

doi: 10.13745/j.esf.2015.05.007

钒同位素地球化学综述

黄方, 吴非

中国科学技术大学 地球与空间科学学院 中国科学院壳幔物质与环境重点实验室, 安徽 合肥 230026

HUANG Fang, Wu Fei

CAS Key Laboratory of Crust-Mantle Materials and Environments, School of Earth and Space Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

HUANG Fang, WU Fei. A review of vanadium isotope geochemistry. *Earth Science Frontiers*, 2015, 22(5): 094-101

Abstract: Vanadium (V) is an important first-row transitional metal element. Because V is a multi-valence element that is widely distributed in the Earth, the abundance variations of V in nature can be used to study redox conditions of geological processes. High-precision V isotope analytical methods were recently developed using the multi-collector inductively coupled plasma-mass spectrometer (MC-ICP-MS). V isotopic composition of the bulk silicate Earth (BSE) has been estimated. The difference in V isotopic composition between the BSE and meteorites may provide new constraints on the origin and formation of the Earth. Notable V isotope fractionation was observed during fractional crystallization of melt at high temperatures, thus V isotope geochemistry could provide a potential new tool to study the physical-chemical conditions, especially those related to redox reactions. In addition, it is also promising to apply V isotopes to environmental geochemistry and biogeochemistry in the future because there should be larger V isotope fractionation in low-temperature geochemical processes.

Key words: vanadium; vanadium isotopes; redox process; isotope fractionation

摘要:钒是一个重要的第一行过渡族金属元素,由于其独特的多价态性质,且在地球的各个圈层广泛分布,因此钒元素的丰度变化被广泛用来研究和氧化还原反应相关的地球化学过程。随着基于多接收电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)的同位素分析技术的发展,钒同位素地球化学的研究也取得初步进展。目前的观测已经初步确定硅酸盐地球的钒同位素组成及其和陨石钒同位素组成的差异,这个差异为了解地球最初的物质来源和形成过程提供了新的制约。对高温岩石样品的测量发现钒同位素在岩浆分离结晶过程中存在显著分馏,因此钒同位素是潜在的研究高温岩浆过程的物理化学条件特别是氧化还原状态的新工具。推测低温下同位素的分馏应更显著,因此钒同位素在环境和生物地球化学领域也有望得到更广泛的应用。

关键词:钒;钒同位素;氧化还原过程;同位素分馏

中图分类号:P597.2 **文献标志码:**A **文章编号:**1005-2321(2015)05-0094-08

0 引言

随着新的分析测量技术的发展,特别是新一代多接收电感耦合等离子体质谱(MC-ICP-MS)和TRITON热电离固体质谱仪的广泛应用,稳定同位素的研究已经扩展到了元素周期表上大部分具有 2

个及以上稳定同位素的元素。除了传统的 H、O、C、N、S 稳定同位素之外,目前国际文献中已有报道的稳定同位素体系还包括 Li、Fe、Mg、Cu、Zn、Mo、Hg、Tl 和 U 等^[1-8],由此诞生了金属稳定同位素地球化学这个新的领域。作为一种新兴的地球化学工具,金属稳定同位素在过去的十几年中得到了迅速的发展。金属稳定同位素的研究领域涉及了地球化

收稿日期:2015-04-20;修回日期:2015-04-25

基金项目:国家自然科学基金面上项目(41173031);国家自然科学基金杰出青年基金项目(41325011)

作者简介:黄方(1978—),男,教授,博士生导师,主要从事同位素地球化学和实验岩石学研究。E-mail: fhuang@ustc.edu.cn

学的各个方面,在天体化学、岩石地球化学、表生地球化学等一系列领域得到广泛而深入的应用。

钒(V)是一个重要的过渡族金属元素,由于钒在自然界中存在多种价态(0、+2、+3、+4、+5),钒对氧化还原反应非常敏感,因此钒元素地球化学被广泛应用于地球科学的研究中,且已经取得了很多进展。例如,钒被证实在细菌和一些植物的固氮作用中具有重要作用,因此和自然界的氮循环密切相关^[9];钒强烈富集在烃类化合物和原油当中^[10];钒可以作为地球化学示踪剂来反映大洋的氧化还原状态^[11-12];地幔和幔源岩浆岩中钒的含量被用来研究地幔的氧化还原状态^[13-15];另外,陨石和地球的钒含量对比还被用来反演地球早期增生和核幔分异过程的热力学状态^[16-17]。

钒有两个稳定同位素⁵⁰V(0.24%)和⁵¹V(99.76%),根据同位素分馏的基本理论,不同价态的同位素由于键强具有较大差异,会产生较大分馏^[18-19]。因此,考虑到钒元素的多价态特性,钒同位素在自然界中应当存在很大分馏,且钒同位素的变化有可能为我们认识自然提供更多的信息。但是目前高精度钒同位素数据非常缺乏,同时对钒同位素分馏机制的认识十分有限,这制约了钒同位素地球化学的发展。

