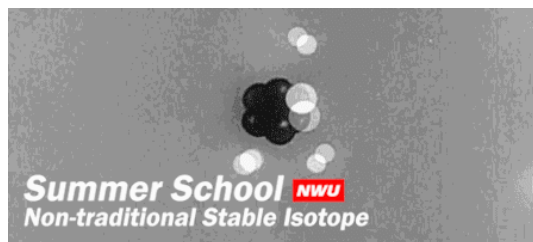


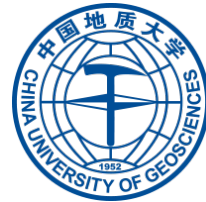
同位素地球化学进展

王水炯

中国地质大学 (北京)

wsj@cugb.edu.cn





为什么研究镍同位素？

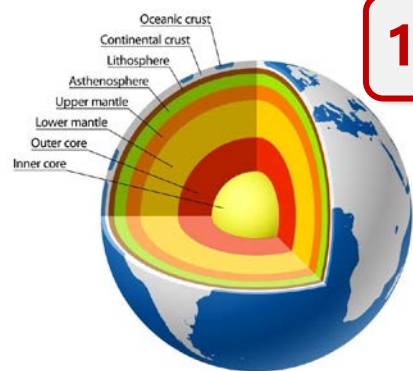
非传统稳定同位素地球化学进入“**下一个十年计划**”

-朱祥坤 《矿物岩石地球化学通报》

“一个同位素体系能否在解决特定重要科学地球问题中起到**重要和不可替代**的作用是该同位素体系能否获得**广泛认同和具有生命力**的关键”

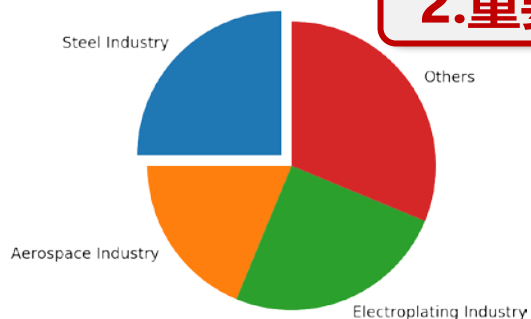
-李曙光 《地学前缘》

为什么研究镍同位素?

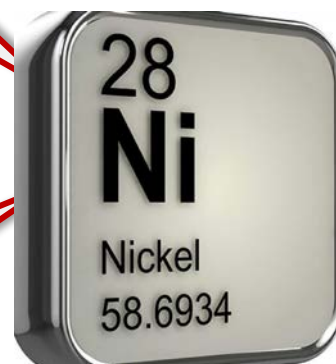


1. 地球主要组成元素

理解地球内部动力学过程



理解重要矿床形成机制



2. 重要的矿产资源

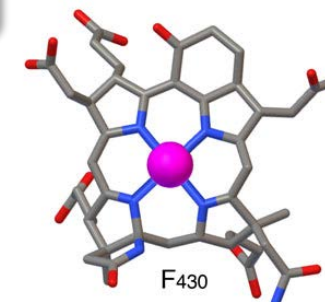
3. 重金属



环境污染和治理

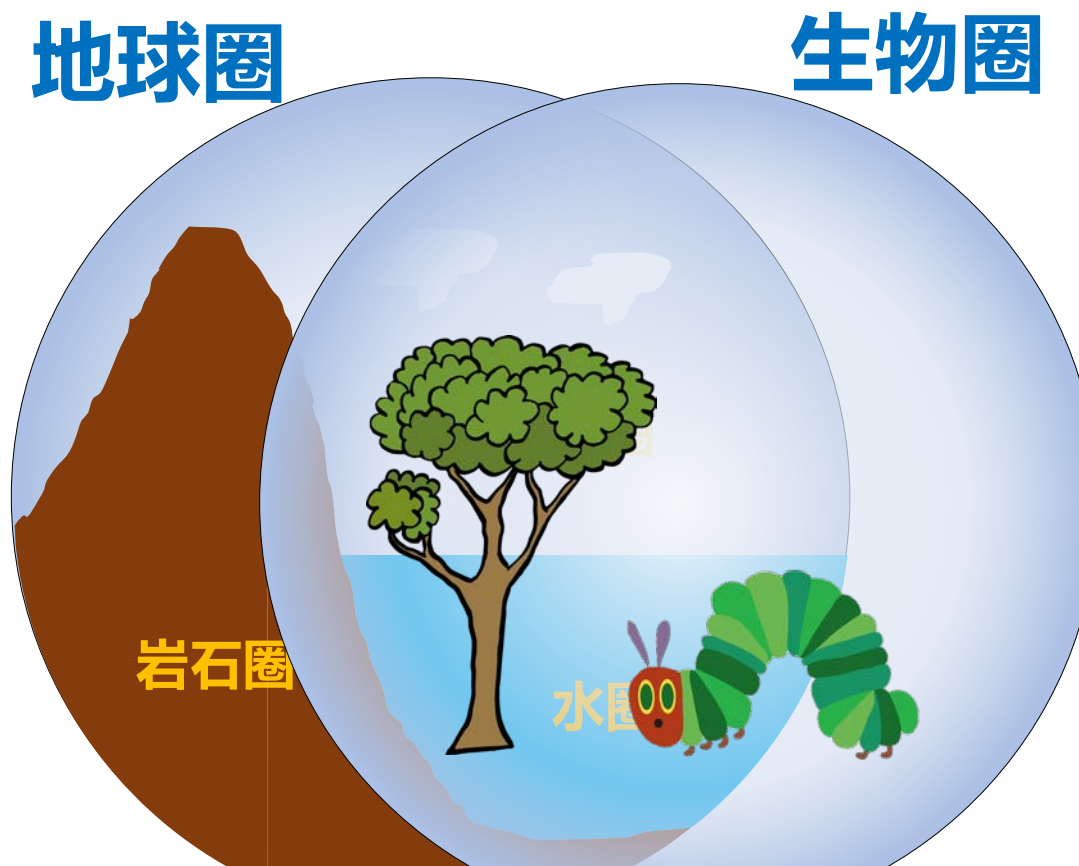
4. 营养元素

甲基-辅酶M还原酶



生命和气候演变

为什么研究镍同位素?



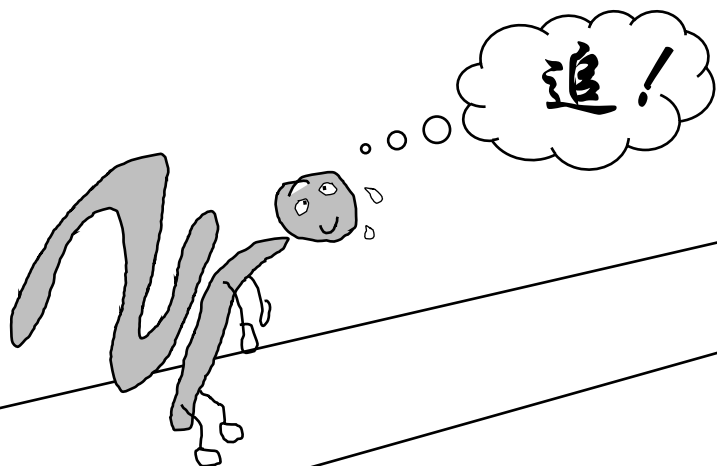
研究目标：通过同位素手段研究地球各圈层协同演化和元素循环

镍同位素地球化学研究现状

非传统稳定同位素地球化学的下一个十年计划 (朱祥坤, 2013, 矿物岩石地球化学通报)

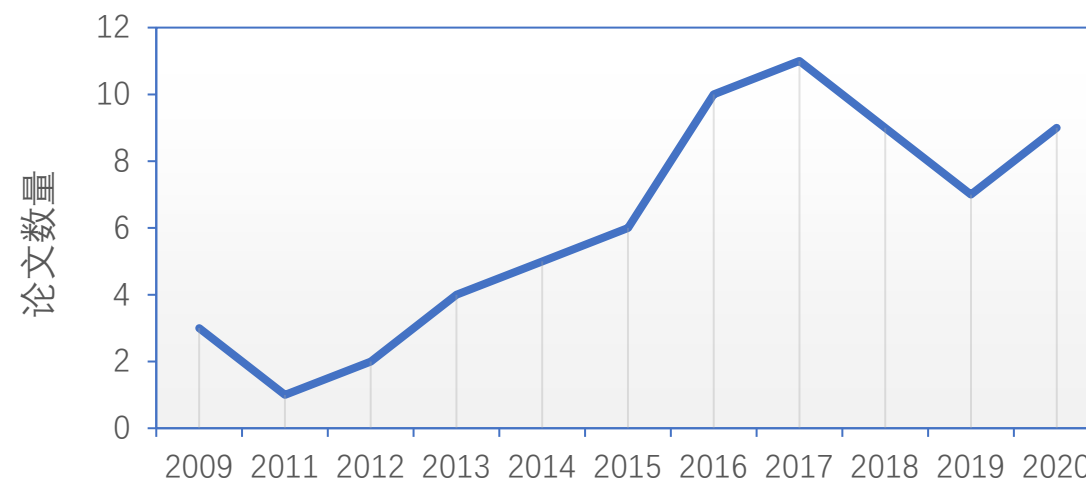
上一个十年	下一个十年
技术研发为主	理论研究为主
应用潜力探索为主	以科学问题为导向
不同元素同位素体系的广谱性调查	重点同位素体系的集中研究

Fe, Mg, Cu, Zn,
Mo, Cr, Si, etc...



王水炯: Ni同位素地球化学;
wsj@cugb.edu.cn

地球样品质量相关Ni同位素研究论文

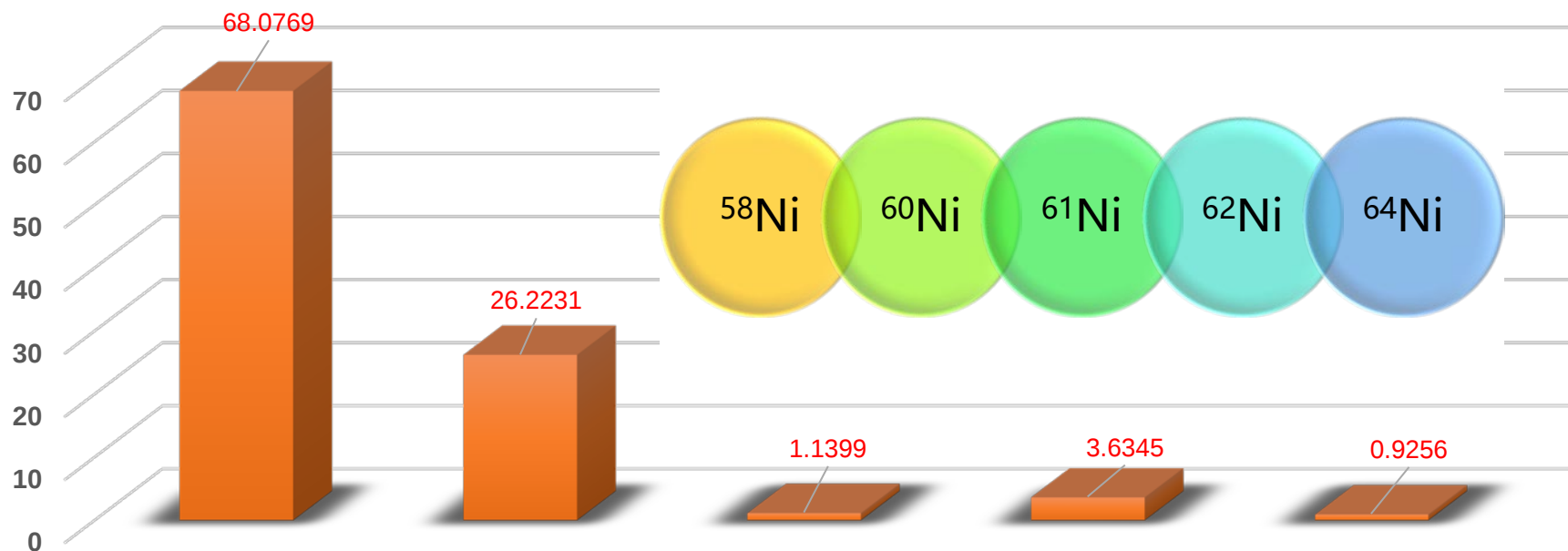




镍同位素地球化学研究现状

- 分析方法的建立和改进
- 地球各储库中Ni同位素组成的调查
- 各种地质过程的同位素分馏机制和分馏系数研究
- 在解决重要地球科学问题中的应用

1. 镍的稳定同位素们及分析技术



Ni同位素组成表达方式:

$$\delta^{60/58}\text{Ni}_{\text{spl}} = \frac{(^{60/58}\text{Ni}_{\text{spl}} - ^{60/58}\text{Ni}_{\text{SRM986}})}{^{60/58}\text{Ni}_{\text{SRM986}}} \times 1000 \text{ ‰}; \quad 2\text{SD} < 0.06\text{‰}$$

