

徐丽怡,于慧敏,丁昕,等. MC-ICP-MS 测定岩石标准物质的钒同位素组成[J]. 岩矿测试, 2025, 44(1): 63–74. DOI: [10.15898/j.ykcs.202405280123](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202405280123).

XU Liyi, YU Huimin, DING Xin, et al. Vanadium Isotope Composition of Rock Reference Materials by MC-ICP-MS[J]. Rock and Mineral Analysis, 2025, 44(1): 63–74. DOI: [10.15898/j.ykcs.202405280123](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202405280123).

## MC-ICP-MS 测定岩石标准物质的钒同位素组成

徐丽怡<sup>1</sup>, 于慧敏<sup>1,2</sup>, 丁昕<sup>1</sup>, 黄方<sup>1,2\*</sup>

(1. 中国科学技术大学地球和空间科学学院, 岩石圈演化与环境演变全国重点实验室, 安徽 合肥 230026;

2. 中国科学院比较行星学卓越创新中心, 中国科学技术大学, 安徽 合肥 230026)

**摘要:** 随着分析方法的发展和分析精度的提升, 钒同位素已经越来越多地被用于各种地质过程研究。为了确保钒同位素分析测试过程中, 可以有效地监控数据的准确度和精度, 方便国际各实验室之间的数据对比, 同时考虑到早期国际上常用美国地质调查局(USGS)的标准物质面临着库存不足等问题, 本文采用多接收电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)测定了一系列国际地质标准物质和国家地质标准物质的钒同位素组成,  $\delta^{51}\text{V}$ 值的测试精度优于0.08‰。本文选取的标准物质主要来自日本地质调查局(GSJ)和中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所(IGGE), 包括一个安山岩(JA-1), 三个玄武岩(JB-3、JB-1b和GBW07105), 一个辉长岩(JGb-1), 一个辉绿岩(GBW07123)以及一个土壤(GBW07454), 钒含量范围为77~635μg/g, 涵盖了目前大部分火成岩和部分土壤等天然样品含量的范围。这些标准物质除了土壤GBW07454, 其他标准物质的钒同位素组成未曾被报道。经测量表明, 辉长岩标准物质JGb-1具有最高 $\delta^{51}\text{V}$ 值, 为 $-1.05\text{\textperthousand} \pm 0.08\text{\textperthousand}$ , 安山岩标准物质JA-1具有最低 $\delta^{51}\text{V}$ 值, 为 $-0.34\text{\textperthousand} \pm 0.06\text{\textperthousand}$ , 其余标准物质的 $\delta^{51}\text{V}$ 值变化范围为 $-0.72\text{\textperthousand} \sim -0.81\text{\textperthousand}$ , 均落在MORB范围内。本文对这些标准物质钒同位素组成的报道, 丰富了钒同位素研究的标准物质数据库, 有助于未来在更多领域开展钒同位素研究。

**关键词:** 钒同位素; 火成岩; MC-ICP-MS; 标准物质; 高精度分析方法

### 要点:

- (1) 采用MC-ICP-MS对国际岩石和土壤标准物质进行了高精度的钒同位素比值测量。
- (2) 报道了目前具有最低 $\delta^{51}\text{V}$ 值的火成岩钒同位素标准物质。
- (3) 扩大了火成岩标准物质的钒同位素数据库, 补充了钒同位素标准物质数据。

中图分类号: O657.63

文献标识码: A

钒(V)在元素周期表中位于第四周期第五副族, 是一个难熔的、亲石的、且轻度亲铁的过渡金属元素, 在地幔熔融过程中呈现中等不相容元素的特征。V在自然界中存在多种价态(+5、+4、+3、+2、0), 其存在形式受到所处环境氧化还原状态的影响<sup>[1]</sup>。因此, V作为一个氧化还原状态的指示剂, 被广泛应用于各种地质过程中氧化还原条件变化研究中, 如地球

早期吸积<sup>[2-3]</sup>和核幔分异<sup>[4-6]</sup>、地幔和岩浆氧化还原条件变化以及海洋古氧化还原状态变化<sup>[7-8]</sup>等。

钒具有两个稳定同位素<sup>50</sup>V和<sup>51</sup>V, 相对丰度分别为0.24%和99.76%<sup>[9]</sup>。随着MC-ICP-MS的发展和使用, 高精度钒同位素分析方法得以开展,  $\delta^{51}\text{V}$ 测试精度达到0.08‰(2SD)<sup>[10-18]</sup>。目前, 国际上常用的钒同位素数据报道方式为 $\delta^{51}\text{V}=$

收稿日期: 2024-05-28; 修回日期: 2024-06-26; 接受日期: 2024-07-05; 网络出版日期: 2024-08-08

基金项目: 国家重点研发计划项目“变革性技术关键科学问题”重点专项“深部碳、氧循环的金属稳定同位素示踪技术”(2019YFA0708400)

第一作者: 徐丽怡, 硕士研究生, 地球化学专业。E-mail: [xuliyi520@mail.ustc.edu.cn](mailto:xuliyi520@mail.ustc.edu.cn)。

通信作者: 黄方, 博士, 教授, 从事非传统稳定同位素研究。E-mail: [fhuang@ustc.edu.cn](mailto:fhuang@ustc.edu.cn)。

$[(^{51}\text{V}/^{50}\text{V})_{\text{sample}}/(^{51}\text{V}/^{50}\text{V})_{\text{AA}} - 1] \times 1000\%$ , 其中 AA (Alfa Aesar) 是普遍运用的钒同位素测量的参考标样, 为 Alfa Aesar 公司生产的单元素钒超纯溶液。钒同位素在不同研究领域中具有广泛的应用。前人研究发现, 在不同的自然样品中钒同位素存在较大分馏, 反映了不同过程的影响。例如, 不同行星物质中的  $\delta^{51}\text{V}$  值变化 ( $-3.47\% \sim -1.00\%$ ) 反映了太阳系行星分化和月球形成过程中的钒同位素分异<sup>[19-24]</sup>; 幕源岩浆中  $\delta^{51}\text{V}$  值的变化 ( $-0.27\% \sim -1.29\%$ ) 反映了氧逸度和地幔部分熔融程度的影响<sup>[25-30]</sup>; 火成岩中  $\delta^{51}\text{V}$  值的变化 ( $+0.92\% \sim -1.01\%$ ) 反映了岩浆演化过程中同位素分异的显著作用<sup>[31-33]</sup>; 河流中  $\delta^{51}\text{V}$  值的变化 ( $-2.13\% \sim -0.10\%$ ) 揭示了影响钒同位素分异过程的不同因素 (人为、风化、生物活性和吸附)<sup>[17]</sup>; 风化玄武岩有限的  $\delta^{51}\text{V}$  值变化 ( $-0.94\% \sim -0.77\%$ ) 说明了大陆风化作用不会显著吸附)<sup>[17]</sup>; 风化玄武岩有限的  $\delta^{51}\text{V}$  值变化 ( $-0.94\% \sim -0.77\%$ ) 说明了大陆风化作用不会显著改变钒同位素的组成<sup>[34]</sup>; 沉积物中  $\delta^{51}\text{V}$  值的变化 ( $-1.31\% \sim 0.50\%$ ) 可用于追踪海洋氧化还原状态的变化<sup>[35-38]</sup>; 陆地物质中  $\delta^{51}\text{V}$  值的变化 ( $-1.7\% \sim -0.1\%$ ) 可用于追踪原油、土壤和水生食物链中钒的来源<sup>[13, 39-40]</sup>。

