



KØBENHAVNS
UNIVERSITET



钛同位素研究： 起于“异常”，趋向“稳定”

邓正宾

Centre for Star and Planet Formation (StarPlan),
Globe Institute, University of Copenhagen

第三届“非传统稳定同位素地球化学”暑期学校
报告时间：2020年8月15日

钛同位素之“异常”和“稳定”

钛同位素： ^{46}Ti , ^{47}Ti , ^{48}Ti , ^{49}Ti 和 ^{50}Ti 。

“异常”：非质量分馏，不同钛同位素的恒星核合成起源不同。
相关应用：追溯太阳系的形成和演化，限制月球起源。

钛同位素之“异常”和“稳定”

钛同位素： ^{46}Ti , ^{47}Ti , ^{48}Ti , ^{49}Ti 和 ^{50}Ti 。

“异常”：非质量分馏，不同钛同位素的恒星核合成起源不同。
相关应用：追溯太阳系的形成和演化，限制月球起源。

“稳定”：质量分馏

- 1) 宇宙化学角度：钛为高度难熔元素，凝聚温度1593 K (Lodders, 2003)，接近铝和钙，相关应用：限制太阳系早期高温热事件，或大撞击过程物质的混合。

钛同位素之“异常”和“稳定”

钛同位素： ^{46}Ti , ^{47}Ti , ^{48}Ti , ^{49}Ti 和 ^{50}Ti 。

“异常”：非质量分馏，不同钛同位素的恒星核合成起源不同。

相关应用：追溯太阳系的形成和演化，限制月球起源。

“稳定”：质量分馏

1) 宇宙化学角度：钛为高度难熔元素，凝聚温度1593 K (Lodders, 2003)，接近铝和钙，相关应用：限制太阳系早期高温热事件，或大撞击过程物质的混合。

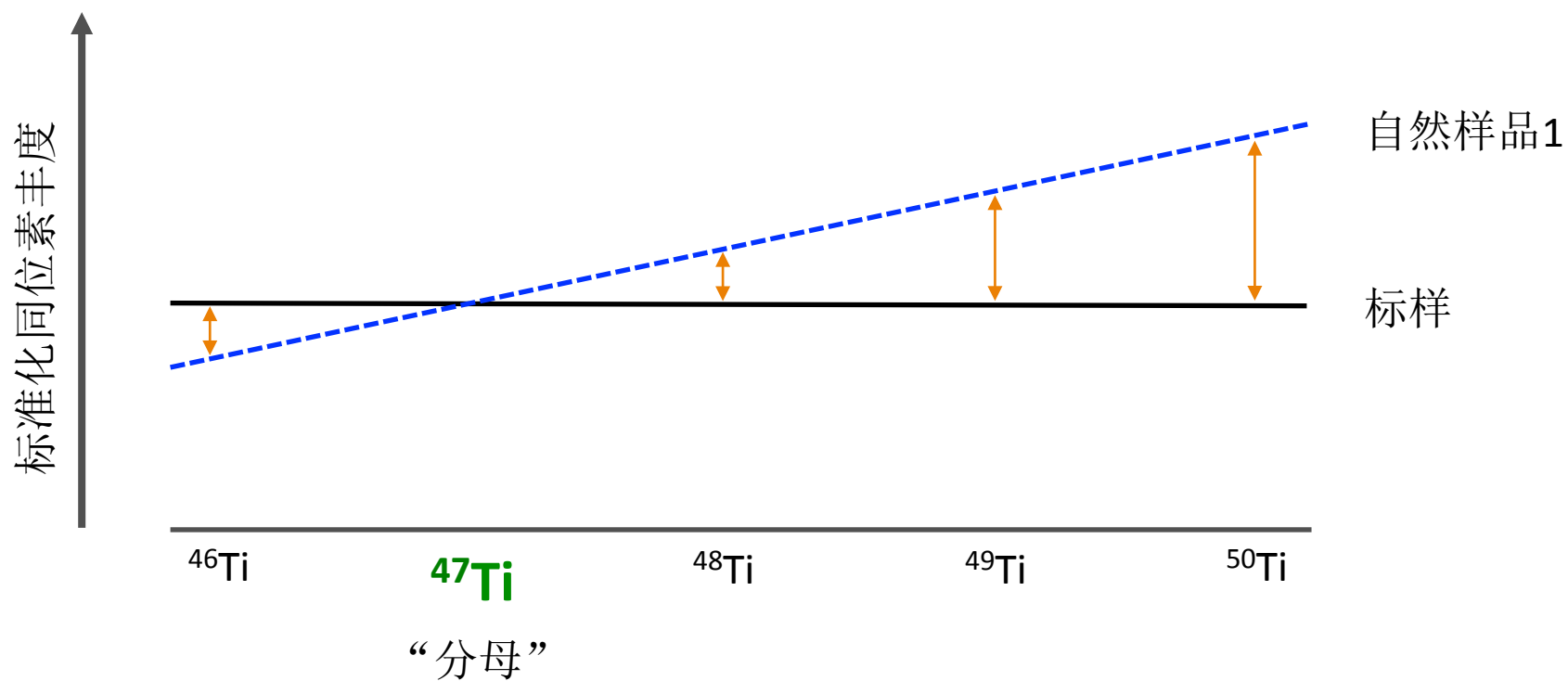
2) 地球化学角度：

-磁铁矿(Fe_3O_4)中的替换反应： $2\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{4+} + \text{Fe}^{2+}$ ，比在硅酸盐矿物更相容。富钛氧化物在地壳层位温度、压力条件下稳定存在，比如钛铁矿(FeTiO_3)、含钛磁铁矿和金红石(TiO_2)等。相关应用：研究地幔或地壳部分熔融相关问题，以及地壳层位的岩浆分异演化。

-四价钛的离子电位较高(高电价、低离子半径)，不溶于水溶液，沉积过程表现为不活动元素，相关应用：追溯源岩特征。

钛同位素之“稳定”

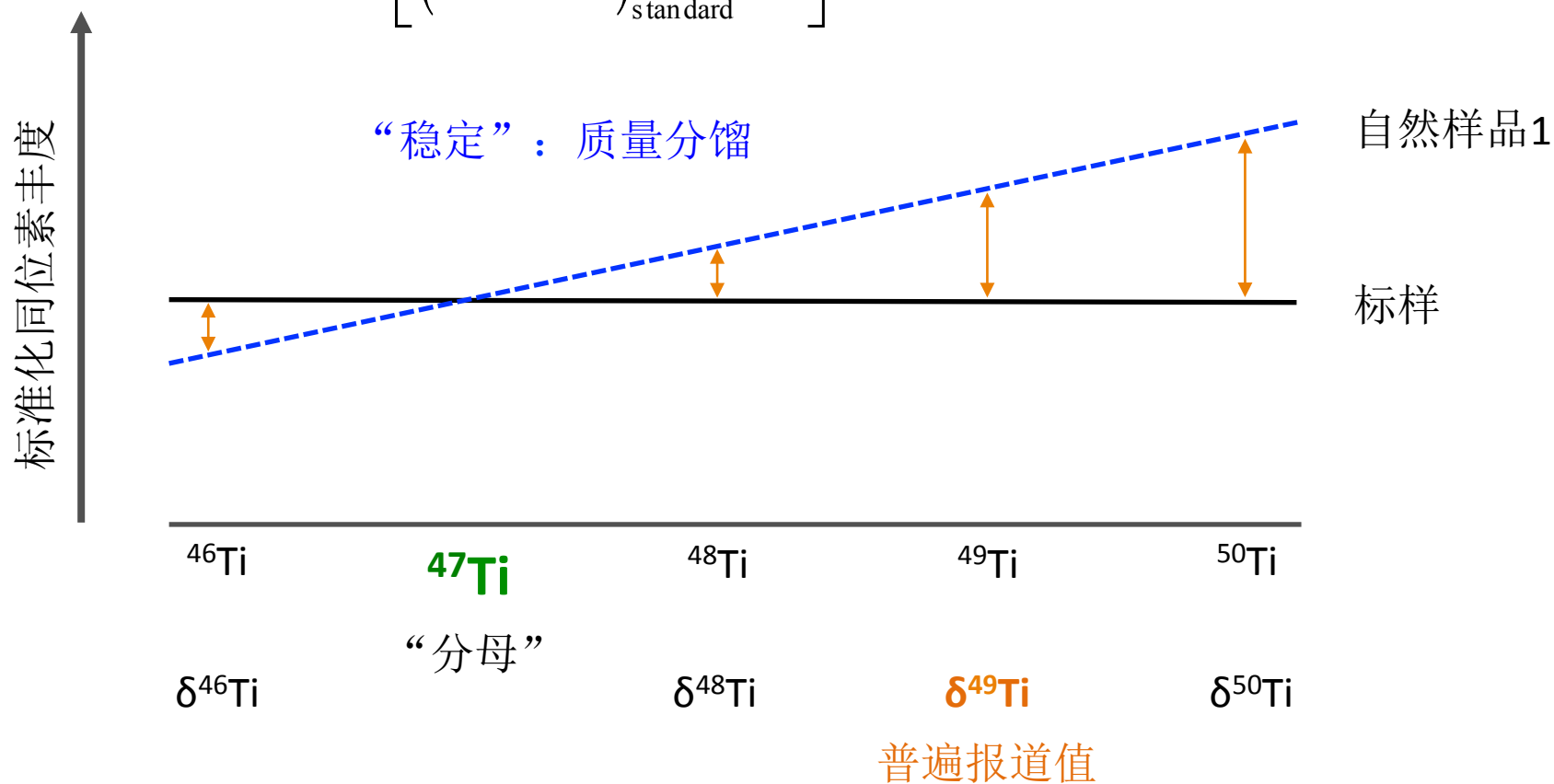
四个同位素比值。。。



钛同位素之“稳定”

“delta”

$$\delta^i\text{Ti}(\text{‰}) = \left[\frac{\left(\frac{{}^i\text{Ti}}{{}^{47}\text{Ti}} \right)_{\text{sample}}}{\left(\frac{{}^i\text{Ti}}{{}^{47}\text{Ti}} \right)_{\text{standard}}} - 1 \right] \times 1000$$



钛同位素之“稳定”

Linear law

$$\beta \left(\frac{\delta^j \text{Ti}}{\delta^k \text{Ti}} \right) = \frac{m_j - m_i}{m_k - m_i}$$

Exponential law
动力学过程

$$\beta \left(\frac{\delta^j \text{Ti}}{\delta^k \text{Ti}} \right) = \frac{\ln(m_i / m_j)}{\ln(m_i / m_k)}$$

瑞利过程



Equilibrium law
平衡反应过程

$$\beta \left(\frac{\delta^j \text{Ti}}{\delta^k \text{Ti}} \right) = \frac{\frac{1}{m_i} - \frac{1}{m_j}}{\frac{1}{m_i} - \frac{1}{m_k}}$$

钛同位素之“稳定”

Linear law

$$\beta \left(\frac{\delta^j \text{Ti}}{\delta^k \text{Ti}} \right) = \frac{m_j - m_i}{m_k - m_i}$$

$$\delta^{50} \text{Ti} \approx 1.4994 \times \delta^{49} \text{Ti}$$

$$\delta^{48} \text{Ti} \approx 0.4991 \times \delta^{49} \text{Ti}$$

$$\delta^{46} \text{Ti} \approx -0.5005 \times \delta^{49} \text{Ti}$$

Exponential law 动力学过程

$$\beta \left(\frac{\delta^j \text{Ti}}{\delta^k \text{Ti}} \right) = \frac{\ln(m_i / m_j)}{\ln(m_i / m_k)}$$

$$\delta^{50} \text{Ti} \approx 1.4843 \times \delta^{49} \text{Ti}$$

$$\delta^{48} \text{Ti} \approx 0.5043 \times \delta^{49} \text{Ti}$$

$$\delta^{46} \text{Ti} \approx -0.5166 \times \delta^{49} \text{Ti}$$

瑞利过程
↔

Equilibrium law 平衡反应过程

$$\beta \left(\frac{\delta^j \text{Ti}}{\delta^k \text{Ti}} \right) = \frac{\frac{1}{m_i} - \frac{1}{m_j}}{\frac{1}{m_i} - \frac{1}{m_k}}$$

$$\delta^{50} \text{Ti} \approx 1.4695 \times \delta^{49} \text{Ti}$$

$$\delta^{48} \text{Ti} \approx 0.5095 \times \delta^{49} \text{Ti}$$

$$\delta^{46} \text{Ti} \approx -0.5332 \times \delta^{49} \text{Ti}$$

细节参见:

Young et al. (2002, Geochim. Cosmochim. Acta, 66: 1095-1104)

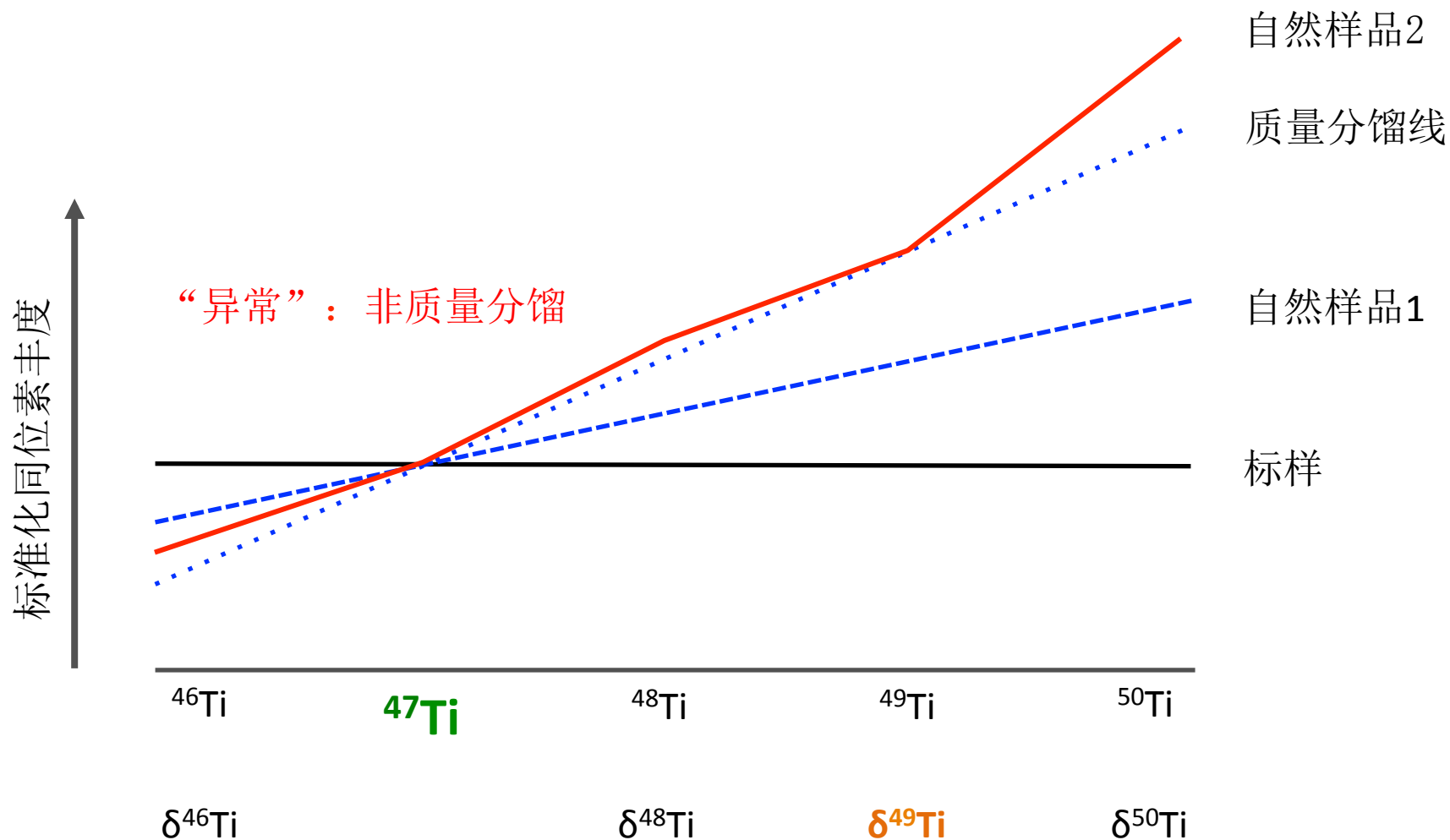
Maréchal et al. (1999, Chem. Geol. 156: 251-273)

Dauphas & Schauble (2016, Annu. Rev. Earth Planet. Sci. 44: 709-783)

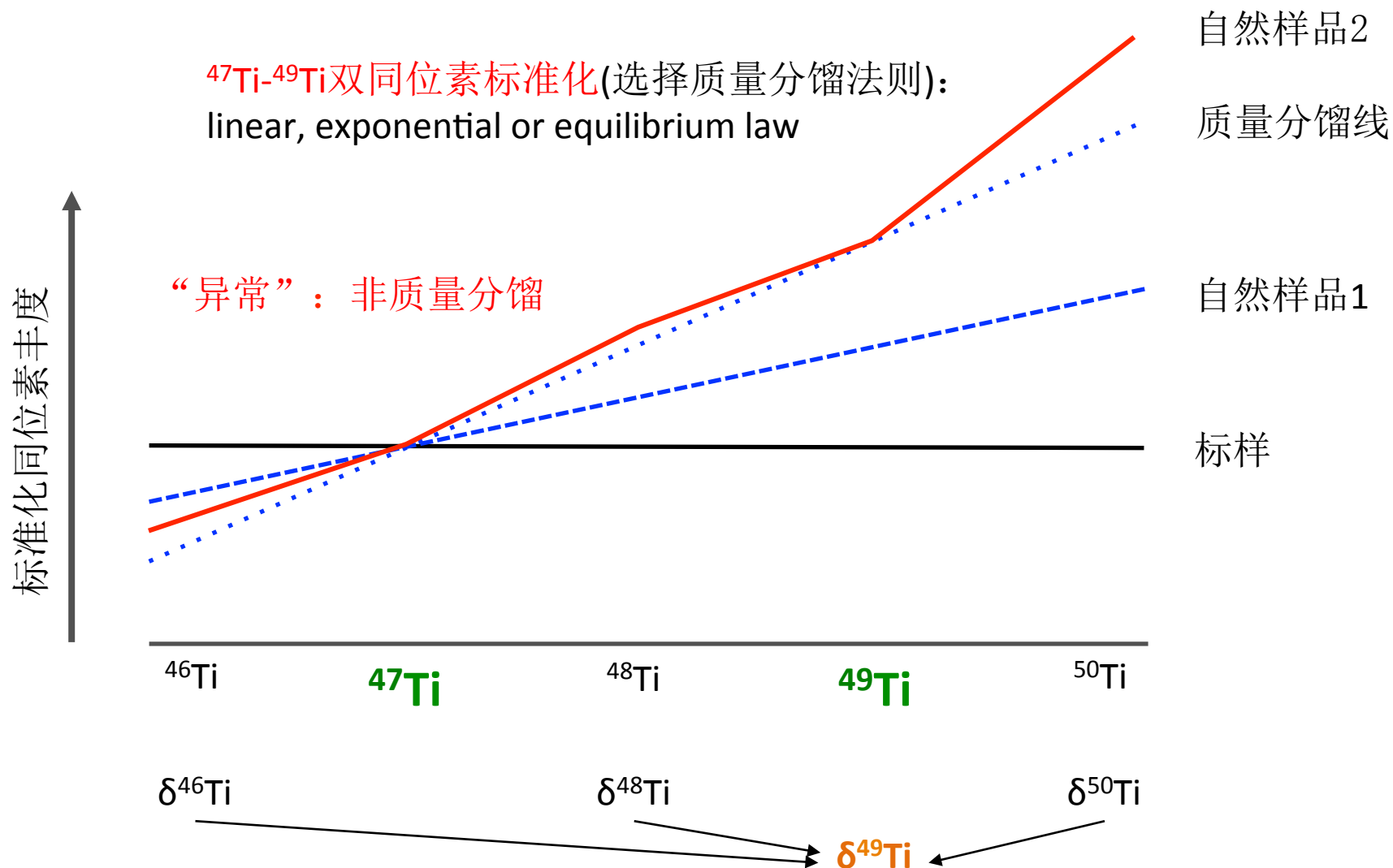
Zhang et al. (2011, J. Anal. At. Spectrom. 26: 2197-2205)

不同质量分馏法则的选择可能会影响钛同位素“异常”具体值

钛同位素之“异常”



钛同位素之“异常”