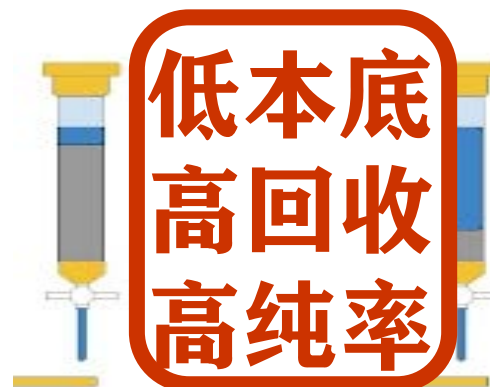
1. 镍的稳定同位素们及分析技术

样品采集

样品消解

元素化学提纯

同位素比值分析

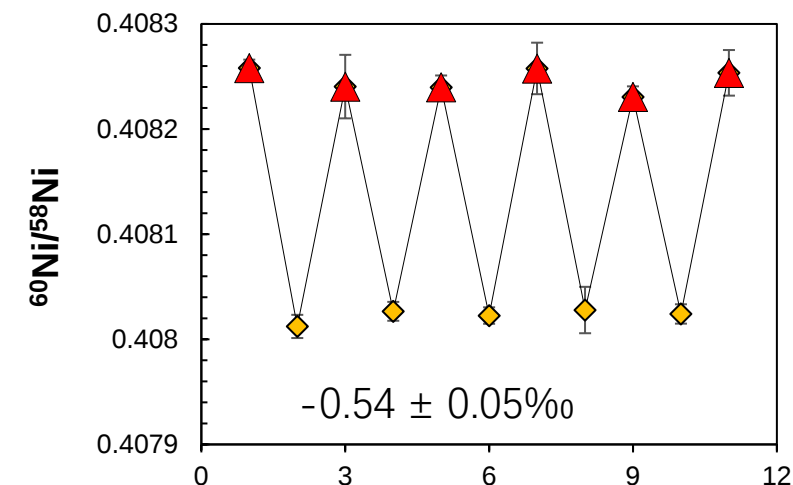


1. 镍的稳定同位素们及分析技术

标样-样品间插法 (SSB)

元素内标法 (ED)

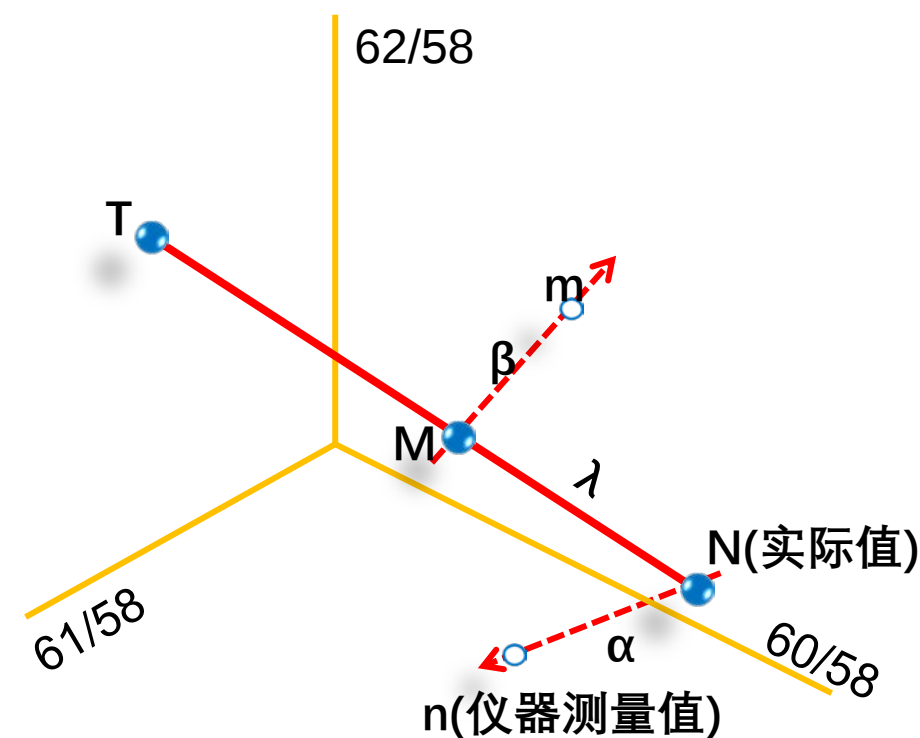
同位素双稀释剂法(DS)



$$R_{65/63}^{\text{corr}} = R_{65/63}^{\text{obs}} \left(\frac{A_{65}}{A_{63}} \right)^{f_{\text{Cu}}}$$

$$R_{n/62}^{\text{corr}} = R_{n/62}^{\text{obs}} \left(\frac{A_n}{A_{62}} \right)^{f_{\text{Ni}}}$$

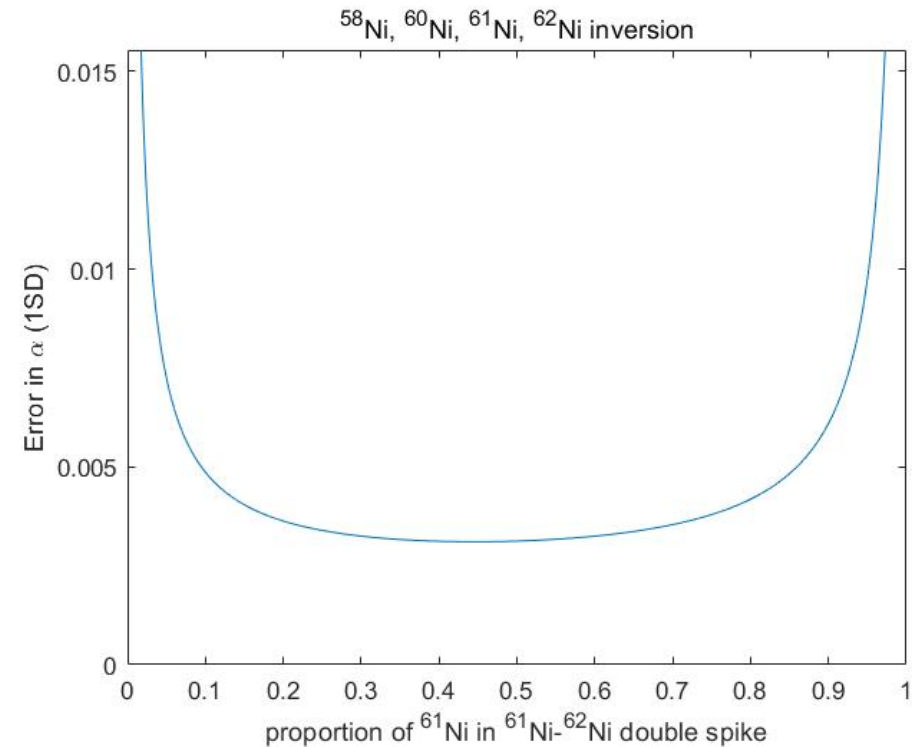
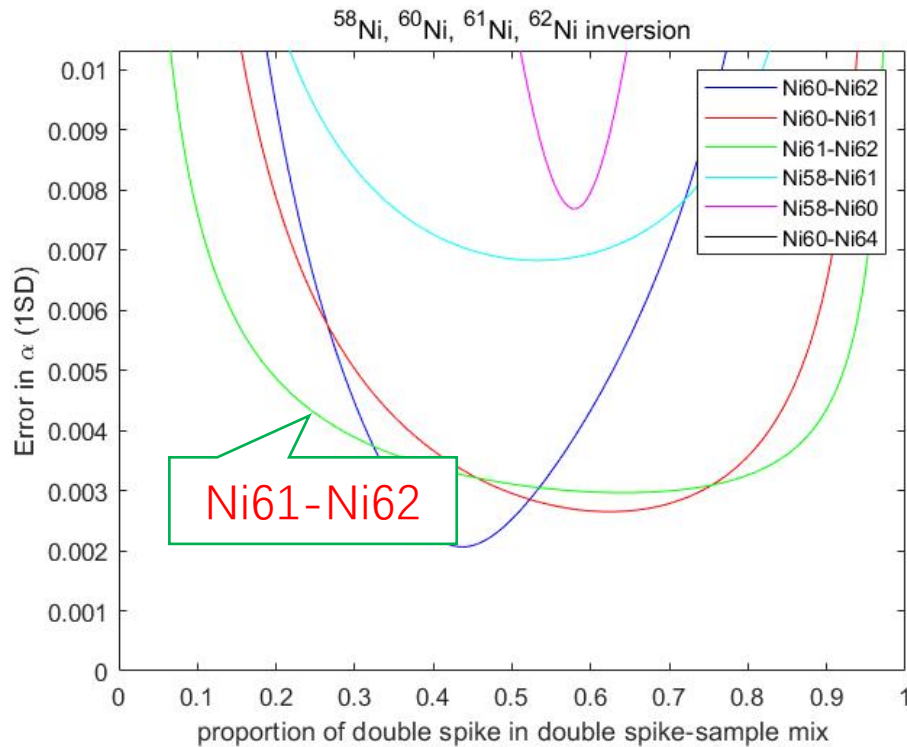
$$f_{\text{Cu}} = f_{\text{Ni}}$$



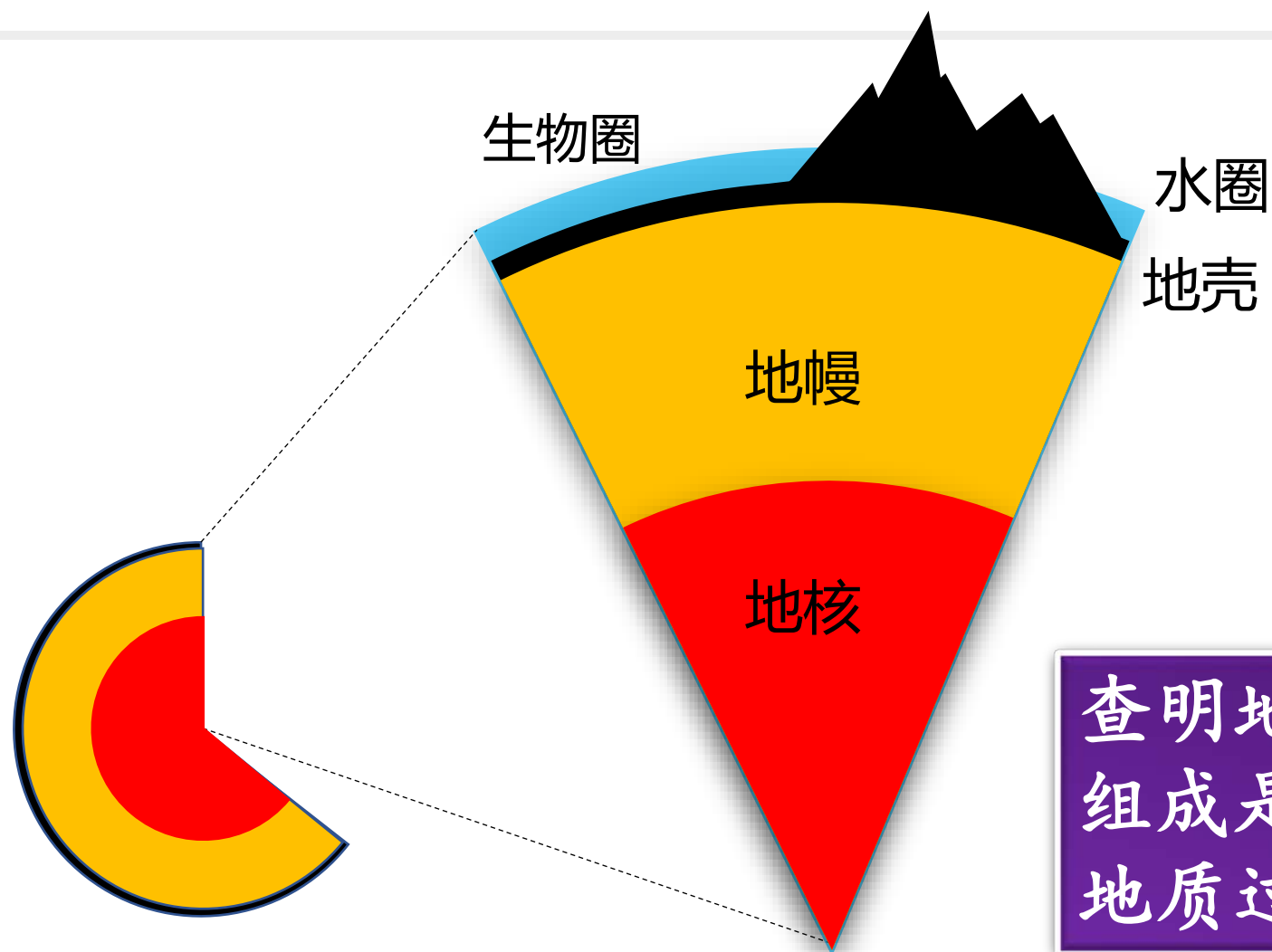
Ni同位素分析通常用双稀释剂法

1. 镍的稳定同位素们及分析技术

双稀释剂的选择 (spike ratio & spike/sample ratio relatively insensitive)