钒同位素数据在不同研究领域的应用依赖于对其同位素组成的精确测定。地质标准物质 (Reference materials) 在这个过程中发挥着重要作用。同位素分析过程中, 使用与样品基质成分相似的参考物质, 会减少实验偏差, 有利于得到更准确和更精确的数据<sup>[41]</sup>。不同成分的标准物质可以应用于同位素分析中, 有助于评估化学纯化流程的有效性、质谱测量过程中仪器性能及校正的准确性, 还可以实现不同实验室之间的数据比较。近年来, 随着钒同位素分析方法的发展, 已有研究中报道了美国地质调查局 (USGS) 提供的一些常用岩石标准物质 (包括 BHVO-2、BCR-2、BIR-2、AGV-1、QLO-1、NOD-P-1 等) 的钒同位素组成, 其  $\delta^{51}\text{V}$  值在  $-1.65\%$  至  $-0.61\%$  之间<sup>[12, 15, 28, 42]</sup>。除去铁锰结核的具有明显偏轻的钒同位素组成 ( $\delta^{51}\text{V}$  值为  $-1.65\%$ ), 火成岩标样的  $\delta^{51}\text{V}$  值变化范围相对较小, 在  $-1.0\%$  至  $-0.6\%$  之间。由于目前有钒同位素组成报道值的很多 USGS 标准物质面临着库存不足等问题 (一些已经售罄), 为了能持续地用高精度钒同位素数据对相关领域研究提供支持, 亟需对更多新的地质标准物质的钒同位素进行标定, 以便更好地监测钒同位素的精

确测量, 并使得国际各实验室之间的数据可以进行对比。因此, 本文选取了一系列未曾报道的钒同位素值的国际和国家地质标准物质进行钒同位素组成测定。这些标准物质主要来自日本地质调查局 (GSJ) 和中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所 (IGGE), 包括安山岩 (JA-1), 玄武岩 (JB-3、JB-1b 和 GBW07105), 辉长岩 (JGb-1) 和辉绿岩 (GBW07123)。它们的组成范围广泛, 钒含量范围为  $77 \sim 635\mu\text{g/g}$ ,  $\text{SiO}_2$  为  $43.44\% \sim 64.43\%$ ,  $\text{TiO}_2$  为  $0.64\% \sim 2.94\%$ , 可以涵盖大部分自然样品的成分。实验中采用 AG50W-X12 阳离子交换树脂和 AG1-X8 阴离子交换树脂联合的化学分离方法提纯标准物质, 使用 MC-ICP-MS 测试了其钒同位素组成, 并且采用“样品-标样间插法”(SSB) 来校正测试过程中产生的质量歧视效应。本文测定这些标准物质钒同位素组成, 拟对钒同位素研究的标准样品数据库进行补充, 为不同实验室间钒同位素数据比较提供更多选择。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

为了保证测量钒同位素数据的准确性, 化学流程引入的钒的本底需要尽可能地低。在整个实验流程中所使用的水均为电阻率为  $18.2\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$  的超纯水。溶解样品和过柱使用的盐酸、硝酸和氢氟酸均为购自美国 ThermoFisher 公司的超纯酸, 并经过二次亚沸蒸馏纯化。实验过程使用的双氧水为超纯级别 (30%, V/V)。清洗实验耗材所用的酸为具有优级纯级别的盐酸和硝酸。树脂为购自美国 Bio-Rad 公司的 AG50W-X12 阳离子交换树脂 (200~400 目) 和 AG1-X8 阴离子交换树脂 (200~400 目)<sup>[43]</sup>。

实验过程中需要的器材为: 购自 Savillex 公司的聚四氟乙烯 (PFA) 材质的杯子和瓶子, 购自南京滨正红仪器有限公司的 PFA 材质的高压溶样弹, 聚乙烯 (PE) 材质的枪头和离心管。对样品进行消解和分离纯化之前, 需要在超净实验室对上述的耗材和树脂完全清洗干净。

实验使用的同位素标准溶液 (AA、USTC-V、BDH、NIST-3165) 和标准物质 (GSP-2、BIR-1、GBW07454、JA-1、JB-3、JB-1b、GBW07105、JGb-1、GBW07123) 的详细信息见表 1。

### 1.2 样品消解和化学纯化

钒同位素的化学纯化流程是在中国科学技术大学的金属稳定同位素实验室的超净实验室完成。本文涉及的样品有岩石标准物质和土壤标准物质, 其

表1 地质标准物质和钒同位素标准溶液详细信息

Table 1 Detail information of reference materials and vanadium isotope reference solutions.

标准物质编号	样品类型	研制单位	$\delta^{51}\text{V}$ 推荐值 (‰)
AA	纯钒溶液	Alfa Aesar 公司	0.00
USTC-V	纯钒溶液	中国有色金属及电子材料分析测试中心	-0.07±0.08
BDH	纯钒溶液	BDH 公司	-1.24±0.08
NIST-3165	纯钒溶液	美国国家标准与技术研究院 (NIST)	0.7±0.08
GSP-2	花岗闪长岩	美国国家地质调查局 (USGS)	-0.62
BIR-1	玄武岩	美国国家地质调查局 (USGS)	-0.92
GBW07454	土壤	中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所 (IGGE)	-0.74
JA-1	安山岩	日本地质调查局 (GSJ)	/
JB-3	玄武岩	日本地质调查局 (GSJ)	/
JB-1b	玄武岩	日本地质调查局 (GSJ)	/
GBW07105	玄武岩	中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所 (IGGE)	/
JGb-1	辉长岩	日本地质调查局 (GSJ)	/
GBW07123	辉绿岩	中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所 (IGGE)	/

注: USTC-V 是由两瓶 GSB(国家实物标准样品) 单元素纯钒溶液混合均匀制备而成, 表格中  $\delta^{51}\text{V}$  推荐值来源于 Prytulak 等 (2011)<sup>[12]</sup>、Wu 等 (2016)<sup>[15]</sup> 和 Zeng 等 (2024)<sup>[44]</sup>。

Note: USTC-V is made by mixing two bottles of GSB (National Physical Standard Sample) single element pure vanadium solution evenly, and the recommended values for  $\delta^{51}\text{V}$  in the table are sourced from Prytulak et al (2011)<sup>[12]</sup>, Wu et al (2016)<sup>[15]</sup> and Zeng et al (2024)<sup>[44]</sup>.

