

高温地质过程镍同位素地球化学研究进展

段庆^{1,2}, 陈列锰^{1*}, 周生华^{1,2}, 康健^{1,2}

1. 中国科学院地球化学研究所, 矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081; 2. 中国科学院大学, 北京 100049

摘要: 镍(Ni)具有独特的地球化学性质,其同位素在示踪早期地球的演化、大氧化事件、雪球地球、生物大灭绝、岩浆硫化物矿床成矿作用等方面显示出重要的潜力。本文系统综述了当前高温地质过程Ni同位素研究进展。已有研究初步查明了不同地质储库的Ni同位素变化范围。基于已发表的地幔橄辉岩、MORB、OIB和科马提岩的Ni同位素数据,估算全硅酸盐地球(Bulk Silicate Earth, BSE)的 $\delta^{60}\text{Ni}_{\text{BSE}}$ 均值为 $0.10\text{‰}\pm 0.18\text{‰}$ (2SD, $n=179$)。根据上述已有的Ni同位素数据,并结合实验岩石学和模拟计算,发现:(1)核幔分异过程不会产生可分辨的Ni同位素分馏;(2)地幔部分熔融和玄武质岩浆结晶分异过程不会产生显著的Ni同位素分馏;(3)地幔的Ni同位素组成明显不均一,可能与地幔交代和再循环物质加入相关;(4)岩浆硫化物熔离和分离结晶可能是导致Ni同位素分馏的重要过程。本文最后介绍了最新的Ni同位素研究实例,并尝试指出研究中存在的科学问题和探讨未来的发展前景。

关键词: 镍同位素;非传统稳定同位素;同位素质量分馏;地球化学示踪;研究进展

中图分类号:P595 文章编号:1007-2802(2023)04-0914-17 doi:10.19658/j.issn.1007-2802.2023.42.030

Research progresses on Ni isotope geochemistry during high-temperature geological processes

DUAN Qing^{1,2}, CHEN Lie-meng^{1*}, ZHOU Sheng-hua^{1,2}, KANG Jian^{1,2}

1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: Ni is marked by unique geochemical features and its isotopes display a great potential for tracing the differentiation of the early Earth, the processes of the Great Oxidation Event, Snowball Earth, Mass Extinction, and the formation of magmatic sulfide ore deposits. Current research progresses on nickel isotope geochemistry during high-temperature geological processes are integrated in this study. The range of Ni isotopic variations in different types of igneous rocks has been obtained. On the basis of published data, the Ni isotopic composition of Bulk Silicate Earth (BSE), which is calculated from the average Ni isotope data of mantle peridotite, mid-ocean ridge basalts (MORBs), oceanic island basalts (OIBs), and komatiites, is estimated to be $\delta^{60}\text{Ni}_{\text{BSE}} = 0.10\text{‰}\pm 0.18\text{‰}$ (2SD, $n=179$). Combining all Ni isotope data and experiment results, we suggest that: (1) no detectable Ni isotope fractionation occurs during core-mantle differentiation; (2) very limited Ni isotope fractionation occurs during partial melting of the mantle and/or silicate magmatic differentiation; (3) the heterogeneous Ni isotopic compositions of the mantle may be caused by mantle metasomatism and/or addition of recycled crustal materials; (4) large Ni isotope fractionation may occur during sulfide segregation and fractional crystallization. We describe the latest cases for Ni isotope studies and propose their related scientific issues and the future prospects at the end of this study.

Key words: nickel isotopes; non-traditional stable isotopes; mass-dependent isotope fractionation; geochemical tracer; research progresses

收稿编号: 2022-018, 2022-3-1 收到, 2022-12-20 改回

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41873026, 42173020); 中国科学院“西部之光”青年学者B类项目

第一作者简介: 段庆(1995—), 男, 硕士研究生, 专业方向: 同位素地球化学. E-mail: duanqing@mail.gyig.ac.cn.

* 通信作者简介: 陈列锰(1981—), 男, 研究员, 研究方向: 矿床地球化学与同位素地球化学. E-mail: chenliemeng@vip.gyig.ac.cn.

0 引言

镍(Ni)具有独特的地球化学特征,是中等亲铁和亲硫元素,并且对氧化还原变化不敏感,同时也是生物必不可少的生命微量元素。因此,Ni同位素体系在天体化学、固体地球化学、生物地球化学以及环境地球化学等多个领域具有较大应用潜力。近年来,得益于多接收杯—电感耦合等离子体质谱(MC-ICP-MS)分析技术的发展,Ni同位素的分析精度得到了显著提高,其在地球科学领域的研究中取得了大量的进展。已有研究基本查明了各类陨石和地球主要储库的Ni同位素组成,并对不同高温地质过程(如行星演化、地幔交代、岩浆过程等)中Ni同位素的分馏特征有了较深入认识。目前,Ni同位素在示踪月球形成大碰撞(Wang et al., 2021)、球粒陨石成因(Weyrauch et al., 2021)、地幔不均一性(Saunders et al., 2020)、大氧化事件(Wang et al., 2019a)、雪球地球(Zhao et al., 2021)和生物大灭绝(Li et al., 2021)等多个重大科学问题提供了新的制约。

Ni同位素的研究可以大致划分为三个阶段:第一阶段,Ni同位素研究始于对陨石中放射性 ^{60}Ni 的研究(Morand et al., 1980), ^{60}Ni 是短寿命放射性核素 ^{60}Fe 的衰变产物($t_{1/2} = 2.62 \text{ Ma}$; Rugel et al., 2009),直到2006年,绝大部分Ni同位素研究都集中在宇宙化学领域,旨在为已灭绝核素 ^{60}Fe 的存在和丰度提供证据,通过寻找Ni同位素异常示踪不同陨石的核合成起源(Birck and Lugmair, 1988; Shukolyukov and Lugmair, 1993; Kita et al., 2000; Tachibana and Huss, 2003; Mostefaoui et al., 2005)。第二阶段,2006至2016年的十年期间,随着MC-ICP-MS分析Ni同位素方法的建立和发展,Ni同位素的分析精度得以大幅提高(Quitté and Oberli, 2006; Cameron et al., 2009; Gall et al., 2012; Gueguen et al., 2013; Chernonozhkin et al., 2015),质量相关分馏的研究进入了一个新的发展阶段,大量研究系统调查了地球各地质储库的Ni同位素组成,初步探讨了Ni同位素的分馏机理(Cameron et al., 2009; Gall et al., 2012, 2013; Gueguen et al., 2013, 2016; Cameron and Vance, 2014; Porter et al., 2014; Estrade et al., 2015; Ratié et al., 2015, 2016; Ventura et al., 2015)。第三阶段,2016年至今,Ni同位素的研究迎来了高速发展,主要围绕高温地质过程Ni同位素分馏机理(Gall et al., 2017; Guignard et al., 2020; Klaver et al., 2020; Saunders et al.,

2020, 2022; Wang et al., 2021)和海洋Ni同位素循环及低温过程分馏机理(Vance et al., 2016; Ciscato et al., 2018; Gueguen et al., 2018, 2021; Ratié et al., 2018; Spivak-Birndorf et al., 2018; Pašava et al., 2019; Wang et al., 2019b; Archer et al., 2020; Yang et al., 2020; Gueguen and Rouxel, 2021; Revels et al., 2021)开展了一系列研究工作,并取得重要进展。

过去20年的Ni同位素研究工作主要集中于四个方面:①Ni同位素分析方法的建立和完善;②各地质储库Ni同位素组成变化范围调查;③Ni同位素分馏过程与机理研究;④应用潜力探索与对重大科学问题的制约。相应地,高温地质过程Ni同位素地球化学研究同样取得了大量新的成果。本文通过综合近年来新发表的文章,总结了最新的Ni同位素分析方法、各地质储库的Ni同位素组成、高温地质过程Ni同位素分馏机制的研究进展,最后介绍Ni同位素在固体地球研究领域中的应用实例,并展望可能获得突破的Ni同位素研究方向。

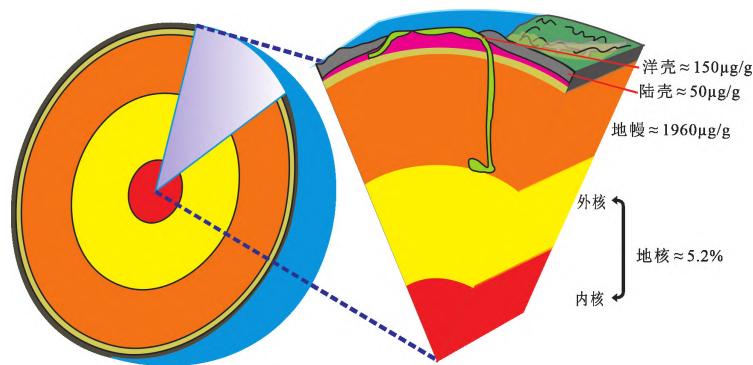
1 镍和镍同位素基本地球化学特征

Ni属于中等亲铁元素,在地球核幔分异过程中强烈富集于地核。地球90%以上的Ni分布于地核中,其它约10%的Ni主要赋存于硅酸盐矿物(橄榄石和辉石)中(McDonough and Sun, 1995)。Ni在地幔部分熔融过程和硅酸盐熔体分离结晶过程中是相容元素,因此,地幔岩石中Ni的平均含量(1960 $\mu\text{g/g}$)远高于洋壳(150 $\mu\text{g/g}$)和陆壳(50 $\mu\text{g/g}$) (图1)。Ni也是中度亲硫元素,在硫化物熔体与硅酸盐熔体之间的分配系数为575~836(Peach et al., 1990),当幔源岩浆在演化过程中达到S饱和、发生硫化物熔离时,Ni优先进入硫化物熔体。

镍有 ^{58}Ni 、 ^{60}Ni 、 ^{61}Ni 、 ^{62}Ni 和 ^{64}Ni 五个稳定同位素,其自然丰度分别为68.08%、26.22%、1.14%、3.63%和0.93%(表1)。Ni的国际同位素标准是评估国际Ni同位素测量工作的基准物质,也是不同实验室间进行Ni同位素数据对比的依据。目前国际上采用的Ni同位素标准物质是美国国家标准与技术研究院(National Institute of Standards and Technology, NIST)研制的SRM986纯镍金属。质量相关Ni同位素组成的表示方法和其它稳定同位素一样,用 δ 值(千分偏差)来表示:

$$\delta^{60}\text{Ni}(\text{‰}) = \left[\frac{(^{60}\text{Ni}/^{58}\text{Ni})_{\text{sample}}}{(^{60}\text{Ni}/^{58}\text{Ni})_{\text{SRM986}}} - 1 \right] \times 10^3$$

式中,SRM986表示国际标准物质SRM纯镍金属。



地核、地幔、洋壳和陆壳的平均镍含量数据分别来源于 Henderson 和 Henderson (2009)、McDonough 和 Sun (1995)、Rauch 和 Pacyna (2009)

图 1 地球各圈层中镍元素的平均含量

Fig. 1 The average content of nickel in the various layers of the Earth

表 1 Ni 元素的同位素丰度、核素质量及原子量

Table 1 Ni isotopic abundances, nuclide masses, and atomic weight

	⁵⁸ Ni	⁶⁰ Ni	⁶¹ Ni	⁶² Ni	⁶⁴ Ni	参考文献
原子的自然丰度	0.680 768 86	0.262 231 46	0.011 398 94	0.036 345 28	0.009 255 46	
2SE	5.92×10^{-5}	5.14×10^{-5}	4.33×10^{-5}	1.14×10^{-5}	5.99×10^{-5}	Gramlich 等(1989)
核素质量(amu)	57.935 342 4	59.930 785 89	60.931 055 57	61.928 345 37	63.927 966 82	Wang 等(2012)
IUPAC 原子量(amu)	58.6934±0.0004					
同位素比值		⁶⁰ Ni/ ⁵⁸ Ni	⁶¹ Ni/ ⁵⁸ Ni	⁶² Ni/ ⁵⁸ Ni	⁶⁴ Ni/ ⁵⁸ Ni	
		0.385 198 965	0.016 744 215	0.053 388 576	0.0135 955 98	
2SE		8.27×10^{-5}	6.52×10^{-6}	1.74×10^{-5}	8.88×10^{-6}	Wieser 等(2013)

注:2SE 指样本平均值的二倍标准偏差。

非质量相关 Ni 同位素组成(Ni 同位素异常)采用 ϵ 值(万分偏差)来表示,以便与质量相关的 Ni 同位素分馏加以区分。表达式为:

$$\epsilon^{60}\text{Ni}_{58/61} = \left[\frac{{}^{60}\text{Ni}/{}^{58}\text{Ni}_{\text{sample}}}{{}^{60}\text{Ni}/{}^{58}\text{Ni}_{\text{norm 58/61}}} - 1 \right] \times 10^4$$

2 镍同位素分析方法

2.1 化学提纯

由于天然地质样品的化学成分复杂多样,不同基质元素在 Ni 同位素组成测试过程中会对 Ni 同位素信号产生谱峰干扰,例如,⁵⁸Fe 干扰⁵⁸Ni,⁶⁴Zn 干扰⁶⁴Ni,因此,在进行 Ni 同位素分析之前,有必要对地质样品进行化学提纯。迄今为止,文献中报道了多种纯化 Ni 的方法(Morand and Allègre, 1983; Birek and Lugmair, 1988; Quitté and Oberli, 2006; Cameron et al., 2009; Gall et al., 2012; Gueguen et al., 2013; Chernonozhkin et al., 2015; Wu et al., 2019; Beunon et al., 2020; Ratnayake et al., 2021)。纯化方法因样品类型不同有所差异,例如,针对镍含量高、基体元素有限的陨铁金属样品,需要一个去除铁的流程(Quitté and Oberli, 2006)。早期纯化