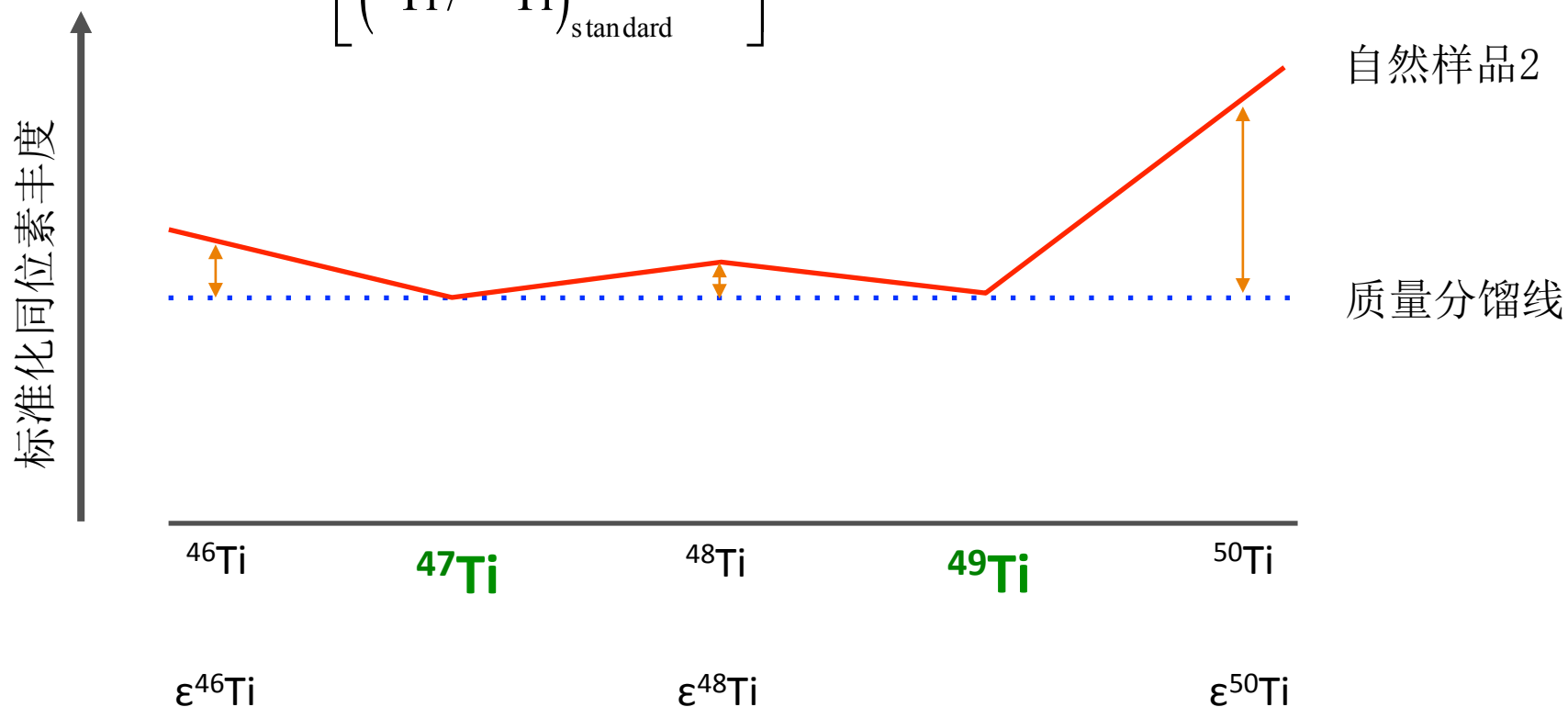


钛同位素之“异常”

“epsilon”

$$\epsilon^i\text{Ti} = \left[\frac{\left({}^i\text{Ti} / {}^{47}\text{Ti} \right)_{\text{sample}}^*}{\left({}^i\text{Ti} / {}^{47}\text{Ti} \right)_{\text{standard}}^*} - 1 \right] \times 10000$$

后来精度升高了也有人以“μ”形式报道，即乘于1000000



钛同位素之“异常”

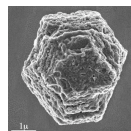
双同位素标准化:

(1) ^{46}Ti - ^{48}Ti (Niederer et al., 1980, APJ, 1981, GCA, 1985, GCA; Niemeyer and Lugmair, 1981, EPSL, 1985, GRL, 1988, GCA)

(2) ^{47}Ti - ^{49}Ti (Leya et al., 2007, IJMS, 2008, EPSL; Trinquier et al., 2009, Science; Zhang et al., 2011 JAAS, 2012 Nat. Geosci.; Williams et al., 2016, CG; Simon et al., 2017, EPSL; Davis et al., 2018, GCA)

钛同位素研究历史进展

1981-1988年(TIMMS): $\pm 1-3 \epsilon$
富钙铝质包裹体同位素 “异常”

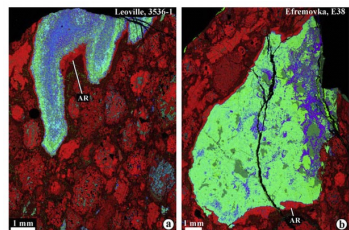


SiC

Presolar grains
by NanoSIMS

2007年至今(MC-ICP-MS)

Plasma condensates
by NanoSIMS



Krot et al., 2009 (GCA)

Niederer, Papanastassiou &
Wasserburg (Caltech&Bern)
Niemeyer&Lugmair (UCSD&LLNL)

Hoppe et al. (1994)
Alexander&Nittler (1999)
Zinner et al. (2007)

Leya et al. (2007, 2008): $\pm 0.4-0.8 \epsilon$
Trinqueir et al. (2009): $\pm 0.05-0.40 \epsilon$
Zhang et al. (2011, 2012): $\pm 0.05-0.40 \epsilon$

Williams et al. 2016
Simon et al. 2017
Davis et al. 2018

Robert et al. (2020): NanoSIMS
...

异常

稳定

$\pm 0.01-0.05\%$ on $\delta^{49}\text{Ti}$

Zhu et al. (2002): standard-sample
bracketing (SSB)

Millet&Dauphas (2014, JAAS)
Zhang et al. (2014, GCA)
Williams (2014, PhD thesis, Manchester Uni.)

Millet et al. (2016, EPSL)
Greber et al., (2017, GCA; 2017, Science)
Davis et al., (2018, GCA)

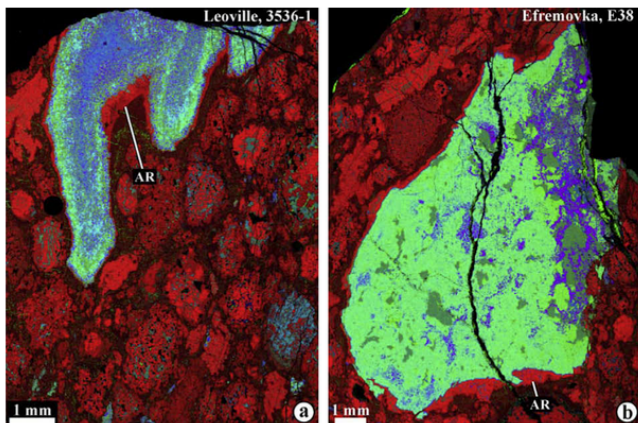
Deng et al. (2018, GCA; 2018, GPL, 2019, Science)
Johnson et al. (2019, GCA)

Wang et al. (2020, GCA)
Kommescher et al. (2020, GPL)
He et al. (2020, JAAS)
Hoare et al. (2020, GCA)
Zhao et al. (2020, CMP)
...

2002年(MC-ICP-MS)

2014年至今(MC-ICP-MS): ^{47}Ti - ^{49}Ti 双稀释剂

太阳系最早固体(CAIs)中的钛同位素 “异常”



RGB images of CAIs, from Krot et al., 2009 (GCA)

Ca, Al-rich inclusions (CAIs): 原始行星盘最早的固体物质!

4567 or 4568 My (Connelly et al., 2008, Science; Amelin et al., 2010, EPSL; Bouvier&Wadhwa, 2010, Nat. Geosci.)

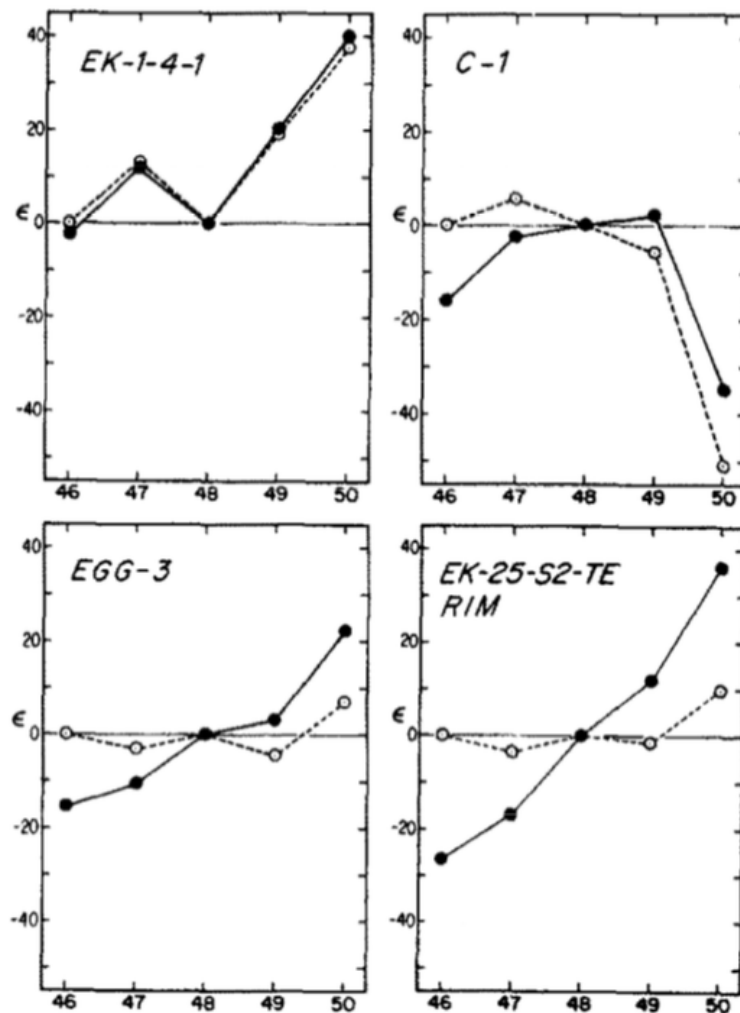
≥1500 K的热作用过程记录。

太阳系物质的钛同位素 “异常” 不均一!

CAI and FUN-CAIs

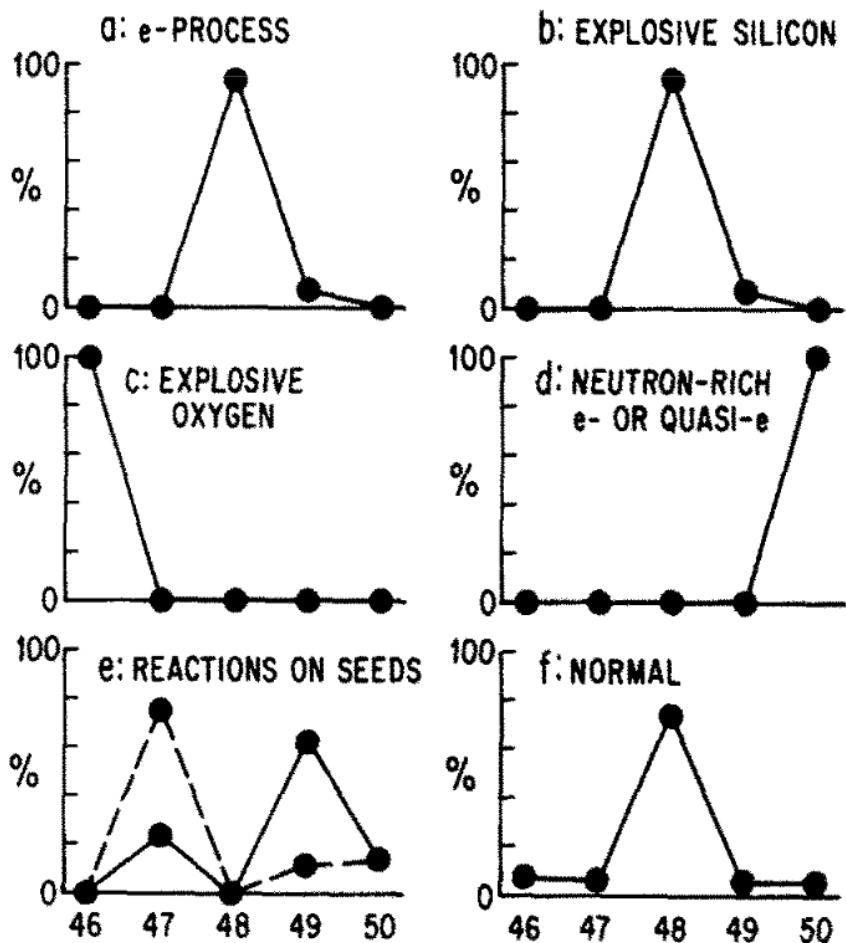
Niederer et al. (1985, GCA)

Note: FUN-Isotope fractionations unknown

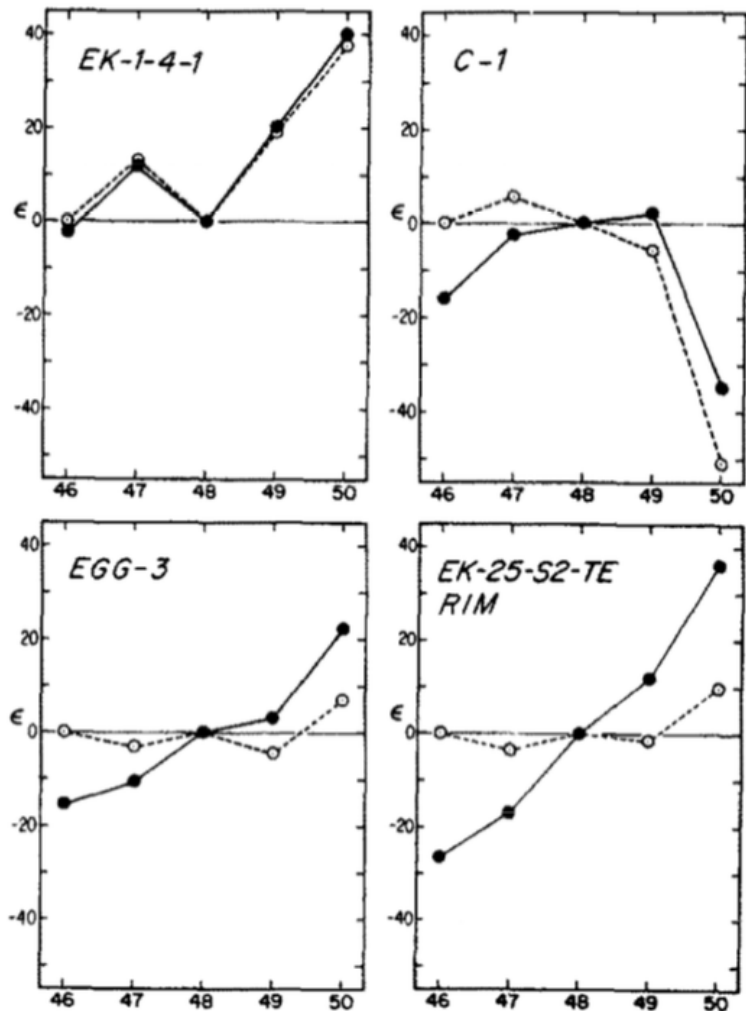


其实还有钙同位素 “异常” !

钛同位素 “异常” 限制太阳系物质恒星起源

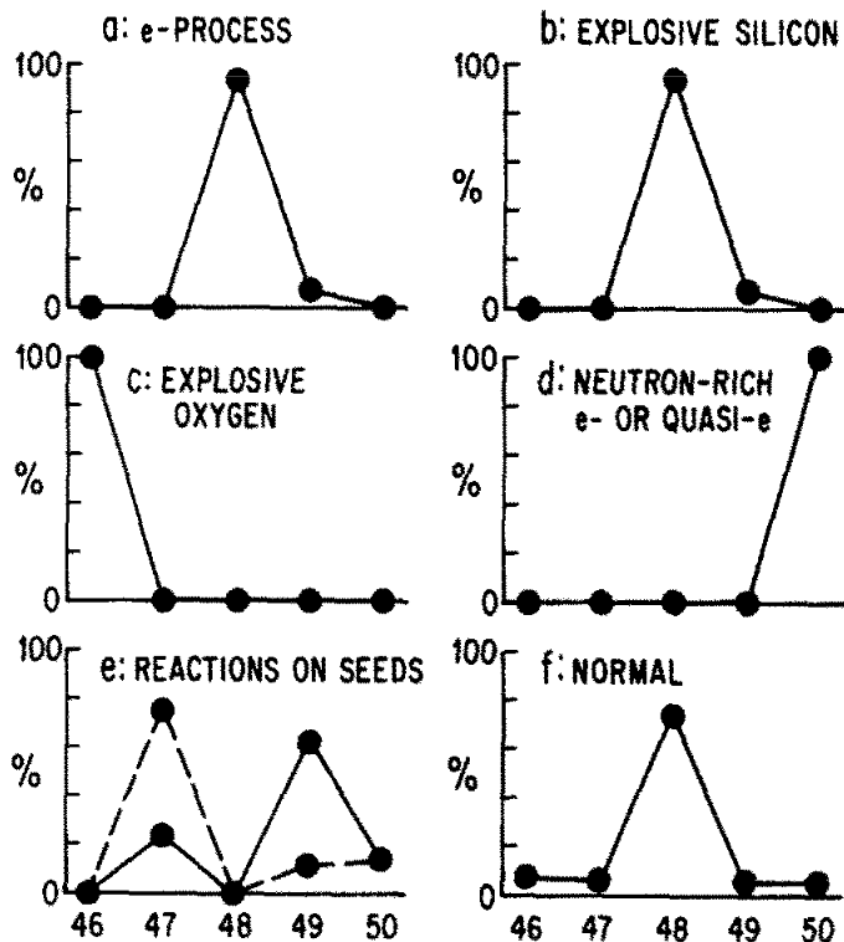


钛同位素核合成示意图
Niederer et al. (1985, GCA)

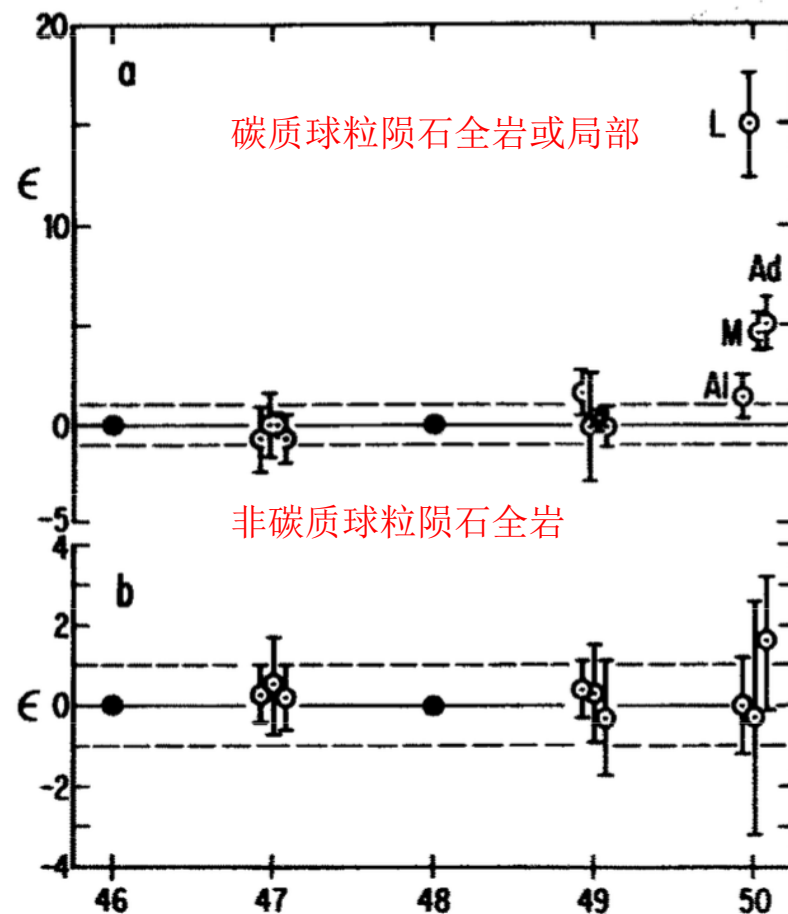


^{46}Ti : 缺少爆炸型氧燃烧物质？或很大的质量分馏？
 ^{50}Ti (结合 ^{48}Ca): 存在富中子的平衡或准平衡核燃烧产物加入(Type Ia Supernova)

钛同位素 “异常” 限制太阳系物质恒星起源

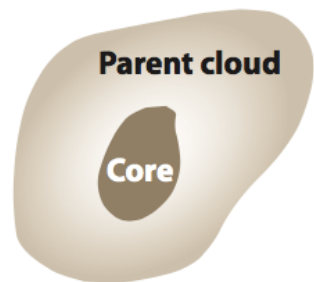


钛同位素核合成示意图
Niederer et al. (1985, GCA)



碳质球粒陨石全岩只能识别 ^{50}Ti 的同位素异常
Niederer et al. (1985, GCA)

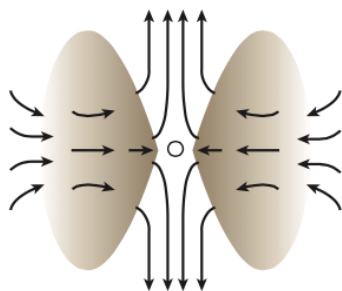
太阳系星云的垮塌和原始行星盘演化



-太阳系星云物质来源，以及星云垮塌诱因。太阳系陨石中半衰期很短(几十万到几百万年)的灭绝放射性核素的存在，意味着有外来新合成物质的注入 (比如 ^{41}Ca , ^{36}Cl , ^{26}Al , ^{53}Mn ...)。

-新注入物质的星系来源 (很可能会产生同位素“异常”), 及太阳系星云中的混合程度。

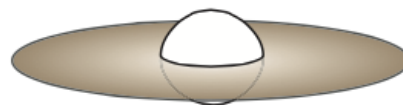
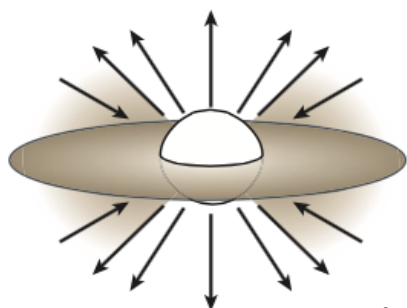
$t = 0$



-原始行星盘中物质的混合程度和物理、化学分选。

太阳系星云垮塌以及原始行星盘演化的动力学演化

$t < 0.03 \text{ Myr}$



Protoplanetary disk?