中岩石标准物质采用常压下电热板酸溶法消解, 土壤标准物质采用溶样弹消解的方法。

(1) 样品消解: 根据待测样品的钒含量, 分别在聚四氟乙烯 (PFA) 杯子和溶样弹中称取相应的样品量, 保证其中含有 6~10 μg 钒, 并加入 3mL 氢氟酸 (24mol/L) 和 1mL 浓硝酸 (15.4mol/L), PFA 杯子置于 140℃ 电热板上加热 3~4 天, 溶样弹放入烘箱中, 先 105℃ 下加热 2~3h, 然后升温至 195℃ 加热 3 天。待杯子中的样品没有黑色残渣之后打开盖子, 置于 120℃ 电热板上蒸干。在蒸干后的样品中加入 1.5mL 浓盐酸 (10.8mol/L) 和 0.5mL 超纯水, 拧紧盖子后置于 120℃ 电热板上加热 12h 后蒸干。冷却, 取出溶样弹, 打开钢套, 将溶液转移至 15mL 的 PFA 杯子中, 在 120℃ 电热板上蒸干。待样品蒸干后, 加入 4mL 王水 (3mL 浓盐酸-1mL 浓硝酸), 拧紧盖子放置在 120℃ 电热板上加热 12h, 之后将样品蒸干。然后在蒸干的样品中加入 2mL 浓硝酸和 1mL 超纯水, 放置在 120℃ 电热板上加热约 12h。待样品澄清后放置于 120℃ 电热板上蒸干, 最后用 1mol/L 硝酸定容, 做好用离子交换柱进行化学分离纯化的准备。

(2) 化学纯化: 化学纯化采用 Wu 等 (2016)<sup>[15]</sup> 中的四柱阳离子交换树脂和阴离子交换树脂联合的化学分离方法。具体化学分离流程见图 1。① 第一、第二柱使用 2mL 的 AG50W-X12(200~400 目) 阳离子树脂, 样品加入到树脂纯化之前需用超纯水和

6mol/L 盐酸清洗树脂, 并用 6mL 1mol/L 硝酸平衡树脂之后即可开始上样, 上样后用 1mol/L 硝酸-0.1mol/L 氢氟酸混合溶液去除样品中的钛和铝, 随后加入 19mL 1.2mol/L 硝酸, 淋洗所有的钒元素并用 PFA 材质的杯子收集; ② 第三柱使用 1.4mL 的 AG1-X8(200~400 目) 阴离子交换树脂, 样品加入到树脂纯化之前需用 6mol/L 盐酸、1mol/L 硝酸以及超纯水依次清洗树脂, 并用 6mL 0.01mol/L 盐酸平衡树脂之后即可开始上样, 上样之前需往样品中加入 33μL 的 30% 过氧化氢, 将混合后的样品加入柱子中, 随后接着加入 0.01mol/L 盐酸-1% 过氧化氢混合溶液 15mL, 淋洗出来去掉的基质元素 (如 K、Na、Mg 和 Cr 等) 并且将钒通过络合作用固定在阴离子交换树脂表面, 之后再加入 17mL 的 1mol/L 盐酸和 3mL 的 6mol/L 盐酸, 将吸附在阴离子交换树脂表面的钒完全淋洗下来, 用 PFA 材质的杯子收集; ③ 第四柱使用 0.1mL 的 AG1-X8(200~400 目) 阴离子交换树脂, 类似第三步, 但是减少了树脂的体积, 目的是针对样品中存在的少量基质元素进行再次纯化。在质谱分析前一天, 将化学提纯后的样品溶解于 2% 硝酸中, 以备质谱仪测试。全流程的空白为 <1.0ng, 与纯化样品中钒含量 (6~10 μg) 相比可以忽略不计。第一、第二柱流程中在接取钒的前后, 各接取 1mL 溶液, 测量其中钒含量, 用以计算钒回收率。回收率 = [1 - (接取 4mL 溶液中钒含量 / 钒的实际上样量)] × 100%。本研究中全化学流程钒的回收率 >99%。

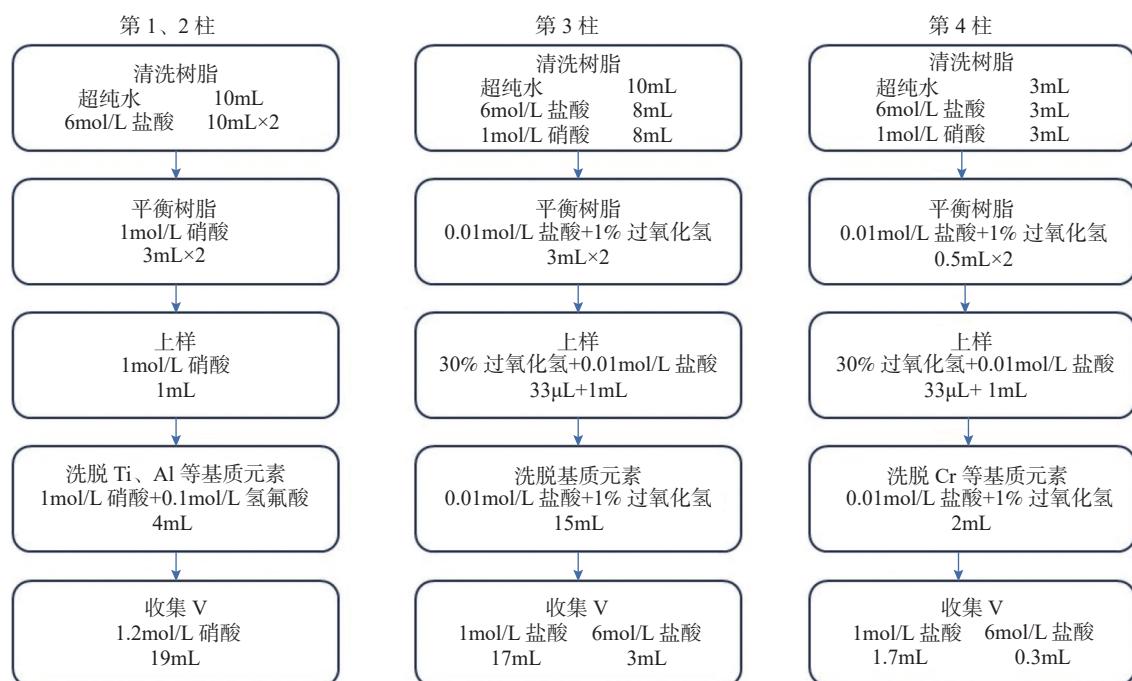


图1 钒同位素的化学纯化流程 [15]

Fig. 1 Chemical purification process of vanadium isotope [15].

### 1.3 质谱测试和质量控制

钒同位素组成由中国科学技术大学金属稳定同位素实验室的多接收电感耦合等离子体质谱仪 (Neptune Plus 型 MC-ICP-MS, 美国 ThermoFisher 公司) 测定。仪器主要工作条件见表 2。测试时采用 Aridus 3 膜去溶进样装置来提高仪器的灵敏度, 并且采用镍 Jet 样品锥和 X 截取锥进行钒同位素测试。采用中分辨率模式测量排除同质异位素铬和钛以及多原子分子团对钒测试的干扰, 分辨率大于 5500。

表 2 MC-ICP-MS 仪器测量钒同位素的主要工作条件

Table 2 Operating conditions for vanadium isotopic determination of MC-ICP-MS instrument.

工作参数	实验条件
射频功率	1160 ~ 1200W
冷却气流速	~ 16L/min
辅助器气体流速	~ 0.8L/min
样品气流速	0.85L/min
灵敏度	$^{51}\text{V}$ 为 200V/( $\mu\text{g/g}$ )
锥	X 截取锥和镍 Jet 样品锥
膜去溶系统	Aridus 3
进样速率	50 $\mu\text{L}/\text{min}$
分辨率	中分辨率 (>5500)
法拉第杯	L4 L2 L1 C H2 H3 $^{48}\text{Ti}$ $^{49}\text{Ti}$ $^{50}\text{V}$ $^{51}\text{V}$ $^{52}\text{Cr}$ $^{53}\text{Cr}$
电阻	$10^{11}\Omega$ $10^{11}\Omega$ $10^{11}\Omega$ $10^{10}\Omega$ $10^{11}\Omega$ $10^{11}\Omega$