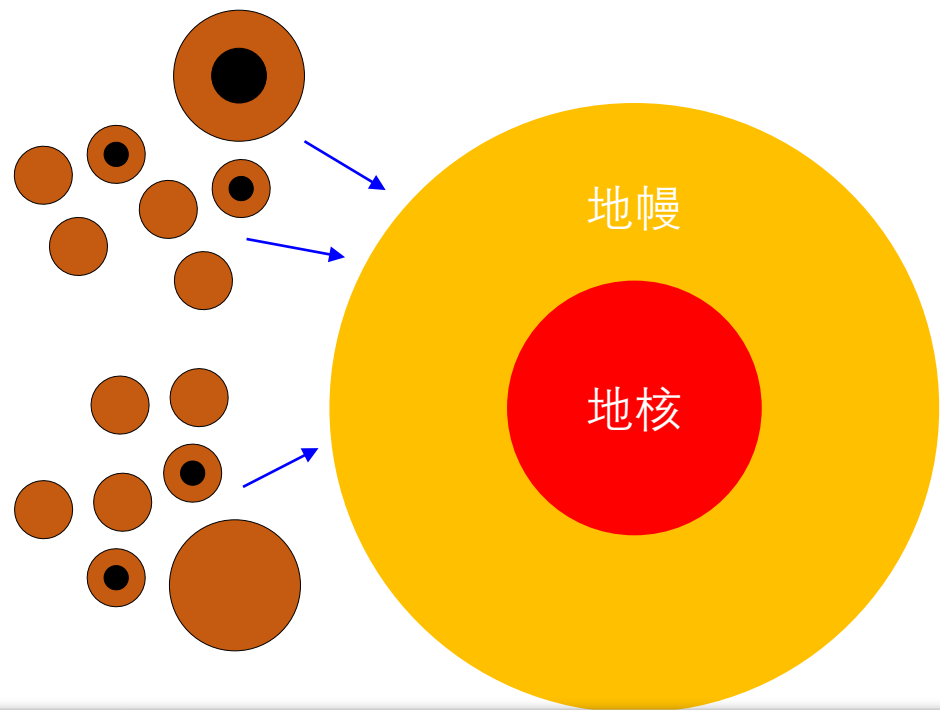
2. 地球主要储库的Ni同位素组成



查明地球不同储库的Ni同位素组成是利用Ni同位素示踪不同地质过程的前提和关键！

2. 地球主要储库的Ni同位素组成

2.1. 球粒陨石和硅酸盐地球的Ni同位素组成



球粒陨石:

$\sim 0.21\text{‰}$!

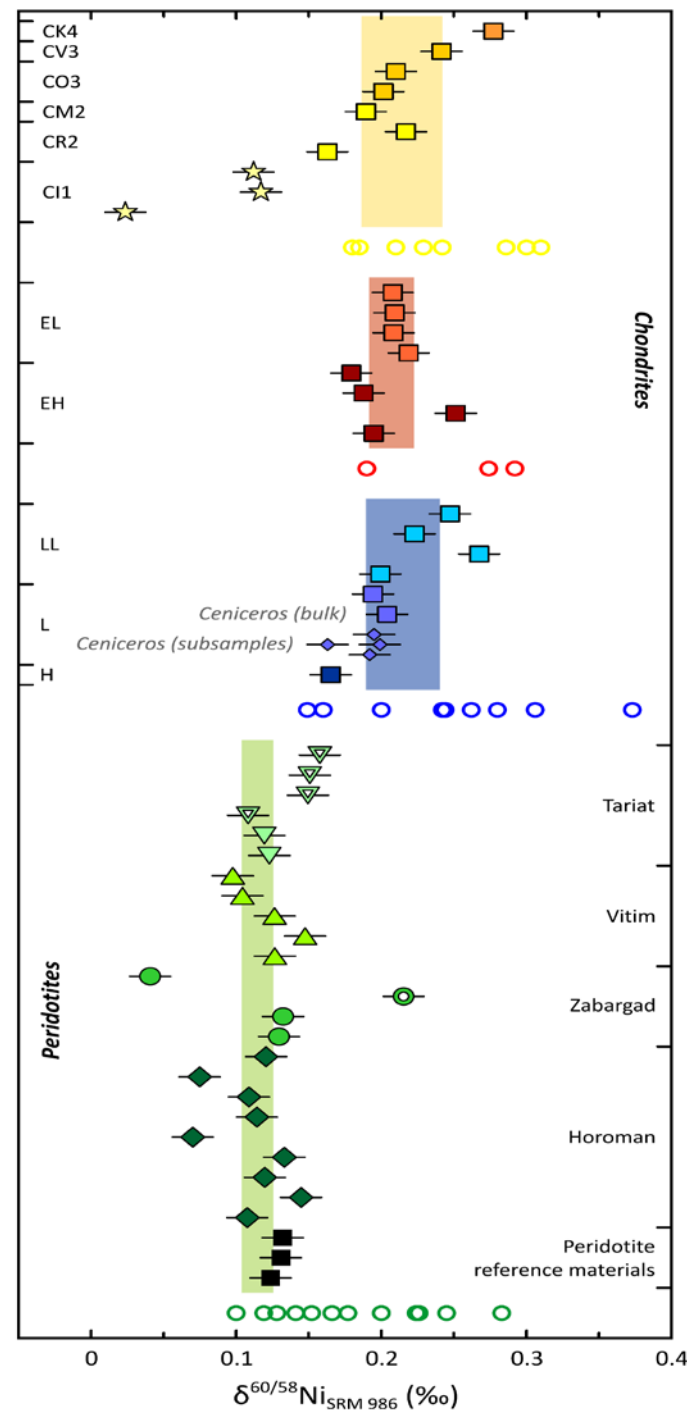
BSE (初始地幔):

$\sim 0.11\text{‰}$?

Klaver et al., 2020

☐ BSE是否具有球粒陨石值存在争议

Gall et al., 2017



2. 地球主要储库的Ni同位素组成

2.2. 地幔和地壳的Ni同位素组成

初始地幔:

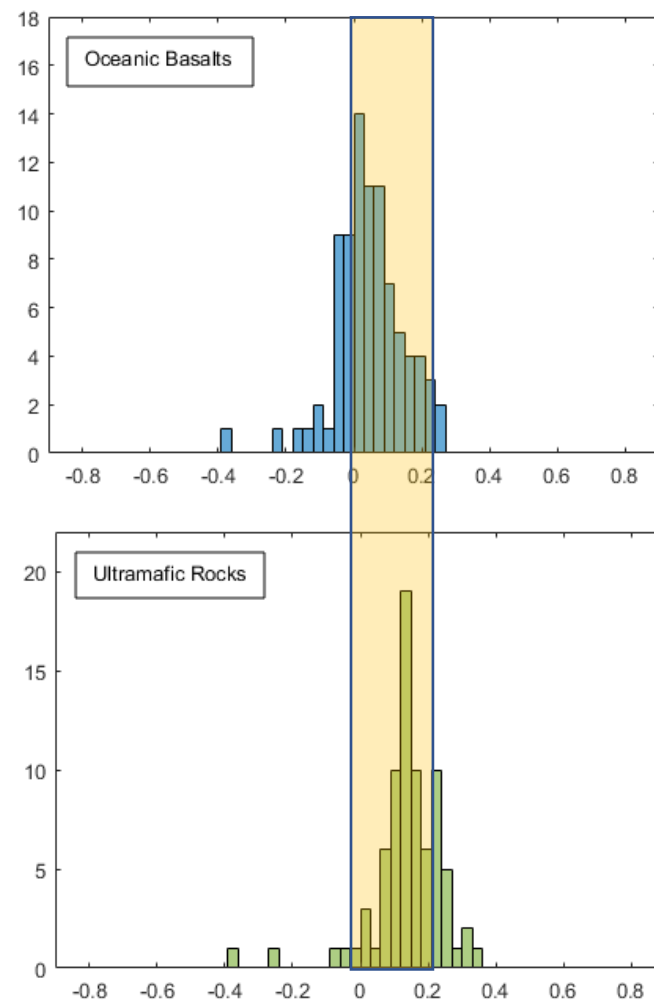
$\sim 0.115\text{‰}$ or $\sim 0.23\text{‰}$ (?) (仍有争议)

玄武岩:

$\text{Ave. } \sim 0.06 \pm 0.22\text{‰}$ (研究不深)

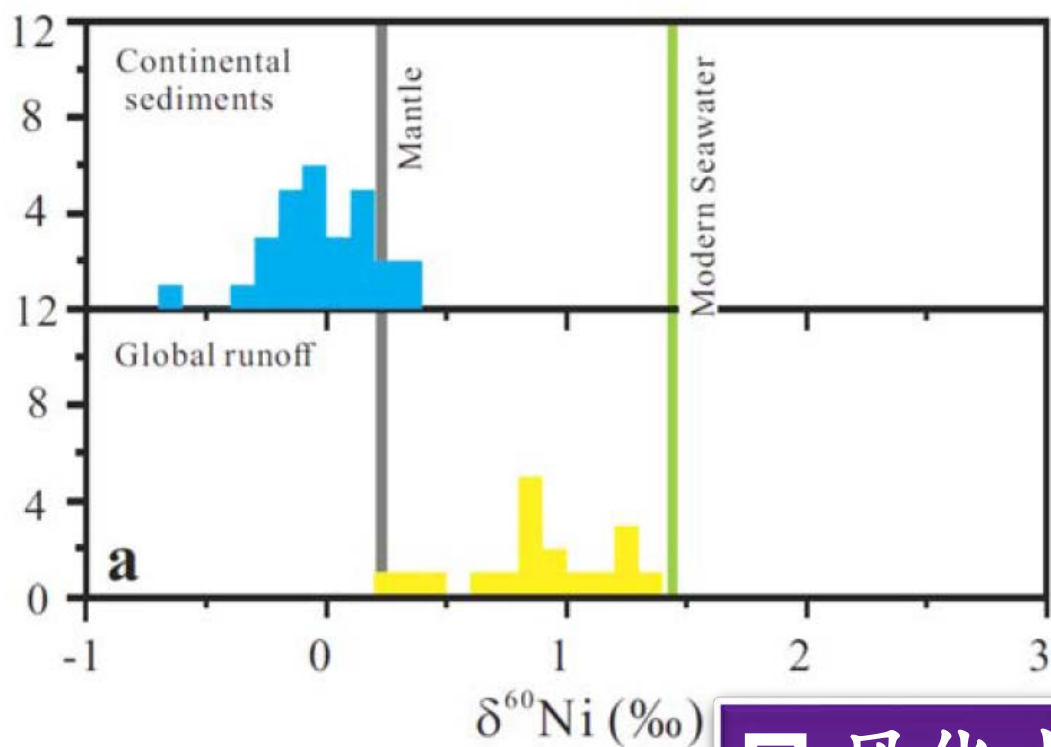
大陆上地壳 (冰碛岩组合, 黄土, 花岗岩 etc) :

$\text{Ave. } \sim 0.09 \pm 0.15\text{‰}$ (这个可以信)



2. 地球主要储库的Ni同位素组成

2.3. 风化残留和水圈的Ni同位素组成



海水

Ave. $1.34 \pm 0.14\text{‰}$ (均一)

河水:

Ave. $\sim 0.8 \text{‰}$ (不均一)

