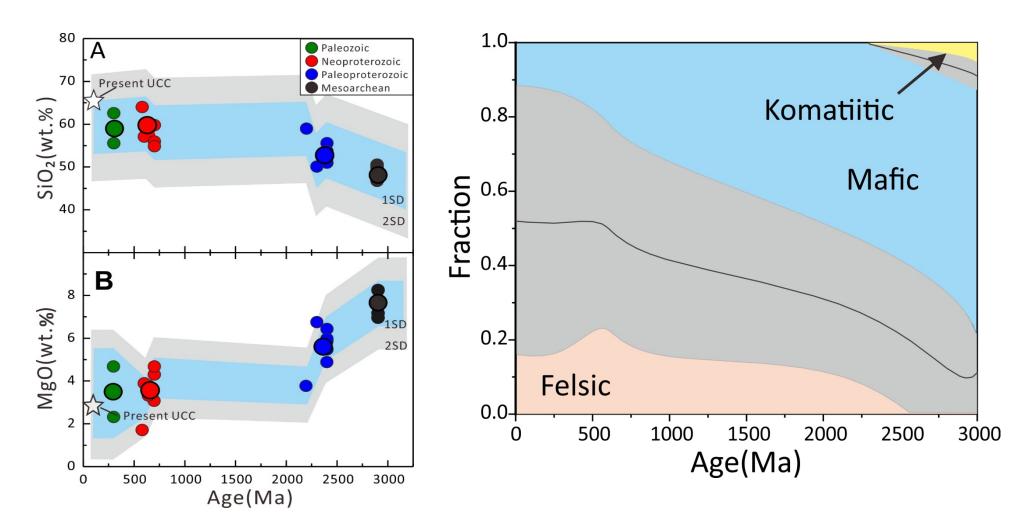
#### 冰碛岩的V同位素组成



从太古代-古元古-新元古-古生代, V同位素逐渐变重



#### 可以利用V同位素来校正SiO2和MgO的组成



29亿年之前,陆壳成分偏基性,之后其SiO2含量增加,可能反映了花岗岩的贡献,标志了板块构造的起始时间。不是35亿年前。



# 「PART 5] 回顾与展望

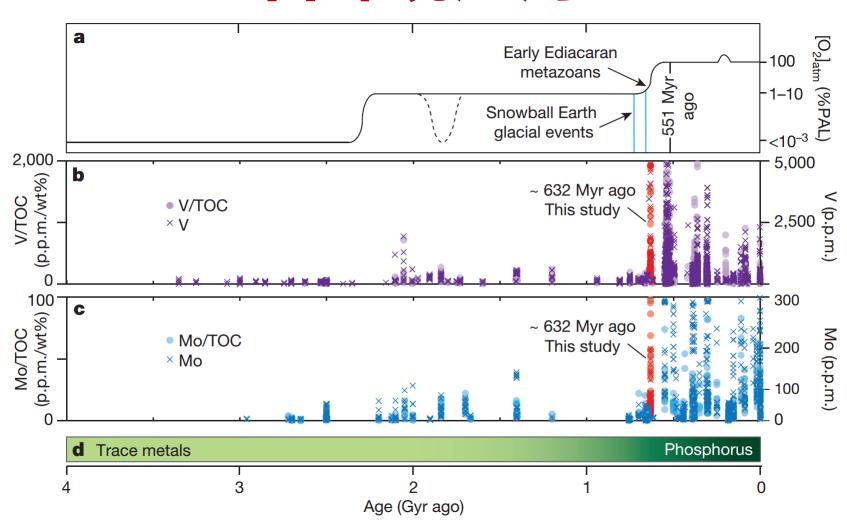
跟随易开创难,证实易证否难,测错易测对难,不知易知道难。

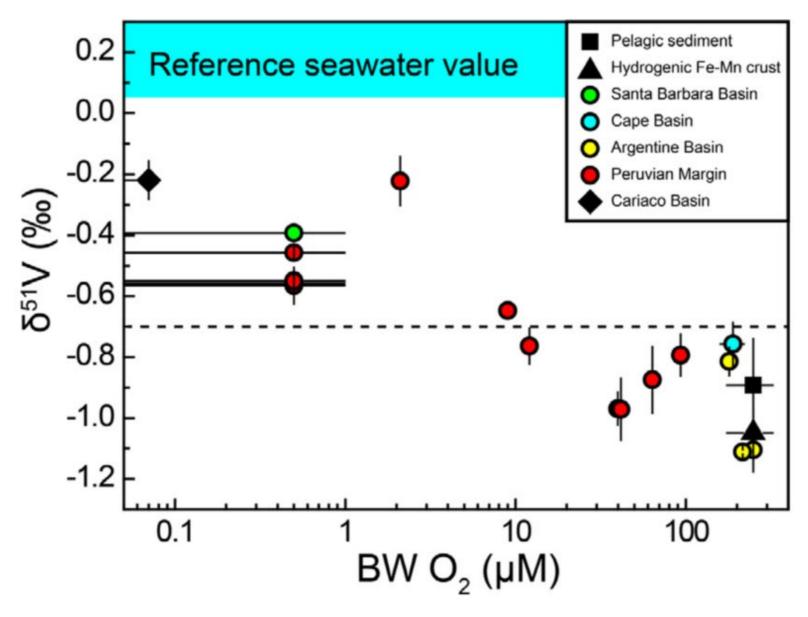
数据质量很关键:重复样,误差估计,标准样品;分馏机理必须要知道,可以避免低级错误;储库要准确掌握,可以判断同位素数据的意义。