由于  $^{51}\text{V}/^{50}\text{V}$  值高达 400, 为了保证丰度极低的  $^{50}\text{V}$  在测量过程中获得足够高的信号, 并且保证丰度高的  $^{51}\text{V}$  不超过测量量程, 使用  $10^{10}\Omega$  放大器测量  $^{51}\text{V}$ , 用  $10^{11}\Omega$  放大器测量  $^{50}\text{V}$ 。同时为校正同质异位素  $^{50}\text{Ti}$  和  $^{50}\text{Cr}$  对  $^{50}\text{V}$  的干扰, 测试的同时采用  $10^{11}\Omega$  放大器对  $^{48}\text{Ti}$ 、 $^{49}\text{Ti}$ 、 $^{52}\text{Cr}$  和  $^{53}\text{Cr}$  进行监测,  $^{51}\text{V}$  的灵敏度可达到  $\sim 150\text{V}/(\mu\text{g/g})$ , 测试浓度一般为 800ng/g,  $^{50}\text{V}$  信号可达到  $\sim 0.4\text{V}$ , 足以进行钒高精度分析。

在钒同位素测试过程中, 仪器产生的质量歧视效应采用 SSB 法来校正, 使用的间插标样为 USTC-V。测试时, 样品至少需要进行三次重复测量, 钒同位素组成测量结果用三次测量的平均值和两倍标准差 (2SD) 表示。除此之外, 每测量 4 个样品后会测量一个实验室内标以监测仪器状态。用于监测的实验室内标包括 NIST-3165 和 BDH。在使用 SSB 法校正仪器质量分馏时, 仪器导致的同位素分馏系数会随着测试溶液浓度改变而改变, 因此样品和标样之间的浓度差异会导致其分馏系数不同, 从而造成同位素测量结果的偏差。经实验发现, 样品和标样的浓度比值在 0.8 ~ 1.2 之间都不会对测量结果产生影响。但在实际测量过程中, 为保证数据质量, 需要将样品和间插标准物质的浓度差保持在 10% 范围内 [15]。

## 2 结果与讨论

### 2.1 钒同位素测量准确性和精确性检验

本文共使用3种方法来监控钒同位素测量的精度和准确度, 包括: ①实验室内标监控; ②有推荐值的标样监控; ③重复样监控。首先本文对BDH和NIST-3165两个实验室内标进行分析测试, 以监控仪器状态以及测量数据的精确性和准确性。测量过程中实验室内部标准溶液BDH和NIST-3165相对于国际标样AA的钒同位素组成数据为 $\delta^{51}\text{V} = -0.68\text{\textperthousand} \pm 0.07\text{\textperthousand}$ ( $n=29$ , 2SD)和 $\delta^{51}\text{V} = -1.24\text{\textperthousand} \pm 0.70\text{\textperthousand}$ ( $n=18$ , 2SD), 与本实验室长期测试结果在误差范围内一致(图2)。

本次实验也对前人报道的USGS岩石学标样(玄武岩标样BIR-1和花岗闪长岩标样GSP-2)的钒同位素组成进行测量, 测量结果与前人文献报道的数据列于表3。本次测量的岩石标样BIR-1和GSP-2的钒同位素组成与前人文献报道的数据在误差范围内保持一致, 说明本次实验和测试产生的数据准确可靠。

本次实验也通过重复测量相同的样品来确保准确度和精确度, 包括重复测量相同的溶液和重复消解相同的样品粉末并纯化后的溶液(表4)。本次实验过程中每个样品都各称取3~4份, 单独溶样和进行化学纯化。结果表明, 所有标准物质多个重复样的钒同位素组成都在误差范围内保持一致,  $\delta^{51}\text{V}$ 的测量精度多数优于0.08‰(2SD)。以上结果保证了本次测试样品钒同位素的精确性和准确性。

### 2.2 标准物质的钒同位素组成

本文测量的地质标准物质的 $\text{SiO}_2$ 含量变化

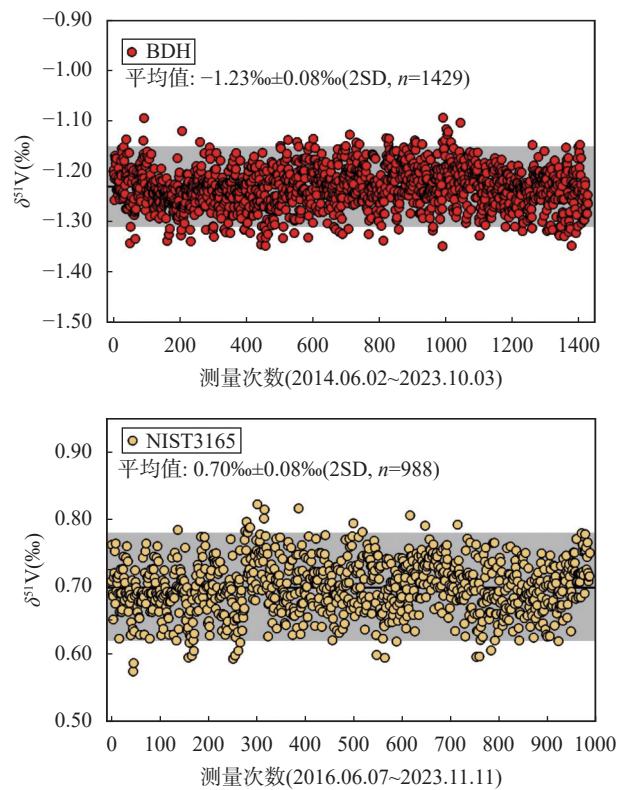


图2 金属稳定同位素实验内标(NIST-3165、BDH)长期分析测量精密度

Fig. 2 Long-term precision of in-house standard solutions for NIST-3165 and BDH in metal stable isotope geochemistry laboratory.

范围为43.44%~64.43%,  $\text{TiO}_2$ 含量变化范围为0.64%~2.94%,  $\text{MgO}$ 含量变化范围为1.99%~8.14%, V含量变化范围为77~635 $\mu\text{g/g}$ , 其 $\delta^{51}\text{V}$ 值范围从 $-1.05\text{\textperthousand} \pm 0.08\text{\textperthousand}$ (JGb-1)变化至 $-0.34\text{\textperthousand} \pm 0.06\text{\textperthousand}$ (JA-1)。

表3 地质标准物质的钒同位素组成测量结果

Table 3 Vanadium isotopic composition of geological reference materials from different laboratories and our date.

标准物质编号	样品类型	V含量 ( $\mu\text{g/g}$ )	$\delta^{51}\text{V}$ (‰)	2SD	n	文献来源
BIR-1	玄武岩	310	-0.91	0.03	3	本文研究
			-0.94	0.15	52	Prytulak等(2011) <sup>[12]</sup>
			-0.92	0.09	52	Wu等(2016) <sup>[15]</sup>
			-1.05	0.22	7	Sossi等(2018) <sup>[20]</sup>
			-0.96	0.03	3	Wu等(2018) <sup>[27]</sup>
			-0.89	0.23	3	Hopkins等(2019) <sup>[22]</sup>
			-1.01	0.08	3	Qi等(2022) <sup>[34]</sup>
GSP-2	花岗闪长岩	52	-0.60	0.02	3	本文研究
			-0.63	0.1	6	Prytulak等(2011) <sup>[12]</sup>
			-0.62	0.07	26	Wu等(2016) <sup>[15]</sup>
GBW07454	黄土	77	-0.78	0.06	12	本文研究
			-0.74	0.08	12	Zeng等(2024) <sup>[44]</sup>

表4 7个地质标准物质的钒同位素组成测量结果

Table 4 Determined values of vanadium isotopic composition of seven geological reference materials.