方法同时使用离子交换和液液萃取富集 Ni(Morand and Allègre, 1983),并使用 TIMS 进行测试。这种方法的缺点是镍回收率较低,仅为~70%,因此主要适用于陨石等具有高 Ni 含量样品的分析和研究。

自应用 MC-ICP-MS 分析 Ni 同位素以来,不同的实验室开发了多种纯化方法以提高 Ni 的回收率。最常用的 Ni 纯化方法是利用丁二酮肟(dimethylglyoxime, DMG)从基质元素中选择性螯合镍离子,通过离子交换树脂分离富集 Ni 元素。Cameron 等(2009)开发的使用 DMG 纯化 Ni 的流程将 Ni 回收率提高到接近 100%,不过,在纯化过程中,需要将样品的 pH 值调节至中性,因为 pH 值的变化会降低 Ni 的回收率。随后,部分学者提出使用有机试剂、无需调节 pH 值的 Ni 提纯流程(Gall et al., 2012; Gueguen et al., 2013; Chernonozhkin et al., 2015),但有机试剂的使用会引入较高的全流程空白(≥ 4 ng),难以适用于低 Ni 含量样品的分析。Wu 等(2019)开发了一种仅使用 DMG 和少量丙酮作为有机试剂的新型纯化方案,将全流程空白降到 0.4~1.2 ng,并且仅需要小样品量(600~800 ng Ni)就能完成高精度的 Ni 同位素测定。最近,Beunon 等

(2020)利用 AG1-X8 (200~400 目)阴离子交换树脂对盐酸和乙酸中化学元素的选择性吸附来分离 Ni。该流程的 Ni 回收率约为 96%,全流程空白 <0.25 ng。Ratnayake 等(2021)借助草酸和常见的无机酸,使用三个 AG50W-X8 (200~400 目)阳离子交换柱步骤,实现了~98.4%的 Ni 的回收与纯化,全流程空白为 (0.7 ± 0.3) ng。

2.2 质谱分析

早期对陨石物质 Ni 同位素的放射性和核合成效应研究使用 TIMS 进行分析(Morand and Allègre, 1983; Birck and Lugmair, 1988; Shukolyukov and Lugmair, 1993),随后使用 SIMS 分析 Ni 同位素的研究陆续发表(Tachibana and Huss, 2003; Guan et al., 2004; Mostefaoui et al., 2005; Tachibana et al., 2006)。随着 Ni 同位素的分析精度显著提高,开展了 Ni 同位素质量分馏的研究(Tanimizu and Hirata, 2006)。自 2006 年以来, Ni 同位素的分析测试几乎全部采用 MC-ICP-MS 完成(Quitté and Oberli, 2006; Gall et al., 2012; Gueguen et al., 2013; Hofmann et al., 2014; Spivak-Birndorf et al., 2018; Wu et al., 2019; Klaver et al., 2020; Saunders et al., 2020; Beunon et al., 2020; Ratnayake et al., 2021)。

Ni 同位素的分析流程包括样品溶解、化学提纯、质谱测定等过程,在整个流程中会发生基体效应,误差传递,空白引入,这些将影响样品测试结果的准确性,因此,仪器分馏校正对于获得准确的 Ni 同位素结果至关重要。Ni 同位素的质量歧视校正方法包括元素内标法(element doping)、样品-标样间叉法(standard-sample-bracketing, SSB)和双稀释剂法(double spike technique)。较早少数研究采用 Cu 元素内标法(Tanimizu and Hirata, 2006; Moynier et al., 2007)和 SSB(Quitté and Oberli, 2006)校正质量偏差;最近,Beunon 等(2020)采用 Cu 作为内标元素的内部校正和 SSB 的外部校正相结合完成数据校正。双稀释剂法是获得具有四个及以上同位素元素的精确同位素组成的最可靠方法(Klaver and Coath, 2019),目前被广泛应用于 Ni 同位素质量歧视校正(Cameron et al., 2009; Gall et al., 2012; Gueguen et al., 2013; Spivak-Birndorf et al., 2018; Wu et al., 2019; Ratnayake et al., 2021)。由于 ^{61}Ni 和 ^{62}Ni 是 Ni 元素两个自然丰度最小同位素,它们在质谱分析过程中产生最小的离子束,因此,主要使用 ^{61}Ni - ^{62}Ni 作为 Ni 同位素测试校正的双稀释剂(Cameron et al., 2009; Gall et al., 2012; Gueguen et

al., 2013; Spivak-Birndorf et al., 2018; Wu et al., 2019; Ratnayake et al., 2021)。

国内外多个实验室已经建立了高精度的 Ni 同位素分析方法,这些实验室报道了不同类型地质标样的 Ni 同位素组成,部分分析方法的 Ni 回收率、全流程空白值、以及典型岩浆岩标样的 Ni 同位素组成如表 2 所示。不同实验室报道的大部分岩浆岩标样的 $\delta^{60}\text{Ni}$ 值在误差范围内基本一致。除了两个低 Ni 含量的中酸性岩浆岩样品外(Gall, 2011),文献中报道的 Ni 同位素分析精度(2SD)均优于 0.095‰(Cameron et al., 2009; Gueguen et al., 2013; Wu et al., 2019; Li et al., 2020; Klaver et al., 2020; Saunders et al., 2020; Beunon et al., 2020; Ratnayake et al., 2021)。

Ni 同位素分析方法的建立和发展是 Ni 同位素相关研究蓬勃发展的前提和基础。采用 SIMS 直接分析固体样品的 Ni 同位素的优点是具有极高的空间分辨率,缺点是容易受到 ^{58}Fe 对 ^{58}Ni 和 ^{64}Zn 对 ^{64}Ni 的干扰,导致精度相对较低(约为 1‰; Quitté and Oberli, 2006)。TIMS 对 Ni 同位素的分析精度通常比 SIMS 好,但对于低 Fe/Ni 值的样品, TIMS 只能测量 $^{60}\text{Ni}/^{58}\text{Ni}$ 值,难以满足地球样品质量相关 Ni 同位素分馏研究的精度要求。MC-ICP-MS 显著提高了 Ni 同位素的分析精度(Cook et al., 2006; Quitté and Oberli, 2006; Tanimizu and Hirata, 2006),相关实验室报道 $\delta^{60}\text{Ni}$ 的长期外部精度均优于 0.1‰,部分实验室的达到~0.05‰,促进了 Ni 同位素研究的快速发展。

3 不同地质储库的镍同位素组成

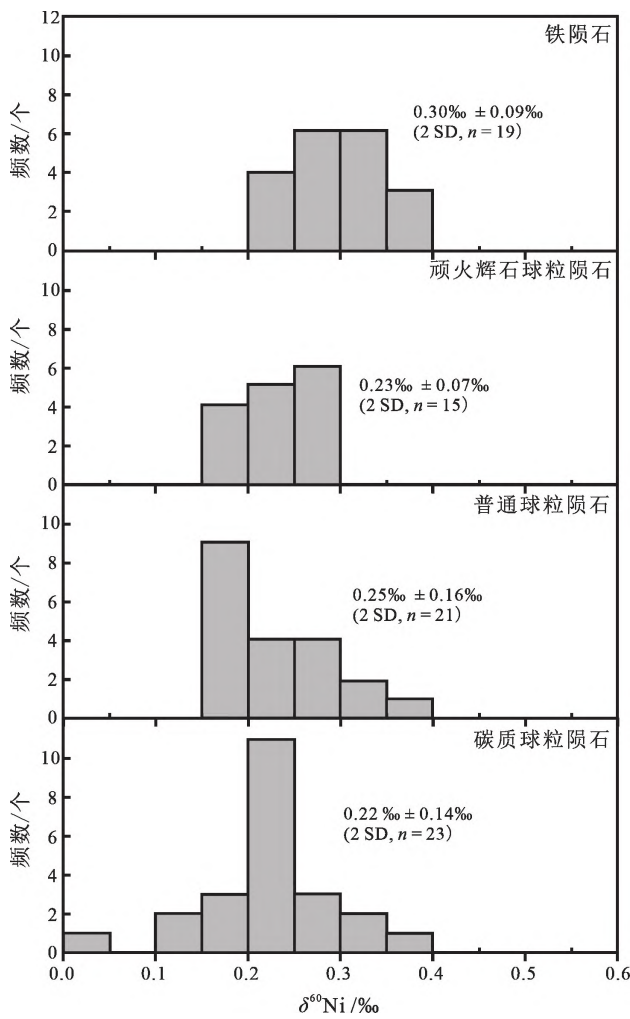
3.1 地外储库

Ni 是太阳系中的主要金属元素。陨石的 Ni 同位素组成可以为研究太阳系早期演化以及行星的形成过程提供重要的信息,因此,在过去的几十年里, Ni 同位素在地外储库的研究受到广泛关注(Birck and Lugmair, 1988; Shukolyukov and Lugmair, 1993; Tachibana and Huss, 2003; Mostefaoui et al., 2005; Tachibana et al., 2006; Chen et al., 2009; Steele et al., 2011)。早期质量相关的 Ni 同位素研究发现,球粒陨石、铁陨石和石铁陨石中金属相的 $\delta^{60}\text{Ni}$ 为 0.05‰~0.44‰,这些数据与地球样品在同一条同位素质量分馏线上,表明太阳系的 Ni 来自单一均质储库(Cook et al., 2006; Moynier et al., 2007)。综合已发表的 Ni 同位素数据(图 2)发

表 2 镍化学纯化的回收率、全程序空白值以及典型岩浆岩标样的 Ni 同位素组成

Table 2 Recovery rates of nickel chemical purification, total procedural blank contribution, and Ni isotope composition of rock reference materials

岩石类型	地质标样	[Ni] /($\mu\text{g/g}$)	$\delta^{60}\text{Ni}/\text{‰}$	2SD	分析次数	回收率/%	全流程 空白/ng	数据来源	
纯橄岩	DTS-1	2333	-0.086	0.008	3	98.4~100	0.7 \pm 0.3	Ratnayake 等(2021)	
			-0.08	0.03				Wang 等(2021)	
		2360	-0.082	0.009	8	>90	0.4~0.8	Klaver 等(2020)	
			-0.093	0.032	3	99.3	<0.25	Beunon 等(2020)	
			-0.077	0.073	32	\approx 100	<3	Gall 等(2017)	
			-0.069	0.006	2	81~93	<3	Chernonozhkin 等(2015)	
	2287	-0.07	0.04	4	>85	0.5~4	Gueguen 等(2013)		
		0.152	0.049	13	\approx 100	<3.6	Saunders 等(2020)		
	DTS-2		0.131	0.025	8	>90	0.4~0.8	Klaver 等(2020)	
			0.128	0.08	4		<20	Steele 等(2011)	
橄榄岩	JP-1	2327	0.114	0.03	3	98.4~100	0.7 \pm 0.3	Ratnayake 等(2021)	
			0.13	0.01				Wang 等(2021)	
		2460	0.124	0.003	12	>90	0.4~0.8	Klaver 等(2020)	
			0.127	0.032	7	99.2	<0.25	Beunon 等(2020)	
		2480	0.13	0.03	9	92~100	0.4~1.2	Li 等(2020)	
		2480	0.18	0.05	6	92~100	0.4~1.2	Wu 等(2019)	
		PCC-1	2343	0.134	0.029	1	81~93	<3	Chernonozhkin 等(2015)
				0.10	0.08	58		<20	Steele 等(2011)
	0.131			0.016	3	98.4~100	0.7 \pm 0.3	Ratnayake 等(2021)	
	辉绿岩	DNC-1	258.4	0.132	0.009	8	>90	0.4~0.8	Klaver 等(2020)
				0.133	0.032	3	99.3	<0.25	Beunon 等(2020)
			2380	0.13	0.05	5	92~100	0.4~1.2	Li 等(2020)
				0.141	0.06	17	\approx 100	<3	Gall 等(2017)
2325			0.166	0.048	8	81~93	<3	Chernonozhkin 等(2015)	
			0.12	0.07	34	85~95	0.5~2.5	Gall 等(2012)	
			0.34	0.08		\approx 100	2	Cameron 等(2009)	
W-2		70.4	0.142	0.044	3	98.4~100	0.7 \pm 0.3	Ratnayake 等(2021)	
			0.188	0.095	5	81~93	<3	Chernonozhkin 等(2015)	
			0.132	0.03	3	>85	0.5~4	Gueguen 等(2013)	
TDB-1	90.8	0.344	0.034	3	98.4~100	0.7 \pm 0.3	Ratnayake 等(2021)		
		0.29	0.06	3	92~100	0.4~1.2	Wu 等(2019)		
玄武岩	BHVO-2	119	0.04	0.01				Wang 等(2021)	
			0.026	0.059	36	\approx 100	<3.6	Saunders 等(2020)	
		115	-0.021	0.032	2	97.1	<0.25	Beunon 等(2020)	
			0.02	0.04	9	92~100	0.4~1.2	Li 等(2020)	
		115	0.03	0.06	6	92~100	0.4~1.2	Wu 等(2019)	
			0.083	0.019	5	81~93	<3	Chernonozhkin 等(2015)	
		BCR-2	12	-0.01	0.05	6			Estrade 等(2015)
				0.006	0.04	11	>85	0.5~4	Gueguen 等(2013)
				0.06	0.05	31	85~95	0.5~2.5	Gall 等(2012)
		AGV-2	17.9	0.13	0.03		\approx 100	2	Cameron 等(2009)
	0.228			0.03	3	98.4~100	0.7 \pm 0.3	Ratnayake 等(2021)	
	0.23			0.07				Wang 等(2021)	
	0.18			0.01				Wang 等(2021)	
9.5	0.22			0.06	8	92~100	0.4~1.2	Li 等(2020)	
9.5	0.21			0.06	5	92~100	0.4~1.2	Wu 等(2019)	
0.2	0.08				85~95	0.5~2.5	Gall 等(2012)		
0.2	0.07		\approx 100	2	Cameron 等(2009)				
安山岩	AGV-2	0.035	0.082	3	98.4~100	0.7 \pm 0.3	Ratnayake 等(2021)		
		0.02	0.01	3	92~100	0.4~1.2	Wu 等(2019)		
		0.14	0.17		85~95	0.5~2.5	Gall(2011)		
花岗岩长岩	JA-2	128.4	0.218	0.014	3	98.4~100	0.7 \pm 0.3	Ratnayake 等(2021)	
			0.02	0.09		85~95	0.5~2.5	Gall(2011)	
	GSP-2	17.1	0.01	0.05		92~100	0.4~1.2	Wu 等(2019)	
			0.185	0.02	3	98.4~100	0.7 \pm 0.3	Ratnayake 等(2021)	
	GSP-1	6.9	0.01	0.05		92~100	0.4~1.2	Wu 等(2019)	