应用新的MC-ICP-MS分析技术,同时通过对化学纯化流程的优化,英国牛津大学的Nielsen和Prytulak率先建立了高精度的钒同位素分析方法^[20-21],钒同位素的研究由此进入了一个新的发展阶段。目前自然样品的测量结果已经显示高温岩石样品的钒同位素具有较大的分馏^[22-24],陨石和地球样品的钒同位素组成存在显著差异^[25],这些结果显示钒同位素在示踪地球深部的岩浆过程以及反演地球的形成和分异过程等方面具有潜在的应用。根据同位素分馏基本理论,我们推测低温下钒同位素应该会产生更大的分馏,因此钒同位素在表生和环境地球化学领域应具有更广阔的应用前景。本文回顾了钒的元素性质和钒同位素地球化学的最新进展,希望引起同行们对这个新兴同位素体系的重视,以促进钒同位素地球化学在我国的发展。

1 钒的元素地球化学

要深入开展钒同位素地球化学,必须先了解钒的元素地球化学性质。钒(V)在元素周期表中位于第四周期第五副族,属于第一行过渡金属元素,且常

与铁族元素共生。钒原子具有 $3d^3 4s^2$ 的外层电子排布特征,在自然界中存在多种价态,包括0、+2、+3、+4和+5,其存在形式受到所处环境的氧化还原状态影响^[26]。因此,钒作为一个氧化还原状态的指示剂,被广泛应用于天体化学和地球化学的研究中。

钒在CI球粒陨石中含量为 $(55 \sim 56.5) \times 10^{-6}$ ^[27-30],而整个地球钒的平均含量为 95×10^{-6} ^[28]。钒在地球中的分布并不均一,地核中钒的含量为 150×10^{-6} ^[31],硅酸盐地球钒的平均含量为 82×10^{-6} ^[26]。地幔橄榄岩中钒含量变化范围很大,从几个 10^{-6} 到上百个 10^{-6} 不等^[14];大洋玄武岩具有较高的钒含量 $((100 \sim 800) \times 10^{-6})$ ^[32];陆壳的钒平均含量为 138×10^{-6} ,高于地幔的值,但低于洋壳平均组成,同时大陆上地壳的钒含量 $((53 \sim 107) \times 10^{-6})$ 低于大陆下地壳的值 (285×10^{-6}) ^[33]。钒在硅酸盐地球不同圈层的分布反映了地幔熔融和岩浆分异演化过程中残留矿物相的控制,钒在地幔熔融的主要残留矿物橄榄石和斜方辉石中都不相容^[34],因此钒主要进入熔体相;而玄武质岩浆结晶分异过程中可能会形成富集钒的磁铁矿等矿物从而降低钒在残余熔体中的含量^[35]。

由于钒同时具有亲石和亲铁元素的特征以及多价态的特性,高温过程中钒的配分行为受到氧化还原状态的影响。因此钒元素可以作为氧逸度指示剂,为研究地月系统形成、地球核幔分异、地幔熔融交代、岩浆演化以及金属矿床形成等过程提供了有力的工具^[16-17, 36-39]。例如近年来有研究者通过对比不同构造背景的地幔橄榄岩和玄武岩中钒与其他不变价微量元素(如Sc)的含量变化,制约地幔氧逸度随时间的演化以及地幔楔和洋中脊之下的地幔氧逸度的变化,从而为地幔和地壳的氧化还原状态提供了重要制约^[14-15, 36-37]。

钒在表生地球化学中也具有广泛的应用前景。钒在海水中为近保守元素(居留时间50~100 ka),因此远洋及半远洋海水中钒的含量变化不大 $(35 \sim 45 \text{ nmol/kg})$ ^[40-43]。钒在水体中的含量变化和迁移主要受到氧化还原状态和矿物吸附作用影响。大洋中钒的含量变化与大气和海洋的氧逸度变化密切相关,因此可以利用钒在大洋沉积物中含量的变化来示踪古海洋及古大气的演化历史^[11-12]。此外,钒在生物圈中也广泛分布,是许多海洋浮游生物及藻类的生命必须元素,钒在豆科植物中含量较高,主要集中在根瘤部位,可能跟固氮作用有关^[9]。钒也是人

和动物必需的微量元素^[44]。但是,过量的钒可以对呼吸系统造成很大的损伤,是一种有毒元素。随着新兴技术的发展,钒成为重要的冶金材料,伴随而来的富集钒冶金废料的过度排放及化石燃料的燃烧可以造成钒污染,威胁人类及动植物的健康,需要引起重视^[45-46]。