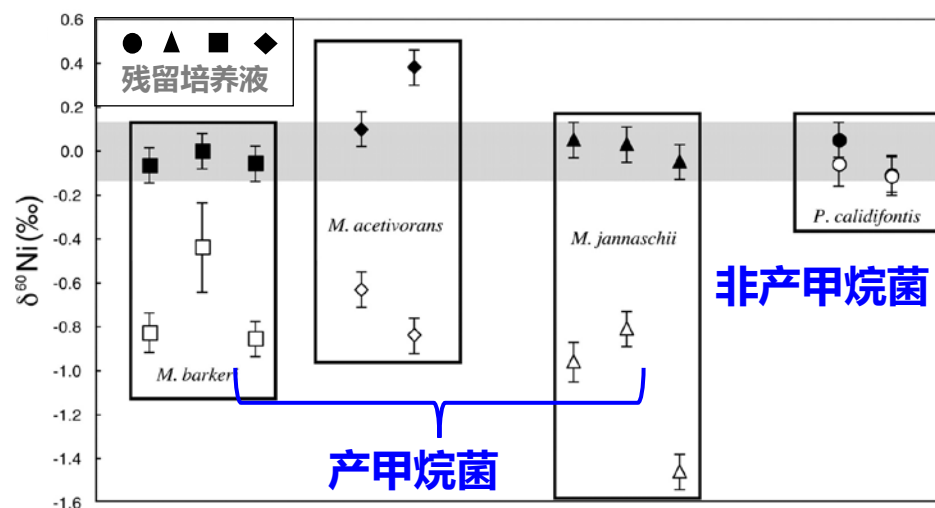
风化沉积物, 土壤等:

< Mantle value 这些都可以信

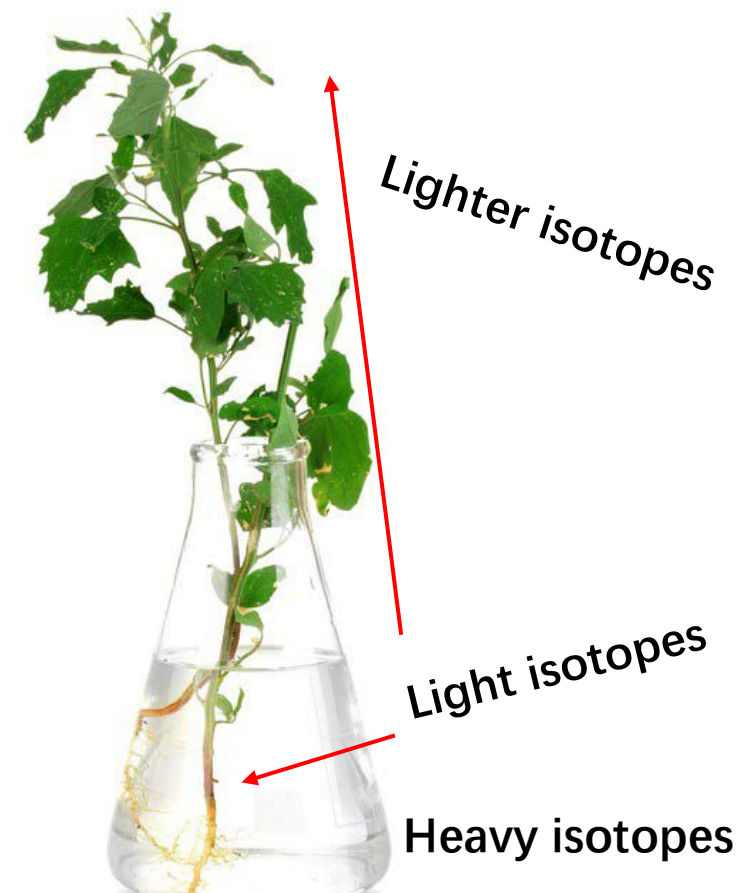
□ 风化上地壳和水圈存在巨大Ni同位素差异

2. 地球主要储库的Ni同位素组成

2.3. 生物圈Ni同位素组成



□ 生物作用萃取轻Ni同位素





3. 重要地质过程Ni同位素的主要分馏机理

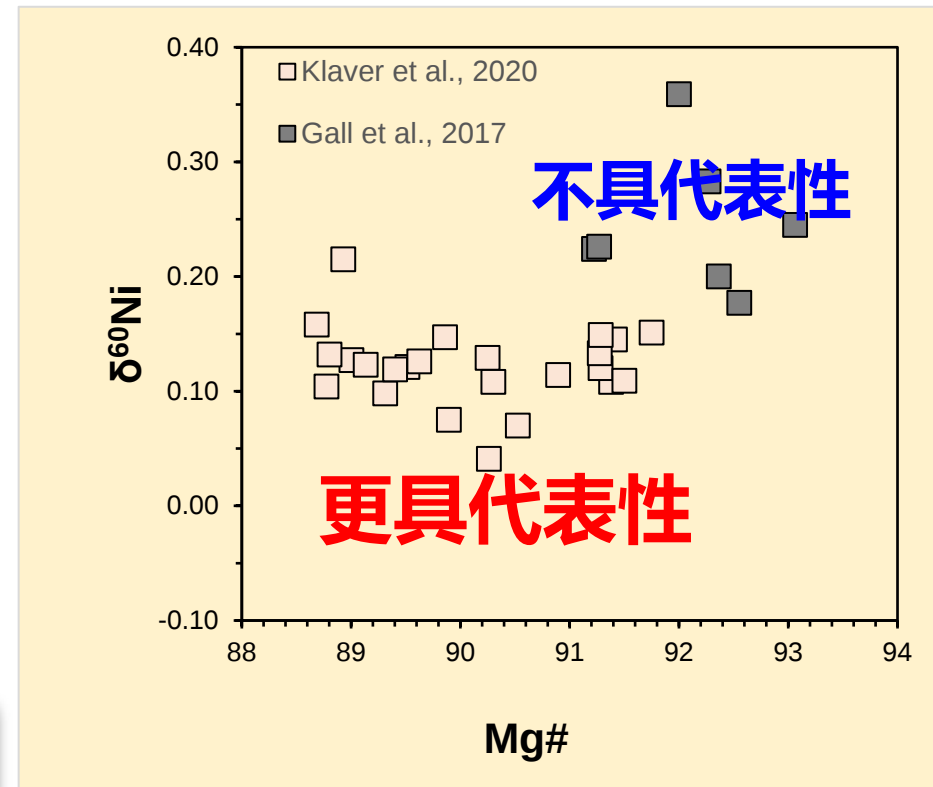
3. 重要地质过程Ni同位素的主要分馏机理

3.1 核幔分异过程Ni同位素地球化学行为

硅酸盐地球具有球粒陨石Ni同位素组成存在争议:

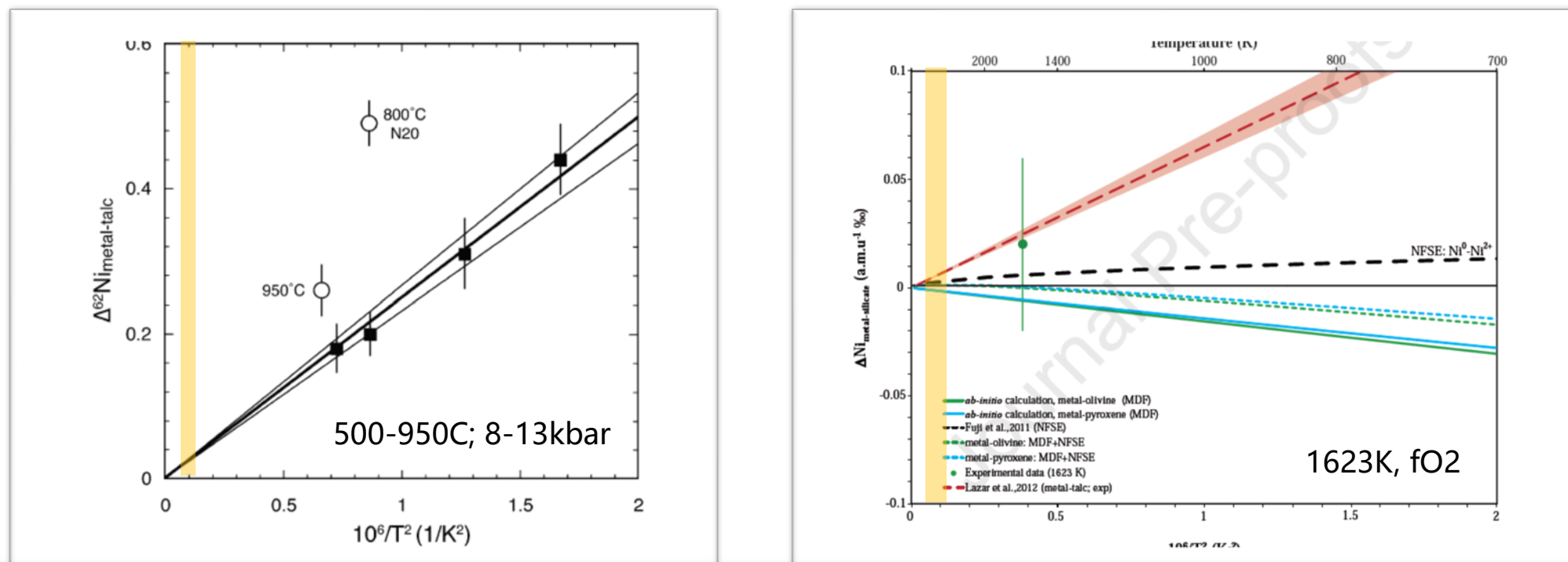
- Gall et al., 2017: **BSE=chondritic average**
- Klaver et al., 2020: **BSE is subchondritic**
- Saunders et al., 2020: **likely subchondritic**

□ 核幔分异过程是否存在Ni同位素分馏



3. 重要地质过程Ni同位素的主要分馏机理

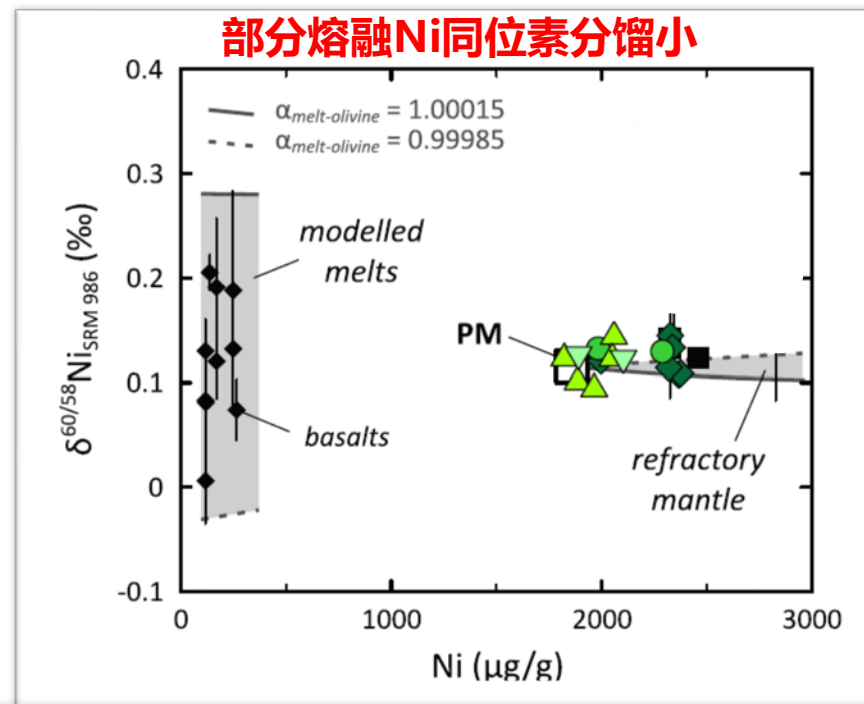
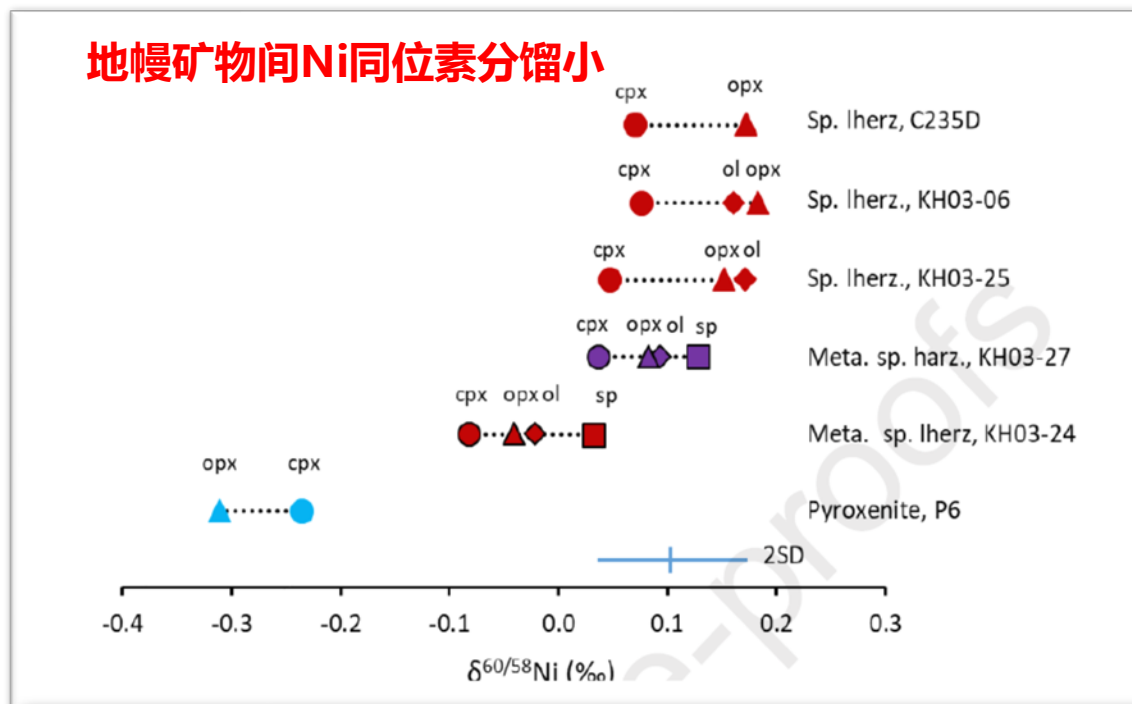
高温高压实验研究硅酸盐相-金属相Ni同位素分馏