$t \approx 0.2 \text{ Myr}$



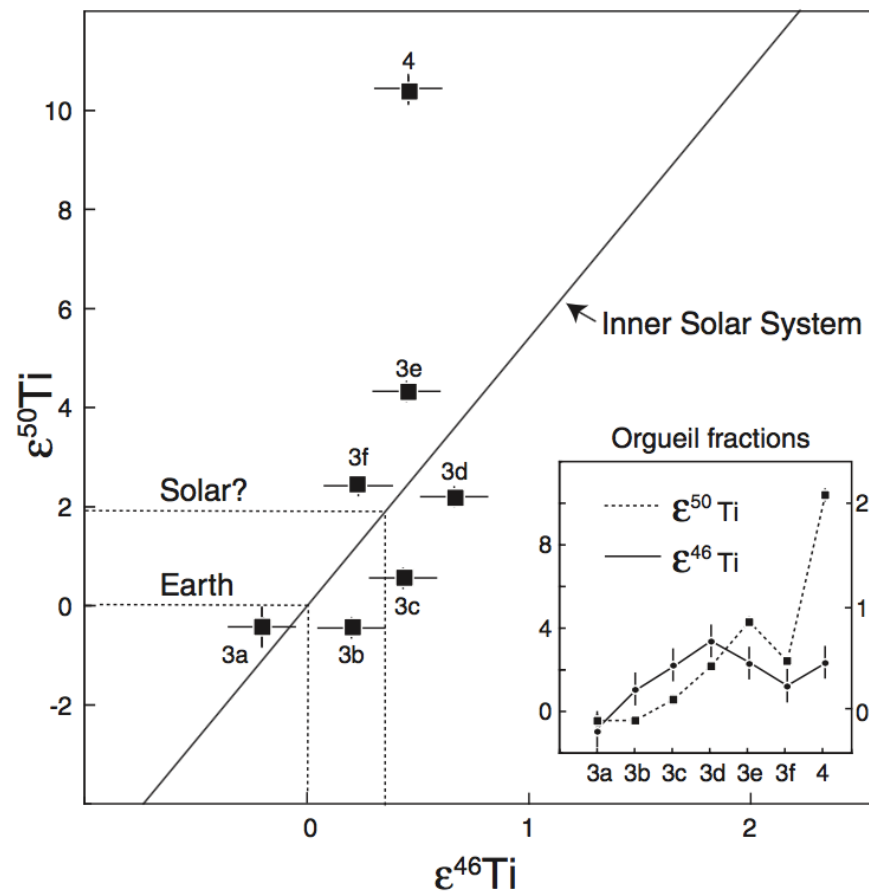
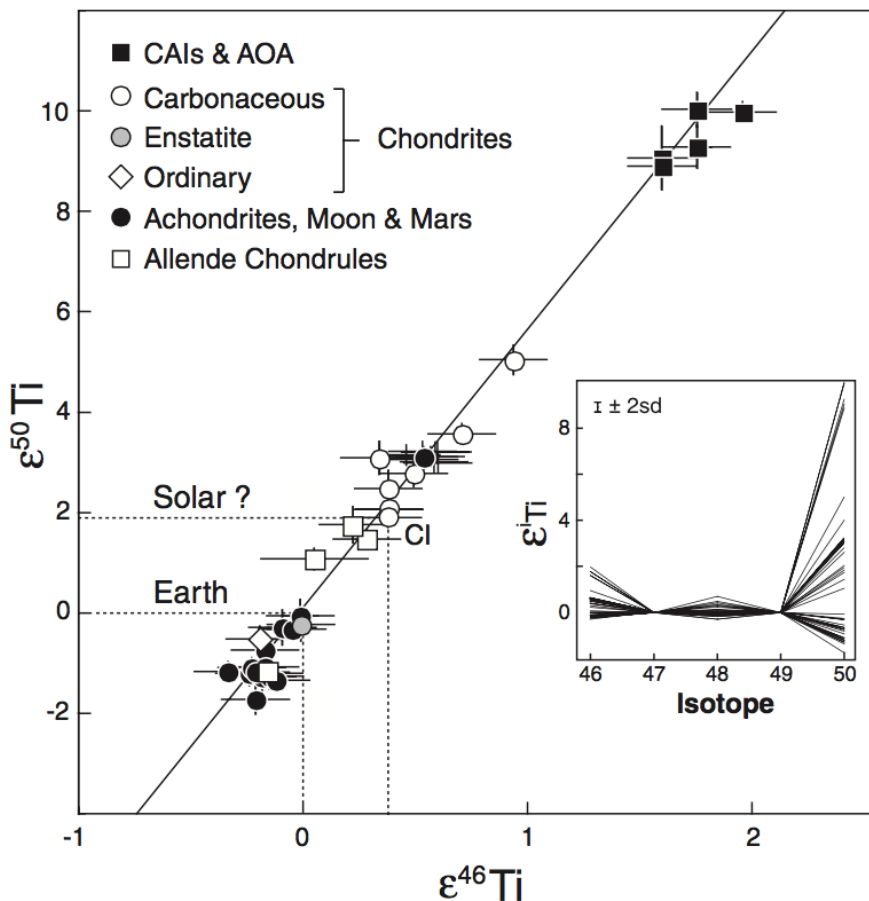
Debris + planets?

$t \approx 1 \text{ Myr}$

太阳系行星尺度钛同位素 “异常” 的不均一

回顾： ^{46}Ti 和 ^{50}Ti 具有很不一样的恒星核合成起源。

Trinquier et al. (2009, Science)

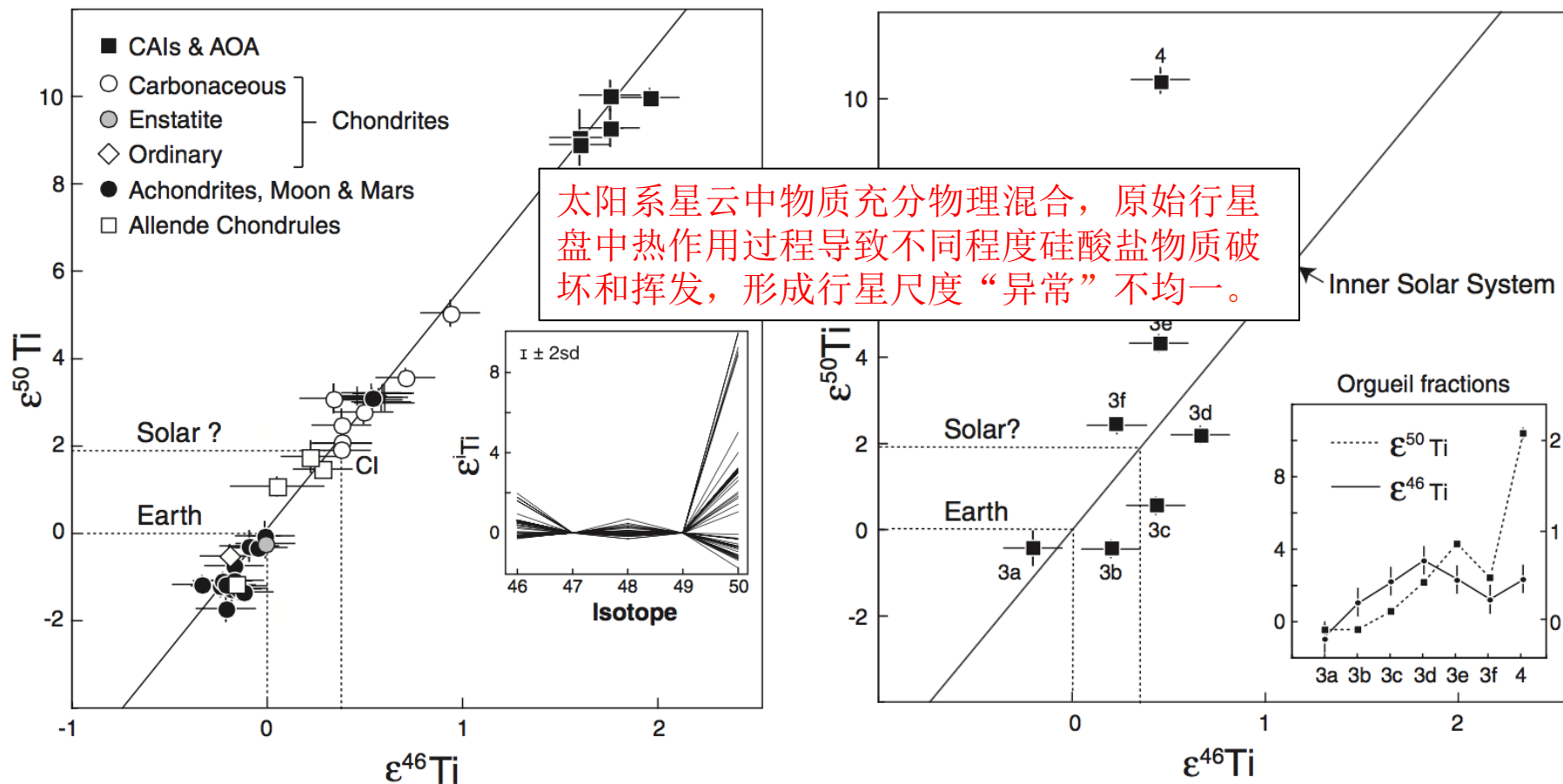


太阳系物质 ^{46}Ti 和 ^{50}Ti “异常” 耦合！

Orgueil CI型球粒陨石分步酸滤取样品 ^{46}Ti 和 ^{50}Ti “异常” 呈解耦关系！

太阳系行星尺度钛同位素 “异常” 的不均一

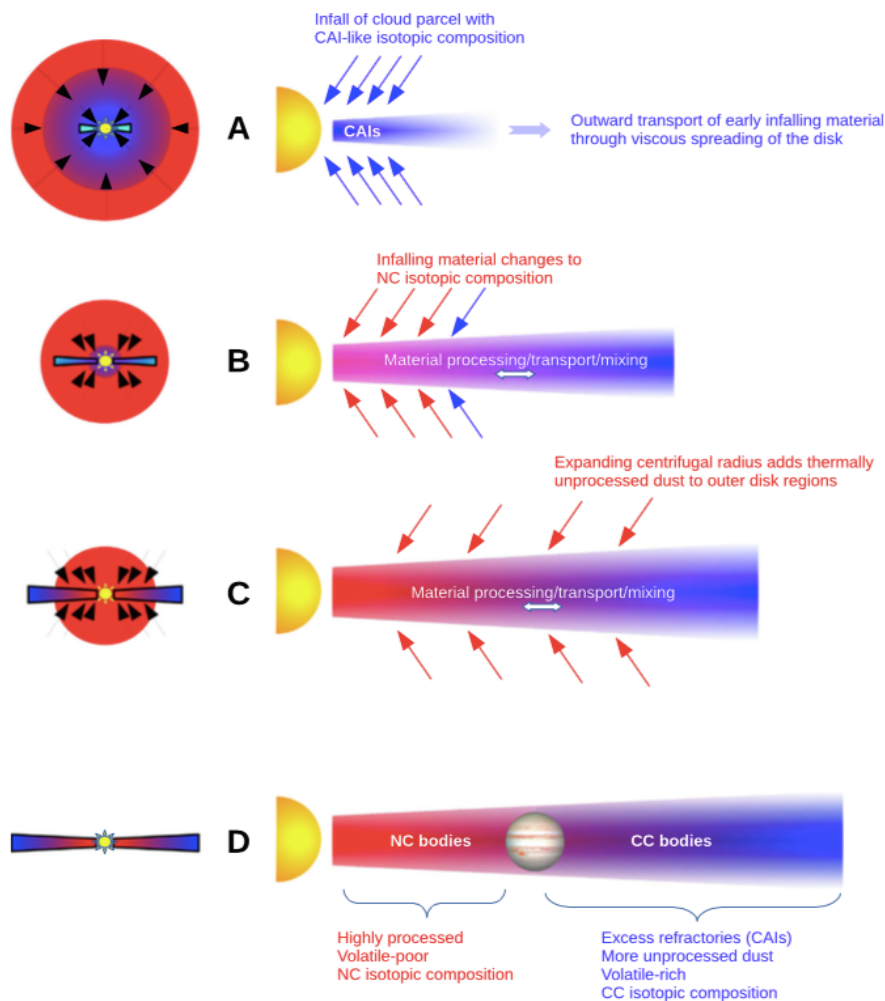
Trinquier et al. (2009, Science)



太阳系物质⁴⁶Ti和⁵⁰Ti “异常” 耦合！

Orgueil CI型球粒陨石分步酸滤取样品⁴⁶Ti和⁵⁰Ti “异常” 呈解耦关系！

行星尺度的钛同位素“异常”不均一的成因



Burkhardt et al. (2019, GCA)结合多元素(Ti, Sr, Ca, Cr, Ni, Zr, Mo, Ru, Ba, Nd, Sm, Hf, W和Os)的同位素“异常”:

认为太阳系中星球尺度的同位素“异常”的不均一反映了太阳系星云向原始行星盘补给物质的不均一，即太阳系星云垮塌时物质的同位素“异常”分布不均一、有分层。

作者们认为可以很好地解释:

-太阳具有跟CAIs相似的氧同位素组成观察 (McKeegan et al., 2011, Science)

-木星的形成可以在行星增生盘中分离出两个在同位素“异常”上很不同的储库的观察，即碳质球粒陨石和非碳质球粒陨石 (Trinquier et al., 2009, Science; Qin et al., 2011, GCA; Warren, 2011, EPSL)

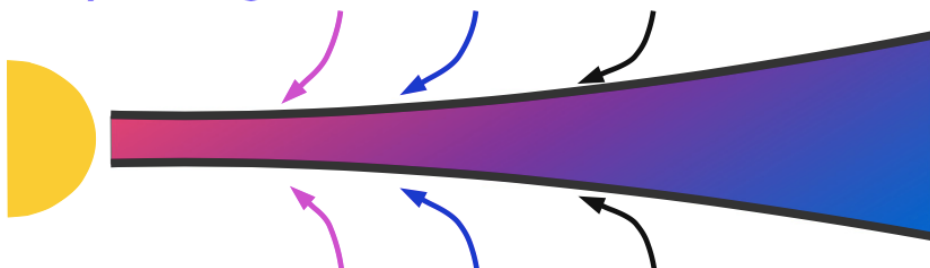
仍仍存疑问。。。

Credit: Burkhardt et al. (2019, GCA)

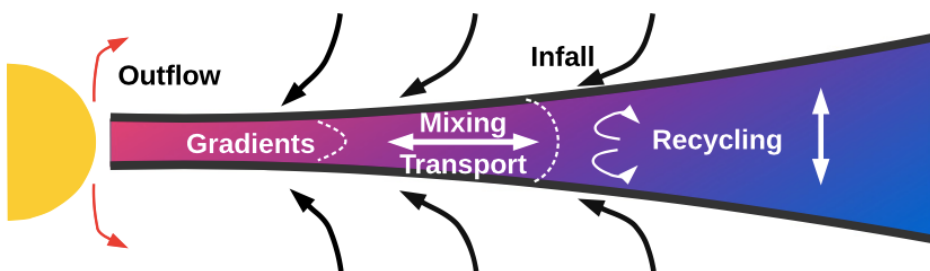
行星尺度的钛同位素“异常”不均一的成因

两个学说：

a) Heterogeneous infall



b) Disk processing



Credit: Burkhardt et al. (2019, GCA)

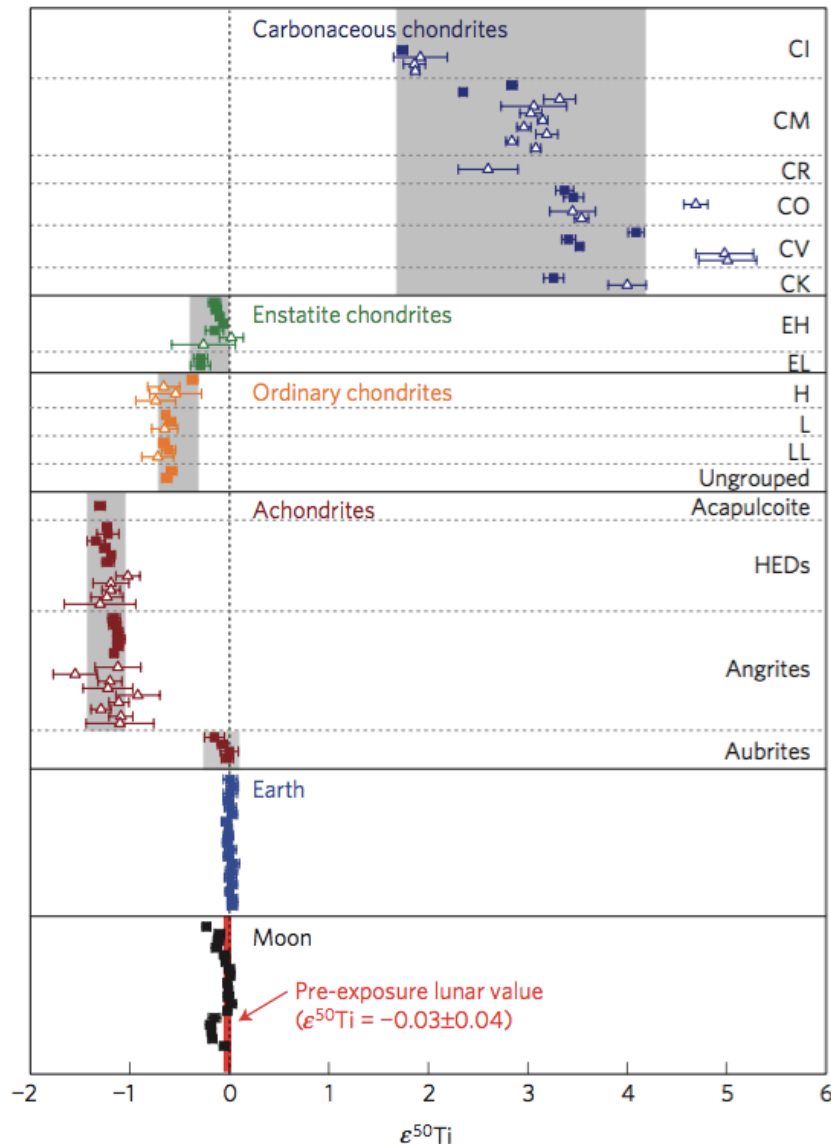
太阳系星云对行星盘补给物质不均一

Burkhardt et al. (2019, GCA), Nanne et al. (2019, EPSL), Kruijer et al. (2019, Nat. Astron.), Kleine et al. (2020, Space Sci. Rev.), Kruijer et al. (2017, PNAS), Dauphas et al. (2002, APJ)

太阳系星云补给物质均一，行星盘的物理分选或差异热作用过程产生分选，形成不均一

物理分选：Dauphas et al. (2010, APJ)
热作用分选：Trinquier et al. (2009, Science), Larsen et al. (2011, APJ), van Kooten et al. (2016, PNAS), Olsen et al. (2016, GCA), Schiller et al. (2015, GCA), Burkhardt et al. (2012, EPSL), Burkhardt&Schönbächler (2015, GCA)

钛同位素“异常”示踪星体的物质来源



可以帮助限制月球起源。。。

注：宇宙射线可以激发二次中子，改造原有“异常”组成，通过中子捕获截面大的元素的同位素组成(如 $^{150}\text{Sm}/^{152}\text{Sm}$ 和 $^{158}\text{Gd}/^{160}\text{Gd}$)可以定量该效应，并矫正其对月球样品影响，

矫正后，地球和月球的钛同位素“异常”在 ± 4 ppm精度范围内一致。

难熔元素的混合时间尺度十倍或百倍于具有一定挥发性的元素(比如氧)。如果月球起源于大碰撞，则需要特殊碰撞模式达到难熔元素充分混合。

前太阳系颗粒中钛同位素“异常”的成因

Presolar grains

-恒星演化过程的核合成产物



Mass-independent fractionation of titanium isotopes and its cosmochemical implications