总之,钒具有多价态,其在地球各个圈层的分布和其价态密切相关,其丰度在地球深部和地球表面都具有很大变化。根据同位素分馏的基本原理,我们预测钒同位素在氧化还原过程相关的地球化学过程中应该可以发生很大的分馏,因此钒同位素有望作为一个重要的示踪剂来研究氧化还原过程,例如地球的核幔分异、地幔的氧逸度演化、岩浆过程的氧逸度变化以及古大气和古海洋的氧化还原条件变化等过程。

2 钒同位素分析方法

建立高精度分析方法是开展金属稳定同位素地球化学研究的基础,过去由于分析方法的局限性,钒同位素的研究在很长一段时间都处于停滞状态。前人尝试比较地球和天体样品钒同位素组成的差别,然而当时热电离质谱的分析精度只能达到1%,无法识别样品中可能存在的钒同位素分馏^[47-48]。近年来,随着MC-ICP-MS的发明和应用,高精度的钒同位素分析方法才得以建立^[20-21],并使得测量地质样品中钒同位素的分馏成为可能。钒同位素地球化学重新开始引起人们的重视,并日益成为研究地球形成和演化的新工具。

想要得到高精度和准确的钒同位素测量数据,必须克服以下困难:

(1) $^{51}\text{V}/^{50}\text{V}$ 比值高于400,而正常情况下MC-ICP-MS的接收器的量程不超过50V,这种情况下若要使 ^{51}V 不超过接收器量程, ^{50}V 的最高信号只能达到0.1V,如此低的信号必然影响同位素测量的稳定性和精度。

(2) 由于钒仅有两个稳定同位素,因此无法用双稀释剂法测量,只能通过“样品-标样间插法”进行测量。该方法对化学流程要求很高,必须将样品中的钒和其他基质元素分离干净,同时要保证提纯过程中钒的回收率接近100%。

(3) ^{50}V 在测量中极易受到 ^{50}Cr 和 ^{50}Ti 的干扰。钒是微量元素,而 ^{50}V 仅占0.24%,自然样品中 ^{50}Cr

和 ^{50}Ti 的含量往往比 ^{50}V 高几个数量级。因此钒的化学提纯流程必须尽可能地去掉样品中的Cr和Ti,使得Cr/V和Ti/V低到可以对 ^{50}Cr 和 ^{50}Ti 的干扰进行准确校正的程度^[20-21]。

最近,英国牛津大学的Nielsen博士和Prytulak博士克服了这3个难点^[20-21]。他们用阴离子交换树脂(AG 1X8 200~400 mesh)结合TRU SPEC特效树脂,将钒和其他基质元素有效的分离,同时利用多步流程近乎完全去除掉样品中残留的Ti和Cr,使得同质异位素在测量中的干扰可以被有效地校正。他们在MC-ICP-MS上测量时采取了特殊的法拉第杯排布模式,将一个普通的 $10^{11}\ \Omega$ 电阻换成了 $10^9\ \Omega$ 的电阻用来接收 ^{51}V ,从而在提高 ^{50}V 信号强度的同时 ^{51}V 的信号强度不会超过法拉第杯的量程。

钒同位素组成的表示方法与其他稳定同位素体系类似,用 $\delta^{51}\text{V}$ 来表示样品与标样之间的同位素组成差异,即

$$\delta^{51}\text{V} = \left[\left(\frac{^{51}\text{V}/^{50}\text{V}}{\text{样品}} \right) / \left(\frac{^{51}\text{V}/^{50}\text{V}}{\text{标样}} \right) - 1 \right] \times 1000\text{‰}$$

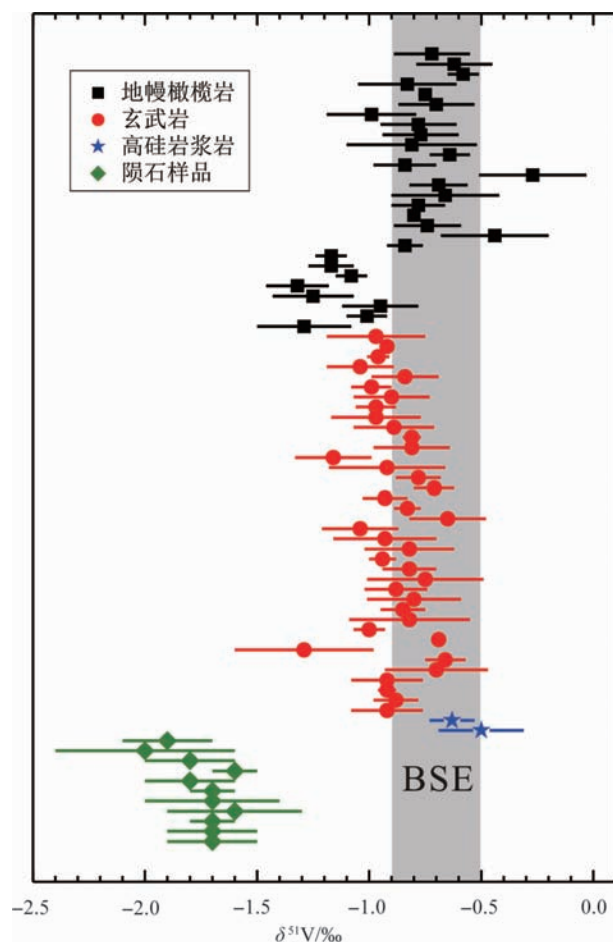
目前国际上报道的钒同位素组成数据都是用Nielsen博士和Prytulak博士采购自Alfa Aesar公司的高纯钒溶液AA作为标样。利用他们建立的方法,目前 $\delta^{51}\text{V}$ 的测量精度可以达到0.12‰~0.15‰(2 sd)。