球粒陨石 Ni 同位素数据引自 Cameron 等(2009), Steele 等(2011), Gueguen 等(2013), Gall 等(2017), Klaver 等(2020), Wang 等(2021); 铁陨石 Ni 同位素数据引自 Cameron 等(2009), Steele 等(2011), Gueguen 等(2013), Gall 等(2017)

图2 球粒陨石和铁陨石的 Ni 同位素组成

Fig. 2 Nickel isotopic compositions of chondrites and iron meteorites

现,碳质球粒陨石的 $\delta^{60}\text{Ni}$ 范围为 $0.02\text{‰} \sim 0.31\text{‰}$, 均值为 $0.22\text{‰} \pm 0.14\text{‰}$ ($2\text{SD}, n = 23$); 普通球粒陨石的 $\delta^{60}\text{Ni}$ 范围为 $0.16\text{‰} \sim 0.37\text{‰}$, 均值为 $0.23\text{‰} \pm 0.10\text{‰}$ ($2\text{SD}, n = 20$); 顽火辉石球粒陨石的 $\delta^{60}\text{Ni}$ 范围为 $0.18\text{‰} \sim 0.29\text{‰}$, 均值为 $0.23\text{‰} \pm 0.07\text{‰}$ ($2\text{SD}, n = 15$) (Cameron et al., 2009; Steele et al., 2011; Gueguen et al., 2013; Gall et al., 2017)。球粒陨石显示出很大程度的 Ni 同位素变化 ($\delta^{60}\text{Ni} = 0.02\text{‰} \sim 0.37\text{‰}$), 碳质球粒陨石比普通球粒陨石和顽火辉石球粒陨石的 $\delta^{60}\text{Ni}$ 变化范围更大, 但三类球粒陨石的平均 $\delta^{60}\text{Ni}$ 值在误差范围内一致 (图 2)。球粒陨石的 Ni 同位素平均值为 $\delta^{60}\text{Ni} = 0.23\text{‰} \pm 0.14\text{‰}$ ($2\text{SD}, n = 58$), 与球粒陨石相比, 铁陨石的 $\delta^{60}\text{Ni}$ 变

化范围较小 ($\delta^{60}\text{Ni} = 0.20\text{‰} \sim 0.36\text{‰}$), Ni 同位素组成 ($0.30\text{‰} \pm 0.09\text{‰}$, $2\text{SD}, n = 19$) 系统偏重 (图 2) (Cameron et al., 2009; Gall, 2011; Gueguen et al., 2013; Gall et al., 2017; Klaver et al., 2020; Wang et al., 2021)。

3.2 地幔储库和全硅酸盐地球

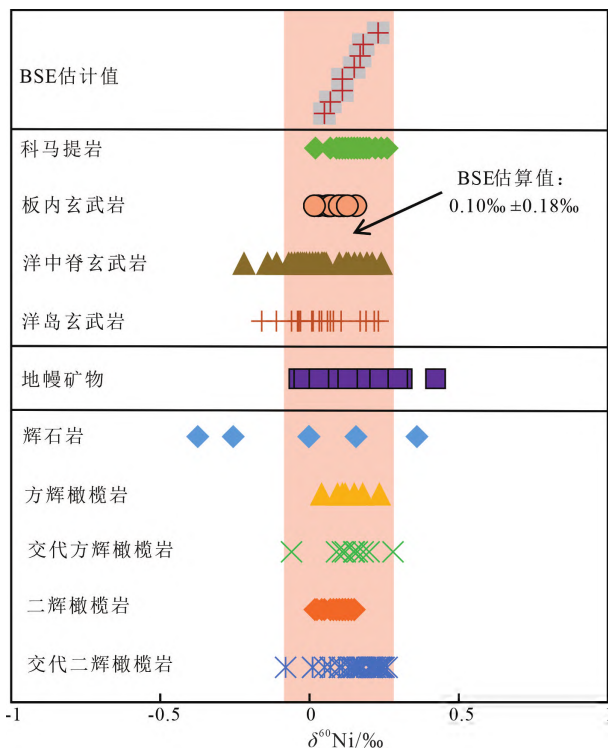
地幔是地球上最大的硅酸盐 Ni 储库, 地幔中的 Ni 总量约为 7.9×10^{21} kg, 占地球上与硅酸盐结合 Ni 总量的 99.97% (McDonough and Sun, 1995)。可以通过两种途径限定地幔的 Ni 同位素特征: 一是直接研究地幔包体及其组成矿物的 Ni 同位素组成; 二是通过研究幔源岩浆岩 (如科马提岩和各类玄武岩) 反演地幔源区的 Ni 同位素组成。

3.2.1 地幔包体及其组成矿物的镍同位素组成

地幔橄榄岩包体被认为是地幔发生不同程度部分熔融之后的残留, 其中方辉橄榄岩经历了较高级别的部分熔融, 而二辉橄榄岩经历了相对较低的部分熔融程度。研究表明, 地幔橄榄岩全岩的 Ni 同位素组成变化明显, $\delta^{60}\text{Ni}$ 在 $-0.08\text{‰} \sim 0.28\text{‰}$ 之间 (图 3) (Gall et al., 2017; Klaver et al., 2020; Saunders et al., 2020; Wang et al., 2021)。其中, 二辉橄榄岩的 $\delta^{60}\text{Ni}$ 为 $0.02\text{‰} \sim 0.15\text{‰}$, 均值为 $0.10\text{‰} \pm 0.06\text{‰}$ ($2\text{SD}, n = 32$), 与二辉橄榄岩类似, 方辉橄榄岩的 $\delta^{60}\text{Ni}$ 为 $0.04\text{‰} \sim 0.23\text{‰}$, 均值为 $0.13\text{‰} \pm 0.12\text{‰}$ ($2\text{SD}, n = 8$)。与未遭受交代作用影响的地幔橄榄岩相比, 受到交代作用影响的地幔橄榄岩具有更大的 Ni 同位素变化, 其中交代二辉橄榄岩的 $\delta^{60}\text{Ni}$ 为 $-0.08\text{‰} \sim 0.26\text{‰}$, 均值为 $0.16\text{‰} \pm 0.16\text{‰}$ ($2\text{SD}, n = 34$); 交代方辉橄榄岩的 $\delta^{60}\text{Ni}$ 范围为 $-0.08\text{‰} \sim 0.28\text{‰}$, 均值为 $0.14\text{‰} \pm 0.16\text{‰}$ ($2\text{SD}, n = 11$)。与地幔橄榄岩相比, 地幔辉石岩具有更大的 $\delta^{60}\text{Ni}$ 变化范围 ($-0.38\text{‰} \sim 0.36\text{‰}$, 均值为 $-0.02\text{‰} \pm 0.54\text{‰}$ ($2\text{SD}, n = 6$)) (图 3) (Gall et al., 2017; Klaver et al., 2020; Saunders et al., 2020)。

除了 Gall 等(2017)报道的一个单斜辉石样品具有极重的 Ni 同位素组成外 ($\delta^{60}\text{Ni} = 2.83\text{‰} \pm 0.11\text{‰}$), 文献中报道的五种地幔矿物 (橄榄石、斜方辉石、单斜辉石、尖晶石和石榴石) 的 Ni 同位素组成均在地幔橄榄岩全岩的 Ni 同位素组成变化范围之内 (图 3)。Saunders 等(2020)发现同一个地幔橄榄岩样品中矿物之间也存在明显的 Ni 同位素差异, 同一样品中单斜辉石具有最轻的 Ni 同位素组成, 而尖晶石具有最重的 Ni 同位素组成, 橄榄石和斜方辉石的 Ni 同位素组成介于二者之间并具有相似的变化范围。

3.2.2 幔源岩浆岩的镍同位素组成 科马提岩是镁含量极高 ($MgO > 18\%$) 的超镁铁质岩石,代表了地幔高温(比玄武岩高 $200 \sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$)且高程度部分熔融($35\% \sim 50\%$)的产物(Arndt et al., 1997)。由于在高温过程中,稳定同位素的平衡分馏非常有限(Urey, 1947),因此,科马提岩应该具有与其源区相似的 Ni 同位素组成(Dauphas et al., 2010)。已发表科马提岩的 $\delta^{60}\text{Ni}$ 值为 $0.02\text{‰} \sim 0.26\text{‰}$,均值为 $0.15\text{‰} \pm 0.06\text{‰}$ (2SD, $n = 20$) (Gall et al., 2017; Wang et al., 2019a, 2021),科马提岩具有与地幔橄榄岩相似的 Ni 同位素变化范围(图 3)。



数据来源: Cameron 等(2009); Gall (2011); Steele 等(2011); Gueguen 等(2013); Gall 等(2017); Elliott 和 Steele (2017); Wang 等(2019a, 2021); Saunders 等(2020, 2022); Klaver 等(2020)

图 3 不同类型岩浆岩样品、地幔矿物的 Ni 同位素组成与 BSE 的估计值

Fig. 3 The Ni isotopic compositions of different magmatic rock samples, and mantle minerals and the estimated value of BSE

已发表洋中脊玄武岩(MORB)的 Ni 同位素组成有明显差异, $\delta^{60}\text{Ni}$ 值为 $-0.22\text{‰} \sim 0.24\text{‰}$ (Cameron et al., 2009; Gall, 2011; Gueguen et al., 2013; Wang et al., 2021; Saunders et al., 2022), 平均值为 $0.03\text{‰} \pm 0.20\text{‰}$ (2SD, $n = 37$)。最早的研究分析了东太平洋的 3 个 MORB 样品, 显示 $\delta^{60}\text{Ni}$ 值为

$0.01\text{‰} \sim 0.24\text{‰}$ (Cameron et al., 2009)。之后, Gall (2011) 分析了来自大西洋、印度洋和东太平洋扩张脊的 8 个 MORB 样品, 得到的 Ni 同位素组成为 $-0.22\text{‰} \sim 0.04\text{‰}$ 。通过进一步与地幔橄榄岩的 Ni 同位素组成进行对比, 发现 MORB 的 $\delta^{60}\text{Ni}$ 平均值小于地幔橄榄岩, 因此, 这些研究认为这样的差异性特征是由于地幔部分熔融过程所导致的, 轻的 Ni 同位素在部分熔融过程中优先富集在熔体相中(Gall, 2011)。然而, 最新的研究发现 MORB 与地幔橄榄岩具有相似的 $\delta^{60}\text{Ni}$ 范围 ($-0.06\text{‰} \sim 0.21\text{‰}$), 部分熔融过程不会产生显著的 Ni 同位素分馏(Wang et al., 2021; Saunders et al., 2022)。此外, 亏损型 MORB (N-MORB) 的 Ni 同位素组成 ($0.14\text{‰} \pm 0.10\text{‰}$, 2SD, $n = 5$) 比富集型 MORB (E-MORB) ($0.00\text{‰} \pm 0.06\text{‰}$, 2SD, $n = 7$) 偏重(Saunders et al., 2022)。

到目前为止, 已发表的洋岛玄武岩(OIB) Ni 同位素数据相对较少, OIB 的 $\delta^{60}\text{Ni}$ 为 $-0.16\text{‰} \sim 0.23\text{‰}$, 均值为 $0.04\text{‰} \pm 0.22\text{‰}$ (2SD, $n = 20$) (Gueguen et al., 2013; Wang et al., 2021; Saunders et al., 2022)。其中, 来自亚速尔群岛的 OIB 样品具有最轻的 Ni 同位素组成, 其 $\delta^{60}\text{Ni}$ 均值为 $-0.10\text{‰} \pm 0.10\text{‰}$ (2SD, $n = 3$) (Saunders et al., 2022), 来自冰岛的 OIB 样品具有最重的 Ni 同位素组成, 其 $\delta^{60}\text{Ni}$ 均值为 $0.13\text{‰} \pm 0.16\text{‰}$ (2SD, $n = 7$) (Saunders et al., 2022); 而来自夏威夷的 OIB 样品其 Ni 同位素组成介于二者之间, $\delta^{60}\text{Ni}$ 均值为 $0.04\text{‰} \pm 0.16\text{‰}$ (2SD, $n = 8$) (Gueguen et al., 2013; Wang et al., 2021; Saunders et al., 2022)。