标准物质编号	样品类型	V 含量 (μg/g)	$\delta^{51}\text{V}$ 测定值 (‰)	2SD (‰, n=3)	$\delta^{51}\text{V}$ 总平均值 (‰)	总测试数据的 2SD (‰)
GBW07454	黄土 (loess)	77	-0.81 <sup>a</sup>	0.06		
			-0.74 <sup>a</sup>	0.04	-0.78	0.06 (n=12)
			-0.78 <sup>a</sup>	0.01	(-0.74 <sup>*</sup> )	(0.08 <sup>*</sup> )
			-0.80 <sup>a</sup>	0.04		
GBW07123	辉绿岩 (diabase)	268	-0.75 <sup>a</sup>	0.07		
			-0.71 <sup>a</sup>	0.02		
			-0.70 <sup>b</sup>	0.01	-0.72	0.06 (n=15)
			-0.69 <sup>a</sup>	0.07		
JGb-1	辉长岩 (gabbro)	635	-0.74 <sup>b</sup>	0.02		
			-1.11 <sup>a</sup>	0.03		
			-1.03 <sup>a</sup>	0.04	-1.05	0.08 (n=9)
			-1.03 <sup>a</sup>	0.03		
GBW07105	玄武岩 (basalt)	167	-0.83 <sup>a</sup>	0.05		
			-0.82 <sup>a</sup>	0.04		
			-0.78 <sup>a</sup>	0.05	-0.80	0.06 (n=12)
			-0.77 <sup>a</sup>	0.04		
JB-1b	玄武岩 (basalt)	214	-0.79 <sup>a</sup>	0.10		
			-0.74 <sup>a</sup>	0.04	-0.79	0.08 (n=9)
			-0.83 <sup>a</sup>	0.08		
			-0.76 <sup>a</sup>	0.07		
JB-3	玄武岩 (basalt)	372	-0.83 <sup>a</sup>	0.06		
			-0.84 <sup>a</sup>	0.04	-0.81	0.09 (n=9)
			-0.76 <sup>a</sup>	0.07		
			-0.76 <sup>a</sup>	0.07		
JA-1	安山岩 (andesite)	105	-0.35 <sup>a</sup>	0.03		
			-0.37 <sup>a</sup>	0.02		
			-0.33 <sup>a</sup>	0.03	-0.34	0.06 (n=12)
			-0.30 <sup>b</sup>	0.05		

注: a 代表相同样品粉末单独进行化学纯化得到的数据; b 代表相同的溶液重复测试得到的数据; n 代表单次测量次数; \*代表 Zeng 等 (2024)<sup>[44]</sup> 报道的  $\delta^{51}\text{V}$  数据值。

Note: a. Data obtained from chemical purification of the same sample powder separately; b. Data obtained from repeated testing of the same solution;

n. Single measurement frequency; \*. The data values of  $\delta^{51}\text{V}$  reported by Zeng et al. (2024)<sup>[44]</sup>.

各地质标准物质具体分类和测量结果见表4和图3, 钒同位素比值的变化范围远大于实验室的测量精度(0.08‰)。

辉长岩标准物质 JGb-1 的  $\delta^{51}\text{V}$  值为  $-1.05\text{‰} \pm 0.08\text{‰}$  ( $2\text{SD}, n=9$ ), 为目前已报道的火成岩标样中最轻的, 低于 MORB 的平均钒同位素组成 ( $-0.84\text{‰} \pm 0.10\text{‰}$ )。其偏轻的钒同位素组成, 可能是受到高温热液蚀变作用的影响, 但具体成因需要未来进行更多研究<sup>[27]</sup>。辉绿岩标准物质 GBW07123 的  $\delta^{51}\text{V}$  值为  $-0.72\text{‰} \pm 0.06\text{‰}$  ( $2\text{SD}, n=15$ ), 三个玄武岩标准物

质 GBW07105、JB-3 和 JB-1b 钒同位素组成相对均一,  $\delta^{51}\text{V}$  值分别为  $-0.80\text{‰} \pm 0.06\text{‰}$  ( $2\text{SD}, n=12$ )、 $-0.81\text{‰} \pm 0.09\text{‰}$  ( $2\text{SD}, n=9$ ) 和  $-0.79\text{‰} \pm 0.08\text{‰}$  ( $2\text{SD}, n=9$ ), 均落在 MORB 范围内 ( $\delta^{51}\text{V} = -0.84\text{‰} \pm 0.10\text{‰}$ )<sup>[27]</sup>。安山岩标准物质 JA-1 的  $\delta^{51}\text{V}$  值为  $-0.34\text{‰} \pm 0.06\text{‰}$  ( $2\text{SD}, n=12$ ), 相对于玄武岩明显富集偏重的钒同位素, 显示岩浆演化过程中可能存在钒同位素分馏<sup>[26-28, 32-33]</sup>。另外, 土壤标准物质 GBW07454 为陕西洛川黄土, 其  $\delta^{51}\text{V}$  值为  $-0.78\text{‰} \pm 0.06\text{‰}$  ( $2\text{SD}, n=12$ ), 与前人报道一致 ( $-0.74\text{‰} \pm 0.08\text{‰}$ ), 接近于

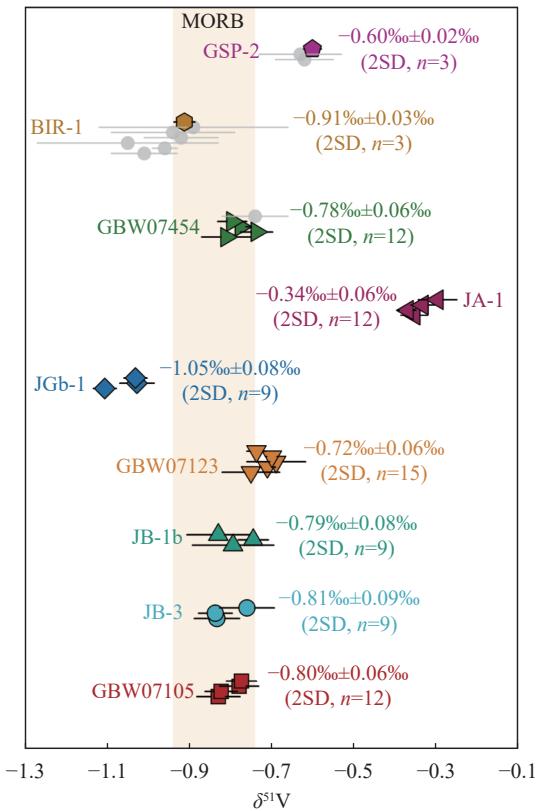


图3 地质标准物质的钒同位素组成(灰色圆圈代表前人研究数据, 彩色符号代表本文数据)

Fig. 3 Vanadium isotopic composition of geological reference materials (Grey circles represent data from previous studies and colored symbols represent the data in this study).