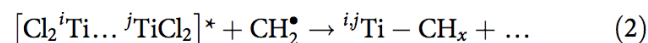
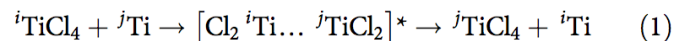
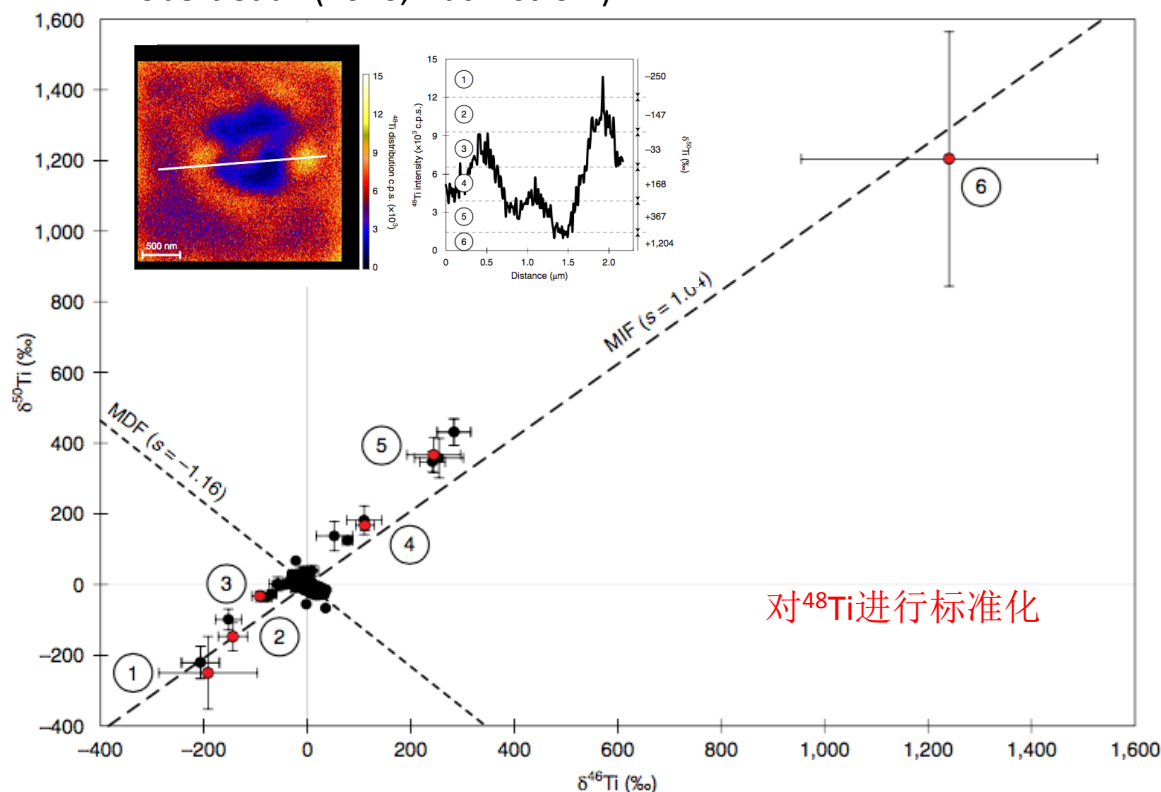
François Robert ¹✉, Romain Tartèse ², Guillaume Lombardi³, Peter Reinhardt⁴, Mathieu Roskosz¹, Béatrice Doisneau¹, Zhengbin Deng ⁵ and Marc Chaussidon⁵

-化学反应也可以产生钛同位素“异常”！

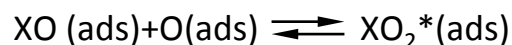
化学反应也可以产生钛同位素“异常”

Robert et al. (2020)实验: $\text{TiCl}_4/\text{C}_5\text{H}_{12}$ (1/2) 溶液, 释放到氮气中, 维持 $[\text{TiCl}_4/\text{C}_5\text{H}_{12}]:\text{N}_2 \approx 1:1$, 利用微波激励, 形成1000 K的等离子体, 在等离子体后设立硅片收集样品。

Robert et al. (2020, Nat. Astron.)



类似Gao et al. (2002, J. Chem. Phys.)和 Marcus (2004, J. Chem. Phys.) 提出的凝聚物生长表面 η 效应:



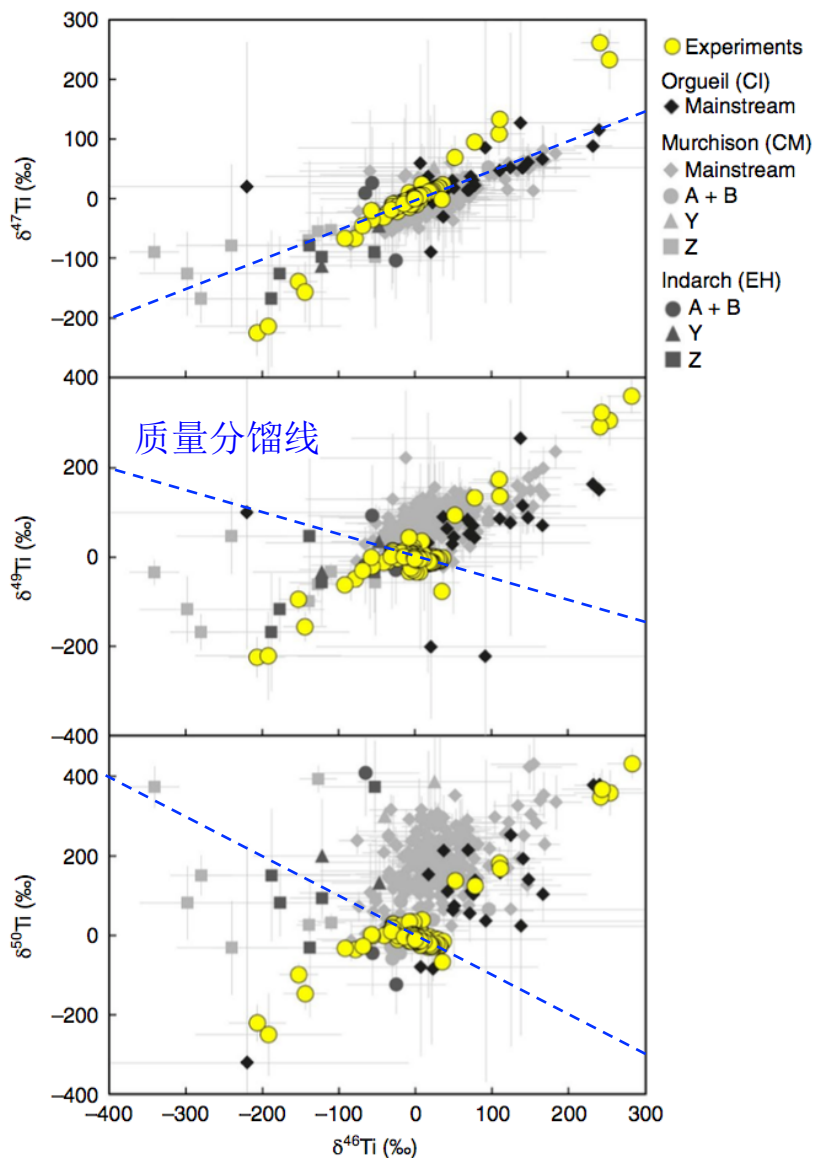
富集 ^{16}O

富集 ^{17}O 和 ^{18}O

臭氧的氧同位素非质量分馏: (1)基于过渡态分子的对称性和(2)基于粒子散射截面的对称性, 均会导致所观察到的非质量效应。

详见; Thiemens&Heidenreich (1983, Science), Gao et al. (2002, J. Chem. Phys.), Marcus (2004, J. Chem. Phys.), Thiemens (2013, PNAS)

前太阳系颗粒钛同位素 “异常” 的成因



-实验样品跟前太阳系颗粒具有相似的钛同位素记录。

-实验环境为 $\text{Ti}/\text{TiCl}_2/\text{TiCl}_4$ ，恒星大气或者原始太阳系吸积盘中的环境为 $\text{Ti}/\text{TiO}/\text{TiO}_2$ ，实验目前只是起到了类比作用。

-凝聚物生长表面的 η 效应：

- (1) 超新星爆炸后气体扩张过程的凝聚作用。
- (2) 太阳系早期吸积盘中高温条件下的凝聚作用。

非质量钛同位素分馏？如果有，那前太阳系颗粒的钛同位素 “异常” 则系核合成作用过程和化学过程的综合结果。

别的元素？可能会打开一个全新研究领域。

钛同位素研究进展

异常

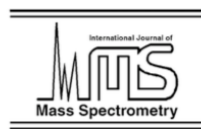
分割线

稳定



ELSEVIER

International Journal of Mass Spectrometry 220 (2002) 21–29



www.elsevier.com/locate/ijms

High precision measurement of titanium isotope ratios
by plasma source mass spectrometry

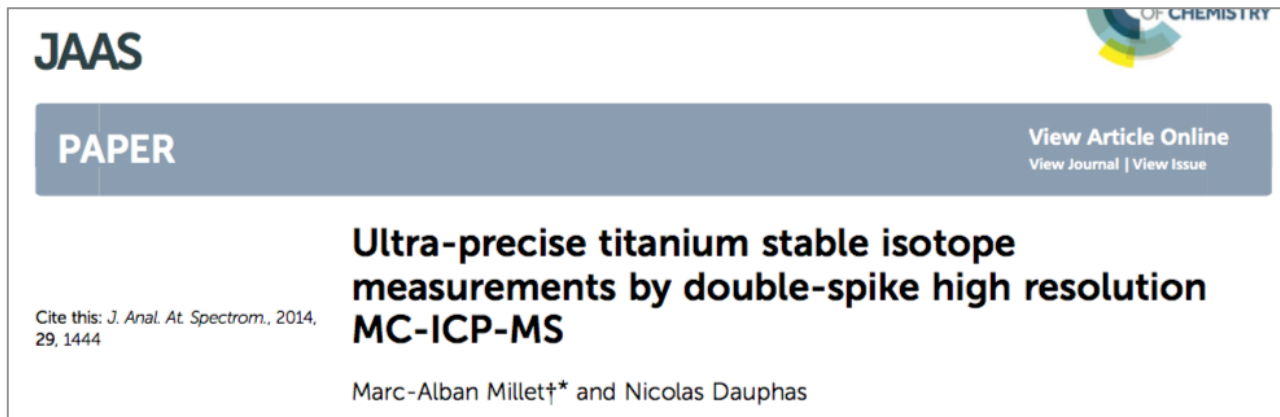
X.K. Zhu^{a,b,*}, A. Makishima^{a,c}, Y. Guo^a, N.S. Belshaw^a, R.K. O’Nions^a

十二年漫长的等待。。。。

问题？休息几分钟？

2002年样品标样交叉法

钛同位素研究的“稳定”年代



Millet&Dauphas (2014, JAAS)

Titanium Isotope Cosmochemistry



A thesis submitted to the University of Manchester for the degree of

Doctor of Philosophy (PhD)

in the Faculty of Engineering and Physical Sciences.

Williams (2014, PhD thesis)

2014

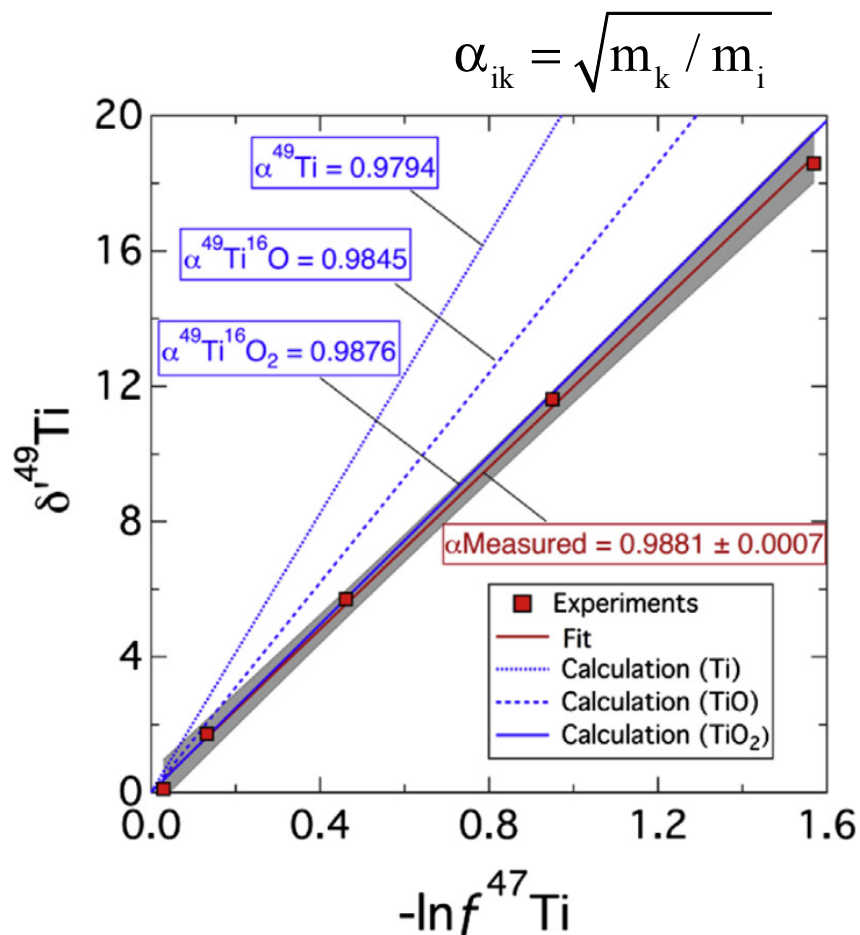
Niel Hamilton Williams

School of Earth, Atmospheric and Environmental Sciences,

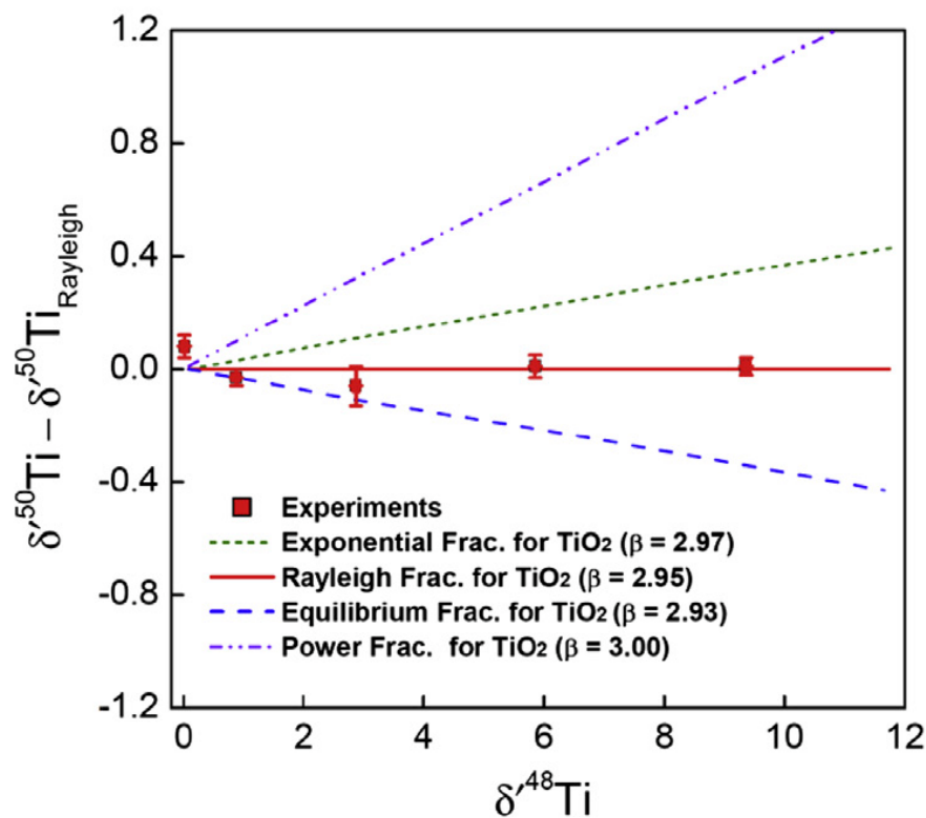
Isotope Geochemistry and Cosmochemistry group

钛稳定同位素之高温挥发、凝聚过程

Zhang et al. (2014, GCA)实验: $\text{CaO}+\text{TiO}_2$ 粉末, 含100 ppm微量元素, 在2005°C的真空炉子(10^{-6} torr)进行不同程度的挥发。



Zhang et al. (2014, GCA)

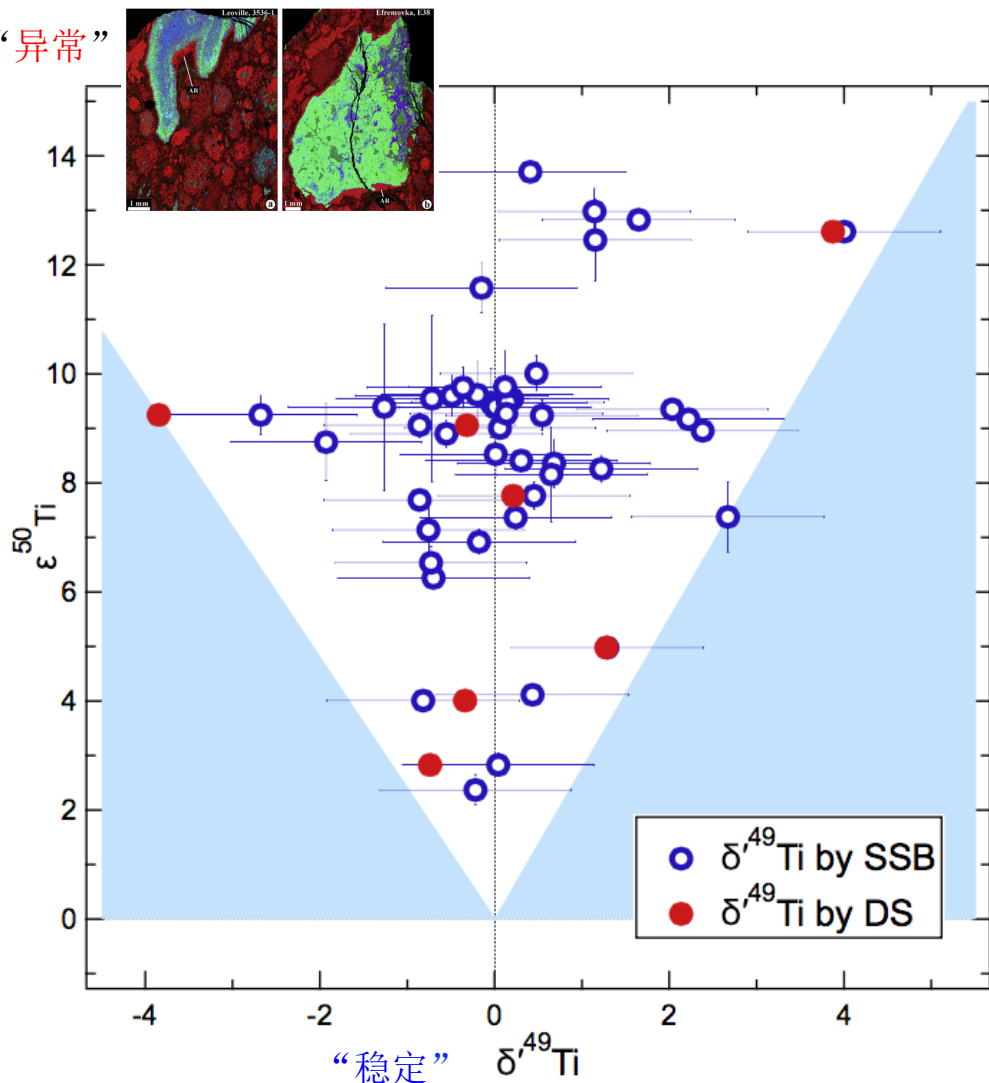


在挥发过程中, 钛在气体相主要以 TiO_2 形式存在。

钛的挥发遵从瑞利分馏过程。

钛稳定同位素可能可以限定“异常”的成因

“异常”



Davis et al. (2018, GCA):

-包括了Allende球粒陨石46个富钙铝质包裹体(CAIs)样品的钛同位素钛同位素的“异常”和“稳定”组成。

- ^{50}Ti 异常越强的CAI样品的钛同位素质量分馏变化越大。

-CAI样品中的钛同位素“异常”可能受热作用导致的挥发和凝聚过程影响。

可能是一种未来探讨陨石同位素“异常”分布不均一成因的有效方式。。。

Davis et al. (2018, GCA)