此外, Saunders 等(2022)还研究了来自 Cameroon Line 的板内玄武岩样品, 发现它们的 Ni 同位素组成非常相似, $\delta^{60}\text{Ni}$ 为 $0.02\text{‰} \sim 0.12\text{‰}$, 均值为 $0.08\text{‰} \pm 0.05\text{‰}$ ($n = 15$)。并且形成于海洋 ($\delta^{60}\text{Ni} = 0.07\text{‰} \pm 0.07\text{‰}$, $n = 2$) 和陆地 ($\delta^{60}\text{Ni} = 0.08\text{‰} \pm 0.05\text{‰}$, $n = 13$) 的样品之间没有可分辨的 Ni 同位素差异。

3.2.3 全硅酸盐地球的镍同位素组成 全硅酸盐地球(Bulk Silicate Earth, BSE)是指除铁-镍金属核外的地幔和地壳的平均成分, 代表了在吸积和地核分异之后, 尚未经进一步成分演化(地壳形成)的“原始地幔”。确定 BSE 的 Ni 同位素组成是利用 Ni 同位素制约地球演化和示踪不同地质过程的前提和关键。迄今为止, 已发表的 BSE 的 $\delta^{60}\text{Ni}$ 估计值为 $0.05\text{‰} \sim 0.23\text{‰}$ (图 3)。Cameron 等(2009)基于一系列地幔橄榄岩、玄武岩标样以及代表地壳成分

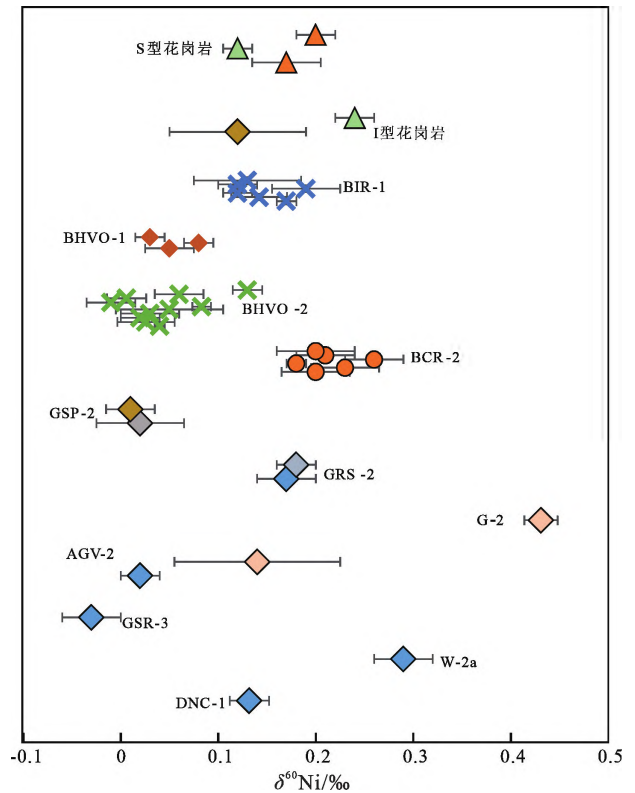
的黄土和河流沉积物的 Ni 同位素组成,获得了 BSE 的第一个 $\delta^{60}\text{Ni}$ 估计值 ($\delta^{60}\text{Ni}_{\text{BSE}} = 0.15\text{‰} \pm 0.24\text{‰}$), 随后, Steele 等 (2011) 以 3 种超镁铁质标样 (PCC-1、JP-1 和 DTS2) 的加权平均值代表 BSE 的 $\delta^{60}\text{Ni}$ 估计值 ($\delta^{60}\text{Ni}_{\text{BSE}} = 0.18\text{‰} \pm 0.04\text{‰}$)。Gueguen 等 (2013) 基于对超镁铁质火成岩、新鲜和蚀变玄武岩以及深海黏土的研究,认为 BSE 有更轻的 Ni 同位素组成, 获得 $\delta^{60}\text{Ni}_{\text{BSE}} = 0.05\text{‰} \pm 0.05\text{‰}$ 。然而, Gall 等 (2017) 通过对地幔包体全面的 Ni 同位素研究,指出 BSE 的 Ni 同位素组成与球粒陨石相似,得到 $\delta^{60}\text{Ni}_{\text{BSE}}$ 为 $0.23\text{‰} \pm 0.06\text{‰}$ 。最近,随着更多地幔橄榄岩 Ni 同位素数据的积累,大部分新的研究提出 BSE 的 Ni 同位素组成比球粒陨石轻 ($0.12\text{‰} \pm 0.05\text{‰}$, Klaver et al., 2020; $0.11\text{‰} \pm 0.06\text{‰}$, Wang et al., 2021; $0.08\text{‰} \pm 0.06\text{‰}$, Saunders et al., 2022)。

地幔高程度部分熔融形成的科马提岩和较低程度部分熔融形成的玄武岩 (MORB、OIB、板内玄武岩) 具有与地幔橄榄岩相似的 Ni 同位素变化范围 (图 3), 由饱满地幔橄榄岩代表的 $\delta^{60}\text{Ni}_{\text{BSE}}$ 值 ($0.11\text{‰} \pm 0.06\text{‰}$, Wang et al., 2021) 比由玄武岩样品获得的 $\delta^{60}\text{Ni}_{\text{BSE}}$ 估计值 ($0.08\text{‰} \pm 0.06\text{‰}$, Saunders et al., 2022) 轻微偏重。由于观察到地幔橄榄岩和地幔熔融产物的 $\delta^{60}\text{Ni}$ 范围较广,单独的某一类岩石可能无法在体积上代表实际的 BSE。

鉴于 Ni 同位素在地幔部分熔融和岩浆结晶分异过程中没有发生明显分馏 (详见下述第 4 节), 综合当前已发表的、所有的地幔橄榄岩、MORB、OIB、板内玄武岩和科马提岩的 Ni 同位素数据,获得平均值 $\delta^{60}\text{Ni}$ 为 $0.10\text{‰} \pm 0.18\text{‰}$ (2SD, $n = 179$), 可能代表 BSE 的 Ni 同位素组成。

3.3 地壳

尽管地壳中镍仅占整体地球镍的 0.03% (McDonough and Sun, 1995), 但地壳 Ni 同位素储库的调查对理解 Ni 的地球化学循环至关重要。目前只有一项研究报道了花岗岩样品的 Ni 同位素组成, 结果表明岩浆岩成因的 I 型花岗岩 ($\delta^{60}\text{Ni} = 0.18\text{‰} \pm 0.16\text{‰}$, $n = 2$) 与沉积岩成因的 S 型花岗岩 ($\delta^{60}\text{Ni} = 0.16\text{‰} \pm 0.08\text{‰}$, $n = 3$) 之间没有明显 Ni 同位素差异 (Gall, 2011)。此外, 还有一些火成岩标样包括安山岩 (JA-1、AGV-2)、花岗岩 (G-2) 和花岗闪长岩 (GSP-2) 数据发表 (图 4), 其 $\delta^{60}\text{Ni}$ 值为 $-0.03\text{‰} \sim 0.43\text{‰}$, 这些岩石标样 $\delta^{60}\text{Ni}$ 值的显著变化暗示 Ni 同位素在岩浆演化晚期阶段可能会发生较明显的分馏。



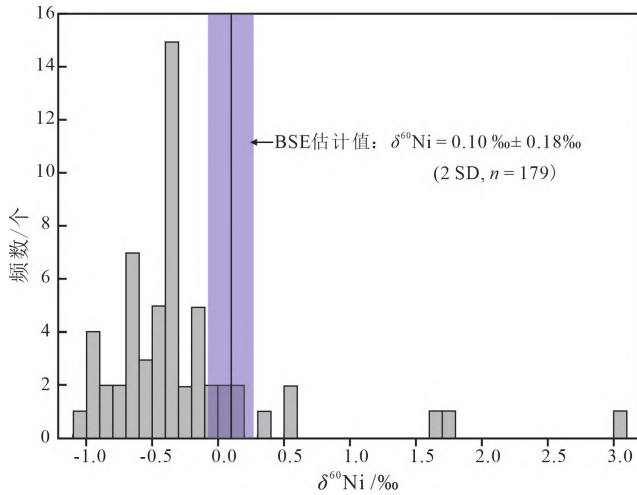
花岗岩 Ni 同位素数据引自 Gall (2011), 岩石标样的 Ni 同位素数据来自 Gall (2011), Gueguen 等 (2013), Wu 等 (2019) 和 Li 等 (2021); BHVO-1, BHVO-2, BIR-1, BCR-2 是玄武岩标样, DNC-1 和 W-2a 是辉绿岩标样, GSR-2, GSR-3, AGV-2 是安山岩标样, GSP-2 是花岗闪长岩标样, G-2 是花岗岩标样

图 4 地壳岩石标样和花岗岩样品的 Ni 同位素组成

Fig. 4 Nickel isotopic compositions of crustal rock standards and granites

3.4 岩浆硫化物矿石/矿物 (含岩浆硫化物岩石) 的镍同位素组成

与硅酸盐样品 $\delta^{60}\text{Ni}$ 值的相对集中不同, 岩浆硫化物的 Ni 同位素变化范围非常大, $\delta^{60}\text{Ni}$ 为 $-1.55\text{‰} \sim 3.01\text{‰}$, 均值为 $-0.33\text{‰} \pm 1.54\text{‰}$ (2SD, $n = 60$) (图 5)。Tanimizu 和 Hirata (2006) 首次报道了加拿大 Sudbury 的镍黄铁矿 ($\delta^{60}\text{Ni} = 0.51\text{‰}$) 和 Thompson 的针硫镍矿 ($\delta^{60}\text{Ni} = -0.32\text{‰}$) 的 Ni 同位素组成, 发现两种硫化物矿物的 $\delta^{60}\text{Ni}$ 值有明显差异, 后续的研究发现含硫化物的全岩样品具有显著的 Ni 同位素变化 ($-0.93\text{‰} \sim 0.58\text{‰}$) (Gall, 2011)。这些数据表明, 涉及硫化物的高温岩浆系统中存在明显的 Ni 同位素分馏。来自澳大利亚 Agnew-Wiluna、加拿大 Abitibi、津巴布韦 Trojan 和 Shangani 及美国 Duluth 的硫化物样品的 $\delta^{60}\text{Ni}$ 为 $-1.06\text{‰} \sim 0.15\text{‰}$ (Gueguen et al., 2013; Hofmann et al., 2014; Asp, 2016), 最新的研究系统分析了苏必



数据来源:Tanimizu 和 Hirata(2006), Steele 等(2011), Gueguen 等(2013), Hofman 等(2014), Asp(2016), Smith 等(2022)

图 5 岩浆硫化物矿石/矿物(含岩浆硫化物岩石)的 Ni 同位素组成

Fig. 5 Nickel isotopic compositions of magmatic sulfide ores/minerals (magmatic sulfide-bearing rocks)

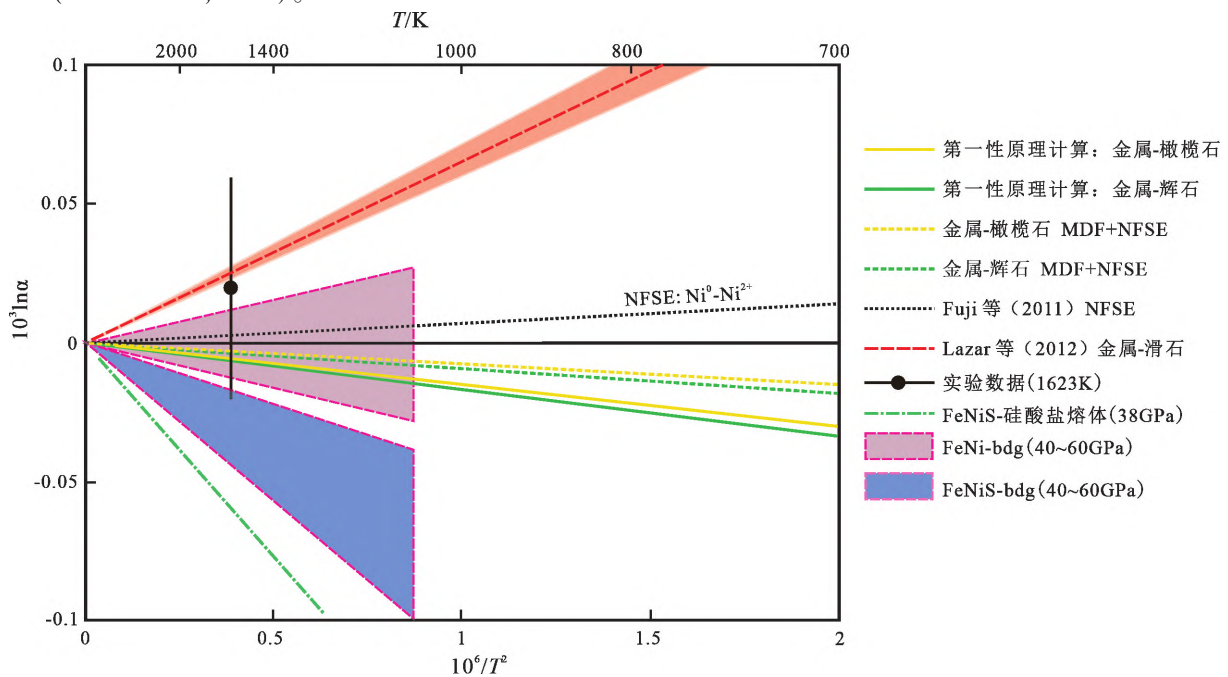
利尔湖地区变质围岩中的块状硫化物、火成岩中的硫化物和沉积岩中硫化物的 Ni 同位素组成,除了两个富铜岩浆硫化物样品的 $\delta^{60}\text{Ni}$ 高达 1.64‰和 3.01‰,大多数岩浆硫化物样品的 $\delta^{60}\text{Ni}$ 为在 -0.45‰ ~ 0.17‰(Smith et al., 2022)。