MORB 的组成, 进一步表明大陆风化作用不会引起显著的钒同位素分馏, 这与前人对玄武岩风化产物湛江砖红壤的研究结论一致<sup>[34]</sup>。

本文研究的火成岩标准物质的钒同位素组成与钒含量、 $\text{TiO}_2$  和  $\text{MgO}$  含量没有明显相关性, 与  $\text{SiO}_2$  含量呈正相关, 有可能反映了岩浆演化过程中钒同

位素会发生分馏(图4)。其  $\delta^{51}\text{V}$  值变化范围为  $-1.05\text{\textperthousand}$  至  $-0.34\text{\textperthousand}$ , 变化量达到  $0.71\text{\textperthousand}$ , 远远大于实验室钒同位素的测试精度 ( $0.08\text{\textperthousand}$ ), 涵盖了目前大部分火成岩天然样品的范围, 将火成岩标准物质的钒同位素组成范围从  $-0.99\text{\textperthousand}$  至  $-0.61\text{\textperthousand}$ , 扩大到  $-1.05\text{\textperthousand}$  至  $-0.34\text{\textperthousand}$ , 可用于更大范围的地质样品的精确测量, 有利于后续开展更多的钒同位素研究。

### 3 结论

报道了7个地质标准物质的钒同位素组成, 涵盖安山岩、玄武岩、辉长岩、辉绿岩和土壤。除去JA-1和JGb-1外, 其余标准物质的  $\delta^{51}\text{V}$  值均在落在MORB范围内。其中GBW07454的  $\delta^{51}\text{V}$  值为  $-0.78\text{\textperthousand} \pm 0.06\text{\textperthousand}$  ( $2\text{SD}, n=12$ ), GBW07105的  $\delta^{51}\text{V}$  值为  $-0.80\text{\textperthousand} \pm 0.06\text{\textperthousand}$  ( $2\text{SD}, n=15$ ), GBW07123的  $\delta^{51}\text{V}$  值为  $-0.72\text{\textperthousand} \pm 0.06\text{\textperthousand}$  ( $2\text{SD}, n=15$ ), JB-3的  $\delta^{51}\text{V}$  值为  $-0.81\text{\textperthousand} \pm 0.09\text{\textperthousand}$  ( $2\text{SD}, n=9$ ), JB-1b的  $\delta^{51}\text{V}$  值为  $-0.79\text{\textperthousand} \pm 0.08\text{\textperthousand}$  ( $2\text{SD}, n=9$ )。相比这些标准物质较小的变化范围, 安山岩JA-1和辉长岩JGb-1的  $\delta^{51}\text{V}$  值与MORB值差别较大, 分别为  $-0.34\text{\textperthousand} \pm 0.06\text{\textperthousand}$  ( $2\text{SD}, n=12$ ) 和  $-1.05\text{\textperthousand} \pm 0.08\text{\textperthousand}$  ( $2\text{SD}, n=9$ )。这些标准物质的  $\delta^{51}\text{V}$  值变化范围为  $-1.05\text{\textperthousand}$  至  $-0.34\text{\textperthousand}$ , 变化量达到  $0.71\text{\textperthousand}$ , 涵盖了目前大部分火成岩天然样品的范围, 将火成岩标准物质的钒同位素组成范围从  $-0.99\text{\textperthousand}$  至  $-0.61\text{\textperthousand}$ , 扩大为  $-1.05\text{\textperthousand}$  至  $-0.34\text{\textperthousand}$ , 可用于更大范围的地质样品的精确测量。

目前很多有钒同位素组成报道值的USGS标准物质面临着库存不足等问题(一些已经售罄), 在此情况下, 本文标定了新研制标准物质的钒同位素组成, 丰富了钒同位素研究的标准样品数据库, 可为后续持续地在不同的领域开展钒同位素的研究奠定坚实基础。

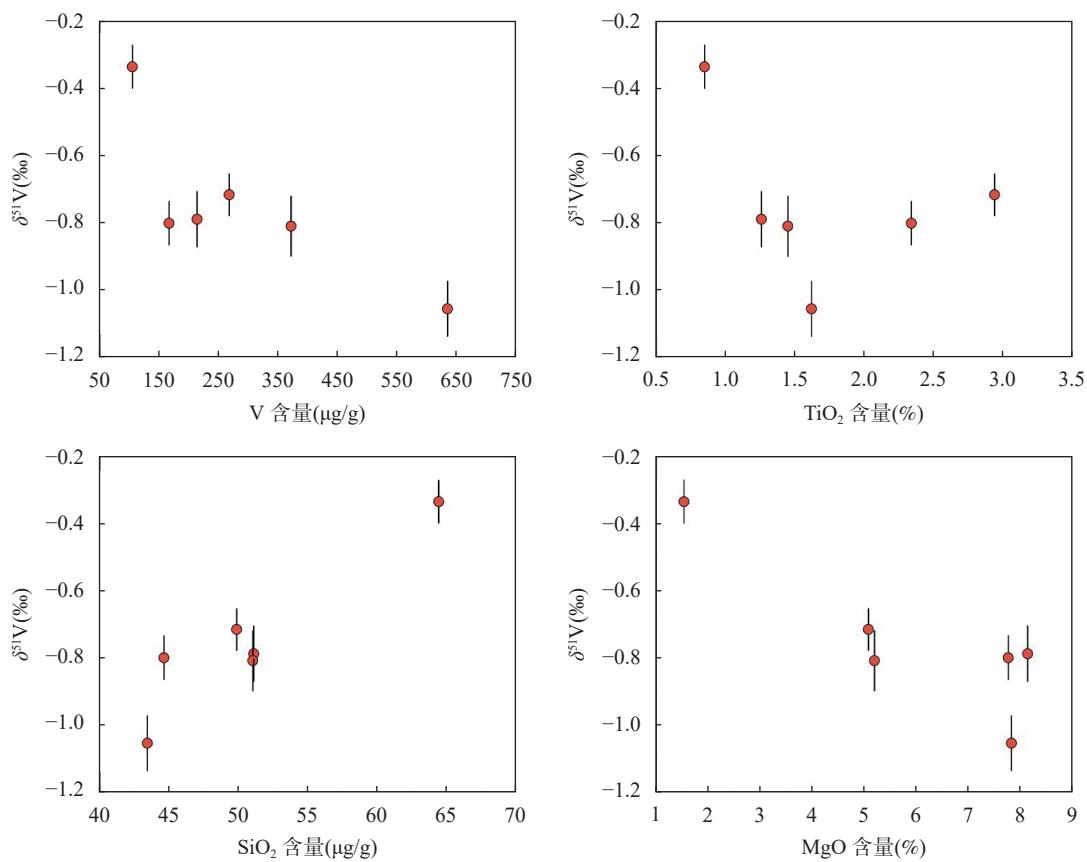


图4 火成岩标准物质的钒同位素组成与 V、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MgO}$  含量关系图，其中钒同位素组成与  $\text{SiO}_2$  含量呈正相关，与其他元素没有明显相关性

Fig. 4 The diagrams of the relationship between vanadium isotope composition and V,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$  content of igneous rock reference materials. The vanadium isotope composition is positively correlated with  $\text{SiO}_2$  content, but not significantly correlated with other elements.

## Vanadium Isotope Composition of Rock Reference Materials by MC-ICP-MS

XU Liyi<sup>1</sup>, YU Huimin<sup>1,2</sup>, DING Xin<sup>1</sup>, HUANG Fang<sup>1,2\*</sup>

(1. State Key Laboratory of Lithospheric and Environmental Coevolution, School of Earth and Space Science,

University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;

2. Center for Excellence in Comparative Planetology, Chinese Academy of Sciences; University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

### HIGHLIGHTS

- (1) The vanadium isotopes of seven reference materials were analyzed using MC-ICP-MS with high-precision and accuracy.
- (2) The igneous rock vanadium isotope reference material with the lowest  $\delta^{51}\text{V}$  value at present was reported.
- (3) The range of vanadium isotopic composition of igneous rock standards was broadened, and the data of vanadium isotope standard materials was supplemented.