3 钒同位素研究进展

除了两篇分析方法的文章外,目前在国际高水平学术期刊上发表关于高精度钒同位素地球化学的文章仅有两篇^[22,25]。虽然目前已发表的数据十分有限(图1),钒同位素的研究尚处于起步阶段,但是这些初步的工作已经展示了美好的前景。

Prytulak等^[22]对研究程度很高的地幔橄榄岩和幔源镁铁质岩浆岩的钒同位素组成进行了测量。他们的观测结果显示,在目前的分析精度下,洋中脊玄武岩的钒同位素组成相对均一($\delta^{51}\text{V} = (-0.95 \pm 0.11)\text{‰}$),且和洋岛玄武岩的钒同位素组成($\delta^{51}\text{V} = (-0.87 \pm 0.29)\text{‰}$)在误差范围内一致(图1)。同时玄武质岩浆的早期分异过程(MgO含量>5%)不会产生钒同位素的分馏,且低温热液蚀变对镁铁质洋壳的钒同位素组成并不会产生明显影响。橄榄岩的钒同位素变化相对较大(-0.3‰~-1.3‰)(图1),且和地幔橄榄岩中的不相容元素(如 Al_2O_3)含量之间存在负相关,说明地幔熔融过程可能会产生分馏。

根据观测结果,作者对全硅酸盐地球(BSE)的钒同位素组成进行了估计。由于地幔中的钒占硅酸盐地球总量的99%以上,因此可以利用地幔橄榄岩的钒同位素组成来估计硅酸盐地球的值。在这里,作者利用两种方法对硅酸盐地球的钒同位素组成进行了估计,一是利用饱满的地幔橄榄岩的平均钒同位素组成来代表全硅酸盐地球;二是利用观测到的地幔橄榄岩的钒同位素组成和不相容元素含量的关系,并结合前人对原始地幔的元素丰度的估计^[28],来外推估计原始地幔的钒同位素组成。根据目前的数据,用这两种方法估计获得的硅酸盐地球的钒同位素组成在误差范围内一致,即 $\delta^{51}\text{V}_{\text{AA}} = (-0.7 \pm 0.2)\text{‰}$ (图1)。



阴影区域代表目前估计的全硅酸盐地球(BSE)的钒同位素组成 $(-0.7 \pm 0.2)\text{‰}$ 。

图1 自然样品的钒同位素组成
(数据来自文献^[20-22, 25])

Fig. 1 V isotopic composition of natural samples

Nielsen 对陨石的钒同位素组成进行了测量^[22],他们的研究对象包括几类碳质球粒陨石、无球粒陨石和火星陨石。测量结果显示这些陨石具有相对均

一的钒同位素组成($\delta^{51}\text{V} = (-1.7 \pm 0.2)\text{‰}$),但明显低于硅酸盐地球的钒同位素组成($\delta^{51}\text{V} = (-0.7 \pm 0.2)\text{‰}$,图1)。由于钒是中等亲铁元素,地球的核幔分异过程可能会造成钒同位素分馏,从而造成硅酸盐地球和球粒陨石的钒同位素组成差异。为了验证这一假设,作者通过高温高压实验研究了金属熔体和硅酸盐熔体之间的钒同位素分馏。他们的实验显示,在1.5 GPa、1650 °C和氧逸度为IW-4的条件下,金属熔体和硅酸盐熔体之间不存在以目前的精度可观测到的钒同位素分馏。根据这一实验结果,地球的核幔分异过程不能解释硅酸盐地球和陨石的钒同位素组成差异,认为这个差异可能反映了组成地球的初始物质和小行星带的陨石受高能辐照作用的影响不同。