4 高温地质过程的镍同位素分馏行为

4.1 核幔分异过程中的镍同位素

已有部分研究利用高温高压实验(Lazar et al., 2012; Guignard et al., 2020)和第一性原理计算(Guignard et al., 2020; Wang et al., 2021)制约核幔分异过程中的 Ni 同位素分馏。在不同温度(773~1173 K)条件下,金属与滑石之间的 Ni 同位素分馏实验表明,金属相优先富集重的 Ni 同位素,并且同位素分馏系数与温度之间呈显著负相关关系 [$\Delta^{62}\text{Ni}_{\text{金属-滑石}} = 0.26(\pm 0.02) \times 10^6/T^2$] (Lazar et al., 2012)。根据该方程外推表明,在核幔边界条件下($T=2500\text{ K}$),金属和滑石之间的 Ni 同位素分馏可以忽略不计 ($\Delta^{62}\text{Ni}_{\text{金属-滑石}} = 0.025\text{‰} \sim 0.045\text{‰}$)。高温平衡实验及对不同金属-硅酸盐矿物的第一性原理计算表明,在 1623 K 的条件下,纯镍金属和硅酸盐熔体间的 Ni 同位素分馏 ($\Delta^{62}\text{Ni}_{\text{金属-硅酸盐}}$) 分别为 $0.02\text{‰} \pm 0.04\text{‰}$ 和 0.006‰ (图 6) (Guignard et al., 2020),这些结果表明核幔分异过程中没有发生明显的 Ni 同位素分馏。

Wang 等(2021)通过第一性原理计算了地球上主要含镍相(橄榄石、沃兹利特石、林伍德石、布里



铁镍合金、铁镍硫合金与布里奇曼石及铁镍硫熔体与硅酸盐熔体之间第一性原理计算的镍平衡分馏因子来自 Wang 等(2021), 金属和滑石之间的镍分馏因子来自 Lazar 等(2012), 金属与橄榄石、辉石之间的镍平衡分馏因子来自 Guignard 等(2020)

bdg—布里奇曼石; MDF—质量相关分馏; NFSE—核体积效应(Fujii et al., 2011)

图 6 第一性原理计算及高温高压实验获得的 Ni 同位素平衡分馏因子

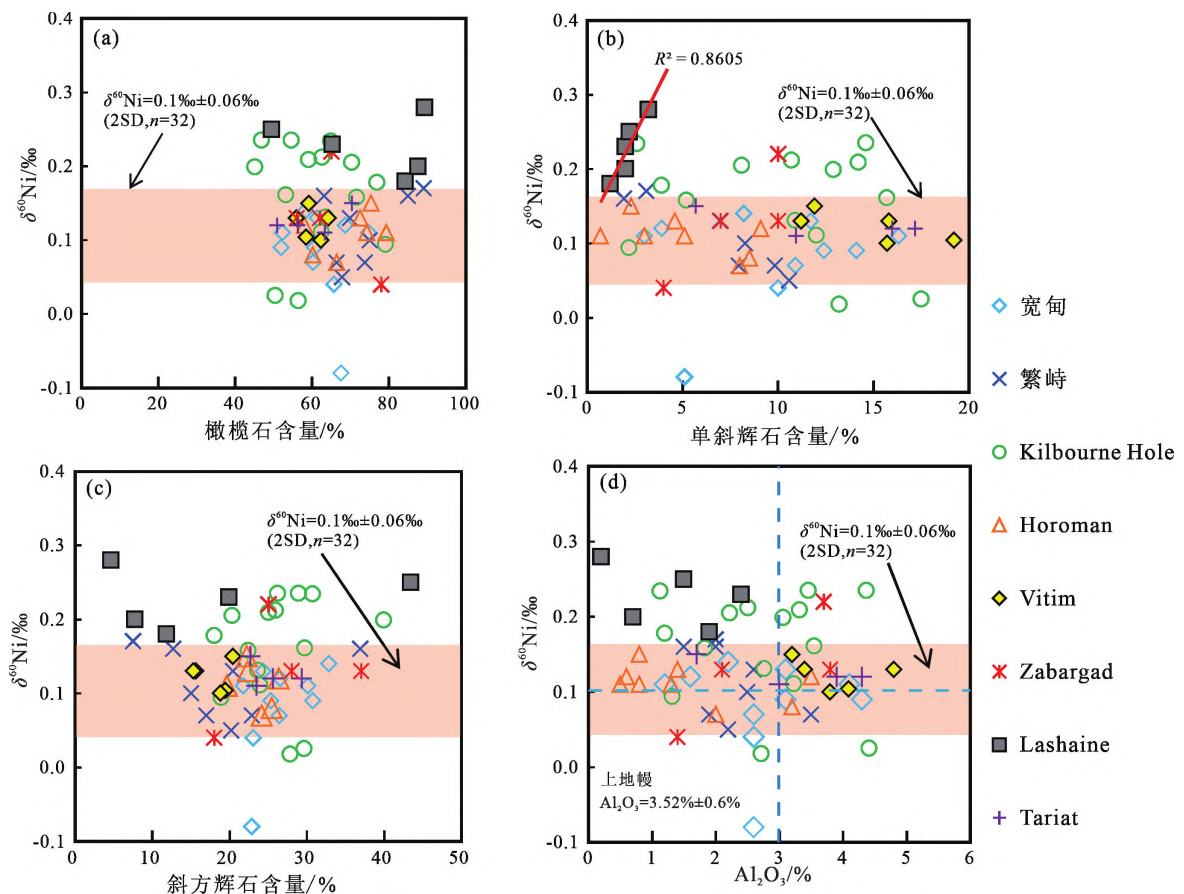
Fig. 6 Nickel isotopic equilibrium fractionation factors obtained from First-Principles calculations and high temperature and high-pressure experiments

奇曼石及铁镍合金)之间的 Ni 同位素分馏系数,结果发现在地幔过渡带和下地幔中含镍相之间的 Ni 同位素分馏很小(2000K 时 $\Delta^{60}\text{Ni}<0.03\text{‰}$),地核形成条件下铁镍合金和硅酸盐之间的 Ni 同位素分馏也可以忽略不计($p = 25 \sim 130 \text{ GPa}$, $\Delta^{60}\text{Ni}<0.006\text{‰}$;图 6)。高温高压实验和第一性原理计算的结果一致表明,核幔分异过程难以产生明显的 Ni 同位素分馏。因此,BSE 与球粒陨石之间的 Ni 同位素差异不是由核幔分异过程导致的(Lazar et al., 2012;Guignard et al., 2020;Wang et al., 2021)。

4.2 地幔部分熔融过程的镍同位素

前人对地幔部分熔融过程中 Ni 同位素的分馏进行了详细的探讨(Gall et al., 2017;Klaver et al., 2020;Saunders et al., 2020;Wang et al., 2021)。早期的研究发现,相对于地幔橄榄岩和科马提岩,全球不同地区(包括大西洋、印度洋和东太平洋洋中

脊)MORB 样品的 Ni 同位素组成都偏轻(均值为 $-0.09\text{‰}\pm 0.15\text{‰}$, 2SD , $n = 8$),据此推测上地幔的部分熔融会引起 Ni 同位素的分馏(Gall, 2011)。Gall 等(2017)系统分析了不同类型地幔橄榄岩以及它们组成矿物的 Ni 同位素成分,基于来自坦桑尼亚克拉通 Lashaine 橄榄岩全岩 $\delta^{60}\text{Ni}$ 与样品中单斜辉石矿物含量之间的正相关性(图 7b),作者认为地幔中的 Ni 同位素变化可能受单斜辉石矿物含量变化的控制。在地幔部分熔融过程中,具有重 Ni 同位素特征的单斜辉石矿物优先熔融,不同熔融程度导致残余地幔橄榄岩呈现不同的 Ni 同位素特征(Gall et al., 2017)。考虑到 Ni 在橄榄石中具有强烈的相容性(橄榄石的 Ni 含量约为 $3000 \mu\text{g/g}$,而单斜辉石的 Ni 含量 $<500 \mu\text{g/g}$),且在地幔橄榄岩中单斜辉石的矿物含量显著低于橄榄石(Witt-Eickchen and O'Neill, 2005),因此,单斜辉石矿物含量的变化不



数据来源:Gall 等(2017),Klaver 等(2020),Saunders 等(2020),Wang 等(2021)及其参考文献;原始地幔的 Al_2O_3 含量和单斜辉石

模式丰度分别来自 Palme 和 O'Neill(2014)和 Walter(2014);

宽甸、繁峙:中国华北克拉通;Kilbourne Hole:美国墨西哥;Horoman:日本北海道;Vitim:俄罗斯西伯利亚克拉通;

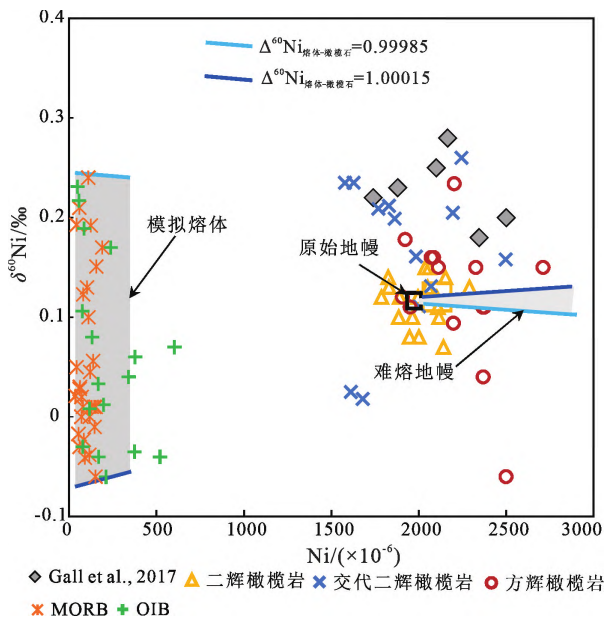
Zabargad:埃及红海;Lashaine:坦桑尼亚克拉通;Tariat:蒙古西伯利亚克拉通

图 7 地幔捕虏体的 Ni 同位素与矿物模式丰度(a、b、c)及全岩亏损指数 Al_2O_3 含量(d)的相关性

Fig. 7 Nickel isotopic compositions of mantle peridotites versus degree of melt depletion; modal compositions of olivine, clinopyroxene, orthopyroxene (a, b, c) and whole rock Al_2O_3 content (d)

太可能控制地幔样品全岩的 Ni 同位素组成。此外,综合已发表的地幔橄榄岩数据,没有发现任何部分熔融指标(例如橄榄石、单斜辉石、斜方辉石矿物含量以及全岩 Al_2O_3 含量)与 $\delta^{60}\text{Ni}$ 存在相关性(图 7a-7d),表明与部分熔融过程相关的矿物含量变化以及成分变化不会显著影响全岩的 Ni 同位素特征。Saunders 等(2020)分析了 3 个二辉橄榄岩捕虏体的 5 种矿物相(橄榄石、单斜辉石、斜方辉石、尖晶石和石榴子石)的 Ni 同位素组成,发现 5 种矿物间的 Ni 同位素差异很小,同一样品中最重相(橄榄石)与最轻相(单斜辉石)的 $\delta^{60}\text{Ni}$ 最大差为 0.12‰,这些数据表明全岩 $\delta^{60}\text{Ni}$ 的变化不太可能由部分熔融所导致(Saunders et al., 2020)。

Klaver 等(2020)应用批式部分熔融模型并结合不同的矿物-熔体分配系数模拟了地幔部分熔融过程中 Ni 同位素的行为,结果显示即使发生 40% 的地幔部分熔融,其产生的 $\delta^{60}\text{Ni}$ 分馏小于 0.01‰(图 8),进一步表明地幔部分熔融过程中 Ni 同位素没有发生显著的分馏。



灰色区域显示模拟的熔体和熔融残余的 Ni 同位素组成,其中橄榄石和熔体之间的分配系数及分馏因子分别为:

$$D_{\text{Ol-melt}}^{\text{Ni}} = 8 \sim 30 \text{ 及 } \alpha_{\text{Ol-melt}} = 0.99985 \sim 1.00015.$$

详细的模拟参数参考 Klaver 等(2020)