要用非传统手段解决传统方法解决不了的问题。

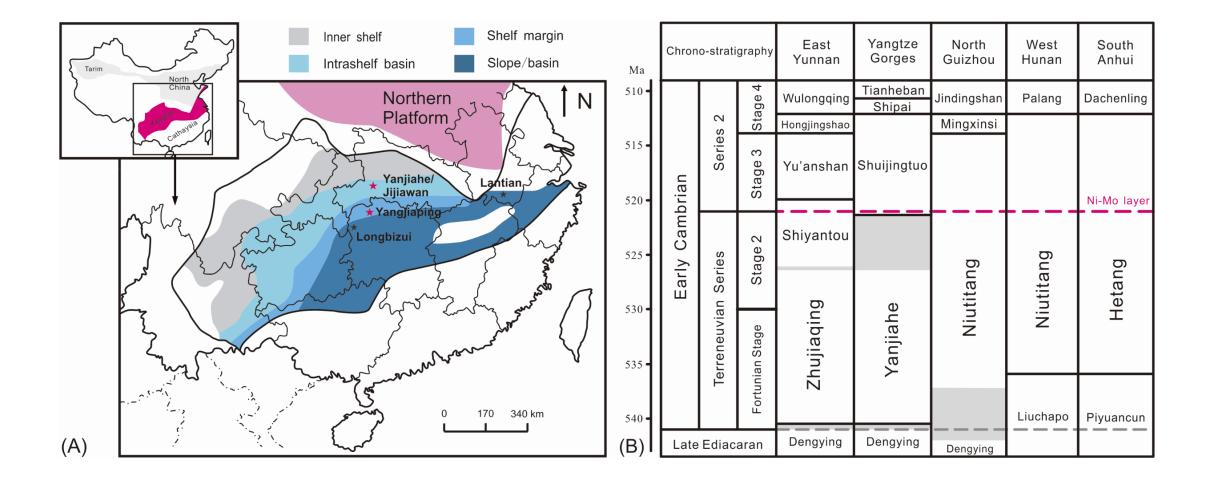
非传统发展太快,要谦虚谨慎,戒骄戒躁。

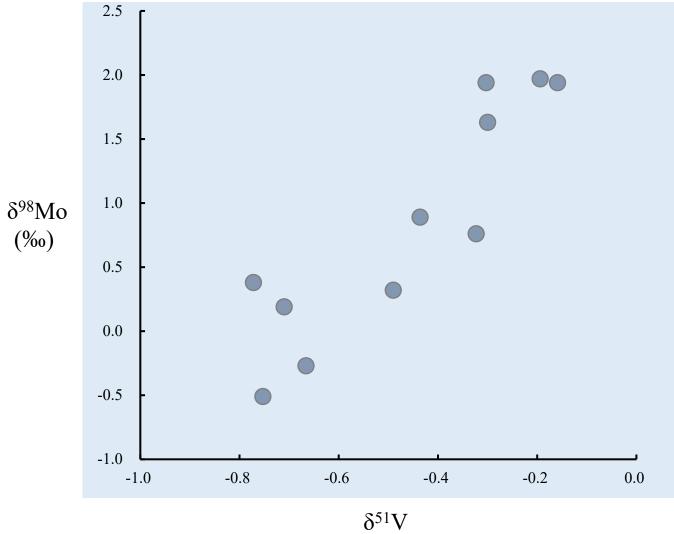
# 古环境应用



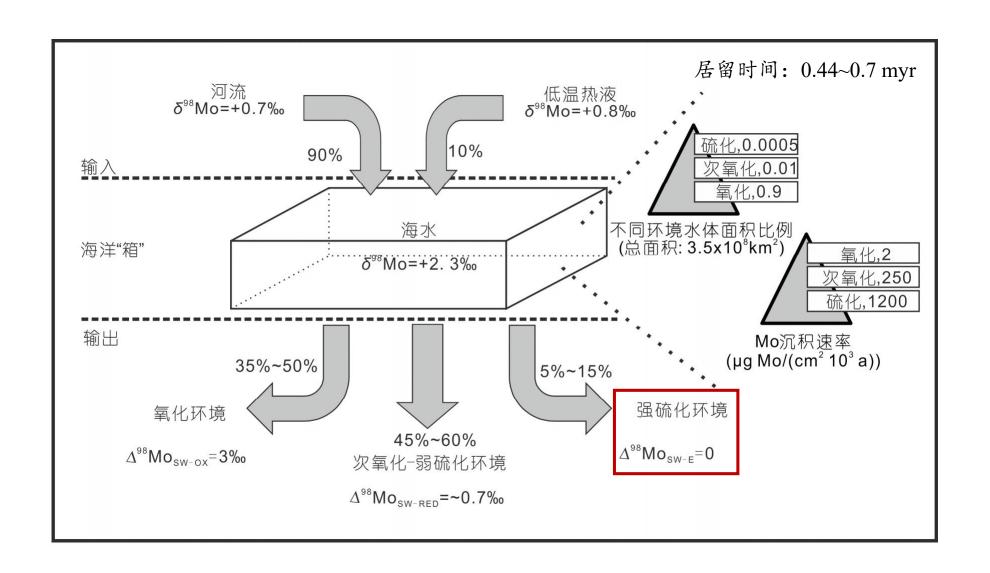


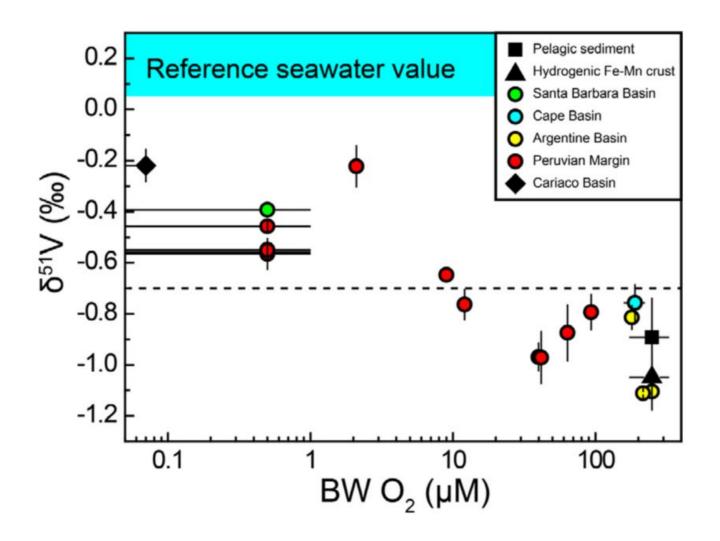
(Wu et al., 2020, *GCA*)





 $\delta^{51}V$  (‰)





- ▶分析方法:更低含量,更高精度,更少样品;
- ▶分馏机理:挥发,熔融,结晶,热力学分馏,动力学分馏;
- ▶储库测量:火星,月球,土壤,沉积岩,植物;
- ▶高温地化:行星形成,矿床成岩,氧逸度,碳氧循环....
- ▶表生地化: 古环境演化, 宜居星球, 污染监测......



严谨严格,无畏无惧,乘风破浪!

# 矾与钒



矾是指各种金属(如铜、铁、锌)的硫酸盐,尤其指玻璃质状态表面或光泽的硫酸盐的水合物,例如明矾、绿矾、铬钾矾等。



钒是一种银白色金属元素 50V(0.25%)和<sup>51</sup>V(99.75%)