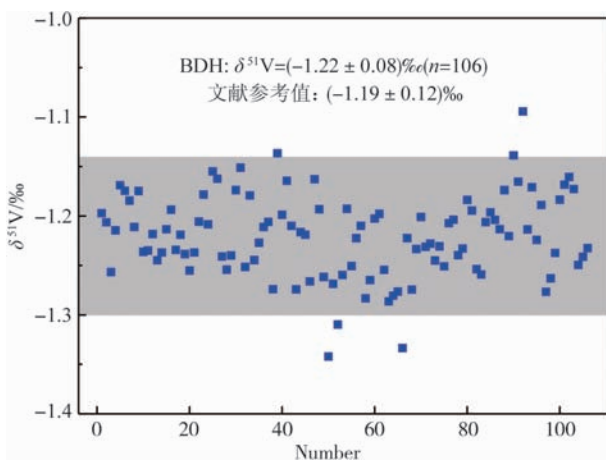
4 展望

钒同位素的研究在国际上还处于起步阶段,目前文献中只是对硅酸盐地球和球粒陨石的钒同位素组成进行了初步的估计,而对于地球上不同储库的钒同位素组成目前尚不清楚。为了进一步开展钒同位素研究并应用于解决实际地质问题,需要更多数据的积累,以求对钒同位素在不同储库中的组成和变化有系统的认识;测量需要达到更高的精度;同时还需要深入了解钒同位素的分馏机制。我们将可能的发展方向归纳如下:

(1)更方便快捷、更精确的钒同位素分析方法。尽管高精度的钒同位素测量已经实现^[20-21],但文献中的测量方法更适用于钒含量比较高的样品,且数据的测量精度并不是非常理想,因此他们的方法还有改进空间。他们的方法存在如下问题:①化学分离流程步骤多,耗时长。同时流程复杂且可操作性较差,例如样品在含有大量基质元素的情况下,需要用很稀的盐酸($<0.01 \text{ mol/L}$)将样品溶解以利用阴离子树脂提纯。而样品很难直接溶解在稀盐酸中,文献中利用浓盐酸溶解,之后使用反复蒸干并多次稀释的方法得到目标溶液,过程非常繁琐耗时,且难以保证成功率^[20-21]。②文献使用的质谱的灵敏度并不高,测量时需要溶液的钒浓度高达 5×10^{-6} ,消耗样品量很大。对于低钒含量的样品(例如安山岩和花岗岩),需要分批进行化学分离,纯化后合并到一起进行测量,且测量次数难以得到保证。这样容易产生较大的测量误差,也需要消耗较多的样品,

更长的工作时间和更多工作量。③文献中的测量是在 MC-ICP-MS 的低分辨模式下完成的, 此时无法将 ^{50}V 、 ^{52}Cr 、 ^{53}Cr 与 ArN^+ 和 ArO^+ 等多原子干扰区分开来, 这可能会影响测量结果的精度和准确度。

基于以上原因, 我们目前正在尝试建立一套更简单更有普适性的方法, 可以适用于不同钒含量的样品, 提高化学流程的效率, 质谱测量时有效降低样品的消耗量。我们利用了更高灵敏度的 Neptune plus MC-ICP-MS, 结合膜去溶装置采用干等离子体进样, 在中分辨模式下就可以具有很高的灵敏度。上机测试溶液钒浓度在 800×10^{-9} 时就可以获得足够的信号强度 (^{51}V 信号强度可达 170 V), 以保证足够的精度。如图 2 所示, 我们实验室把两个同位素纯标液 BDH 和 AA 进行长期相互间插测量, 钒同位素测量结果和前人结果在误差范围内一致, 且具有更高的精确度。目前中国科大的金属稳定同位素实验室对 $\delta^{51}\text{V}$ 长期测量的外部精度可以达到 0.08% (2 sd), 我们期待可以识别高温样品中更小的分馏。



长期外部精度好于 $\pm 0.08\%$ (2 sd)。

图 2 中国科学技术大学金属稳定同位素实验室纯钒溶液 BDH 标样 $\delta^{51}\text{V}$ 的测量结果

Fig. 2 $\delta^{51}\text{V}$ of V standard solution (BDH) measured in University of Science and Technology of China

(2)更多高质量的分析数据。目前报道的高精度钒同位素数据大部分为地幔橄榄岩或者幔源玄武质岩浆岩, 还有一些陨石样品和少量的高硅样品, 样品的覆盖范围和数量都十分有限^[22, 25]。为了进一步发展钒同位素地球化学, 需要精确获得包括陨石和地球各个主要储库的钒同位素组成, 需要研究各种样品, 例如各类陨石、从纯橄岩到辉石岩等不同类型的幔样品; 各种类型各种构造