图 8 原始地幔平衡熔融模拟计算

Fig. 8 The primitive mantle equilibrium melting model calculation

4.3 结晶分异过程的镍同位素分馏

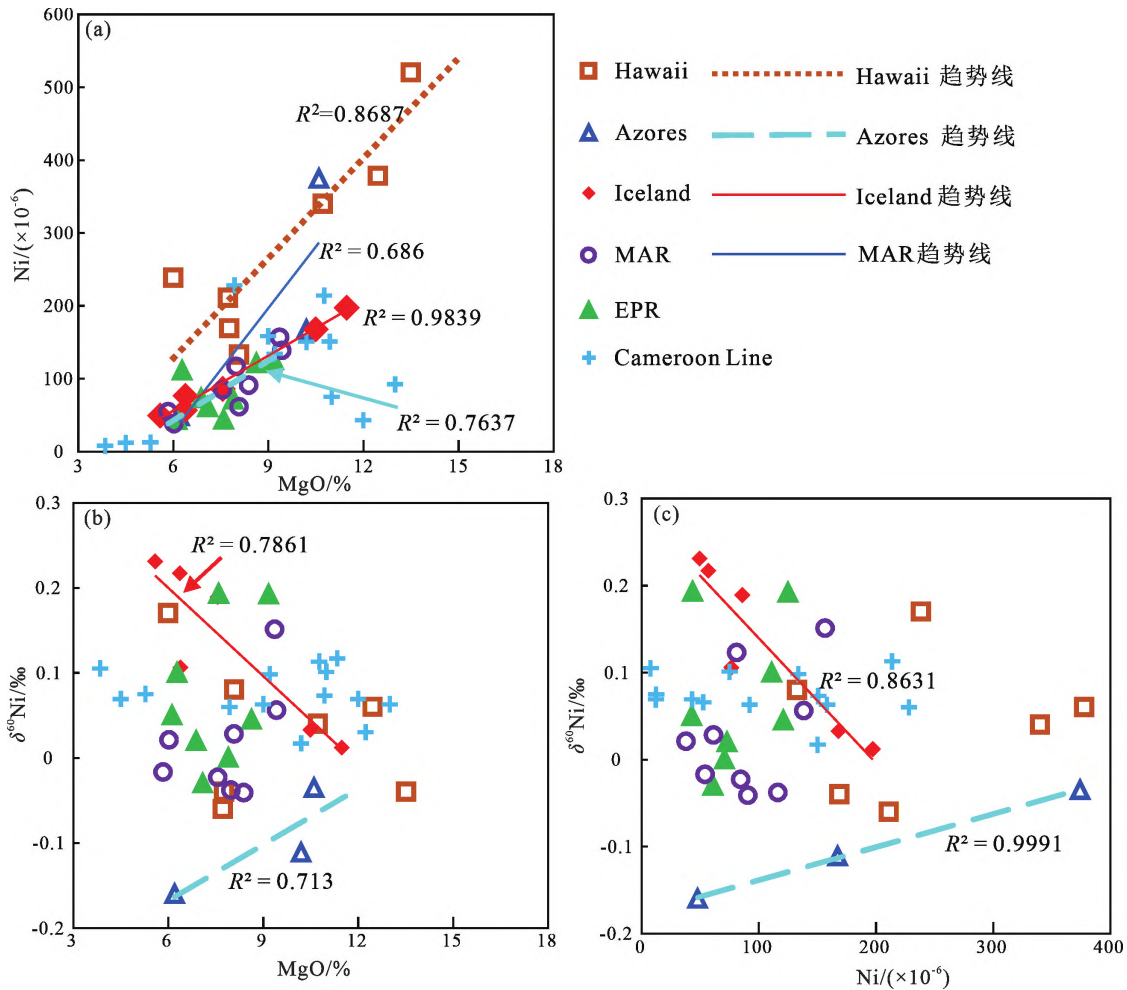
Saunders 等(2022)系统总结了来自不同构造背景(包括洋中脊、洋岛和板内火山活动)镁铁质岩石的 Ni 同位素组成,发现它们 $\delta^{60}\text{Ni}$ 的均值在误差范

围内一致,表明构造环境并非控制镁铁质岩石中的 Ni 同位素变化的主要因素。镁铁质岩浆中 MgO、Ni 含量的变化主要受橄榄石分异的控制(图 9a),尽管镁铁质岩浆的 Ni 含量主要受分离结晶的控制,但不同构造背景样品的 Ni 含量及 MgO 与 $\delta^{60}\text{Ni}$ 没有明显的相关性(图 9b、9c),表明硅酸盐矿物分离结晶对 Ni 同位素的影响不明显(Saunders et al., 2022)。此外,尽管观察到冰岛和亚速尔群岛 OIB 样品的 $\delta^{60}\text{Ni}$ 与 MgO 和 Ni 含量存在相关性,但由于来自单一 OIB 环境的样品数量有限,还无法明确评估结晶分异过程对其 Ni 同位素的影响。

目前,对中性岩浆演化过程中的 Ni 同位素分馏尚未有系统研究。基于少数花岗岩及中酸性岩石标样的 $\delta^{60}\text{Ni}$ 有较大的变化范围(图 5),中酸性岩浆演化过程可能存在一定程度的 Ni 同位素分馏,但分馏程度和规律尚不清楚。

4.4 地幔交代作用对地幔镍同位素的影响

地幔部分熔融和岩浆结晶分异过程都无明显的 Ni 同位素分馏(Klaver et al., 2020; Saunders et al., 2020, 2022; Wang et al., 2021),因此,地幔包体中观察到的 Ni 同位素变化($\delta^{60}\text{Ni} = -0.375\text{‰} \sim 0.36\text{‰}$)可能反映了其他地质过程对其的影响。地幔交代作用广泛存在于大陆岩石圈地幔,以地幔橄榄岩中不相容元素的高度富集或者出现次级交代矿物(如角闪石、金云母)为特征(Ionov et al., 2002; Grégoire et al., 2003; Simon et al., 2003; Pearson et al., 2014)。综合已有的数据发现,具有交代特征的地幔橄榄岩的 $\delta^{60}\text{Ni}$ 变化范围比未经历交代的地幔橄榄岩更大(图 3),暗示交代过程可能产生 Ni 同位素分馏,导致地幔橄榄岩的 Ni 同位素变得更重或更轻。Klaver 等(2020)认为熔体或流体和地幔橄榄岩之间的平衡反应不会显著改变橄榄岩的 Ni 同位素组成。在同一项工作中,有硫化物参与的交代作用被认为是少数橄榄岩捕虏体具有较轻的 Ni 同位素组成的原因,模拟计算结果表明,增加 0.04% 的镍黄铁矿($\delta^{60}\text{Ni} = -1\text{‰}$)与橄榄岩重新平衡,可以使捕虏体全岩的 $\delta^{60}\text{Ni}$ 值下降 0.07‰(Klaver et al., 2020)。然而,后续的研究发现,尽管一些橄榄岩有轻的 Ni 同位素组成,但它们的 $\delta^{60}\text{Ni}$ 与硫含量没有相关性(Saunders et al., 2020)。基于 $\delta^{60}\text{Ni}$ 与全岩铁含量的负相关性,以及与 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 的正相关性, Saunders 等(2020)认为轻 Ni 同位素组成与富集地幔有关,古老俯冲残余洋壳的再循环是产生这种富集地幔的可能机制,但还有待更系统的研究约束。



数据来源: Cameron 等(2009), Gueguen 等(2013), Wang 等(2021), Saunders 等(2022) 及其参考文献

图 9 玄武岩全岩 Ni 浓度与 MgO(a)、 $\delta^{60}\text{Ni}$ 与 MgO(b)、 $\delta^{60}\text{Ni}$ 与 Ni(c) 的相关性

Fig. 9 Plot of bulk-rock Ni concentrations against MgO in basalts (a); plots of bulk-rock $\delta^{60}\text{Ni}$ against MgO (b) and $\delta^{60}\text{Ni}$ (c) in basalts

综上所述,地幔部分熔融和镁铁质岩浆分离结晶过程均不会产生明显的 Ni 同位素分馏;相反,地幔交代过程会产生较小的 Ni 同位素分馏,但导致交代地幔中 Ni 同位素分馏程度、分馏机制及其具体过程仍不清楚。同时,地幔包体的 $\delta^{60}\text{Ni}$ 的显著变化 ($-0.38\text{‰} \sim 0.36\text{‰}$) 可能反映了地幔 Ni 同位素组成的不均一性,这种不均一性可能与地壳再循环物质的加入有关。

5 镍同位素示踪重大地质过程与成矿作用

5.1 形成月球的大碰撞事件

地球增生的最后一个重要阶段是形成月球的巨大撞击事件,有研究认为形成月球的撞击物是富硫的分化行星体(Li et al., 2016; Wade and Wood, 2016; Grewal et al., 2019),但对撞击体的具体性质仍然存在争议(Budde et al., 2019; Hopp et al.,

2020)。最近,Wang 等(2021)结合高精度 Ni 同位素分析和第一性原理计算,认为形成月球的大碰撞体是一个类似于水星的、极度还原的、其幔富集硫化物的星体。

第一性原理计算(Wang et al., 2021)和高温高压实验研究(Lazar et al., 2012; Guignard et al., 2020)表明,地球的核幔分异过程不会产生明显的 Ni 同位素分馏,因此,BSE 轻的 Ni 同位素组成(与球粒陨石相比)很可能是地球晚期增生演化的结果。如前所述,高温体系中岩浆硫化物是轻 Ni 同位素的重要端元, $\delta^{60}\text{Ni}$ 最低可至 -1.55‰ ;结合陨石样品的 $\delta^{60}\text{Ni}$ 值和 S 含量呈负相关关系,推断 BSE 轻的 Ni 同位素特征与晚期增生阶段硫化物的加入有关(Wang et al., 2021)。硫元素在氧化条件下表现为亲铁性,但在极度还原环境下则具有亲石元素的特征,优先分配进入硅酸盐相(Kilburn and Wood, 1997; Namur et al., 2016)。因此,当富硫的早期星

云物质在高度还原的环境下分化为核和幔时,幔将富含硫而具有轻的 Ni 同位素组成。水星是太阳系内部最为还原的行星,其幔中的硫化物含量异常高 (Sprague et al., 1995; Mccubbin et al., 2012; Mant-hilake et al., 2019); 相比之下,较大的原始地球在更氧化的条件下发生核幔分异,导致地幔贫硫 (Wood et al., 2006)。当类似水星的星体与地球发生碰撞进,撞击体的核心直接合并到原始地球的核心中,其富硫星幔完全溶解在地球地幔中 (Rudge et al., 2010; Rubie et al., 2011), 导致原始地幔的 Ni 同位素变轻 (Wang et al., 2021)。这一模型利用 BSE 与球粒陨石的 Ni 同位素差异,制约了大碰撞体的性质。值得注意的是,这一模型是否正确有待更多的金属稳定同位素体系的证据,如 Cu 同位素、Mo 同位素等。

5.2 二叠纪末期生物大灭绝事件

过去的 30 多年,国内外学者对二叠纪末生命大灭绝事件进行了广泛研究,基于各种地质学和地球化学证据,目前学术界普遍认为,西伯利亚大火成岩省大规模的岩浆爆发是导致二叠纪末生命大灭绝事件的主要诱因 (Payne et al., 2004; Clarkson et al., 2015; Benca et al., 2018; Fielding et al., 2019); 岩浆喷发伴随有大量的粉尘、CO₂、SO₂ 等被注入大气,导致全球变暖、紫外线辐射增强、酸雨的产生、海洋酸化和缺氧以及有毒金属的释放等,进而使生物生存环境发生灾难性恶化。最近的精确年龄测试结果表明,西伯利亚大火成岩省在二叠纪末生命大灭绝事件的 30 万年之前就已经开始喷发 (Burgess and Bowring, 2015), 因此,西伯利亚岩浆喷发和生命灭绝事件的成因联系成为亟需解释的重要科学问题。

加拿大北极地区 Sverdrup 盆地的 Buchanan Lake 地层剖面完整记录了西伯利亚火山喷发的详细信息,地层剖面的 Ni 同位素组成与当时海水中的氧气含量及化学成分具有良好的相关性 (Li et al., 2021)。Buchanan Lake 剖面中 Ni 同位素组成 ($\delta^{60}\text{Ni} = -1.08\text{‰} \sim 0.35\text{‰}$) 和 Ni 浓度的变化清晰地记录了从火山喷发、大气传输到海洋等过程中化学组成的系统变化,西伯利亚岩浆喷发形成了大量含 Ni 的气溶胶,它们通过全球大气环流的传输沉降至海洋和陆地。含 Ni 气溶胶的大量沉降提高了海洋的初级生产力,大量消耗海水中的氧气,导致海洋环境变得缺氧和酸化,引起海洋生物发生大灭绝。同时,大量含 Ni 气溶胶的沉降也造成了陆地生物生长环境的恶化,导致动植物的大量死亡 (Li et al.,

2021)。

Li 等 (2021) 首次应用 Ni 同位素解析生命灭绝过程中的剧烈环境变化,揭示了西伯利亚岩浆喷发和二叠纪末生物大灭绝事件之间的成因联系,为理解生命和环境的相互作用提供了新的视角。需要指出的是,目前西伯利亚玄武岩的 Ni 同位素组成还不清楚, Ni 气溶胶迁移与沉淀过程中同位素分馏规律也不明确, Buchanan Lake 剖面的 Ni 同位素是否直接反映了西伯利亚火山喷发的 Ni 同位素特征还需要更系统的研究。

5.3 岩浆硫化物成矿作用

相对于其他高温体系储库,岩浆硫化物有显著的 Ni 同位素变化,其 $\delta^{60}\text{Ni}$ 从 -1.55‰ 到 3.01‰ (图 5), 表明涉及岩浆硫化物的高温过程会导致 Ni 同位素发生明显分馏。与岩浆硫化物相关过程的 Ni 同位素的分馏可能发生在三个阶段: 硅酸盐岩浆中硫化物的熔离过程、硫化物熔体的分离结晶过程及硫化物与硅酸盐熔体的再平衡过程。