钛稳定同位素应用之岩浆演化

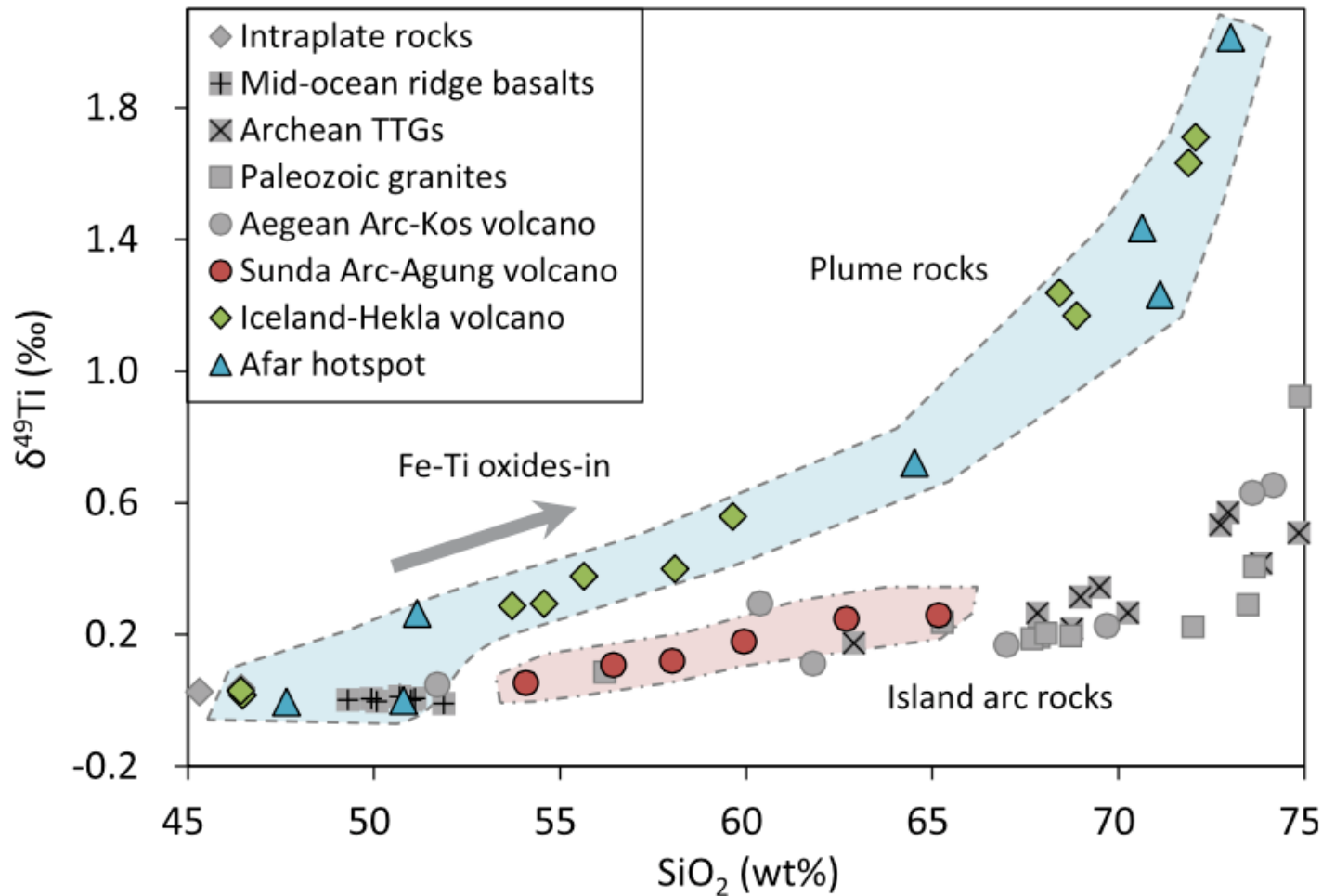
钛稳定同位素在岩浆演化相关科学问题中存在很大潜在应用价值！



Credit: Hawaii Volcano Observatory (DAS)

钛稳定同位素在岩浆演化过程中的分馏

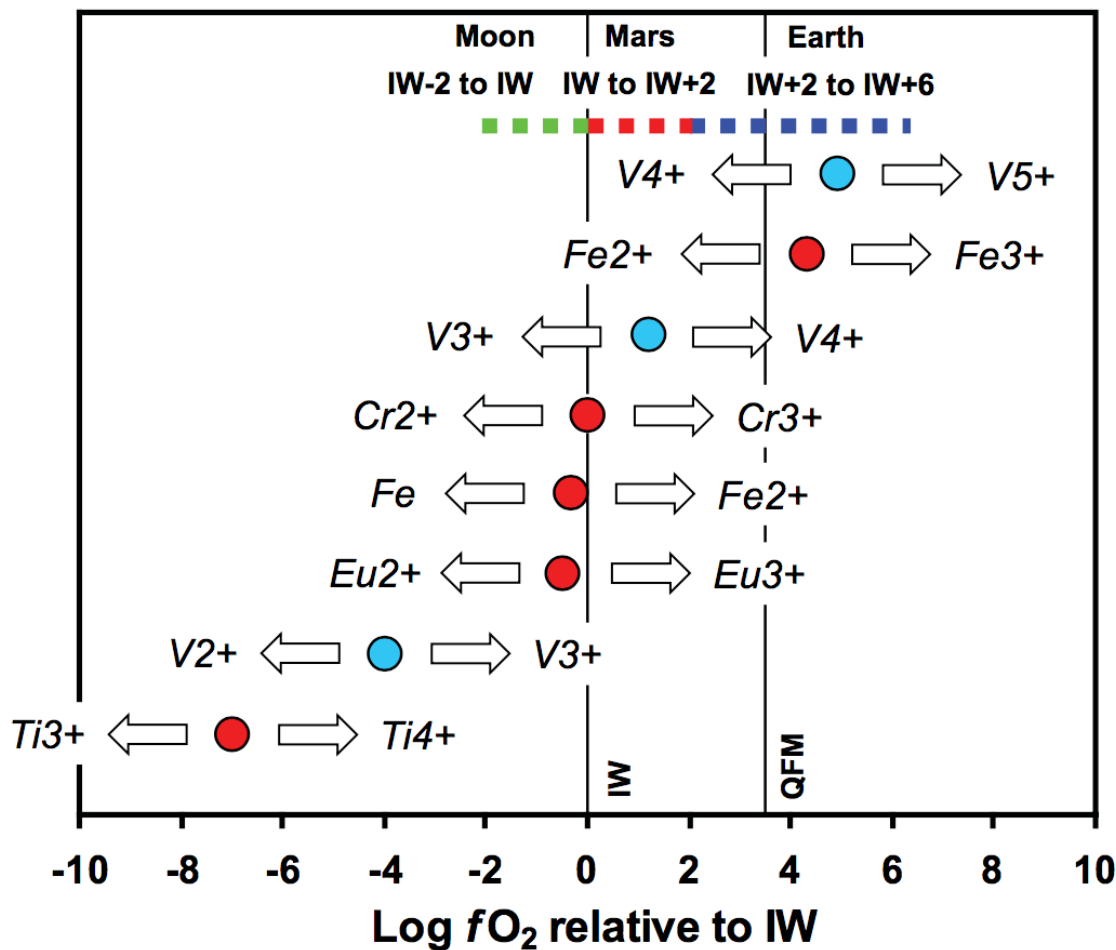
不同岩浆系列中的钛稳定同位素分馏行为存在显著差别！



Deng et al. (2019, PNAS)

?

分馏机理：钛在岩浆中的电价状态

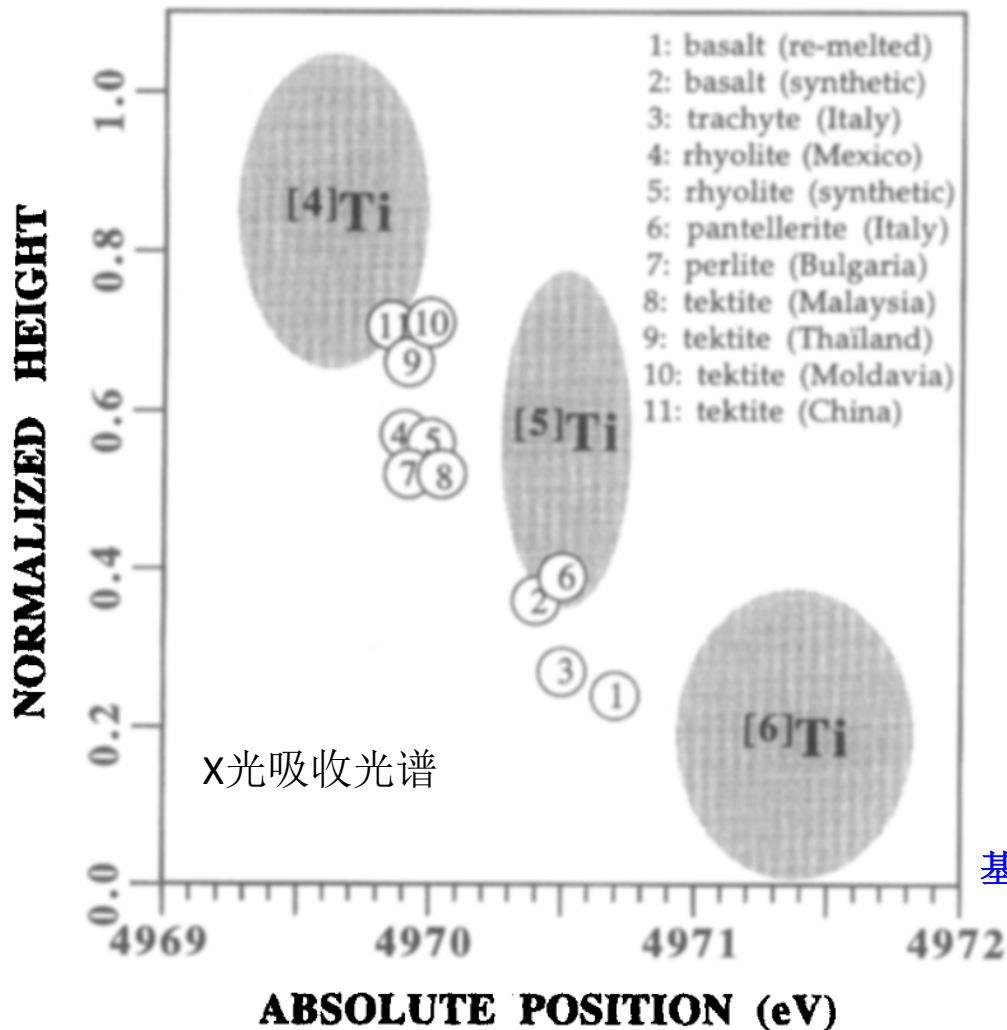


-不同电价状态，不同成键行为，矿物的元素替换行为也会不同。

-除了部分极度还原的岩浆型陨石，大部分岩浆环境相对氧化，钛主要以正四价态存在。

分馏机理：钛在矿物和熔体中的配位键状态

酸性



基性

-四价钛在铁钛氧化物中主要为六配位(Papike et al. 2005)，而在熔体中可为四到六配位，岩浆聚合度越高，越富集四和五配位(Farges&Brown, 1997, GCA)。

-配位越高，键长越大，键强越低，更富集轻的钛同位素。

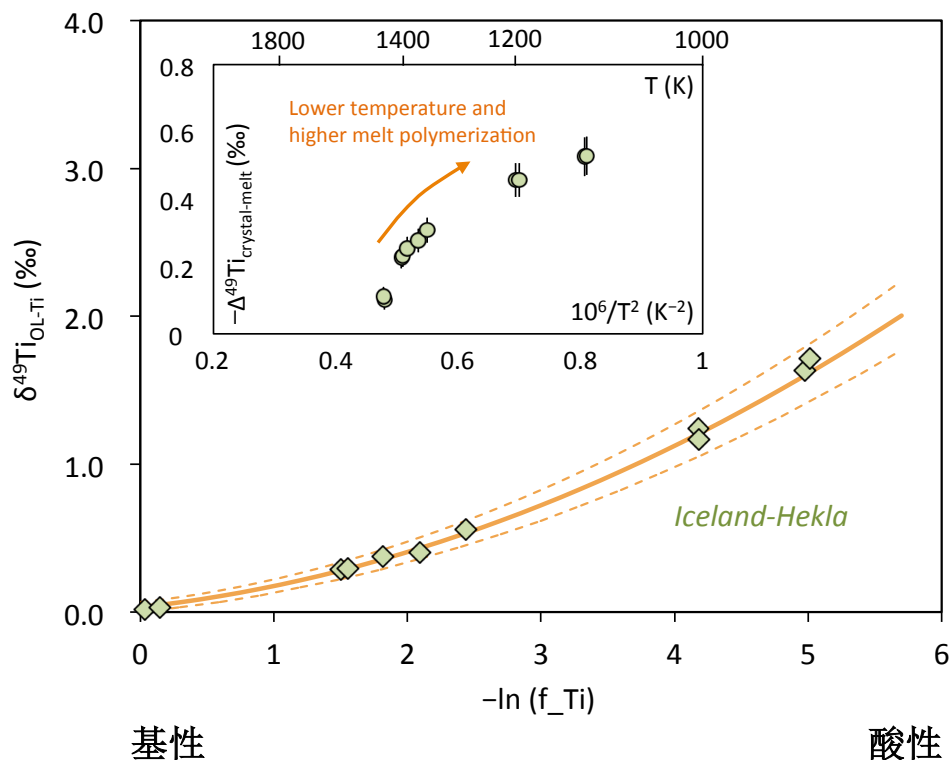
-铁钛氧化物相对熔体富集轻的钛同位素，其分离结晶使分异岩浆钛同位素组成逐渐变重。

-温度和熔体聚合度影响氧化物对熔体平衡分馏大小？

来自Hekla火山岩的限制：温度和熔体聚合度

冰岛Hekla火山岩喷发前 $\text{H}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} \approx 2$ (Lucic et al., 2016, G-cube), 有助于准确估算熔体温度, Hekla岩浆演化过程中铁钛氧化物成分相对稳定。

Deng et al. (2019, PNAS)



铁钛氧化物的分离结晶遵从瑞丽过程:

$$\delta^{49}\text{Ti}_{\text{differentiated}} = \delta^{49}\text{Ti}_{\text{parental}} + 1000 \times (\alpha_{\text{oxide-melt}} - 1) \times \ln(f_{\text{Ti}})$$

根据熔体钛温度计(Watson&Harrison, 2005, Science):

$\ln(f_{\text{Ti}})$ 与 $1/T^2$ 或 $1/T$ 近似呈线性相关关系

固定熔体和矿物条件下:

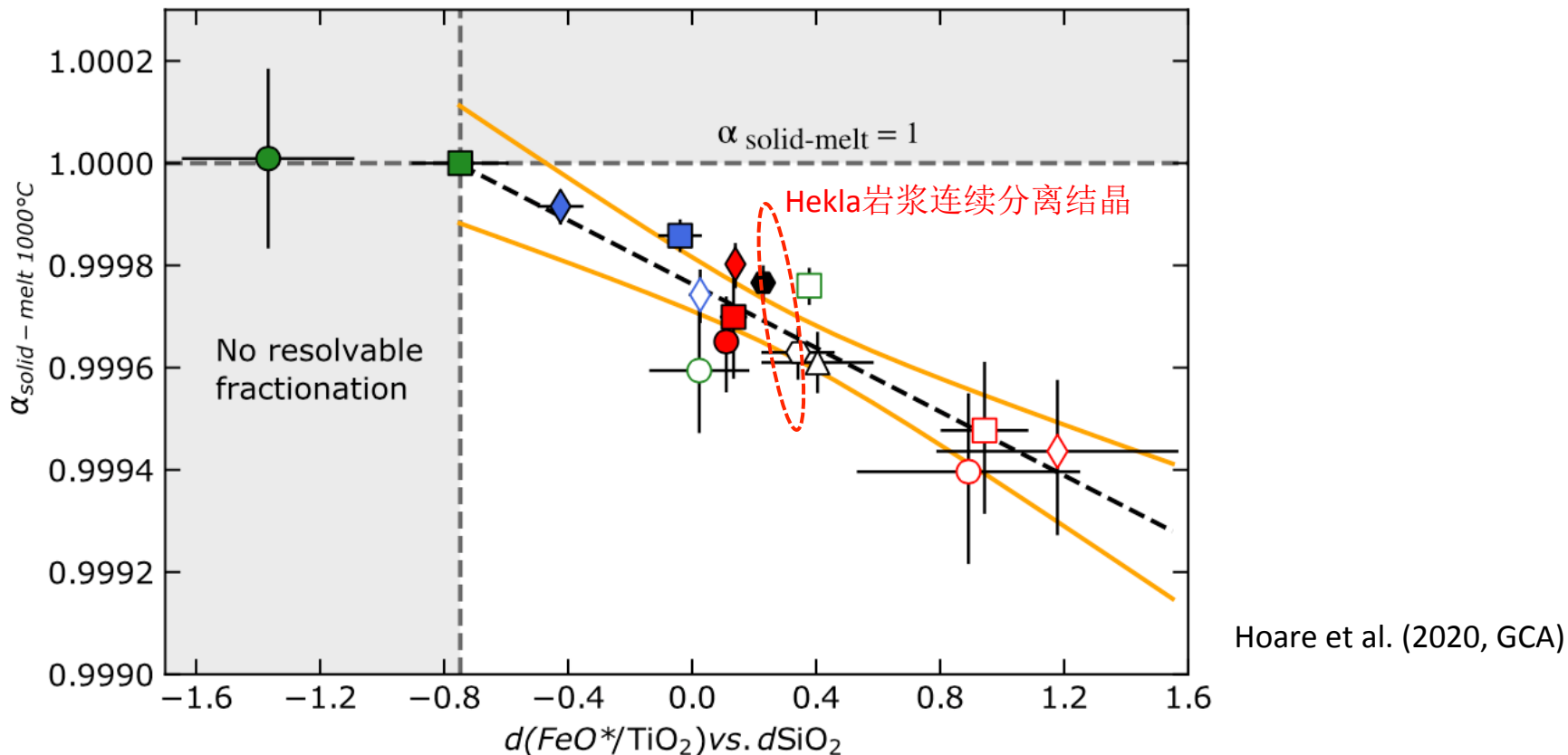
$$\alpha_{\text{oxide-melt}} \approx b / T^2 \quad (T \text{ 单位为 K, } b \text{ 为常数})$$

考虑到温度的变化, 岩浆连续分离结晶过程中 $\delta^{49}\text{Ti}$ 与 $\ln(f_{\text{Ti}})$ 应近似呈二次相关关系, 相关曲线的斜率给出了即时的矿物对熔体的钛同位素分馏常数。

温度和熔体聚合度对氧化物和熔体间的钛同位素平衡分馏存在显著影响! 温度越低或熔体聚合度越高, 矿物熔体间分馏越强。

来自更多分异岩浆岩的限制：氧化物成分

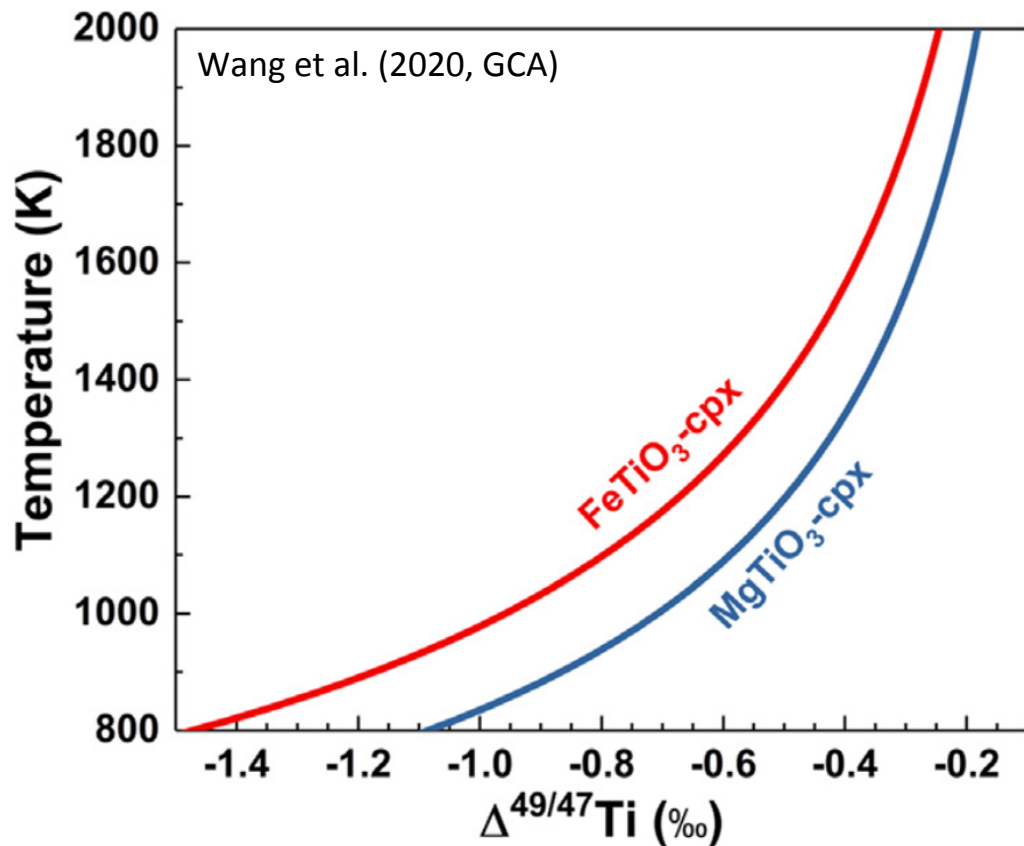
Hoare et al. (2020, GCA)和Zhao et al. (2020, CMP)分析了更多的分异岩浆系列，尝试对比氧化物-熔体钛稳定同位素分馏常数和氧化物成分的关系：