背景下的洋壳和陆壳的高温岩石样品如安山岩和花岗岩等; 还有地表的重要水体, 如湖泊、河流以及海水; 不同氧化还原条件下的水体中形成的沉积物或者沉积岩等。

(3)更深入了解分馏机制。目前的观测结果显示硅酸盐地球相对球粒陨石富集 ^{51}V , 然而产生这种现象的原因尚不清楚。尽管高温高压实验显示金属熔体和硅酸盐熔体之间并不存在显著的钒同位素分馏^[22], 但目前的实验压力仅为 1.5 GPa, 远低于地球增生过程中核幔分异的平均压力^[49]。而实验和理论计算显示矿物和熔体的结构会随压力增加而发生变化^[50], 进而改变键长和键能, 从而影响矿物和熔体之间的同位素分馏^[51]。且高温高压实验研究显示熔体的成分会对金属熔体和硅酸盐熔体之间的平衡同位素分馏系数产生影响^[52], 而目前的实验并没有针对熔体成分对钒同位素分馏的影响进行讨论。我们目前正在尝试 10~30 GPa 压力下金属熔体和硅酸盐熔体之间钒同位素分馏系数测定的实验, 通过高压下金属熔体和硅酸盐熔体之间的钒同位素分馏来制约地球增生过程中的核幔分异对硅酸盐地球钒同位素组成的影响。同时, Prytulak 对同一个火山中不同演化程度的岩浆岩样品的钒同位素测量表明岩浆演化后期产生的高硅熔体相对于早期熔体明显富集 ^{51}V ^[51], 可能是受到磁铁矿分离结晶的控制, 但不同相之间的平衡钒同位素分馏系数的大小和控制因素目前并不清楚。另外, 对于地幔钒同位素不均一性产生的原因目前也并不是很清楚, 这些问题都需要大量的观测、实验以及理论工作来研究解决。

(4)在表生地球化学中的应用。尽管目前还没有低温地表样品的高精度钒同位素数据发表, 但根据稳定同位素分馏的基本理论, 低温条件下钒同位素的分馏应该更大。因此, 可以预测钒同位素在低温地球化学领域具有广阔的应用前景。特别地, 大量理论和实验工作显示低温下的氧化还原过程和吸附解附作用会使变价元素如 Cr 和 Fe 等产生显著的同位素分馏^[53-56], 由于钒在自然界中具有多种价态, 可以预测氧化还原反应和吸附解附作用同样会引起钒同位素分馏。我们的计算结果显示地表低温过程会产生巨大的钒同位素分馏, 利用第一性原理计算了溶液中 +3、+4 和 +5 价钒的主要存在种型之间的平衡分馏系数, 并计算了 +5 价钒吸附在针铁矿表面产生的钒同位素分馏。计算结果显示, 在

25 °C下不同价态的钒种型之间的钒同位素分馏可以达到 4‰~6‰,同时针铁矿吸附+5价钒的过程也会产生 2‰的分馏,因此钒同位素可有望作为一种新的指示剂来反映自然界的氧化还原状态的变化。

5 结论

作为一个重要的过渡族金属元素,钒具有非常多的价态(0、+2、+3、+4、+5),其在自然界的赋存状态和地球化学性质对环境的氧化还原条件非常敏感。因此自然界中钒元素的丰度变化被广泛用来示踪从深部核幔分异过程,岩浆分异和演化过程,到地表海洋和大气演化的氧化还原状态。随着 MC-ICP-MS 分析技术的进步和发展,高精度的钒同位素分析方法已经建成,目前的研究成果初步确定了陨石和地球的钒同位素组成,并发现了高温岩浆演化过程中钒同位素存在显著分馏。这些成果预示着更多的问题等待我们去探索和解决,需要建立更普适更精确的钒同位素分析方法,需要进一步了解地球上各个储库的钒同位素组成,需要更深入研究钒同位素分馏机制,并且希望在表生地球化学领域开拓更广泛的应用。