已有的数据显示,富含橄榄石、少硫化物样品的 $\delta^{60}\text{Ni}$ 集中在 $-0.1\text{‰} \sim 0\text{‰}$, 而富含硫化物的样品 $\delta^{60}\text{Ni}$ 则为 $-1.55\text{‰} \sim 3.01\text{‰}$, 因此可以认为 Ni 同位素的显著分馏发生在硫化物熔离阶段 (Gueguen et al., 2013; Asp, 2016)。硫化物和硅酸盐熔体再平衡过程的 Ni 同位素行为取决于岩浆房内的氧逸度、硫逸度及硫含量等多个变量,理论上硅酸盐和硫化物熔体间发生再平衡反应会导致岩浆系统的 Ni 同位素略呈负值, $\delta^{60}\text{Ni}$ 值介于纯硫化物和硅酸盐样品之间。硫化物熔体冷却到约 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,单硫化物固溶体 (MSS) 从硫化物熔体中分异出来,随着温度降低至 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下, MSS 不稳定, 结晶出镍黄铁矿和磁黄铁矿 (Holwell and McDonald, 2010)。因此,硫化物结晶过程也可能导致 Ni 同位素发生明显的分馏。尽管目前尚未开展关于 MSS 和共存硫化物熔体之间的 Ni 同位素分馏实验,但第一性原理计算认为 MSS 的 Ni 同位素组成对温度和 Fe/Ni 值都很敏感 (Liu et al., 2018), 因此单硫化物固溶体的分离结晶过程可能产生明显的 Ni 同位素分馏, 需要进一步开展高温实验及相关研究来证实。

最新的研究认为,硅酸盐和硫化物熔体之间的 Ni 同位素分馏还受到岩浆房中硅酸盐矿物 (主要是橄榄石) 结晶和岩浆 R 因子 (硅酸盐熔体与硫化物的质量比) 的影响 (Smith et al., 2022)。橄榄石是硅酸盐中最大的镍汇, 通常认为橄榄石的 $\delta^{60}\text{Ni}$ 比共存岩浆轻约 0.1‰ (Gall et al., 2017), 因此,随着橄榄石的逐步结晶,残余熔体及后期结晶的橄榄石都

逐渐富集重 Ni 同位素,经历橄榄石结晶分异后熔离的硫化物熔体其 Ni 同位素相应地变得比橄榄石结晶前熔离出的硫化物重。轻 Ni 同位素物质(如沉积硫化物)的同化混染可以用来解释硫化物极低的 $\delta^{60}\text{Ni}$ 值,热液蚀变也可能导致硫化物产生轻的 Ni 同位素组成 (Smith et al., 2022)。此外,Smith 等 (2022) 还发现了两个富铜硫化物样品具有极重的 Ni 同位素组成 ($\delta^{60}\text{Ni}$ 为 1.64‰ 和 3.01‰),他们推测橄榄石的结晶和重 Ni 同位素物质的同化共同导致了富铜样品的重 Ni 同位素组成。

岩浆硫化物矿石/矿物和含岩浆硫化物岩石极大的 Ni 同位素变化,表明高温地质过程可以产生明显的 Ni 同位素分馏,可见 Ni 同位素可能在示踪岩浆硫化物成矿作用方面具有重要的应用潜力。然而,目前无论哪种过程都难以完全解释硫化物中 Ni 同位素的极大范围,尚需更系统的、定量的研究。

6 结语与展望

Ni 同位素在最近十几年的研究进展可概括为四个基本方面:①Ni 同位素分析测试方法的开发及改进。Ni 同位素的分析精度显著提高,国内外开展 Ni 同位素分析的实验室报道的 $\delta^{60}\text{Ni}$ 长期外部精度均优于 0.1‰,部分实验室达到 ~0.05‰。高精度分析方法为应用 Ni 同位素制约各种地质过程奠定了基础;②调查了各类陨石和地球各储库的 Ni 同位素特征与变化范围。球粒陨石 Ni 同位素组成的平均值 $\delta^{60}\text{Ni}$ 为 $0.23\text{‰} \pm 0.11\text{‰}$,比 BSE 重约 0.13‰ ($\delta^{60}\text{Ni}_{\text{BSE}} = 0.10\text{‰} \pm 0.18\text{‰}$)。在地幔观察到 Ni 同位素的显著变化 ($\delta^{60}\text{Ni} = -0.375\text{‰} \sim 0.36\text{‰}$),可能与地幔交代和再循环物质加入有关。此外,岩浆硫化物矿石/矿物和含岩浆硫化物岩石显示出最大的 Ni 同位素变化范围 ($\delta^{60}\text{Ni}$ 为 $-1.55\text{‰} \sim 3.01\text{‰}$);③同位素分馏机理的研究。地球核幔分异、地幔部分熔融和镁铁质岩浆分离结晶等高温过程的 Ni 同位素分馏可以忽略不计。相反,岩浆硫化物过程会产生明显的 Ni 同位素分馏;④应用 Ni 同位素体系制约重大科学问题的探索。Ni 同位素体系在探讨月球形成大碰撞和地球晚期增生 (Wang et al., 2021)、大氧化事件 (Wang et al., 2019a)、雪球地球事件 (Zhao et al., 2021)、生物大灭绝 (Li et al., 2021)、球粒陨石成因联系 (Weyrauch et al., 2021) 和岩浆硫化物矿床成矿过程 (Smith et al., 2022) 等重大科学问题提供了新的制约。

相较于其他成熟的金属稳定同位素体系(如

Fe、Mg、Li、Mo 等),Ni 同位素研究尚处于起步阶段,需进一步完善。目前,对高温地质过程中 Ni 同位素分馏机制还缺乏足够的了解,例如对地幔深部过程(交代作用)的 Ni 同位素地球化学行为还不清楚,富 Ni 矿物的同位素平衡分馏系数仍未建立。岩浆硫化物熔离和分离结晶过程会产生显著的 Ni 同位素分馏,这意味着 Ni 同位素在示踪硫化物熔离、岩浆 Cu-Ni 硫化物矿床成因等领域有重要潜力。查明相关过程的 Ni 同位素分馏及其控制因素是以后研究的重要方向。不同的同位素体系存在不同的优缺点,多元同位素体系相结合能有效的实现优势互补,开拓 Ni 同位素与对氧化还原敏感元素 (Mg、Fe、Ca 等) 的同位素联合示踪有广阔的应用前景。

参考文献 (References):

- Archer C, Vance D, Milne A, Lohan M C. 2020. The oceanic biogeochemistry of nickel and its isotopes: New data from the South Atlantic and the Southern Ocean biogeochemical divide. *Earth and Planetary Science Letters*, 535: 116118
- Arndt N T, Kerr A C, Tarney J. 1997. Dynamic melting in plume heads: The formation of Gorgona komatiites and basalts. *Earth and Planetary Science Letters*, 146(1-2): 289-301
- Asp K. 2016. An investigation of Ni and Cu isotopic fractionation in basal Duluth Complex Cu-Ni-PGE mineralization, northeastern Minnesota. Master Thesis. Duluth: University of Minnesota, 75-88
- Benca J P, Duijnstee I A P, Looy C V. 2018. UV-B-induced forest sterility: Implications of ozone shield failure in Earth's largest extinction. *Science Advances*, 4(2): e1700618
- Beunon H, Chernozhukhin S M, Mattioli N, Goderis S, Doucet L S, Debaille V, Vanhaecke F. 2020. Innovative two-step isolation of Ni prior to stable isotope ratio measurements by MC-ICP-MS: Application to igneous geological reference materials. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 35(10): 2213-2223
- Birck J L, Lugmair G W. 1988. Nickel and chromium isotopes in Al-lende inclusions. *Earth and Planetary Science Letters*, 90(2): 131-143
- Budde G, Burkhardt C, Kleine T. 2019. Molybdenum isotopic evidence for the late accretion of outer Solar System material to Earth. *Nature Astronomy*, 3(8): 736-741
- Burgess S D, Bowring S A. 2015. High-precision geochronology confirms voluminous magmatism before, during, and after Earth's most severe extinction. *Science Advances*, 1(7): e1500470
- Cameron V, Vance D, Archer C, House C H. 2009. A biomarker based on the stable isotopes of nickel. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 106(27): 10944-10948
- Cameron V, Vance D. 2014. Heavy nickel isotope compositions in rivers and the oceans. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 128: 195-211
- Chen J H, Papanastassiou D A, Wasserburg G J. 2009. A search for nickel isotopic anomalies in iron meteorites and chondrites.

- Geochimica et Cosmochimica Acta, 73(5): 1461–1471
- Chemonozhkin S M, Goderis S, Lobo L, Claeys P, Vanhaecke F. 2015. Development of an isolation procedure and MC-ICP-MS measurement protocol for the study of stable isotope ratio variations of nickel. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 30(7): 1518–1530
- Ciscato E R, Bontognali T R R, Vance D. 2018. Nickel and its isotopes in organic-rich sediments: Implications for oceanic budgets and a potential record of ancient seawater. *Earth and Planetary Science Letters*, 494: 239–250
- Clarkson M O, Kasemann S A, Wood R A, Lenton T M, Daines S J, Richez S, Ohnemüller F, Meixner A, Poulton S W, Tipper E T. 2015. Ocean acidification and the Permo-Triassic mass extinction. *Science*, 348(6231): 229–232
- Dauphas N, Teng F Z, Arndt N T. 2010. Magnesium and iron isotopes in 2.7 Ga Alexo komatiites; Mantle signatures, no evidence for Soret diffusion, and identification of diffusive transport in zoned olivine. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(11): 3274–3291
- Elliott T, Steele R C J. 2017. The isotope geochemistry of Ni. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 82(1): 511–542
- Estrade N, Cloquet C, Echevarria G, Sterckeman T, Deng T, Tang Y T, Morel J L. 2015. Weathering and vegetation controls on nickel isotope fractionation in surface ultramafic environments (Albania). *Earth and Planetary Science Letters*, 423: 24–35
- Fielding C R, Frank T D, McLoughlin S, Vajda V, Mays C, Tevyaw A P, Winguth A, Winguth C, Nicoll R S, Bocking M, Crowley J L. 2019. Age and pattern of the southern high-latitude continental end-Permian extinction constrained by multiproxy analysis. *Nature Communications*, 10(1): 385
- Fujii T, Moynier F, Dauphas N, Abe M. 2011. Theoretical and experimental investigation of nickel isotopic fractionation in species relevant to modern and ancient oceans. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(2): 469–482
- Gall L. 2011. Development and application of nickel stable isotopes as a new geochemical tracer. Doctoral Thesis. Oxford: University of Oxford, 108–132
- Gall L, Williams H, Siebert C, Halliday A. 2012. Determination of mass-dependent variations in nickel isotope compositions using double spiking and MC-ICPMS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 27(1): 137–145
- Gall L, Williams H M, Halliday A N, Kerr A C. 2017. Nickel isotopic composition of the mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 199: 196–209
- Gramlich J W, Machlan L A, Barnes I L, Paulsen P J. 1989. Absolute isotopic abundance ratios and atomic weight of a reference sample of Nickel. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 94(6): 347–356
- Grégoire M, Bell D R, Le Roex A P. 2003. Garnet lherzolites from the Kaapvaal Craton (South Africa): Trace element evidence for a metasomatic history. *Journal of Petrology*, 44(4): 629–657
- Grewal D S, Dasgupta R, Sun C G, Tsuno K, Costin G. 2019. Delivery of carbon, nitrogen, and sulfur to the silicate Earth by a giant impact. *Science Advances*, 5(1): eaau3669
- Gueguen B, Rouxel O, Ponzevera E, Bekker A, Fouquet Y. 2013. Nickel isotope variations in terrestrial silicate rocks and geological reference materials measured by MC-ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 37(3): 297–317
- Gueguen B, Rouxel O, Rouget M L, Bollinger C, Ponzevera E, Germain Y, Fouquet Y. 2016. Comparative geochemistry of four ferromanganese crusts from the Pacific Ocean and significance for the use of Ni isotopes as paleoceanographic tracers. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 189: 214–235
- Gueguen B, Sorensen J V, Lalonde S V, Peña J, Toner B M, Rouxel O. 2018. Variable Ni isotope fractionation between Fe-oxyhydroxides and implications for the use of Ni isotopes as geochemical tracers. *Chemical Geology*, 481: 38–52
- Gueguen B, Rouxel O. 2021. The Nickel isotope composition of the authigenic sink and the diagenetic flux in modern oceans. *Chemical Geology*, 563: 120050
- Gueguen B, Rouxel O, Fouquet Y. 2021. Nickel isotopes and rare earth elements systematics in marine hydrogenetic and hydrothermal ferromanganese deposits. *Chemical Geology*, 560: 119999
- Guignard J, Quitté G, Méheut M, Toplis M J, Poitras F, Connetable D, Roskosz M. 2020. Nickel isotope fractionation during metal-silicate differentiation of planetesimals: Experimental petrology and *ab initio* calculations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 269: 238–256
- Henderson P, Henderson G M. 2009. The Cambridge handbook of Earth science data. Henderson; Cambridge University Press, 33–62
- Hofmann A, Bekker A, Dirks P, Gueguen B, Rumble D, Rouxel O J. 2014. Comparing orthomagmatic and hydrothermal mineralization models for komatiite-hosted nickel deposits in Zimbabwe using multiple-sulfur, iron, and nickel isotope data. *Mineralium Deposita*, 49(1): 75–100
- Holwell D A, McDonald I. 2010. A review of the behaviour of platinum group elements within natural magmatic sulfide ore systems the importance of semimetals in governing partitioning behaviour. *Platinum Metals Review*, 54(1): 26–36
- Hopp T, Budde G, Kleine T. 2020. Heterogeneous accretion of Earth inferred from Mo-Ru isotope systematics. *Earth and Planetary Science Letters*, 534: 116065
- Ionov D A, Bodinier J L, Mukasa S B, Zanetti A. 2002. Mechanisms and sources of mantle metasomatism: Major and trace element compositions of peridotite xenoliths from Spitsbergen in the context of numerical modelling. *Journal of Petrology*, 43(12): 2219–2259
- Kilburn M R, Wood B J. 1997. Metal-silicate partitioning and the incompatibility of S and Si during core formation. *Earth and Planetary Science Letters*, 152(1–4): 139–148
- Kita N T, Nagahara H, Togashi S, Morishita Y. 2000. A short duration of chondrule formation in the solar nebula: Evidence from ²⁶Al in Semarkona ferromagnesian chondrules. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(22): 3913–3922
- Klaver M, Coath C D. 2019. Obtaining accurate isotopic compositions with the double spike technique: Practical considerations. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 43(1): 5–22
- Klaver M, Ionov D A, Takazawa E, Elliott T. 2020. The non-chondritic Ni isotope composition of Earth's mantle. *Geochimica et Cosmo-*