除了温度和熔体聚合度以外，氧化物的成分差异可能也会影响钛稳定同位素分馏，更富钛的铁钛氧化物导致的分馏可能更强。

来自于第一性原理计算的启示

Wang et al. (2020, GCA)的第一性原理计算结果显示氧化物成分对钛稳定同位素的分馏行为存在影响：



磁铁矿(Fe_3O_4)在第一性原理计算中不收敛，目前还不能从第一性原理角度定量含钛磁铁矿和钛铁矿(FeTiO_3)间的钛同位素效应差别。

实验样品或自然样品的测试可以检验计算结果，并且更好地定量矿物对矿物或矿物对熔体间的钛同位素质量分馏效应。

钛稳定同位素在岩浆演化过程中的分馏机理

-**温度**，直接影响矿物对熔体的分馏常数，温度越低，分馏越强。

-**熔体聚合度**，影响钛在熔体中的配位状态，从而影响矿物对熔体的分馏常数，聚合度越高，熔体中低配位钛比例更高，分馏更强。

-**氧化物成分**可能可以直接影响矿物对熔体的分馏常数，更富钛的铁钛氧化物导致的分馏更强。

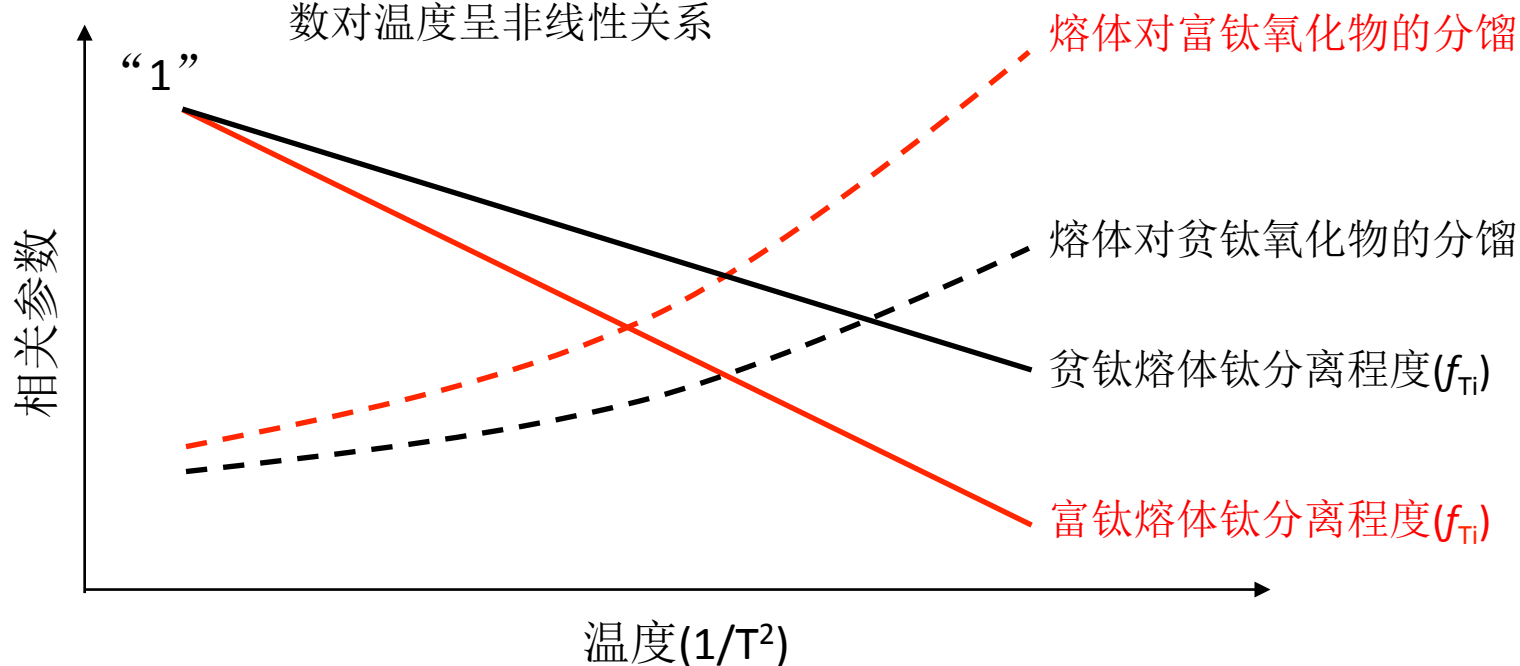
钛稳定同位素在岩浆演化过程中的分馏表征

铁钛氧化物的分离结晶遵从瑞利过程：

$$\delta^{49}\text{Ti}_{\text{differentiated}} = \delta^{49}\text{Ti}_{\text{parental}} + 1000 \times (\alpha_{\text{oxide-melt}} - 1) \times \ln(f_{\text{Ti}})$$

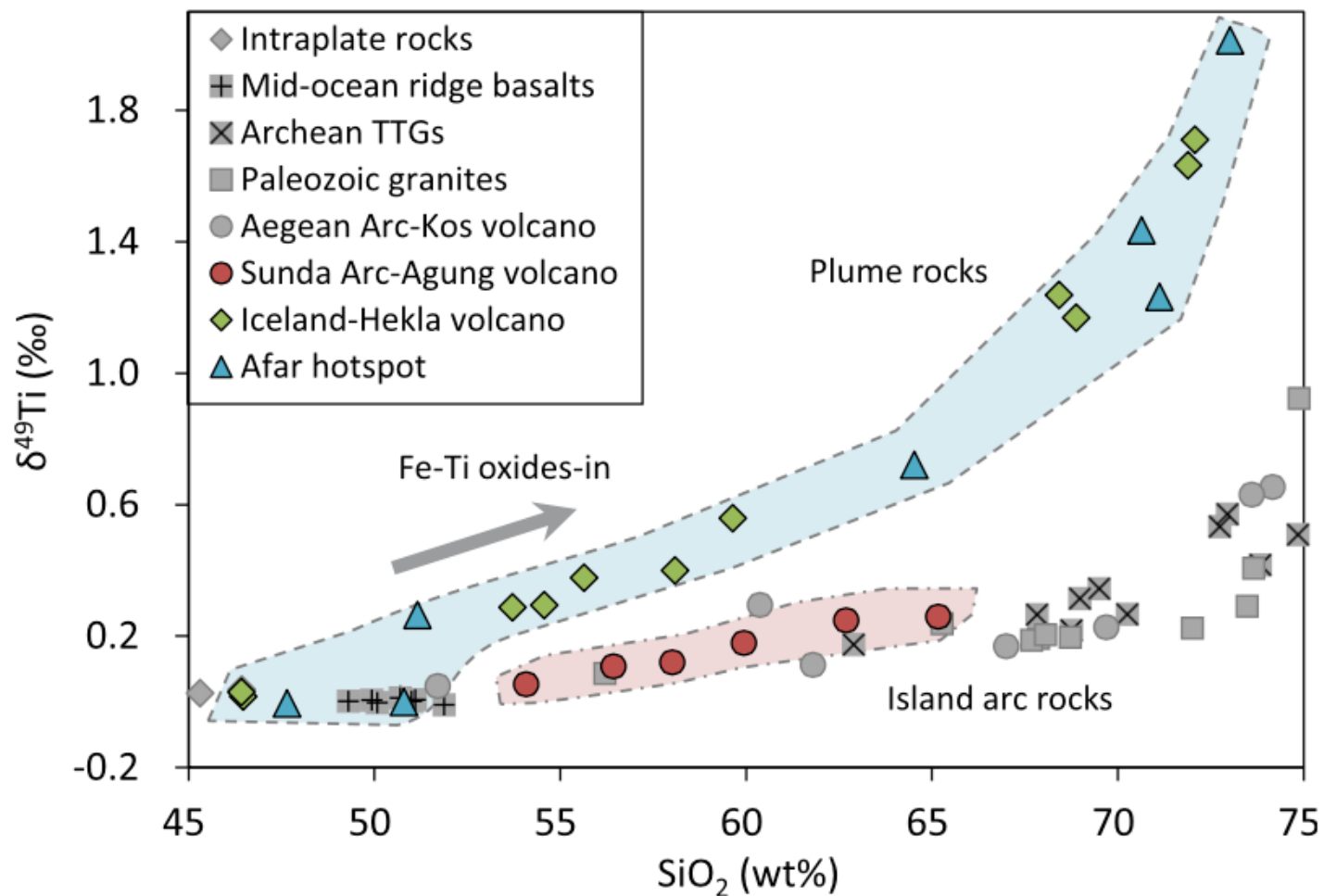
在相似分馏常数下，钛的分离结晶程度(换言之母岩浆的 TiO_2 含量)决定了最终分异岩浆的钛稳定同位素组成！

注：熔体聚合度的影响使分馏常数对温度呈非线性关系



钛稳定同位素在岩浆演化过程中的分馏表征

各参数的累积决定了表征！



Deng et al. (2019, PNAS)

钛稳定同位素在岩浆演化过程中的分馏表征

目前看来，岩浆演化过程中的钛稳定同位素分馏主要受控于氧化物的分离结晶，**但什么控制了氧化物的结晶？**

岩浆演化过程中磁铁矿结晶的控制因素

Arató&Audétat (2017, GPL)中的氧逸度计，适用于磁铁矿饱和的基性到酸性岩浆：

磁铁矿对熔体的氧化亚铁分配常数 磁铁矿对熔体的氧化钛分配常数 描述熔体特征

$$\Delta FMQ = \frac{\log \left(D_{FeO_{tot}}^{mgt/melt} / D_{TiO_2}^{mgt/melt} \right) + 0.137 \times AMCNK + 0.102}{0.288 \times AMCNK + 0.054}$$

$$D_{TiO_2}^{mgt/melt} = (-10.2513 \pm 0.8232) \times \frac{X_{Mg}^{melt}}{X_{Mg}^{melt} + X_{Fe}^{melt}} + (7.9212 \pm 0.3914)$$

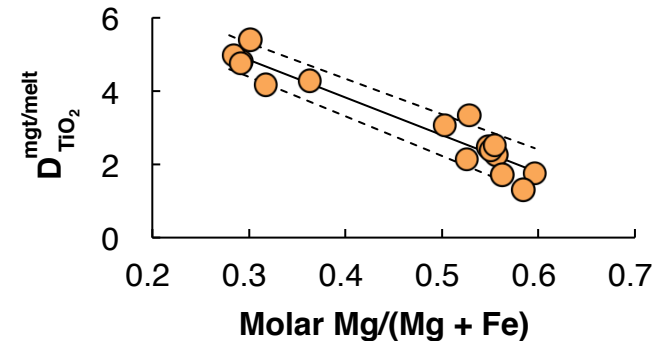
$$D_{FeO_{tot}}^{mgt/melt} = \frac{C_{FeO_{tot}}^{mgt}}{C_{FeO_{tot}}^{melt}} \quad C_{FeO_{tot}}^{mgt} = 65 - 75 \text{ wt\%}$$

$$\Delta FMQ = \frac{\log \left[\left(\frac{C_{FeO_{tot}}^{mgt}}{C_{FeO_{tot}}^{melt}} \right) / \left(-10.2513 \times \frac{X_{Mg}^{melt}}{X_{Mg}^{melt} + X_{Fe}^{melt}} + 7.9212 \right) \right] + 0.137 \times AMCNK + 0.102}{0.288 \times AMCNK + 0.054}$$

熔体氧逸度

熔体磁铁矿饱和条件下的氧化亚铁含量

结合Fe和Ti在磁铁矿的分配行为来减弱甚至消除熔体成分和温度对元素活度的影响



Arató and Audétat, (2017, GPL)
Deng et al. (in revision)

钛稳定同位素可识别岩浆温度-氧逸度历史

-熔体的镁铁比值，换言之为温度，影响了磁铁矿在熔体中的溶解度。温度降低，磁铁矿溶解度降低，结晶磁铁矿。

-氧逸度，直接影响磁铁矿在熔体中的溶解度，氧逸度升高，磁铁矿溶解度降低，结晶磁铁矿。

注：涉及到磁铁矿在熔体中的饱和行为，母岩浆中的铁和钛含量的影响不可忽略。

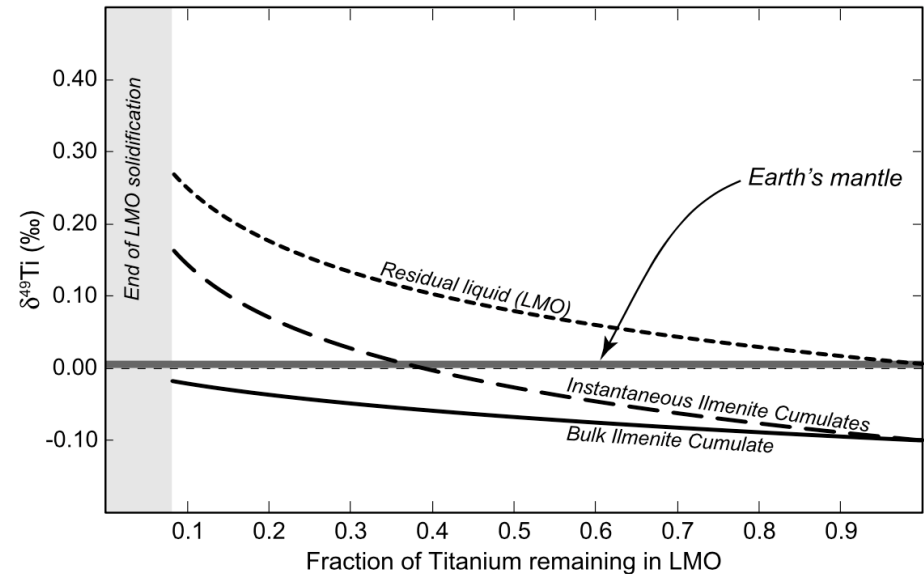
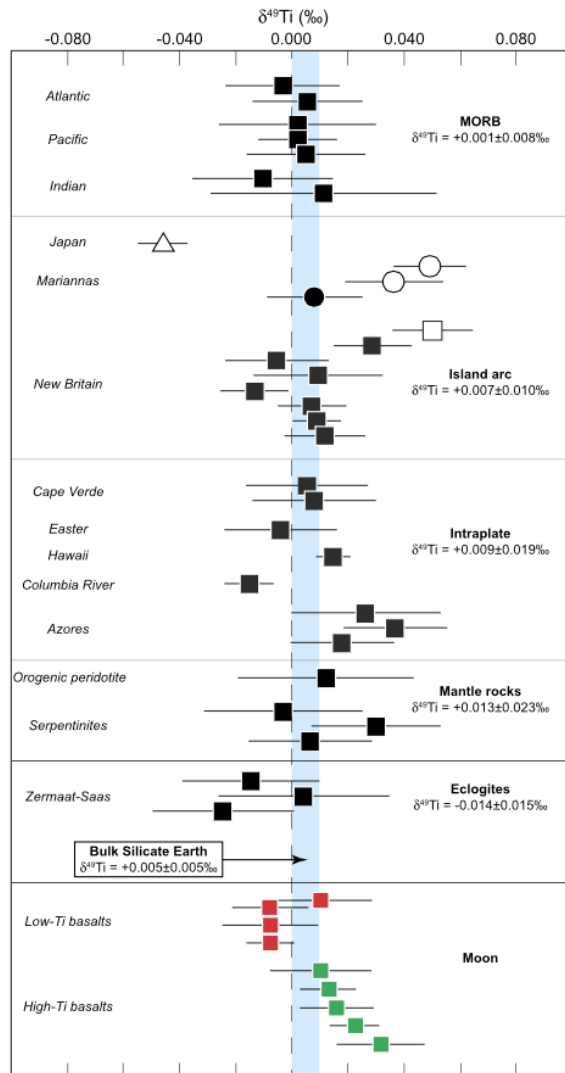
但是，为什么要努力弄清楚控制分馏的机理？

为了准确应用钛同位素来解决相关科学问题！

钛稳定同位素应用之月球岩浆海演化

观察：低钛月海玄武岩具有跟地球地幔相似的钛稳定同位素组成，高钛月海玄武岩则偏重。

Millet et al. (2016, EPSL)



考虑到平衡状态下，新结晶的钛铁矿的 $^{49}\text{Ti}/^{47}\text{Ti}$ 比值比基性玄武质岩浆轻大约0.1‰，Millet et al. (2016)认为：

月海高钛玄武岩源区存在岩浆海演化较晚期的钛铁矿堆晶物，或着该源区被钛铁矿结晶后的岩浆交代。

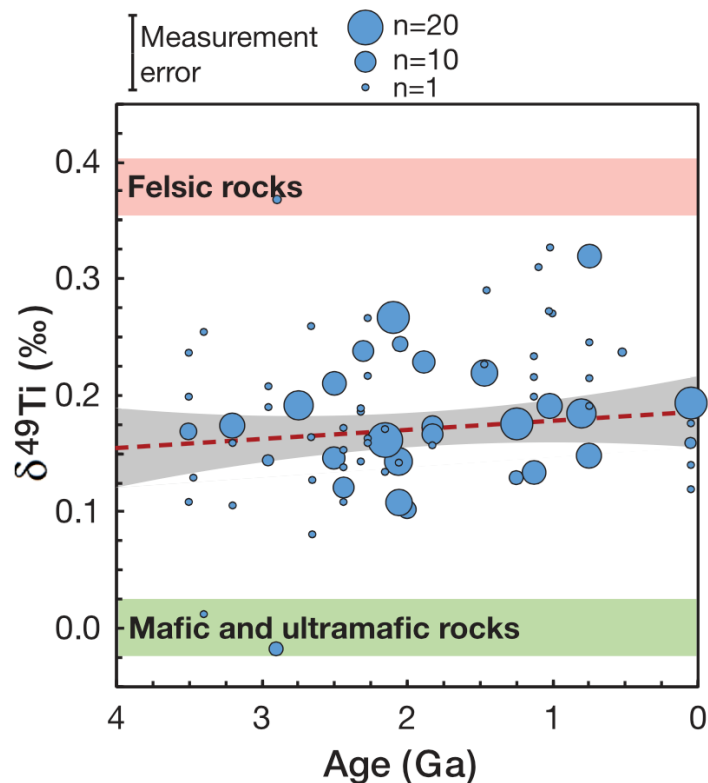
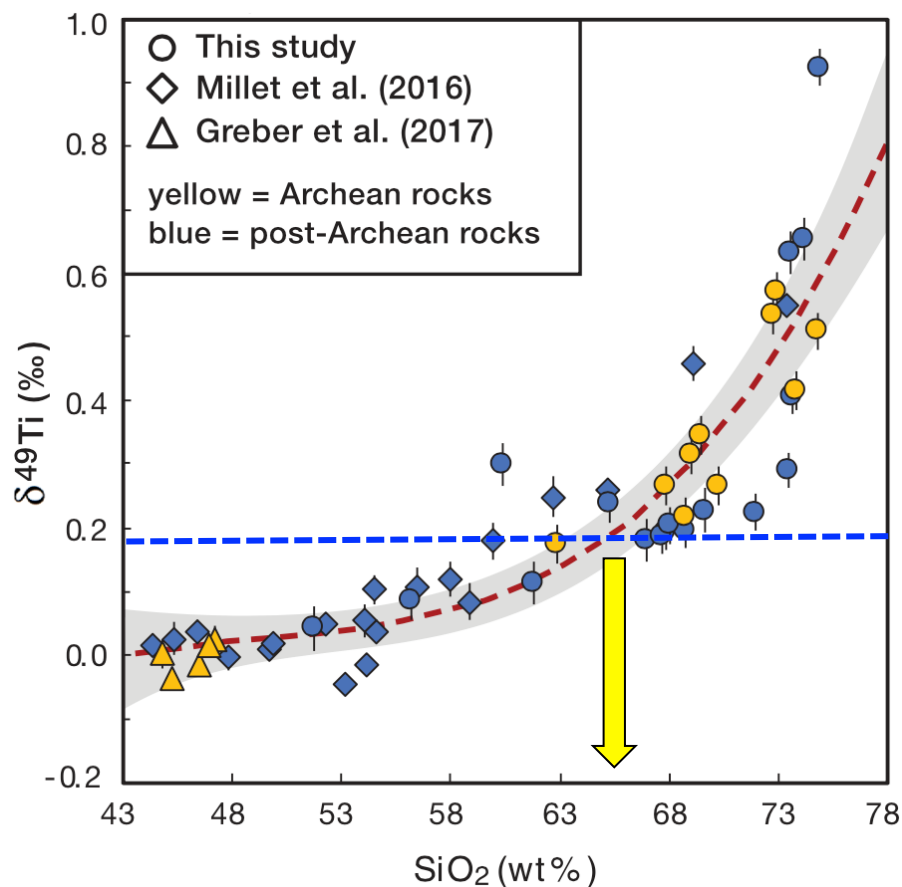
特殊物理指示？还是巧合？

Millet et al. (2016, EPSL)

钛稳定同位素应用之大陆地壳 SiO_2 含量?