□ BSE的Ni同位素组成是否由核幔分异所致尚属未知

3. 生物地质过程Ni同位素的主要分馏机理

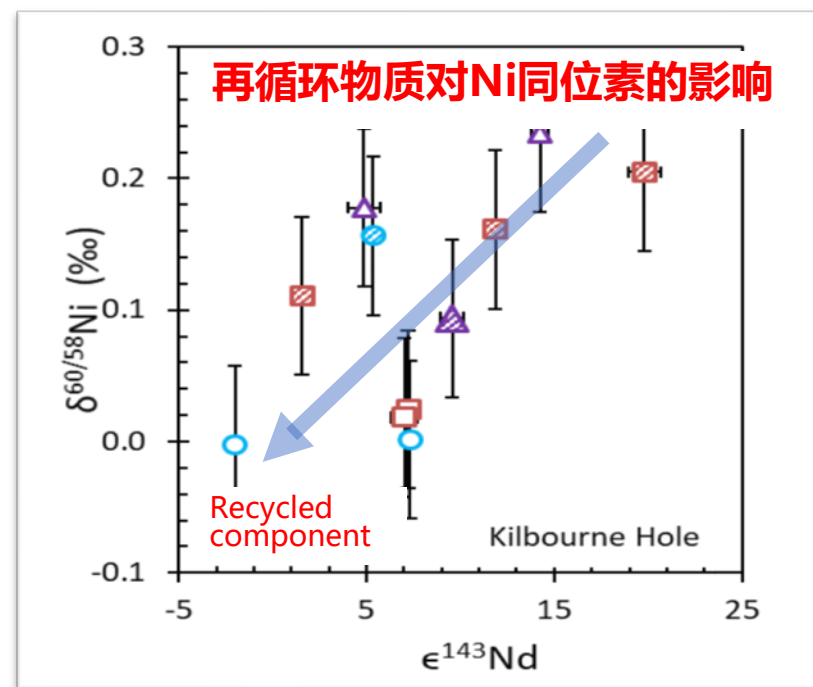
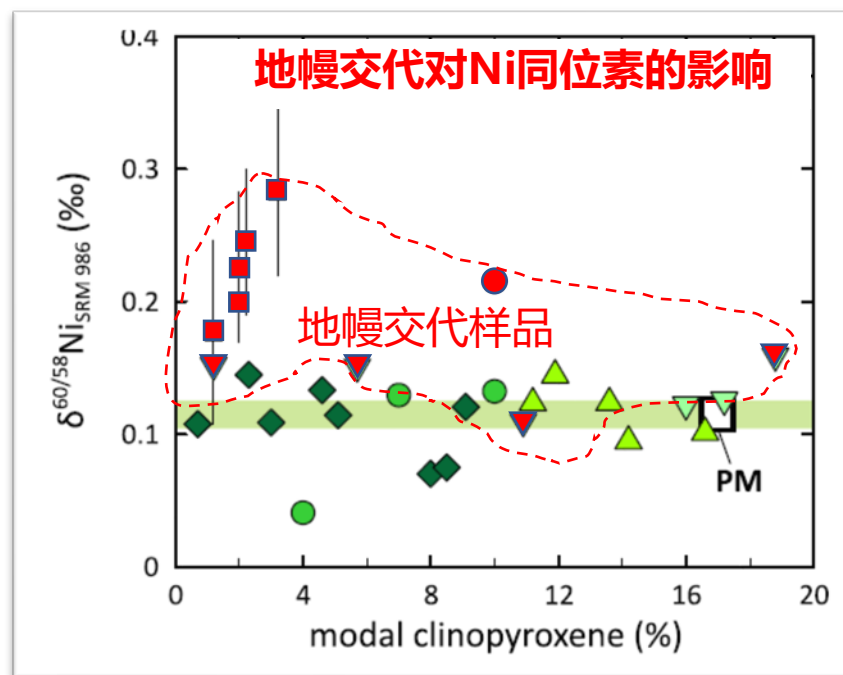
3.2 部分熔融过程Ni同位素地球化学行为



□ 部分熔融有可能导致Ni同位素分馏，尺度不大

3. 重要地质过程Ni同位素的主要分馏机理

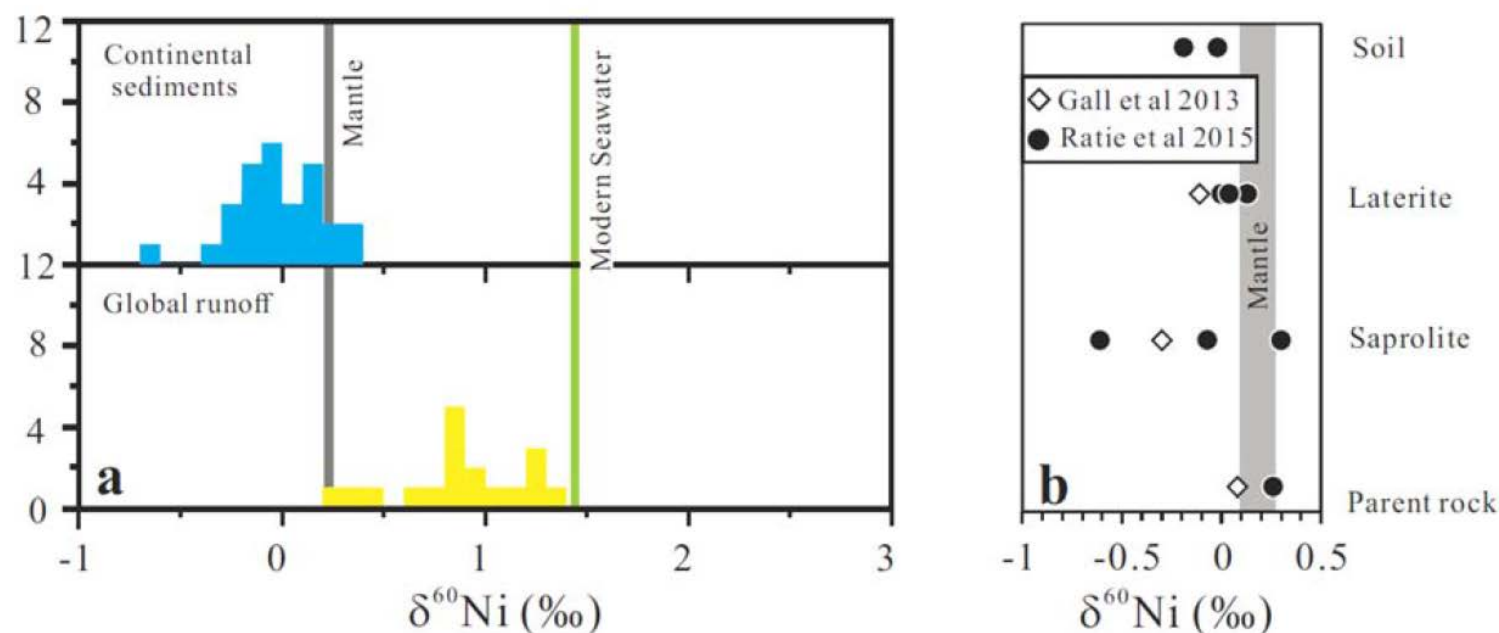
3.3 地幔交代-壳-幔相互作用过程Ni同位素地球化学行为



□ 地幔交代和再循环物质可改变地幔橄榄岩Ni同位素体系

3. 重要地质过程Ni同位素的主要分馏机理

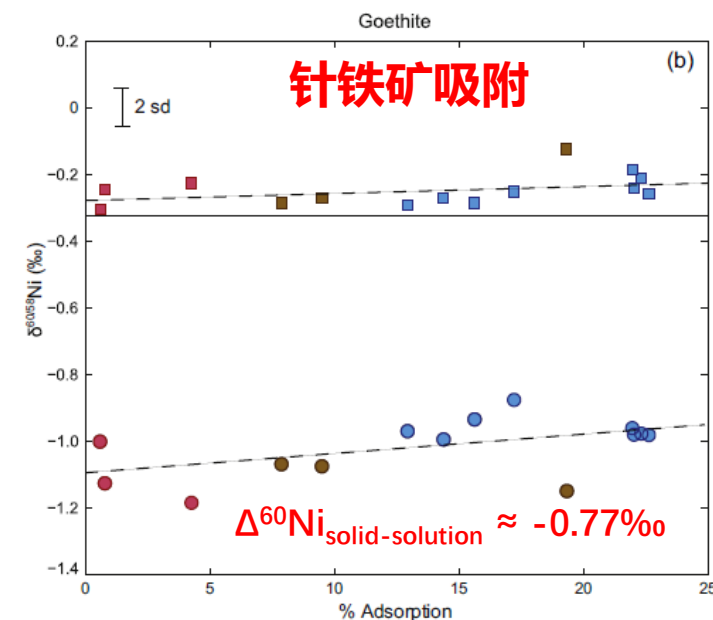
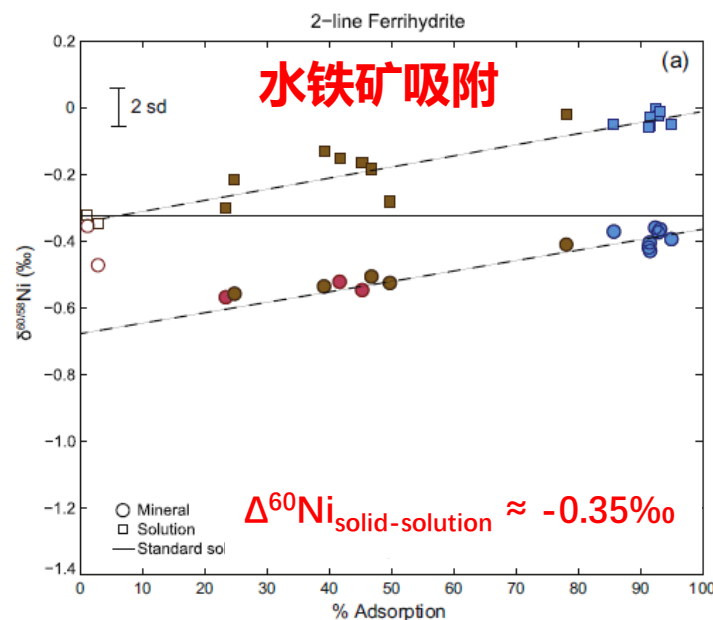
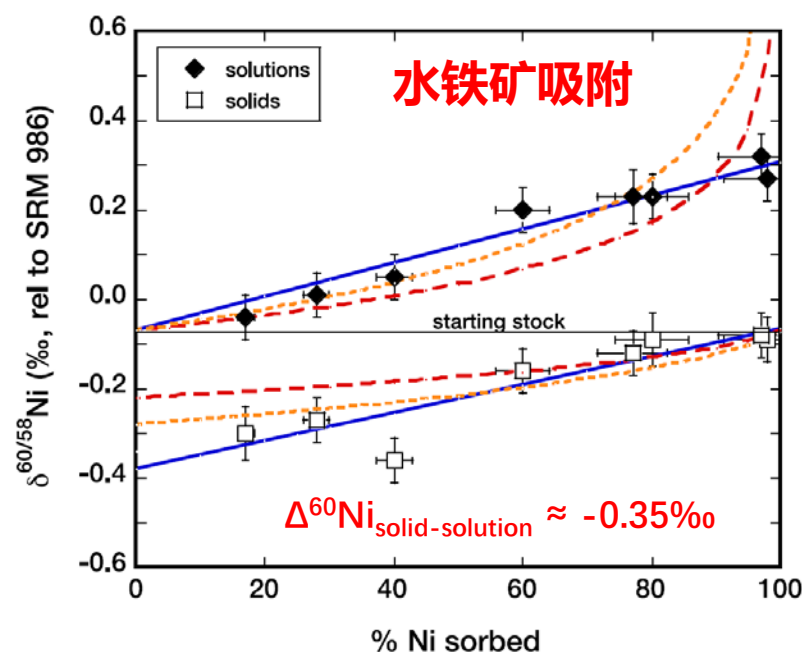
3.4 表生风化过程中Ni同位素地球化学行为