**ABSTRACT:** In order to ensure the accuracy and precision of data during the analysis of vanadium isotopes, and facilitate the comparison of data among laboratories internationally, considering the shortage of inventory for the commonly used reference materials from the United States Geological Survey (USGS), seven reference materials (JA-1, JB-3, JB-1b, JGb-1, GBW07105, GBW07123, and GBW07454) with unreported vanadium isotope composition were selected from the Geological Survey of Japan (GSJ) and the Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Chinese Academy of Geological Sciences (IGGE) and their vanadium isotopes were measured using MC-ICP-MS. Among these reference materials, the gabbro reference material JGb-1 has the highest  $\delta^{51}\text{V}$  value of  $-1.05\text{\textperthousand} \pm 0.08\text{\textperthousand}$ , and the andesite reference material JA-1 has the lowest  $\delta^{51}\text{V}$  ( $-0.34\text{\textperthousand} \pm 0.06\text{\textperthousand}$ ). The  $\delta^{51}\text{V}$  values of the other reference materials range from  $-0.72\text{\textperthousand}$  to  $-0.81\text{\textperthousand}$ , all falling within the MORB range. The reporting of the vanadium isotopic composition of these reference materials in this article will enrich the database of vanadium isotopic research and contribute to the future study of vanadium isotopes in more fields. The BRIEF REPORT is available for this paper at <http://www.ykcs.ac.cn/en/article/doi/10.15898/j.ykcs.202405280123>.

**KEY WORDS:** vanadium isotope; igneous rock; MC-ICP-MS; reference materials; high precision analysis method

## BRIEF REPORT

**Significance:** With the development of analytical methods and the improvement of analytical accuracy, vanadium isotopes have been increasingly used in the study of various geological processes. In the analysis process of vanadium isotopes, using reference materials similar to the sample matrix can reduce experimental bias, which is conducive to obtaining more accurate and precise vanadium isotope data. Previous studies have reported the vanadium isotopic composition of some common rock reference materials provided by the United States Geological Survey (USGS), with  $\delta^{51}\text{V}$  values ranging from  $-1.65\text{\textperthousand}$  to  $-0.61\text{\textperthousand}$ <sup>[12,15,28,42]</sup>. However, many USGS reference materials with reported vanadium isotopic composition are facing issues such as insufficient inventory (some are already sold out). In order to provide continuous support for research in related fields with high-precision vanadium isotope data, there is an urgency to calibrate the vanadium isotopes of more new geological reference materials, so as to better monitor the precise measurement of vanadium isotopes and enable data comparison between laboratories internationally. A series of international and national geological reference materials with unreported vanadium isotope composition have been selected from the Geological Survey of Japan (GSJ) and the Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Chinese Academy of Geological Sciences (IGGE) for measuring vanadium isotopic composition. Their composition are widely distributed, with vanadium content ranging from  $77\mu\text{g/g}$  to  $635\mu\text{g/g}$ ,  $\text{SiO}_2$  from  $43.44\%$  to  $64.43\%$ , and  $\text{TiO}_2$  from  $0.64\%$  to  $2.94\%$ , which cover the components of most natural samples. The vanadium isotopic composition of these reference materials is intended to supplement the reference materials database of vanadium isotope research and also to provide more options for the comparison of vanadium isotope data between different laboratories.

**Methods:** The detailed information of the reference materials (GSP-2, BIR-1, GBW07454, JA-1, JB-3, JB-1b, GBW07105, JGb-1, and GBW07123) and isotope standard solutions (AA, USTC-V, BDH, and NIST-3165) used in the experiment is shown in Table 1. The samples are rock or soil standard materials. The rock standard materials were digested using the acid dissolution method on an electric heating plate at ordinary pressure, while the soil standard materials were digested using the dissolution method with bomb. Chemical purification used the four-column combined chemical separation method with AG50W-X12 cation exchange resin and AG1-X8 anion exchange resin described by Wu et al (2016)<sup>[15]</sup>. The vanadium isotopes were determined using a multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometer (MC-ICP-MS), and the main working conditions of the instrument are shown in Table 2. The mass bias effect produced by the instrument during the test process was corrected using the sample standard bracket method. Although the majority of matrix elements Ti and Cr were removed during the

resin purification, trace amounts of Ti and Cr can also affect the measurement of  $^{50}\text{V}$  during mass spectrometry analysis. Therefore, it is necessary to accurately correct the interference of residual  $^{50}\text{Ti}$  and  $^{50}\text{Cr}$  on  $^{50}\text{V}$ . Experimental condition testing shows that the sample solution must meet the conditions of  $^{49}\text{Ti}/^{51}\text{V} < 0.00004$  and  $^{53}\text{Cr}/^{51}\text{V} < 0.00004$ . At this point, the interference of  $^{50}\text{Ti}$  and  $^{50}\text{Cr}$  on  $^{50}\text{V}$  can be corrected, and the test data is considered reliable<sup>[15]</sup>.

Three methods were used to monitor the precision and accuracy of vanadium isotope measurements, including (1) internal laboratory standard monitoring; (2) monitoring of reference samples with recommended values; (3) monitoring of replicate samples. The vanadium isotopic composition of the laboratory internal standard solutions BDH and NIST-3165 during this test process is consistent with the long-term test results of this laboratory within the error range (Fig.2). The vanadium isotopic composition of the petrologic reference materials BIR-1 and GSP-2 is consistent with the data reported in previous literature within the error range. The vanadium isotopic composition of all standard materials in multiple replicate samples is consistent within the error range, and the measurement precision of  $\delta^{51}\text{V}$  is greater than 0.08‰ (2SD). The above results ensure the precision and accuracy of the test.

**Date and Results:** The  $\delta^{51}\text{V}$  value of the soil reference material GBW07454 is  $-0.78\% \pm 0.06\%$  (2SD,  $n=12$ ), gabbro reference material JGb-1 is  $-1.05\% \pm 0.08\%$  (2SD,  $n=9$ ), diabase reference material GBW07123 is  $-0.72\% \pm 0.06\%$  (2SD,  $n=15$ ), basalt reference material JB-3 is  $-0.81\% \pm 0.09\%$  (2SD,  $n=9$ ), basalt reference material JB-1b is  $-0.79\% \pm 0.08\%$  (2SD,  $n=9$ ), basalt reference material GBW07105 is  $-0.80\% \pm 0.06\%$  (2SD,  $n=15$ ), and andesite reference material JA-1 is  $-0.34\% \pm 0.06\%$  (2SD,  $n=9$ ) (see Table 4 and Fig.3).

The  $\delta^{51}\text{V}$  value of the gabbro reference material JGb-1 is currently the lowest in reported igneous rock samples, lower than the average vanadium isotope composition of MORB ( $-0.84\% \pm 0.10\%$ ). Its lighter V vanadium isotope composition may be influenced by high-temperature hydrothermal alteration, but the specific genesis requires further research<sup>[27]</sup>. The vanadium isotopes of the diabase standard material and three basalt standard materials GBW07105, JB-3, and JB-1b are relatively homogeneous, all falling within the MORB range. The  $\delta^{51}\text{V}$  value of the andesite reference material JA-1 is the highest, indicating a significant enrichment of vanadium isotopes compared to basalt, indicating the possible presence of vanadium isotope fractionation during magma evolution<sup>[26-28,32-33]</sup>. The  $\delta^{51}\text{V}$  value of the soil reference material GBW07454 is consistent with previous reports ( $-0.74\% \pm 0.08\%$ ) and is close to the composition of MORB. It also indicates that continental weathering does not cause significant vanadium isotope fractionation, which is consistent with previous research findings on the weathering product of basalt, Zhanjiang laterite<sup>[34]</sup>.