参考文献

- [1] Tomascak P B. Developments in the understanding and application of lithium isotopes in the earth and planetary sciences [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2004, 55(1): 153-195.
- [2] Johnson C M, Beard B L, Roden E E. The iron isotope fingerprints of redox and biogeochemical cycling in modern and ancient Earth[J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 2008, 36(1): 457-493.
- [3] Saenger C, Wang Z. Magnesium isotope fractionation in biogenic and abiogenic carbonates: Implications for paleoenvironmental proxies[J]. *Quaternary Science Reviews*, 2014, 90: 1-21.
- [4] Albarède F. The stable isotope geochemistry of copper and zinc[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2004, 55(1): 409-427.
- [5] Anbar A D. Molybdenum stable isotopes: Observations, interpretations and directions[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2004, 55(1): 429-454.
- [6] Blum J D, Sherman L S, Johnson M W. Mercury isotopes in earth and environmental sciences [J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 2014, 42: 249-269.
- [7] Nielsen S G, Rehkämper M. Thallium isotopes and their application to problems in earth and environmental science[M] // *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*. Berlin: Springer, 2012: 247-269.
- [8] Weyer S, Anbar A D, Gerdes A, et al. Natural fractionation of $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(2): 345-359.
- [9] Bellenger J P, Wichard T, Kustka A B, et al. Uptake of molybdenum and vanadium by a nitrogen-fixing soil bacterium using siderophores[J]. *Nature Geoscience*, 2008, 1(4): 243-246.
- [10] Rehder D. *Bioinorganic Vanadium Chemistry* [M]. New York: John Wiley & Sons, 2008: 213.
- [11] Tribovillard N, Algeo T J, Lyons T, et al. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update [J]. *Chemical Geology*, 2006, 232(1/2): 12-32.
- [12] Algeo T J, Maynard J B. Trace-metal covariation as a guide to water-mass conditions in ancient anoxic marine environments[J]. *Geosphere*, 2008, 4(5): 872-887.
- [13] Canil D. Vanadium partitioning and the oxidation state of Archean komatiite magmas[J]. *Nature*, 1997, 389: 842-845.
- [14] Canil D. Vanadium in peridotites, mantle redox and tectonic environments: Archean to present [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2002, 195(1/2): 75-90.
- [15] Lee C T A. Similar V/Sc systematics in MORB and arc basalts: Implications for the oxygen fugacities of their mantle source regions [J]. *Journal of Petrology*, 2005, 46 (11): 2313-2336.
- [16] Wood B J, Wade J, Kilburn M R. Core formation and the oxidation state of the Earth: Additional constraints from Nb, V and Cr partitioning [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(5): 1415-1426.
- [17] Siebert J, Badro J, Antonangeli D, et al. Terrestrial accretion under oxidizing conditions [J]. *Science*, 2013, 339: 1194-1197.
- [18] Urey H C. The thermodynamic properties of isotopic substances [J]. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 1947: 562-581.
- [19] Schauble E A, Meheut M, Hill P S. Combining metal stable isotope fractionation theory with experiments [J]. *Elements*, 2009, 5(6): 369-374.
- [20] Nielsen S G, Prytulak J, Halliday A N. Determination of precise and accurate $^{51}\text{V}/^{50}\text{V}$ isotope ratios by MC-ICP-MS, Part 1: Chemical separation of vanadium and mass spectrometric protocols [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2011, 35(3): 293-306.
- [21] Prytulak J, Nielsen S G, Halliday A N. Determination of

- precise and accurate $^{51}\text{V}/^{50}\text{V}$ isotope ratios by Multi-Collector ICP-MS, Part 2: Isotopic composition of six reference materials plus the Allende chondrite and verification tests [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2011, 35(3): 307-318.
- [22] Prytulak J, Nielsen S G, Ionov D A, et al. The stable vanadium isotope composition of the mantle and mafic lavas[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2013, 365: 177-189.
- [23] Prytulak J, Savage P S, Halliday A N. Stable vanadium isotope fractionation during differentiation [J]. *Mineralogical Magazine*, 2012, 75: 2254.
- [24] Prytulak J, Sossi P, O'Neill H S C, et al. Veritas in vanadium? Stable isotope signatures from the Marianas, MORB and magnetite[J]. *Mineralogical Magazine*, 2014, 77: 1998.
- [25] Nielsen S G, Prytulak J, Wood B J, et al. Vanadium isotopic difference between the silicate Earth and meteorites [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2014, 389: 167-175.
- [26] Karner J M, Sutton S R, Papike J J, et al. Application of a new vanadium valence oxybarometer to basaltic glasses from the Earth, Moon, and Mars [J]. *American Mineralogist*, 2006, 91(2/3): 270-277.
- [27] Anders E, Grevesse N. Abundances of the elements: Meteoritic and solar[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1989, 53(1): 197-214.
- [28] McDonough W F, Sun S S. The composition of the Earth [J]. *Chemical Geology*, 1995, 120(3): 223-253.
- [29] Palme H. Chemical abundances in meteorites[M]//Klare G. *Reviews in Modern Astronomy*. Berlin; Springer, 1988: 28-51.
- [30] Wasson J T, Kallemeyn G W. Compositions of chondrites [J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London; Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 1988, 325: 535-544.
- [31] McDonough W F. Compositional model for the Earth's core [J]. *Treatise on Geochemistry*, 2003, 2: 547-568.
- [32] Kerstin L. Interdisciplinary Earth Data Alliance, US[DB/OL]. (2015-01-10)[2015-03-30]. <http://www.petdb.org/>.
- [33] Rudnick R, Gao S. Composition of the continental crust[J]. *Treatise on Geochemistry*, 2003, 3: 1-64.
- [34] Mallmann G, O'Neill H S C. The crystal/melt partitioning of V during mantle melting as a function of oxygen fugacity compared with some other elements (Al, P, Ca, Sc, Ti, Cr, Fe, Ga, Y, Zr and Nb)[J]. *Journal of Petrology*, 2009, 50(9): 1765-1794.
- [35] Toplis M J, Corgne A. An experimental study of element partitioning between magnetite, clinopyroxene and iron-bearing silicate liquids with particular emphasis on vanadium[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2002, 144(1): 22-37.
- [36] Canil D, Fedortchouk Y. Clinopyroxene-liquid partitioning for vanadium and the oxygen fugacity during formation of cratonic and oceanic mantle lithosphere[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 2000, 105(11): 26003-26016.
- [37] Lee C T A, Brandon A D, Norman M. Vanadium in peridotites as a proxy for paleo- $f\text{O}_2$ during partial melting: Prospects, limitations, and implications[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67(16): 3045-3064.
- [38] Mallmann G, O'Neill H S C. Calibration of an empirical thermometer and oxybarometer based on the partitioning of Sc, Y and V between olivine and silicate melt[J]. *Journal of Petrology*, 2013, 54(5): 933-949.
- [39] Zhou M F, Robinson P T, Leshner C M, et al. Geochemistry, petrogenesis and metallogenesis of the Panzhihua gabbroic layered intrusion and associated Fe-Ti-V oxide deposits, Sichuan Province, SW China[J]. *Journal of Petrology*, 2005, 46(11): 2253-2280.
- [40] Morford J L, Emerson S. The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63(11/12): 1735-1750.
- [41] Morford J L, Emerson S R, Breckel E J, et al. Diagenesis of oxyanions (V, U, Re, and Mo) in pore waters and sediments from a continental margin[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(21): 5021-5032.
- [42] Jeandel C, Caisso M, Minster J F. Vanadium behaviour in the global ocean and in the Mediterranean sea[J]. *Marine Chemistry*, 1987, 21(1): 51-74.
- [43] Emerson S R, Huested S S. Ocean anoxia and the concentrations of molybdenum and vanadium in seawater[J]. *Marine Chemistry*, 1991, 34(3/4): 177-196.
- [44] Anke M, Illing-Günther H, Gürtler H, et al. Vanadium: An essential element for animals and humans[M]//Roussel A M, Anderson R A, Favrier A E. *Trace Elements in Man and Animals 10*. New York; Springer, 2000: 221-225.
- [45] McCrindle C M E, Mokantla E, Duncan N. Peracute vanadium toxicity in cattle grazing near a vanadium mine[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 200, 3(6): 580-582.
- [46] Wilkison R, Duncan R. Vanadium influence on calcium adsorption by sorghum root tips[J]. *Journal of Plant Nutrition*, 1993, 2: 126-132.
- [47] Balsiger H, Geiss J, Lipschutz M E. Vanadium isotopic composition in meteoritic and terrestrial matter[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1969, 6(2): 117-122.
- [48] Balsiger H, Mendia M D, Pelly I Z, et al. Vanadium isotopic composition and contents in gas-rich meteorites[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1976, 28(3): 379-384.
- [49] Rubie D C, Frost D J, Mann U, et al. Heterogeneous accretion, composition and core-mantle differentiation of the Earth [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2011, 301(1/2):