□ 表生风化过程Ni同位素分馏大，受何控制

3. 重要地质过程Ni同位素的主要分馏机理

3.4 表生风化过程中Ni同位素分馏机理（铁氧化物的重要性）

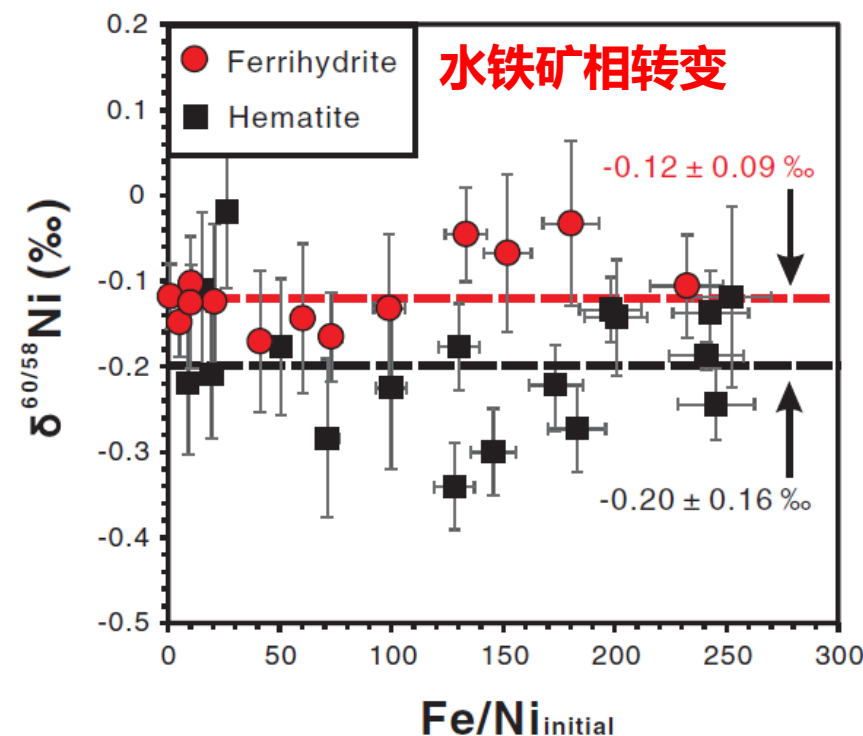
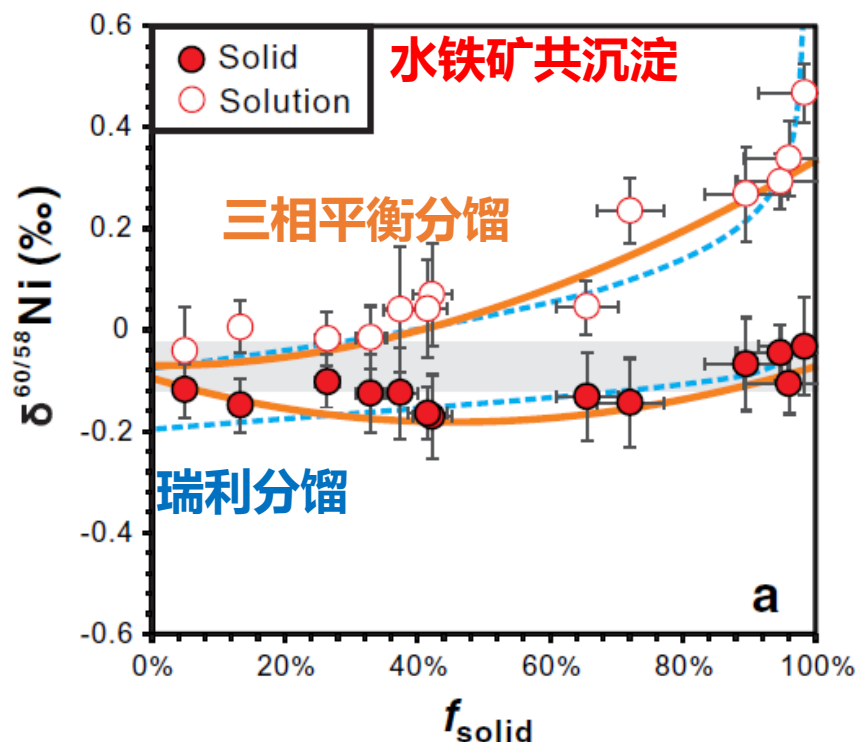


Wasylenki et al., 2015

□ 水铁矿-针铁矿吸附轻Ni同位素

3. 重要地质过程Ni同位素的主要分馏机理

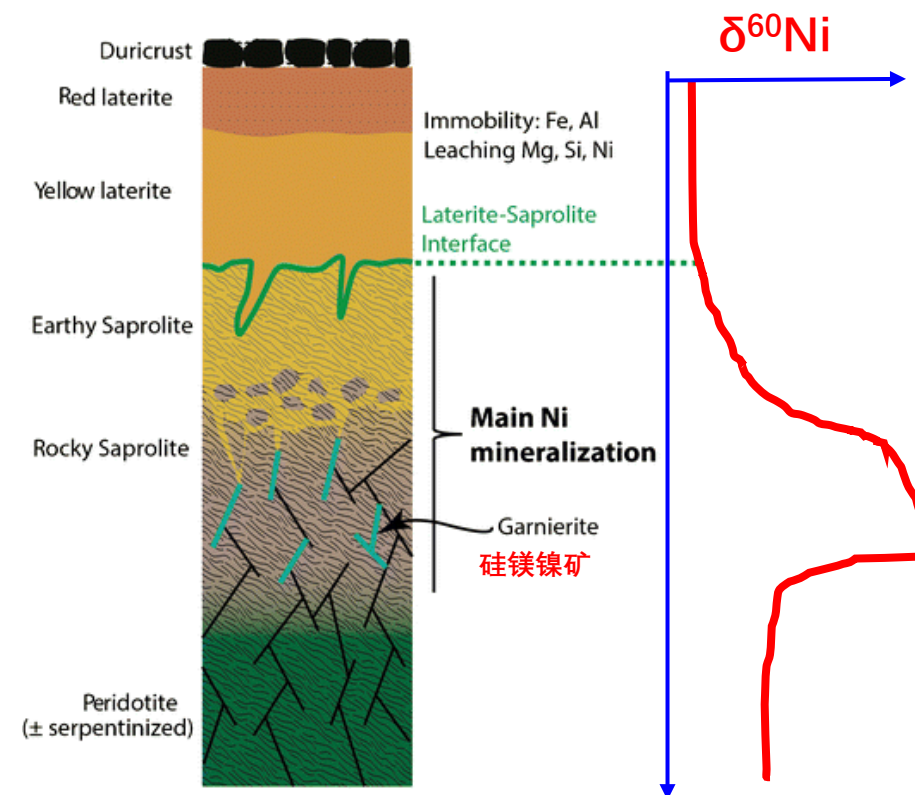
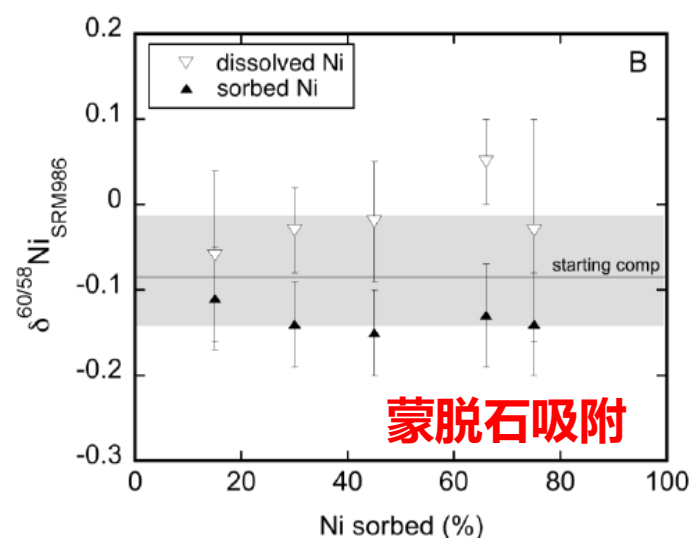
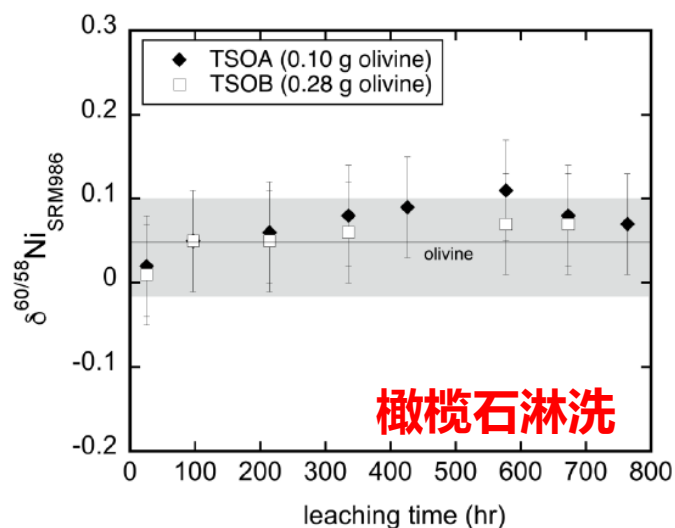
3.4 表生风化过程中Ni同位素分馏机理（铁氧化物的重要性）