## 参考文献

- [1] Karner J M. 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.
- [2] Siebert J, Badro J, Antonangeli D, et al. Terrestrial accretion under oxidizing conditions[J]. *Science*, 2013, 339(6124): 1194–1197.
- [3] 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.
- [4] Canil D. Vanadium in peridotites, mantle redox and tectonic environments: Archean to present[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2002, 195(1): 75–90.
- [5] Aeolus Lee C T, Leeman W P, Canil D, et al. 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.
- [6] 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.
- [7] Bennett W W, Canfield D E. Redox-sensitive trace metals as paleoredox proxies: A review and analysis of data from modern sediments[J]. *Earth-Science Reviews*, 2020, 204: 103175.
- [8] 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.
- [9] Shore A, Fritsch A, Heim M, et al. Discovery of the vanadium isotopes[J]. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 2010, 96(4): 351–357.
- [10] 黄方, 吴非. 钒同位素地球化学综述[J]. *地学前缘*, 2015, 22(5): 94–101.  
Huang F, Wu F. A review of vanadium isotope geochemistry[J]. *Earth Science Frontiers*, 2015, 22(5): 94–101.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] Ventura G T, Gall L, Siebert C, et al. The stable isotope composition of vanadium, nickel, and molybdenum in crude oils[J]. *Applied Geochemistry*, 2015, 59: 104–117.
- [14] Nielsen S G, Owens J D, Horner T J. Analysis of high-precision vanadium isotope ratios by medium resolution MC-ICP-MS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2016, 31(2): 531–536.
- [15] Wu F, Qi Y H, Yu H M, et al. Vanadium isotope measurement by MC-ICP-MS[J]. *Chemical Geology*, 2016, 421: 17–25.
- [16] Schuth S, Horn I, Brüske A, et al. First vanadium isotope analyses of V-rich minerals by femtosecond laser ablation and solution-nebulization MC-ICP-MS[J]. *Ore Geology Reviews*, 2017, 81: 1271–1286.
- [17] Schuth S, Brüske A, Hohl S V, et al. Vanadium and its isotope composition of river water and seawater: Analytical improvement and implications for vanadium isotope fractionation[J]. *Chemical Geology*, 2019, 528: 119261.
- [18] Dong L H, Wei W, Yu C L, et al. Determination of vanadium isotope compositions in carbonates using an Fe coprecipitation method and MC-ICP-MS[J]. *Analytical Chemistry*, 2021, 93(19): 7172–7179.
- [19] 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.
- [20] Sossi P A, Moynier F, Chaussidon M, et al. Early Solar system irradiation quantified by linked vanadium and beryllium isotope variations in meteorites[J]. *Nature Astronomy*, 2017, 1(4): 103175.
- [21] Nielsen S G, Auro M, Righter K, et al. Nucleosynthetic vanadium isotope heterogeneity of the Early Solar system recorded in chondritic meteorites[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2019, 505: 131–140.
- [22] Hopkins S S, Prytulak J, Barling J, et al. The vanadium isotopic composition of Lunar basalts[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2019, 511: 12–24.
- [23] Nielsen S G, Bekaert D V, Magna T, et al. The vanadium isotope composition of Mars: Implications for planetary differentiation in the Early Solar system[J]. *Geochemical Perspectives Letters*, 2020: 35–39.
- [24] Nielsen S G, Bekaert D V, Auro M. Isotopic evidence for the formation of the Moon in a canonical giant impact[J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 1–7.

- [25] 戚玉菡, 吴非, 李春辉, 等. 地幔和大洋玄武岩的钒同位素研究[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2019, 38(3): 643–650.
- Qi Y H, Wu F, Li C H, et al. Vanadium isotope compositions of the mantle and oceanic basalts[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2019, 38(3): 643–650.
- [26] 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.
- [27] Wu F, Qi Y H, Perfitt M R, et al. Vanadium isotope compositions of mid-ocean ridge lavas and altered oceanic crust[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2018, 493: 128–139.
- [28] Qi Y H, Wu F, Ionov D A, et al. Vanadium isotope composition of the bulk silicate earth: Constraints from peridotites and komatiites[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2019, 259: 288–301.
- [29] Novella D, MacLennan J, Shortle O, et al. A multi-proxy investigation of mantle oxygen fugacity along the Reykjanes Ridge[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2020, 531: 115973.
- [30] Chen Z W, Ding X, Kiseeva E S, et al. Vanadium isotope fractionation of alkali basalts during mantle melting[J]. *Lithos*, 2023, 442–443: 107082.
- [31] Prytulak J, Sossi P A, Halliday A N, et al. Stable vanadium isotopes as a redox proxy in magmatic systems? [J]. *Geochemical Perspectives Letters*, 2017, 3(1): 75–84.
- [32] Ding X, Helz R T, Qi Y H, et al. Vanadium isotope fractionation during differentiation of Kilauea Iki Lava Lake, Hawaii[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2020, 289: 114–129.
- [33] Tian S Y, Ding X, Qi Y H, et al. Dominance of felsic continental crust on Earth after 3 billion years ago is recorded by vanadium isotopes[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2023, 120(11): e2220563120.
- [34] Qi Y H, Gong Y Z, Wu F, et al. Coupled variations in V-Fe abundances and isotope compositions in latosols: Implications for V mobilization during chemical weathering[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2022, 320: 26–40.
- [35] Heard A W, Wang Y, Ostrander C M, et al. Coupled vanadium and thallium isotope constraints on Mesoproterozoic ocean oxygenation around 1.38–1.39 Ga[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2023, 610: 118127.
- [36] Fan H F, Ostrander C M, Auro M, et al. Vanadium isotope evidence for expansive ocean euxinia during the appearance of early Ediacara Biota[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2021, 567: 117007.
- [37] Li S Q, Friedrich O, Nielsen S G, et al. Reconciling biogeochemical redox proxies: Tracking variable bottom water oxygenation during OAE-2 using vanadium isotopes[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2023, 617: 118237.
- [38] Wei W, Chen X, Ling H F, et al. Vanadium isotope evidence for widespread marine oxygenation from the late Ediacaran to early Cambrian[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2023, 602: 117942.
- [39] Chételat J, Nielsen S G, Auro M, et al. Vanadium stable isotopes in Biota of Terrestrial and aquatic food chains[J]. *Environmental Science and Technology*, 2021, 55(8): 4813–4821.
- [40] Huang Y, Long Z, Zhou D, et al. Fingerprinting vanadium in soils based on speciation characteristics and isotope compositions[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 791: 148240.
- [41] An Y J, Li X, Zhang Z F. Barium isotopic compositions in thirty-four geological reference materials analysed by MC-ICP-MS[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2019, 44(1): 183–199.
- [42] Wu F, Owens J D, Scholz F, et al. Sedimentary vanadium isotope signatures in low oxygen marine conditions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2020, 284: 134–155.
- [43] 杨林, 石震, 于慧敏, 等. 多接收电感耦合等离子体质谱法测定岩石和土壤等国家标准物质的硅同位素组成[J]. *岩矿测试*, 2023, 42(1): 136–145.
- Yang L, Shi Z, Yu H M, et al. Determination of silicon isotopic compositions of rock and soil reference materials by MC-ICP-MS[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2023, 42(1): 136–145.
- [44] Zeng Z, Wu F. Rapid determination of V isotopes with MC-ICP-MS: New developments in sample purification[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2024, 39(1): 121–130.