- 31-42.
- [50] Sun N, Stixrude L, Koker N d, et al. First principles molecular dynamics simulations of diopside ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) liquid to high pressure[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(13): 3792-3802.
- [51] Huang F, Chen L, Wu Z, et al. First-principles calculations of equilibrium Mg isotope fractionations between garnet, clinopyroxene, orthopyroxene, and olivine: Implications for Mg isotope thermometry[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2013, 367: 61-70.
- [52] Shahar A, Hillgren V, Horan M, et al. Sulfur-controlled iron isotope fractionation experiments of core formation in planetary bodies [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 150: 253-264.
- [53] Anbar A D, Jarzecki A A, Spiro T G. Theoretical investigation of iron isotope fractionation between $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ and $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$: Implications for iron stable isotope geochemistry[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(4): 825-837.
- [54] Ellis A S, Johnson T M, Bullen T D. Chromium isotopes and the fate of hexavalent chromium in the environment[J]. *Science*, 2002, 295: 2060-2062.
- [55] Johnson C M, Skulan J L, Beard B L, et al. Isotopic fractionation between Fe(III) and Fe(II) in aqueous solutions [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2002, 195(1/2): 141-153.
- [56] Welch S A, Beard B L, Johnson C M, et al. Kinetic and equilibrium Fe isotope fractionation between aqueous Fe(II) and Fe(III)[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67(22): 4231-4250.

中国科技信息研究所 2014 年最新统计资料显示,《地学前缘》在地球科学综合类期刊中期刊综合评价总分、核心影响因子及核心总被引频次均居第 2 位。

《地学前缘》被中国学术期刊(光盘版)电子杂志社、中国学术文献国际评价研究中心、清华大学图书馆遴选为“2014 中国最具国际影响力学术期刊”,这是《地学前缘》继 2012、2013 年之后连续第 3 次荣获该殊荣。

2014 年《地学前缘》被中国科技信息研究所评选为“中国精品科技期刊”,被教育部科学技术司评选为“中国高校精品科技期刊”,并荣获教育部发展中心“中国科技论文在线优秀期刊”一等奖。