□ 水铁矿共沉淀稍复杂；相转变Ni同位素不分馏

3. 重要地质过程Ni同位素的主要分馏机理

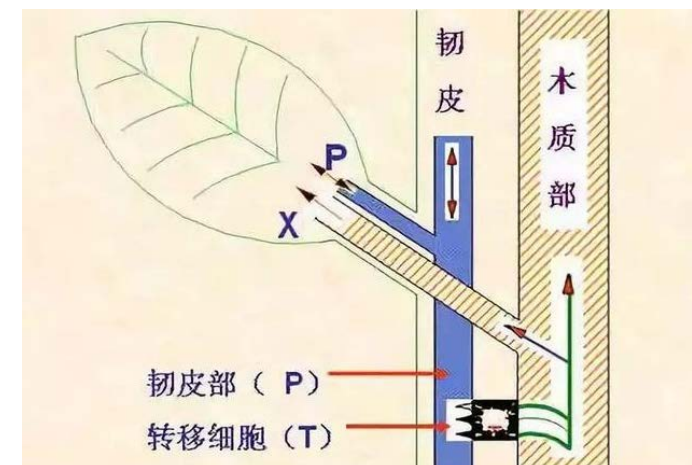
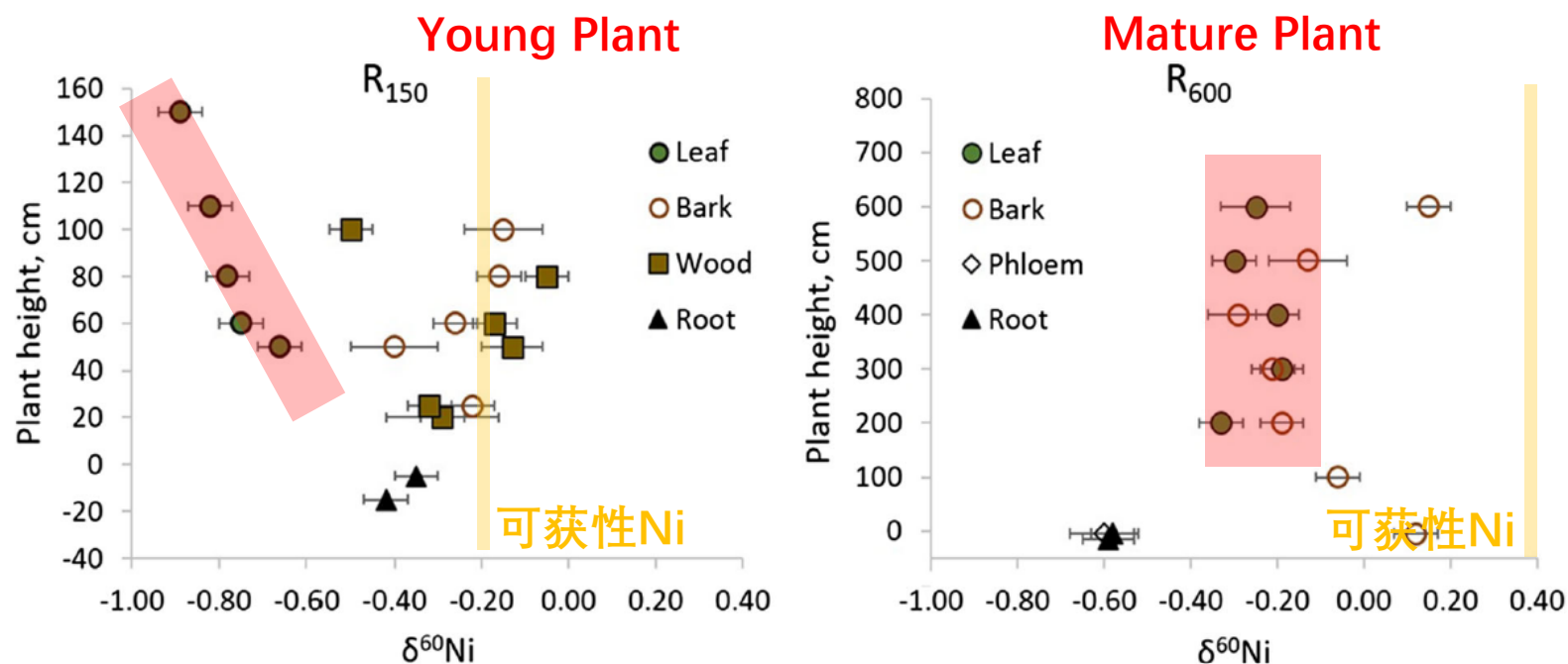
3.4 表生风化过程中Ni同位素分馏机理（铁氧化物的影响）



□ 初始矿物溶解和黏土矿物吸附分馏小

3. 生物地质过程Ni同位素的主要分馏机理

3.5 生物作用Ni同位素地球化学行为



□ 幼年植物和成熟植物Ni同位素分馏行为有区别

4. 解决重要地球科学问题的应用实例

4.1 Oceanic Ni budget balance

Assuming Steady State

$$F_{\text{input}} = F_{\text{output}}$$

$$F_{\text{input}} \delta_{\text{input}} = F_{\text{output}} \delta_{\text{output}}$$

Ni

$$F_{\text{input}} < F_{\text{output}} \text{ (e.g., Krishnaswami, 1976)}$$

$$\delta_{\text{input}} < \delta_{\text{output}} \text{ (e.g., Gall et al., 2013; Cameron and Vance, 2014)}$$

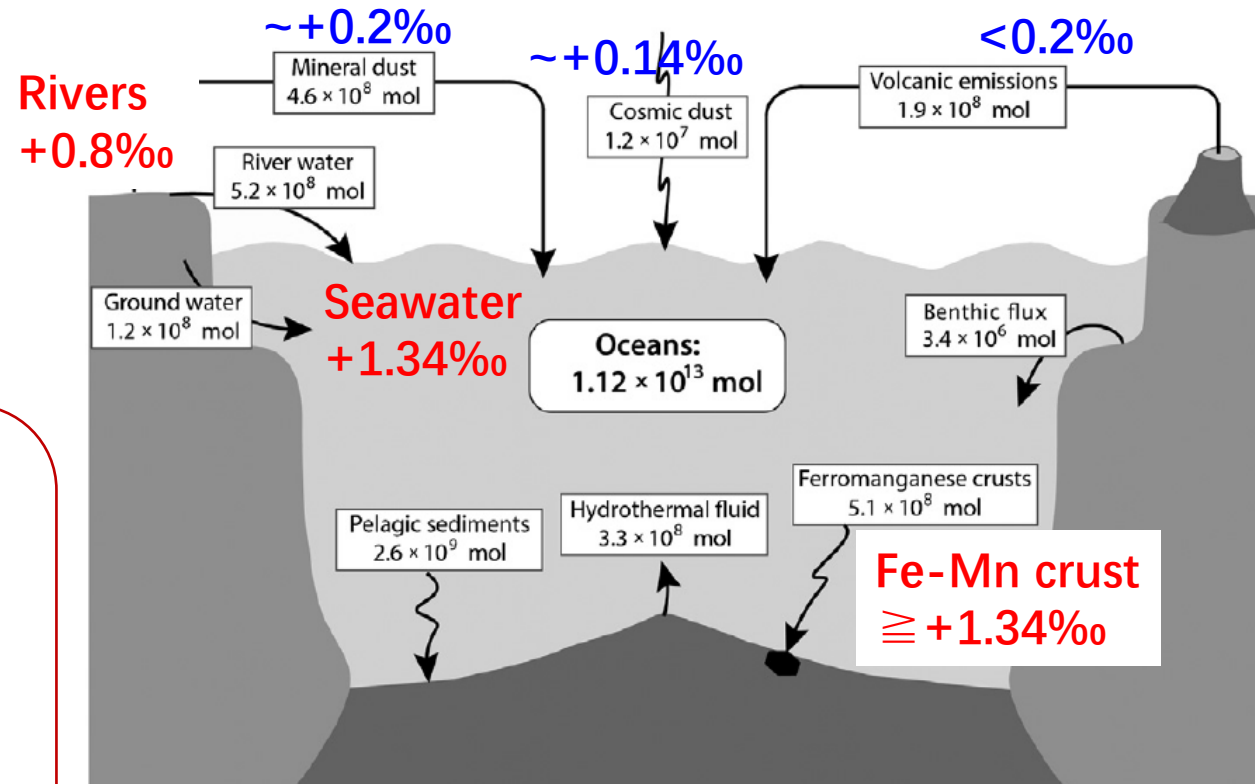
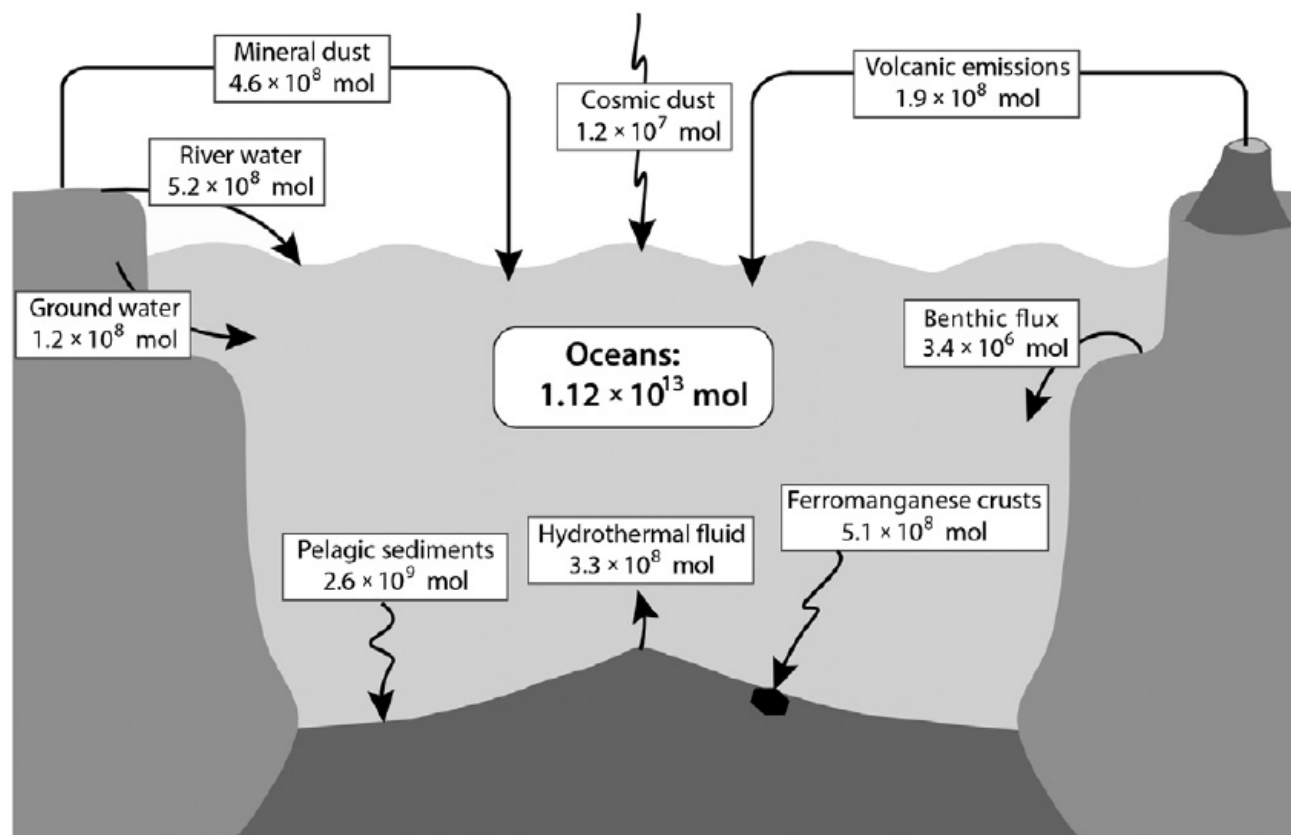
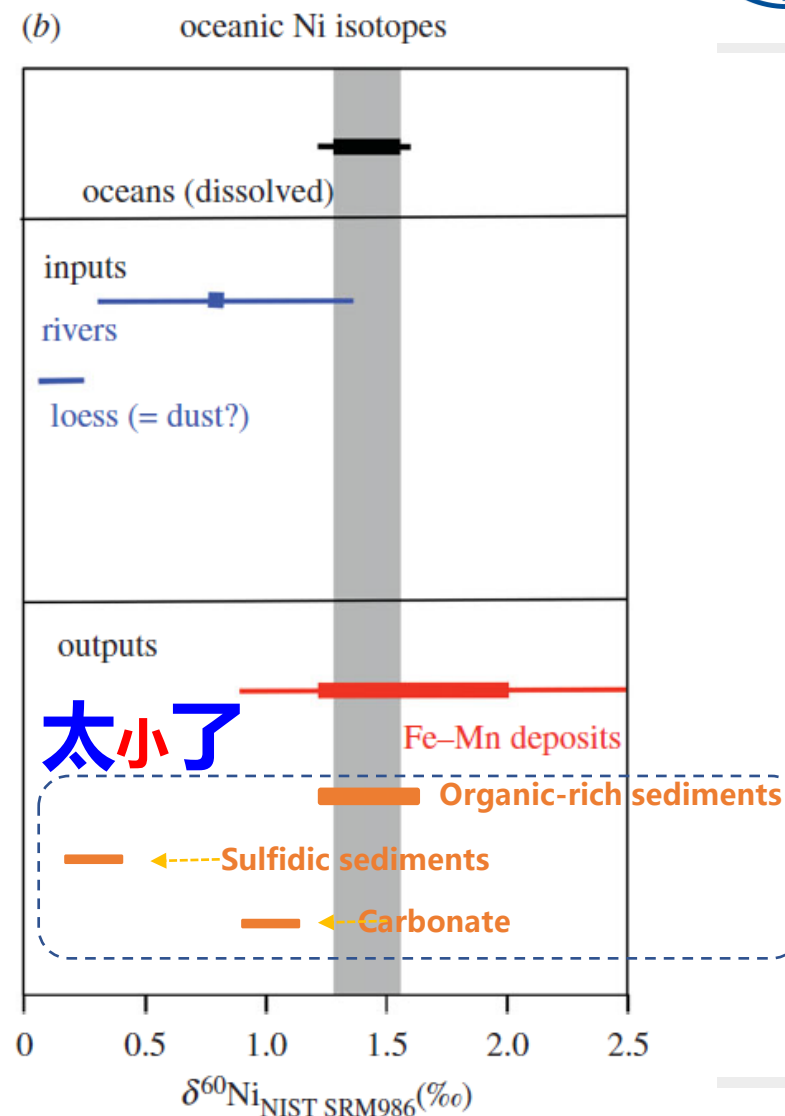


Fig. 1. Schematic figure of the different sources and sinks for dissolved Ni in the ocean and their calculated yearly Ni flux.