Greber et al. (2017): 岩浆岩的钛稳定同位素组成跟 SiO_2 含量呈严格单调相关关系

35亿年至今的页岩样品-反推地壳源区

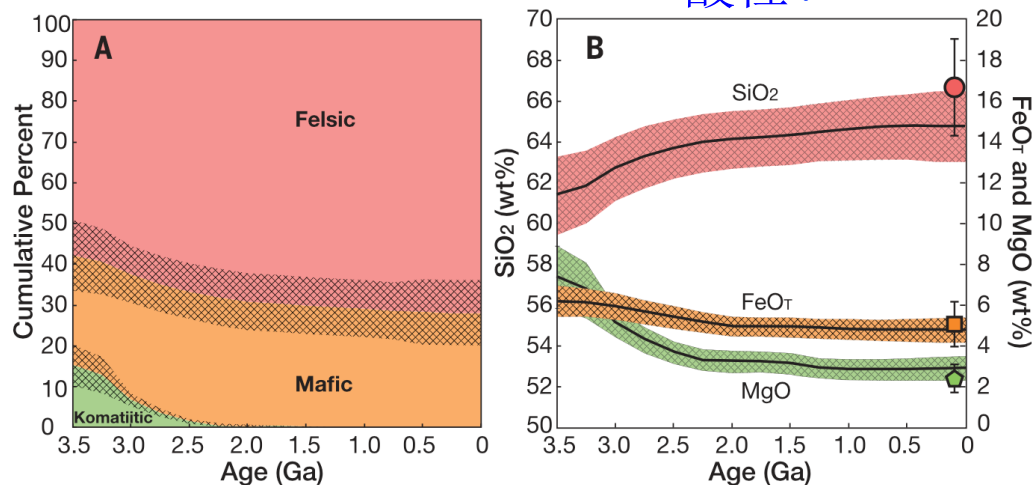


Greber et al. (2017, Science)

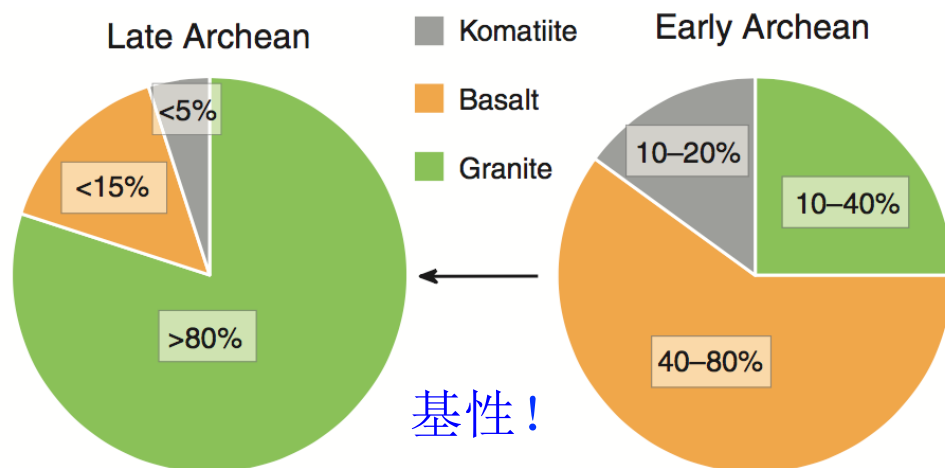
Greber et al. (2017, Science)结论: 大陆地壳在35亿年以前主体已具有跟其现代相似的中酸性成分。

早中太古代大陆地壳SiO₂含量的争议

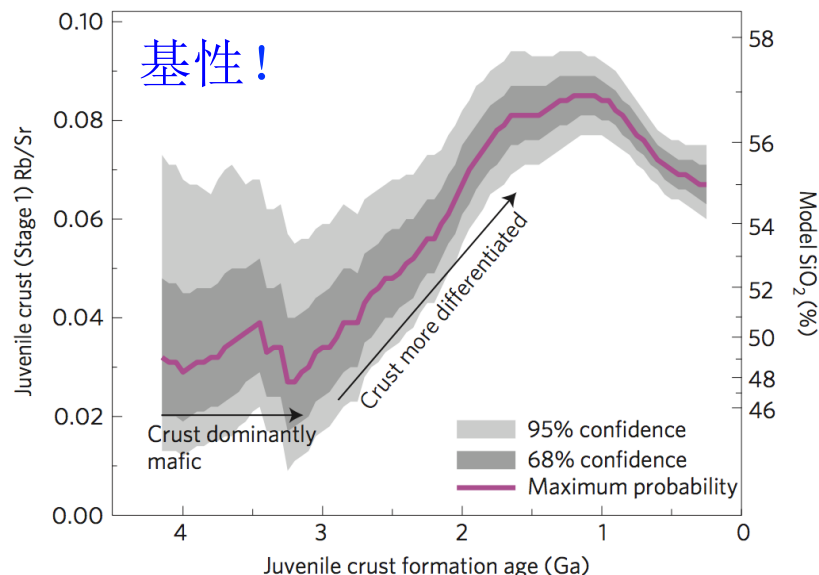
酸性！



依据钛稳定同位素和Ni/Co比值-Greber et al. (2017, Science)



基性！

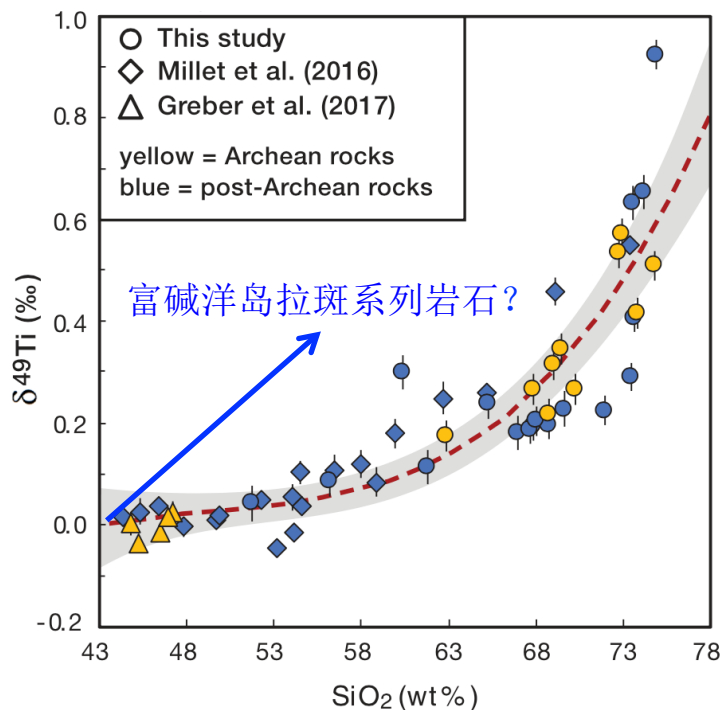


依据Rb/Sr比值-Dhuime et al. (2015, Nat. Geosci.)

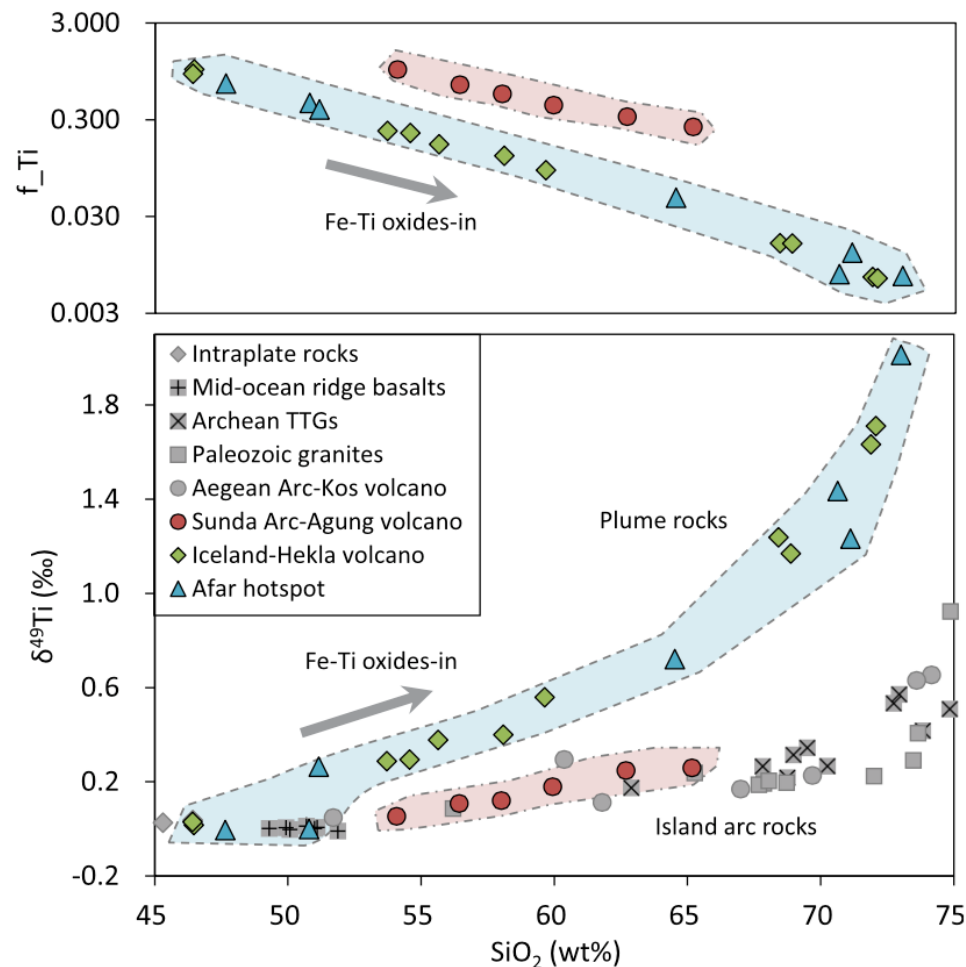
依据Ni/Co和Cr/Zn比值-Tang et al. (2016, Science)

岩浆岩钛同位素组成与 SiO_2 含量不严格相关

铁钛氧化物结晶路径不同导致了多样的 $\delta^{49}\text{Ti}$ - SiO_2 表征。



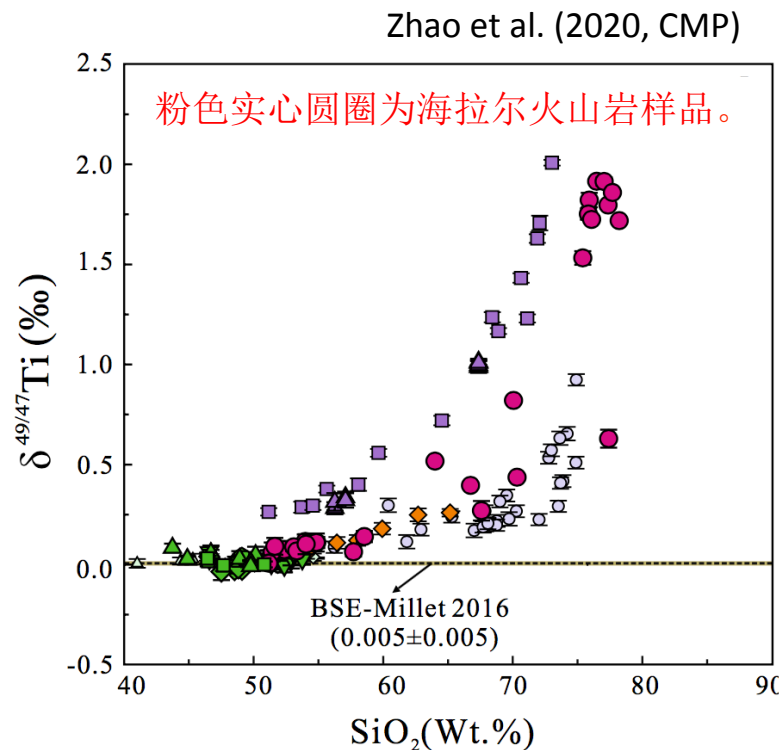
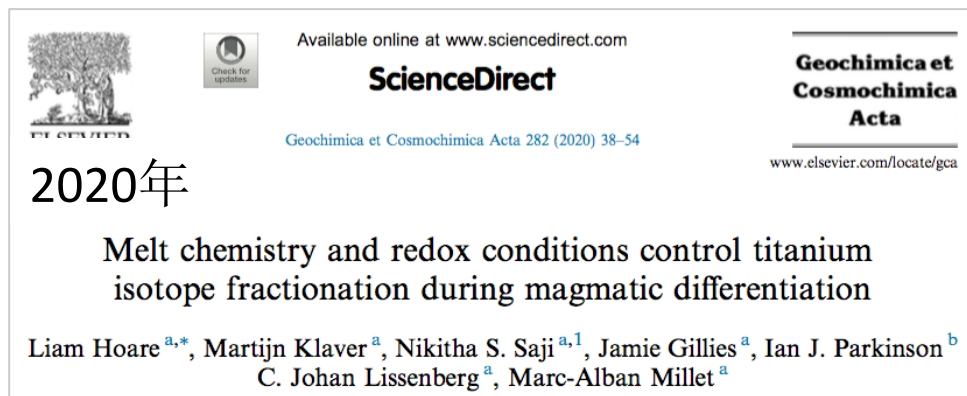
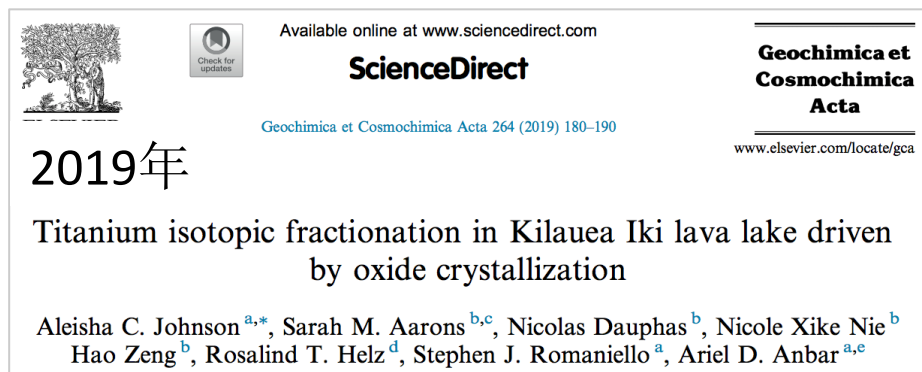
Greber et al. (2017, Science)



Deng et al. (2019, PNAS)

钛稳定同位素不能充当早期大陆地壳 SiO_2 含量直接指标。

岩浆岩钛同位素组成与SiO₂含量不严格相关



Contributions to Mineralogy and Petrology (2020) 175:67
<https://doi.org/10.1007/s00410-020-01704-1>

ORIGINAL PAPER

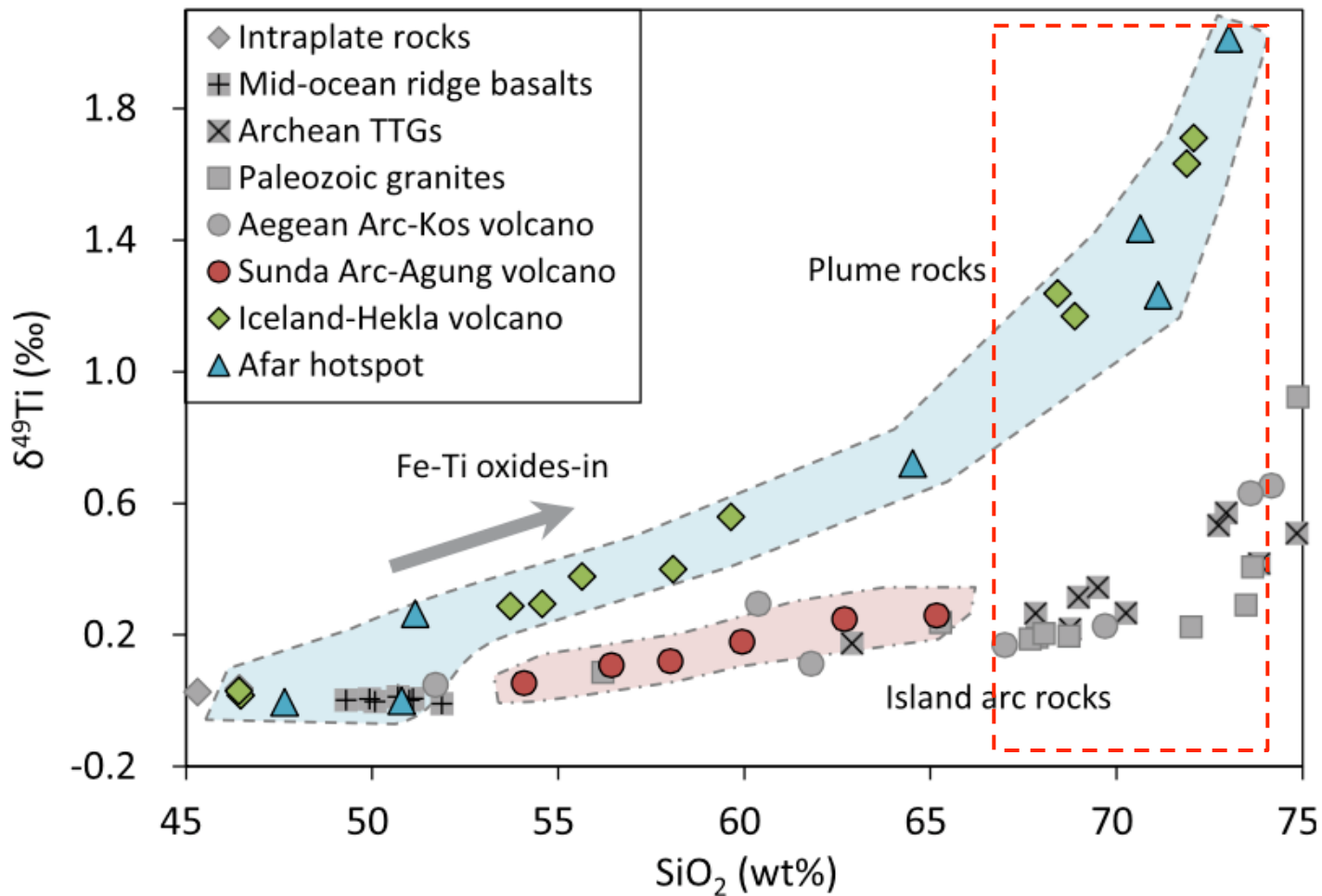
2020年



Titanium isotopic fractionation during magmatic differentiation

Xinmiao Zhao^{1,2} · Suohan Tang³ · Jin Li³ · Hui Wang^{1,4} · Roz Helz⁵ · Bruce Marsh⁶ · Xiangkun Zhu³ · Hongfu Zhang⁷

钛稳定同位素可以识别酸性岩浆的结晶路径



Deng et al. (2019, PNAS)

尤其在早期岩石记录不完整或存在变质改造的情况下。。。

早中太古代大陆地壳 SiO_2 含量的争议

争议仍未结束！

基性为主：

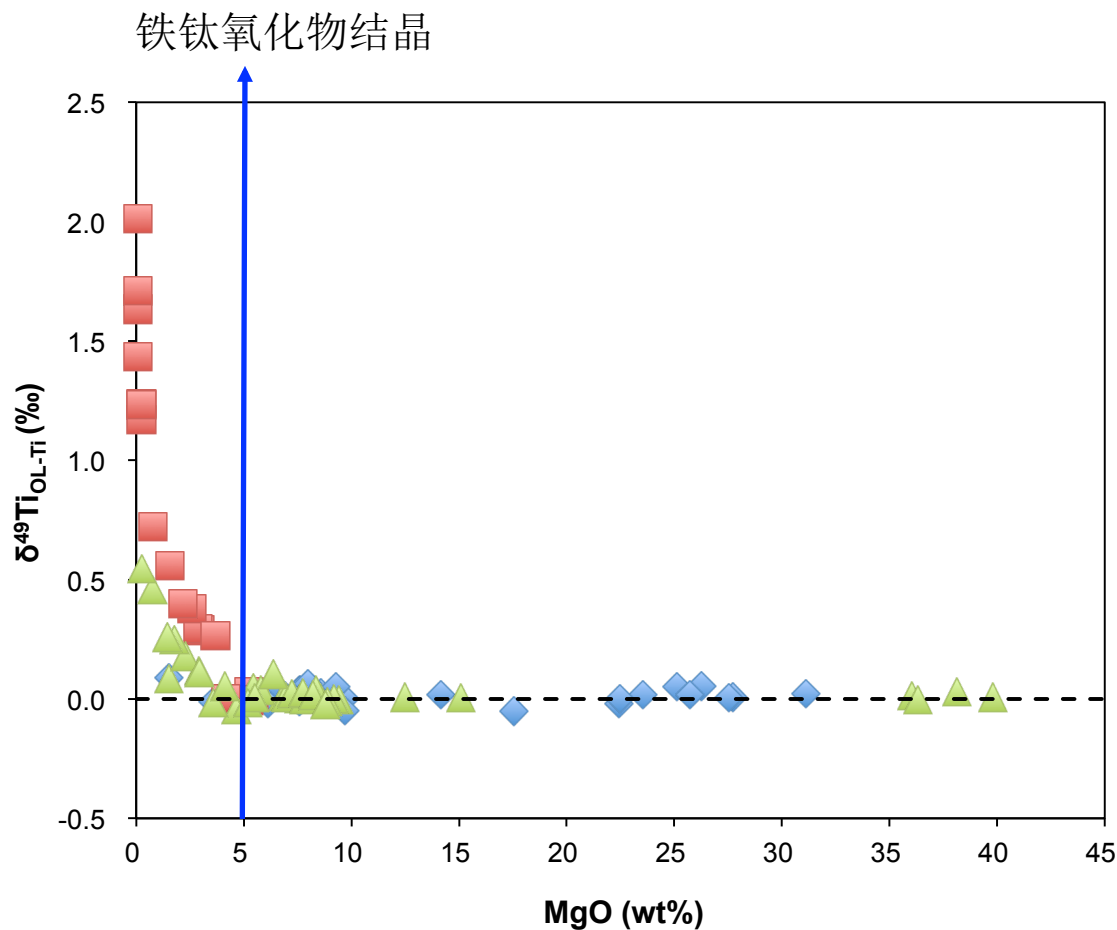
Dhuime et al. (2015, Nat. Geosci.), Tang et al. (2016, Science), Smit&Mezger (2017, Nat. Geosci.)
Chen et al. (2020, GCA)