- chimica Acta, 268: 405–421
- Lazar C, Young E D, Manning C E. 2012. Experimental determination of equilibrium nickel isotope fractionation between metal and silicate from 500°C to 950°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 86: 276–295
- Li M H, Grasby S E, Wang S J, Zhang X L, Wasylenki L E, Xu Y L, Sun M Z, Beauchamp B, Hu D P, Shen Y N. 2021. Nickel isotopes link Siberian Traps aerosol particles to the end-Permian mass extinction. *Nature Communications*, 12(1): 2024
- Li W H, Zhu J M, Tan D C, Han G L, Zhao Z Q, Wu G L. 2020. The $\delta^{60/58}$ Ni values of twenty-six selected geological reference materials. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 44(3): 523–535
- Li Y, Dasgupta R, Tsuno K, Monteleone B, Shimizu N. 2016. Carbon and sulfur budget of the silicate Earth explained by accretion of differentiated planetary embryos. *Nature Geoscience*, 9(10): 781–785
- Liu S Q, Li Y B, Ju Y W, Liu J, Liu J M, Shi Y L. 2018. Equilibrium nickel isotope fractionation in nickel sulfide minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 222: 1–16
- Manthilake G, Chantel J, Monteux J, Andraut D, Bouhifd M A, Casanova N B, Boulard E, Guignot N, King A, Itie J P. 2019. Thermal conductivity of FeS and its implications for mercury's long-sustaining magnetic field. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 124(9): 2359–2368
- Mccubbin F M, Riner M A, Kaaden K E V, Burkemper L K. 2012. Is Mercury a volatile-rich planet? *Geophysical Research Letters*, 39(9): L09202
- McDonough W F, Sun S S. 1995. The composition of the Earth. *Chemical Geology*, 120(3–4): 223–253
- Morand P, Andouze J, Allègre C J. 1980. Search for nickel isotopic anomaly of meteorites. In: 43rd Annual Meeting of the Meteoritical Society. California: Lunar and Planetary Institute, 114
- Morand P, Allègre C J. 1983. Nickel isotopic studies in meteorites. *Earth and Planetary Science Letters*, 63(2): 167–176
- Mostefaoui S, Lugmair G W, Hoppe P. 2005. ^{60}Fe : A heat source for planetary differentiation from a nearby supernova explosion. *The Astrophysical Journal*, 625(1): 271–277
- Moynier F, Blichert-Toft J, Telouk P, Luck J M, Albarède F. 2007. Comparative stable isotope geochemistry of Ni, Cu, Zn, and Fe in chondrites and iron meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(17): 4365–4379
- Namur O, Charlier B, Holtz F, Cartier C, McCammon C. 2016. Sulfur solubility in reduced mafic silicate melts: Implications for the speciation and distribution of sulfur on Mercury. *Earth and Planetary Science Letters*, 448: 102–114
- Palme H, O'Neill H S C. 2014. 3.1-cosmochemical estimates of mantle composition. In: Holland H D, Turekian K K, eds. *Treatise on Geochemistry*. 2nd ed. Oxford: Elsevier, 1–39
- Pašava J, Chrastný V, Loukola-Ruskeeniemi K, Šebek O. 2019. Nickel isotopic variation in black shales from Bohemia, China, Canada, and Finland: A reconnaissance study. *Mineralium Deposita*, 54(5): 719–742
- Payne J L, Lehmann D J, Wei J Y, Orchard M J, Schrag D P, Knoll A H. 2004. Large perturbations of the carbon cycle during recovery from the End-Permian extinction. *Science*, 305(5683): 509–508
- Peach C L, Mathez E A, Keays R R. 1990. Sulfide melt-silicate melt distribution coefficients for noble metals and other chalcophile elements as deduced from MORB: Implications for partial melting. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54(12): 3379–3389
- Pearson D G, Canil D, Shirey S B. 2014. 3.5–Mantle samples included in volcanic rocks: Xenoliths and diamonds. In: Holland H D, Turekian K K, eds. *Treatise on Geochemistry*. 2nd ed. Oxford: Elsevier, 169–253
- Porter S J, Selby D, Cameron V. 2014. Characterising the nickel isotopic composition of organic-rich marine sediments. *Chemical Geology*, 387: 12–21
- Quitté G, Oberli F. 2006. Quantitative extraction and high precision isotope measurements of nickel by MC-ICPMS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 21(11): 1249–1255
- Ratié G, Jouvin D, Garnier J, Rouxel O, Miska S, Guimaraes E, Vieira L C, Sivry Y, Zelano I, Montarges-Pelletier E, Thil F, Quantin C. 2015. Nickel isotope fractionation during tropical weathering of ultramafic rocks. *Chemical Geology*, 402: 68–76
- Ratié G, Quantin C, Jouvin D, Calmels D, Ettler V, Sivry Y, Vieira L C, Ponzevera E, Garnier J. 2016. Nickel isotope fractionation during laterite Ni ore smelting and refining: Implications for tracing the sources of Ni in smelter-affected soils. *Applied Geochemistry*, 64: 136–145
- Ratié G, Garnier J, Calmels D, Vantelon D, Guimaraes E, Monvoisin G, Nouet J, Ponzevera E, Quantin C. 2018. Nickel distribution and isotopic fractionation in a Brazilian lateritic regolith: Coupling Ni isotopes and Ni K-edge XANES. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 230: 137–154
- Ratnayake D M, Tanaka R, Nakamura E. 2021. Novel nickel isolation procedure for a wide range of sample matrices without using dimethylglyoxime for isotope measurements using MC-ICP-MS. *Analytica Chimica Acta*, 1181: 338934
- Rauch J N, Pacyna J M. 2009. Earth's global Ag, Al, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, and Zn cycles. *Global Biogeochemical Cycles*, 23(2): GB2001
- Revels B N, Rickli J, Moura C A V, Vance D. 2021. Nickel and its isotopes in the Amazon Basin: The impact of the weathering regime and delivery to the oceans. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 293: 344–364
- Rubie D C, Frost D J, Mann U, Asahara Y, Nimmo F, Tsuno K, Kegler P, Holzheid A, Palme H. 2011. Heterogeneous accretion, composition and core-mantle differentiation of the Earth. *Earth and Planetary Science Letters*, 301(1–2): 31–42
- Rudge J F, Kleine T, Bourdon B. 2010. Broad bounds on Earth's accretion and core formation constrained by geochemical models. *Nature Geoscience*, 3(6): 439–443
- Rugel G, Faestermann T, Knie K, Korschinek G, Poutitsev M, Schumann D, Kivel N, Günther-Leopold I, Weinreich R, Wohlmuther M. 2009. New measurement of the ^{60}Fe half-life. *Physical Review Letters*, 103(7): 072502
- Saunders N J, Barling J, Harvey J, Halliday A N. 2020. Heterogeneous

- nickel isotopic compositions in the terrestrial mantle — Part 1: Ultramafic lithologies. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 285: 129–149
- Saunders N J, Barling J, Harvey J, Fitton J G, Halliday A N. 2022. Heterogeneous nickel isotope compositions of the terrestrial mantle — Part 2: Mafic lithologies. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 317: 349–364
- Shukolyukov A, Lugmair G W. 1993. ^{60}Fe in eucrites. *Earth and Planetary Science Letters*, 119(1–2): 159–166
- Simon N S C, Irvine G J, Davies G R, Pearson D G, Carlson R W. 2003. The origin of garnet and clinopyroxene in “depleted” Kaapvaal peridotites. *Lithos*, 71(2–4): 289–322
- Smith J M, Ripley E M, Li C S, Wasylenko L E. 2022. Cu and Ni isotope variations of country rock-hosted massive sulfides located near midcontinent rift intrusions. *Economic Geology*, 117(1): 195–211
- Spivak-Birndorf L J, Wang S J, Bish D L, Wasylenko L E. 2018. Nickel isotope fractionation during continental weathering. *Chemical Geology*, 476: 316–326
- Sprague A L, Hunten D M, Lodders K. 1995. Sulfur at mercury, elemental at the poles and sulfides in the regolith. *Icarus*, 118(1): 211–215
- Steele R C J, Elliott T, Coath C D, Regelous M. 2011. Confirmation of mass-independent Ni isotopic variability in iron meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(24): 7906–7925
- Tachibana S, Huss G R. 2003. The initial abundance of ^{60}Fe in the solar system. *The Astrophysical Journal*, 588(1): L41–L44
- Tachibana S, Huss G R, Kita N T, Shimoda G, Morishita Y. 2006. ^{60}Fe in chondrites: Debris from a nearby supernova in the early solar system? *The Astrophysical Journal*, 639(2): L87–L90
- Tanimizu M, Hirata T. 2006. Determination of natural isotopic variation in nickel using inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 21(12): 1423–1426
- Urey H C. 1947. The thermodynamic properties of isotopic substances. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 562–581
- Vance D, Little S H, Archer C, Cameron V, Andersen M B, Rijkenberg M J A, Lyons T W. 2016. The oceanic budgets of nickel and zinc isotopes: The importance of sulfidic environments as illustrated by the Black Sea. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical Physical and Engineering Sciences*, 374(2081): 20150294
- Ventura G T, Gall L, Siebert C, Prytulak J, Szatmari P, Hürlimann M, Halliday A N. 2015. The stable isotope composition of vanadium, nickel, and molybdenum in crude oils. *Applied Geochemistry*, 59: 104–117
- Wade J, Wood B J. 2016. The oxidation state and mass of the Moon-forming impactor. *Earth and Planetary Science Letters*, 442: 186–193
- Walter M J. 2014. 3.10–melt extraction and compositional variability in mantle lithosphere. In: Holland H D, Turekian K K, eds. *Treatise on Geochemistry*. 2nd ed. Oxford: Elsevier, 393–419
- Wang M, Audi G, Wapstra A H, Kondev F G, MacCormick M, Xu X, Pfeiffer B. 2012. The Ame2012 atomic mass evaluation. *Chinese Physics C*, 36(12): 1603–2014
- Wang R M, Archer C, Bowie A R, Vance D. 2019b. Zinc and nickel isotopes in seawater from the Indian Sector of the Southern Ocean: The impact of natural iron fertilization versus Southern Ocean hydrography and biogeochemistry. *Chemical Geology*, 511: 452–464
- Wang S J, Rudnick R L, Gaschnig R M, Wang H, Wasylenko L E. 2019a. Methanogenesis sustained by sulfide weathering during the Great Oxidation Event. *Nature Geoscience*, 12(4): 296–300
- Wang S J, Wang W Z, Zhu J M, Wu Z Q, Liu J G, Han G L, Teng F Z, Huang S C, Wu H J, Wang Y J, Wu G L, Li W H. 2021. Nickel isotopic evidence for late-stage accretion of Mercury-like differentiated planetary embryos. *Nature Communications*, 12(1): 294
- Weyrauch M, Zipfel J, Weyer S. 2021. The relationship of CH, CB, and CR chondrites: Constraints from trace elements and Fe-Ni isotope systematics in metal. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 308: 291–309
- Wieser M E, Holden N, Coplen T B, Böhlke J K, Berglund M, Brand W A, De Bièvre P, Gröning M, Loss R D, Meija J, Hirata T, Prohaska T, Schoenberg R, O’Connor G, Walczyk T, Yoneda S, Zhu X K. 2013. Atomic weights of the elements 2011 (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 85(5): 1047–1078
- Witt-Eickchen G, O’Neill H S C. 2005. The effect of temperature on the equilibrium distribution of trace elements between clinopyroxene, orthopyroxene, olivine and spinel in upper mantle peridotite. *Chemical Geology*, 221(1–2): 65–101
- Wood B J, Walter M J, Wade J. 2006. Accretion of the Earth and segregation of its core. *Nature*, 441(7095): 825–833
- Wu G L, Zhu J M, Wang X L, Han G L, Tan D C, Wang S J. 2019. A novel purification method for high precision measurement of Ni isotopes by double spike MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 34(8): 1639–1651
- Yang S C, Hawco N J, Pinedo-González P, Bian X P, Huang K F, Zhang R F, John S G. 2020. A new purification method for Ni and Cu stable isotopes in seawater provides evidence for widespread Ni isotope fractionation by phytoplankton in the North Pacific. *Chemical Geology*, 547: 119662
- Zhao Z Q, Shen B, Zhu J M, Lang X G, Wu G L, Tan D C, Pei H X, Huang T Z, Ning M, Ma H R. 2021. Active methanogenesis during the melting of Marinoan snowball Earth. *Nature Communications*, 12(1): 955

(本文责任编辑:刘莹;英文审校:张兴春)