中酸性为主：

Greber et al. (2017, Science)
Greber et al. (2019, GCA), Ptáček et al. (2020, EPSL)
Keller&Harrison (2020, preprint): Constraining crustal silica on ancient Earth

关系到地球早期板块构造启动的时限，以及地球早期岩石圈、水圈和大气圈的交互作用。

钛稳定同位素分馏主要发生于地壳温压条件



钛稳定同位素分馏主要受熔体和氧化物平衡分离控制，发生于地壳对应温度、压力条件下的岩浆分异或者地壳重熔过程，地幔岩浆作用过程矿物和熔体间的平衡分馏很小。

数据来源：

Millet et al. (2016, EPSL)

Greber et al. (2017, GCA)

Greber et al. (2017, Science)

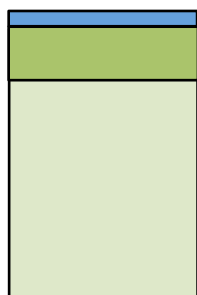
Deng et al. (2018, GPL)

Deng et al. (2019, PNAS)

钛稳定同位素应用之识别地幔亏损机制

基性地壳抽离：地幔部分熔融

俯冲洋壳或下地壳熔融残余物质再循环：
地壳部分熔融



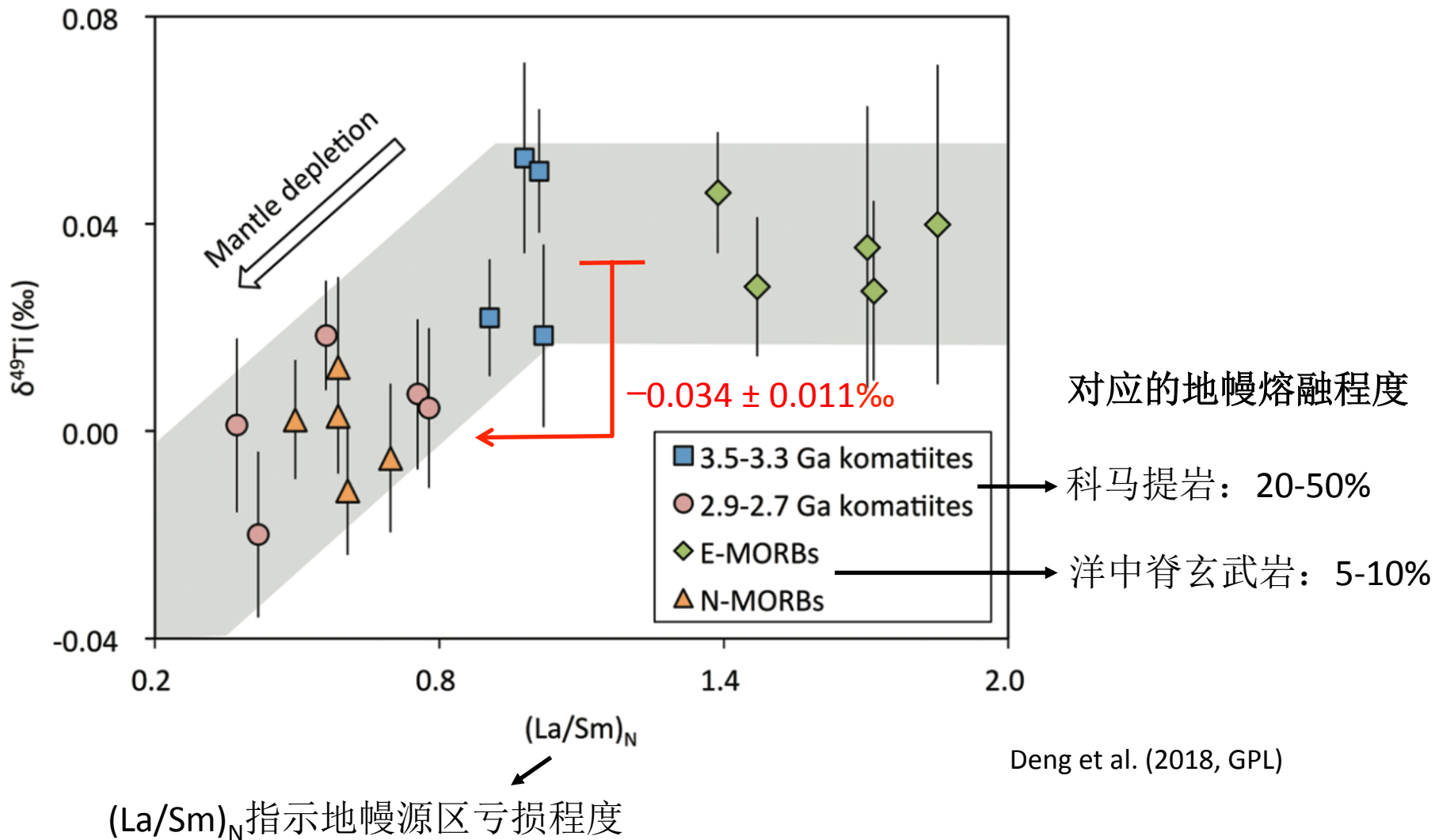
$\delta^{49}\text{Ti}_{\text{原始或富集地幔}} \approx \delta^{49}\text{Ti}_{\text{亏损地幔}}$



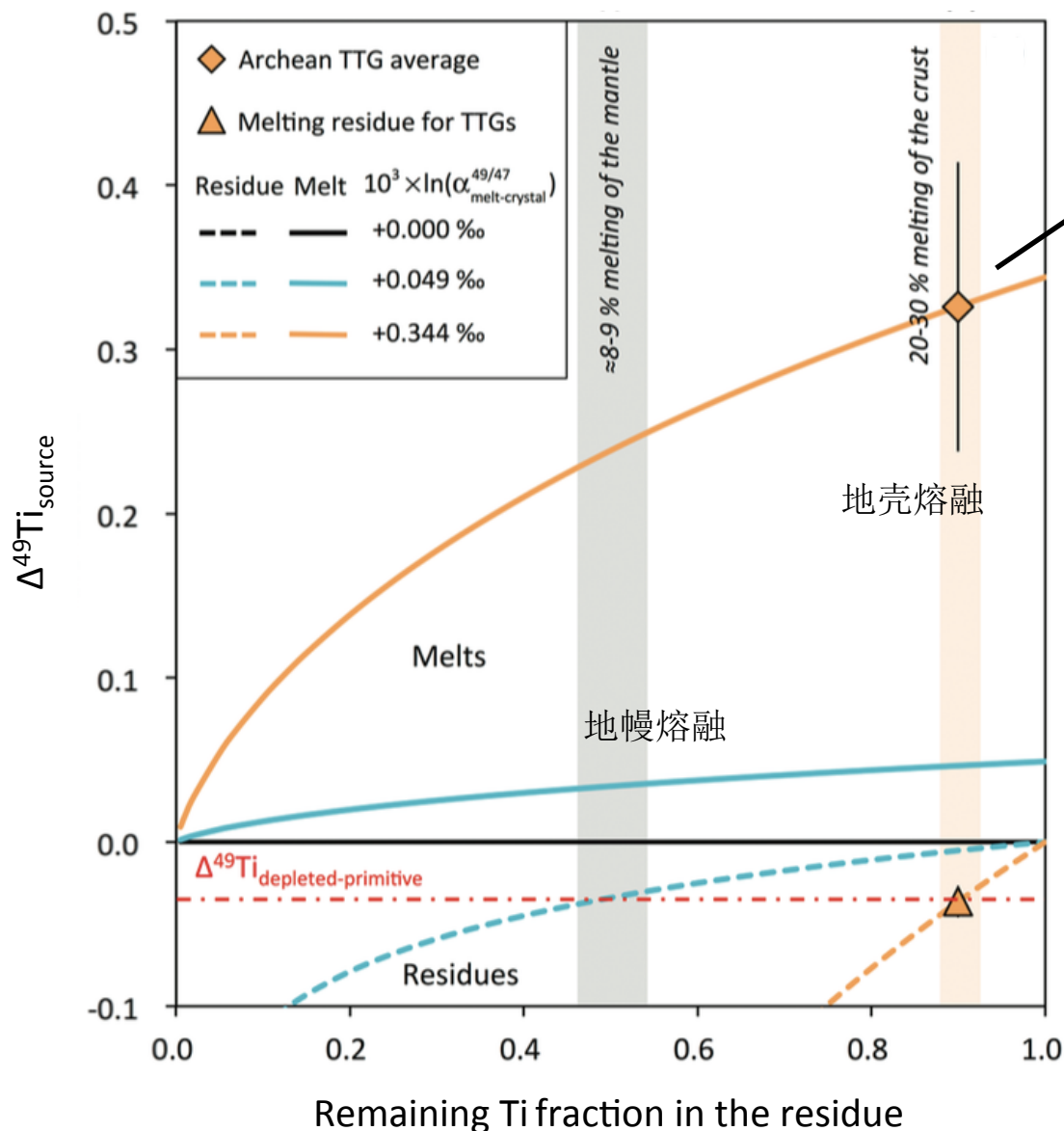
$\delta^{49}\text{Ti}_{\text{原始或富集地幔}} > \delta^{49}\text{Ti}_{\text{亏损地幔}}$

基性		酸性
原始		亏损

地幔源区的亏损伴随了钛稳定同位素分馏



地幔钛同位素分馏可能跟酸性地壳抽离有关



太古代TTGs的钛同位素数据来自于 Greber et al. (2017, Science)

晚太古代花岗岩类岩石的大规模形成及其熔融残余的再循环可以解释观察到晚太古代地幔钛稳定同位素组成变化。

Deng et al. (2018, GPL)

钛稳定同位素应用之限定火星地壳演化



黑美人陨石(NWA 7034/7533):
火星碰撞角砾岩

Credit: CB Agee



未发表, 暂不能共享

Deng et al. (in revision)

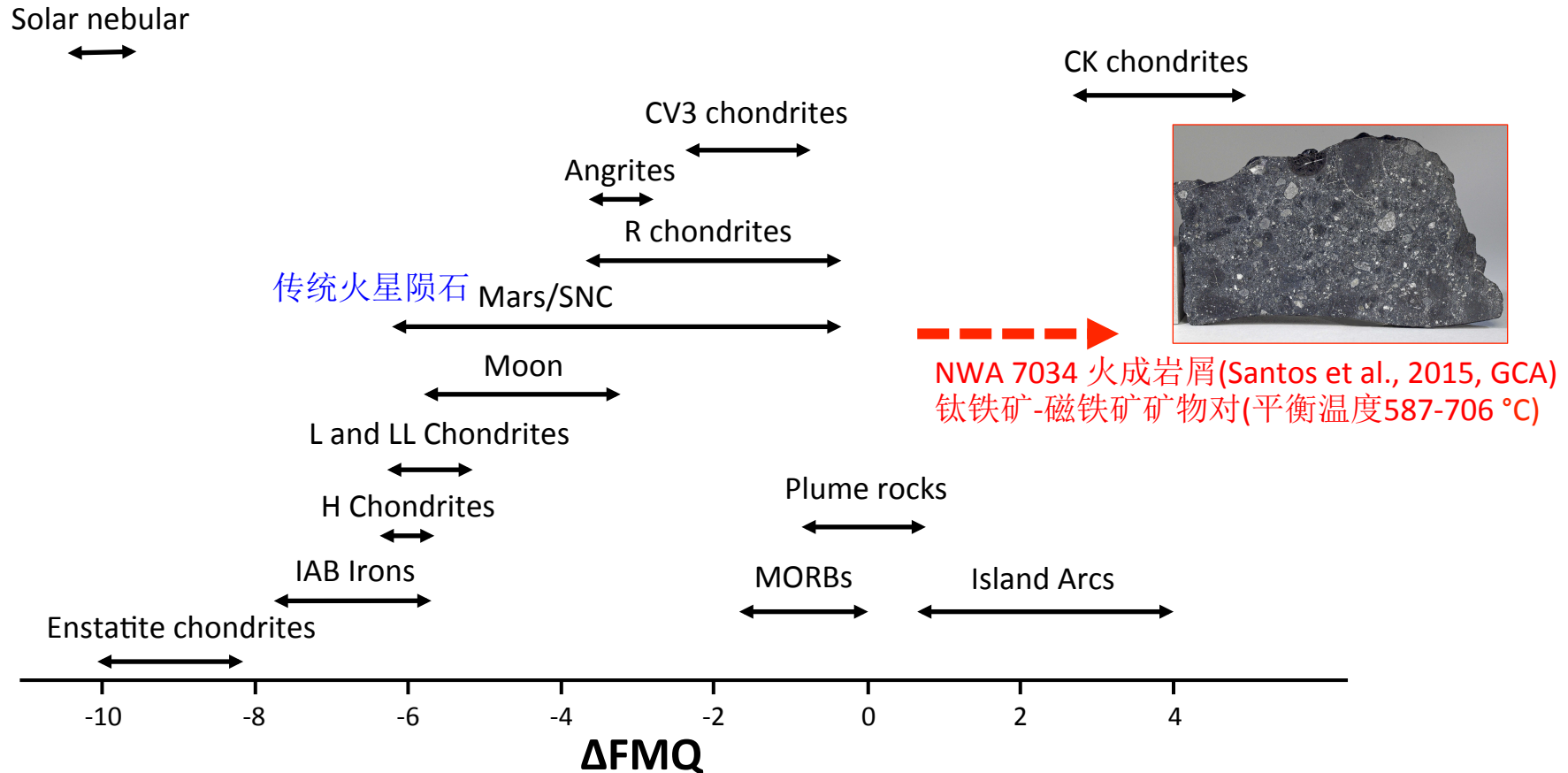
锆石U-Pb年龄: $4.476\text{--}4.430\text{ Ga}$
(Bouvier et al., 2018, Nature), $4.428 \pm 0.025\text{ Ga}$
(Humayun et al., 2013, Nature)

锆石和斜锆石U-Pb年龄: 分别未 $4.38 \pm 0.06\text{ Ga}$
和 $4.30 \pm 0.08\text{ Ga}$ (McCubbin et al., 2016, JGR; Hu
et al., 2019, MPS)

未发表, 暂不能共享

Deng et al. (in revision)

黑美人陨石中玄武质岩屑的高度氧化特征



改编自 Righter and Neff (2007, Polar Science)

黑美人玄武质岩屑记录了岩浆氧逸度的转换

$$\Delta FMQ = \frac{\log \left[\left(\frac{C_{FeOtot}^{mgt}}{C_{FeOtot}^{melt}} \right) / \left(-10.2513 \times \frac{X_{Mg}^{melt}}{X_{Mg}^{melt} + X_{Fe}^{melt}} + 7.9212 \right) \right] + 0.137 \times AMCNK + 0.102}{0.288 \times AMCNK + 0.054}$$

↑ ↑ ↓

未发表，暂不能共享

岩屑示例

未发表，暂不能共享

注：黑美人玄武质岩屑具有很高的亲铁元素含量(比如铈、铈、钕和镍)，故普遍被认为是早期撞击产生的熔体。

岩浆结晶过程中存在富 ^{17}O 物质的加入

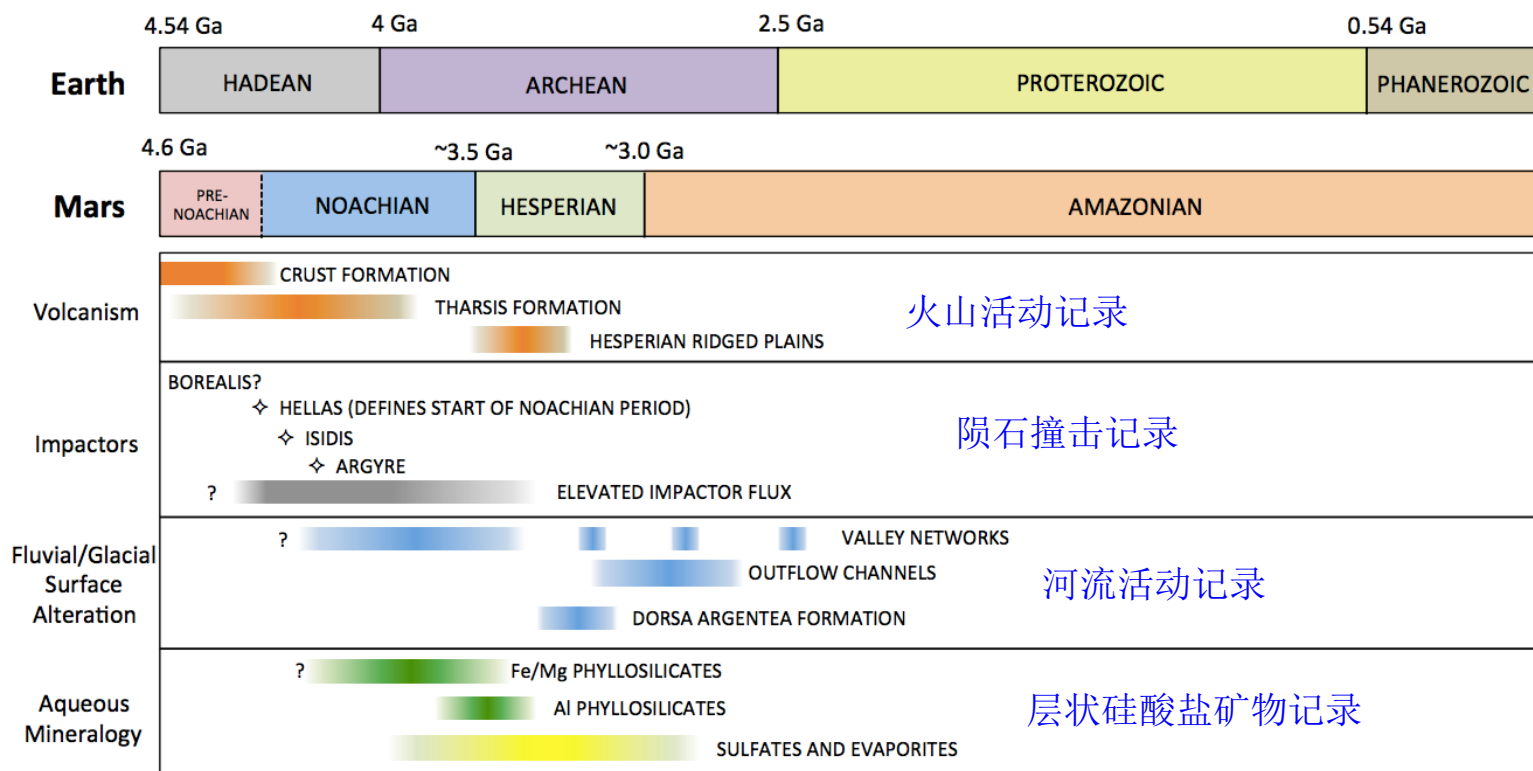
未发表，暂不能共享

岩屑示例

早期撞击导致火星地壳氧化的影响

-可能影响到火星大气成分，如果水为氧化剂，撞击导致的地壳氧化会释放出大量氢气，在富二氧化碳大气中造成“温室”效应。

-可能有助于理解早期火星气候悖论：火星在37亿年以前，即太阳比较暗淡的时期(强度只有现今的70%)，能保有湿润、温暖的气候(见下图)。



总结

(1) 钛同位素 “异常”

- 太阳系物质的恒星起源。
- 限制“太阳系星云”到“原始行星盘”的演化过程。
- 限制月球的形成。
- 化学反应也可以产生钛同位素非质量分馏。

(2) 钛 “稳定” 同位素分馏

- 分馏机理：温度、熔体聚合度和氧化物成分影响分馏常数，氧化物的结晶主要受温度和氧逸度控制，所有因素综合决定了分异岩浆的钛稳定同位素组成。
- 限制月球岩浆海演化。
- 不能充当 SiO_2 直接指标，但可以识别中、酸性岩浆岩的结晶路径。
- 可以识别地幔亏损的发生机制。
- 限制火星早期地壳氧化的发生机制。

2014年夏天

- 地大北京
- 未注册的听众
- 非传统稳定同位素
- 2015年秋开始从事相关研究
- 感谢各位前辈！

刘耘老师在讲报告



蒋少涌老师在讲报告





谢谢大家！

丹麦自然历史博物馆门前的“超大”铁陨石
(Cape York, Iron IIIAB; Agpalilik)

邮箱: zhengbin.deng@sund.ku.dk