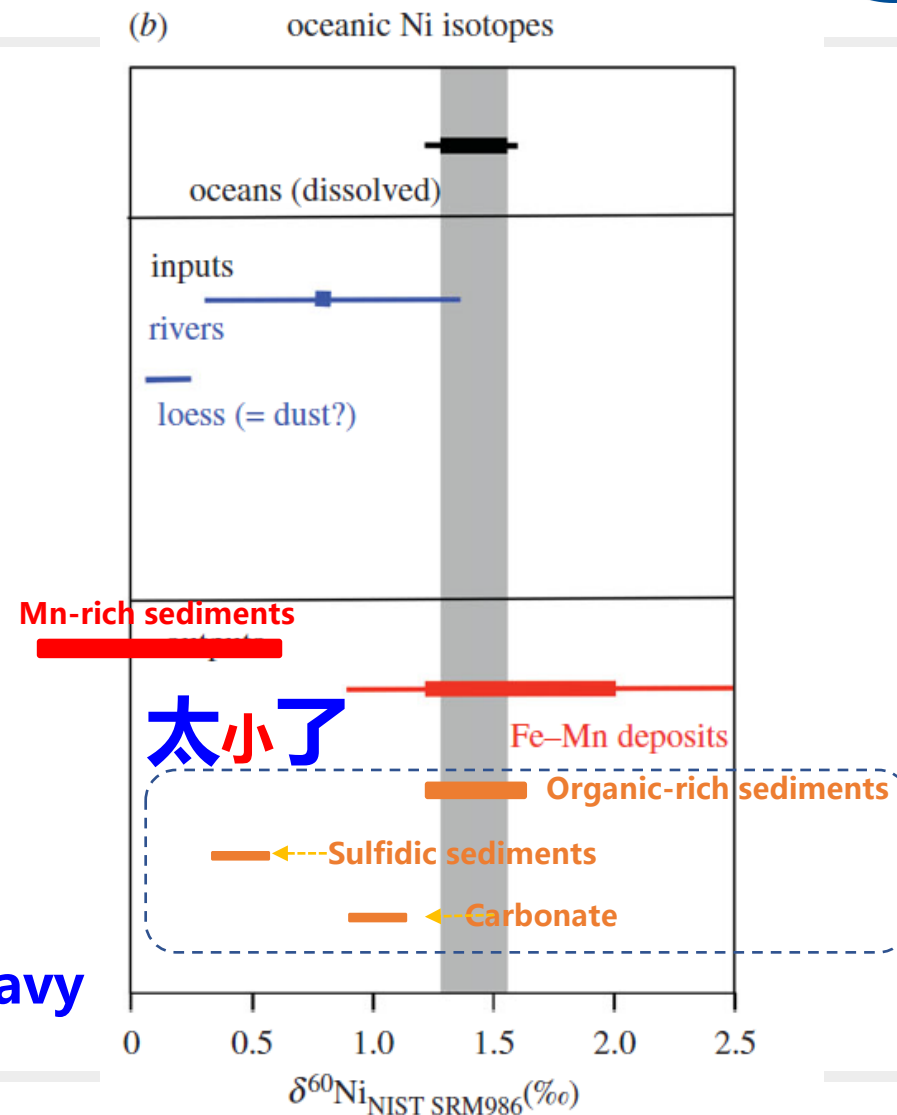
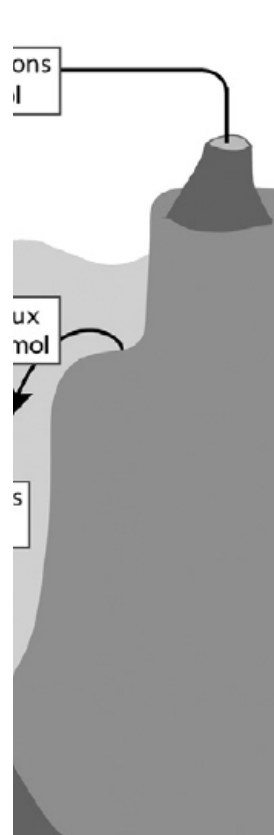
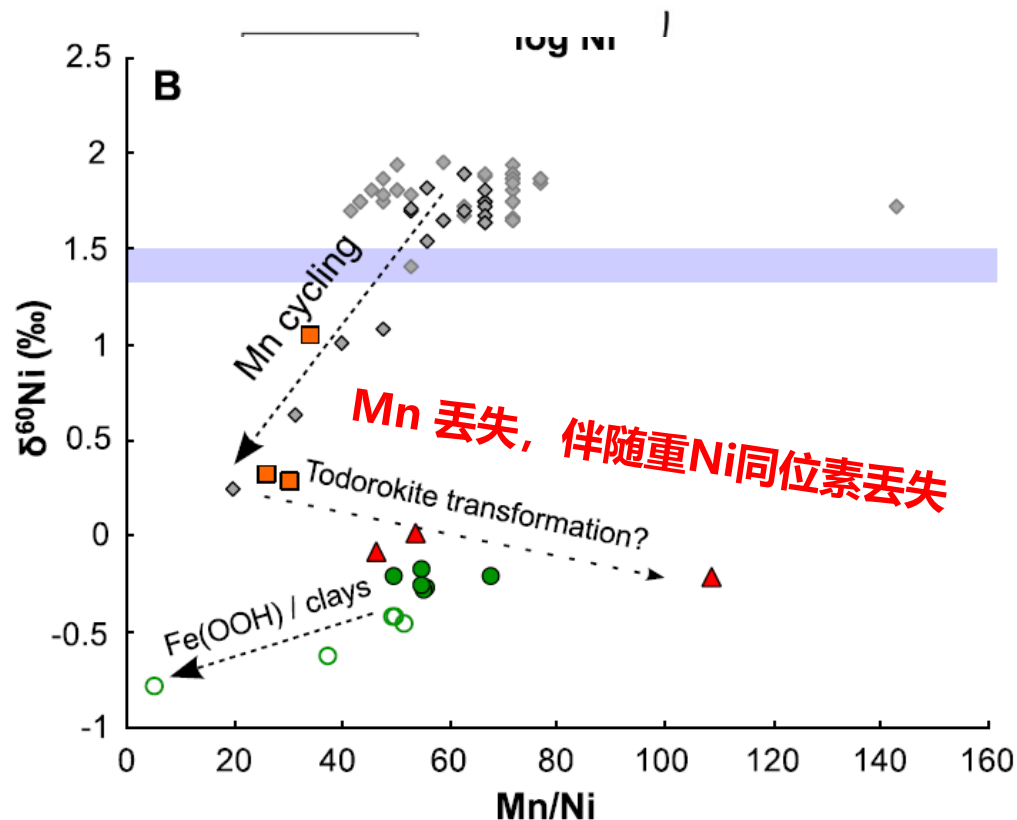
4. 解决重要地球科学问题的应用实例



- A large, but unquantified input flux, isotopically heavy
- A smaller output that is isotopically light



4. 解决重要地球科学问题的应用实例



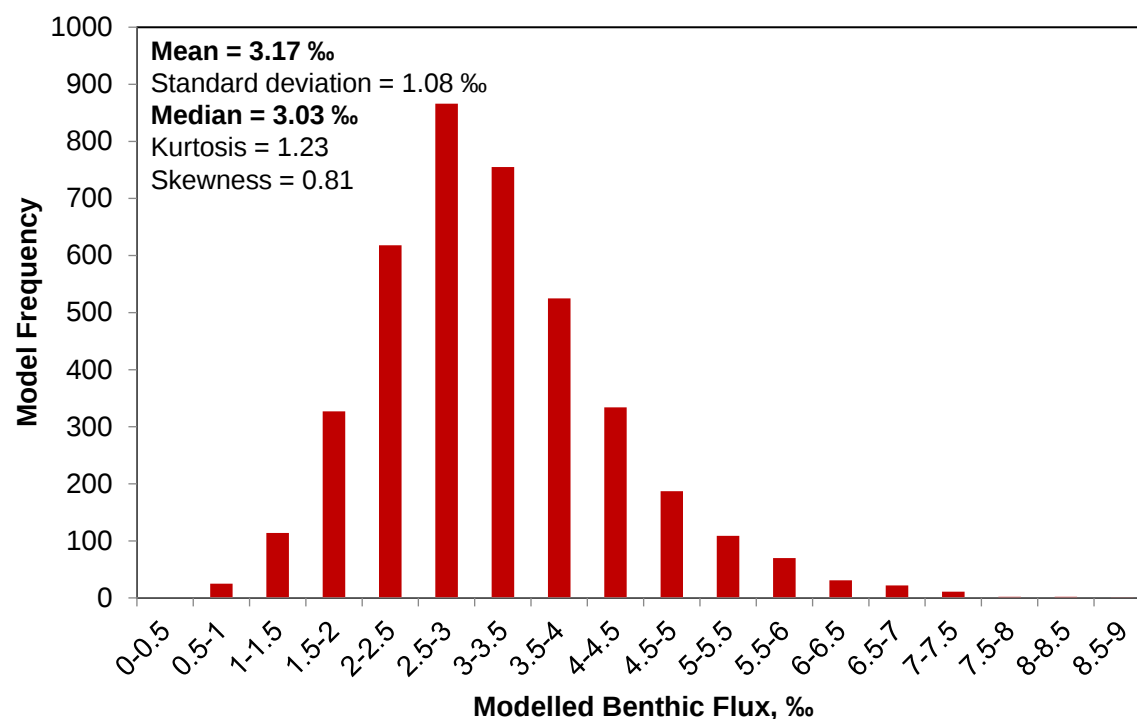
- A output that is isotopically light
- A large, but unquantified input flux, isotopically heavy

4. 解决重要地球科学问题的应用实例

$$(1) \quad F_{\text{river}}\delta_{\text{river}} + F_{\text{dust}}\delta_{\text{dust}} + F_{\text{benthic}}\delta_{\text{benthic}} = F_{\text{oxic}}\delta_{\text{oxic}} + F_{\text{org}}\delta_{\text{org}} + F_{\text{eux}}\delta_{\text{eux}} + F_{\text{carb}}\delta_{\text{carb}}$$

$$(2) \quad F_{\text{river}} + F_{\text{dust}} + F_{\text{benthic}} = F_{\text{oxic}} + F_{\text{org}} + F_{\text{eux}} + F_{\text{carb}}$$

Modelled oceanic mass balance of Ni and Ni isotopes (see text and SI for full details). Values in italics were used in the Monte Carlo simulation. Values in bold are outputs from the model.



	Flux ($\times 10^8$ mol/yr)		$\delta^{60}\text{Ni}$ (‰)	
	Range	Best guess	Mean and SD or range	Best guess
<i>Source fluxes</i>				
Rivers ^a	–	3.60	–	0.8
Dust ^{b, c}	–	0.076	–0.09 to 0.37	0.14
Benthic	0.6 to 2.3	1.44	3.17 ± 1.08	3.03*
<i>Sink fluxes</i>				
Pelagic clays	1.5 to 4.6 (5.9)	3.08	1.62 ± 0.37 ^d	1.62
Organic-rich ^b	1.1 to 2.4	1.74	1.12 ± 0.08	1.12
Carbonates ^b	0.031 to 0.44	0.14	1.10 to 1.64	1.29
Euxinic ^b	0.093 to 0.25	0.15	0.3 to 0.6 ^c	0.45
Total in/out	4.3 to 6.0	5.1	1.41 ± 0.23	1.40
Residence time ¹	18 to 25 kyr	21 kyr		

References: ^aCameron and Vance (2014), ^bCiscato et al. (2018), ^cVance et al. (2016), ^dGall et al. (2013).

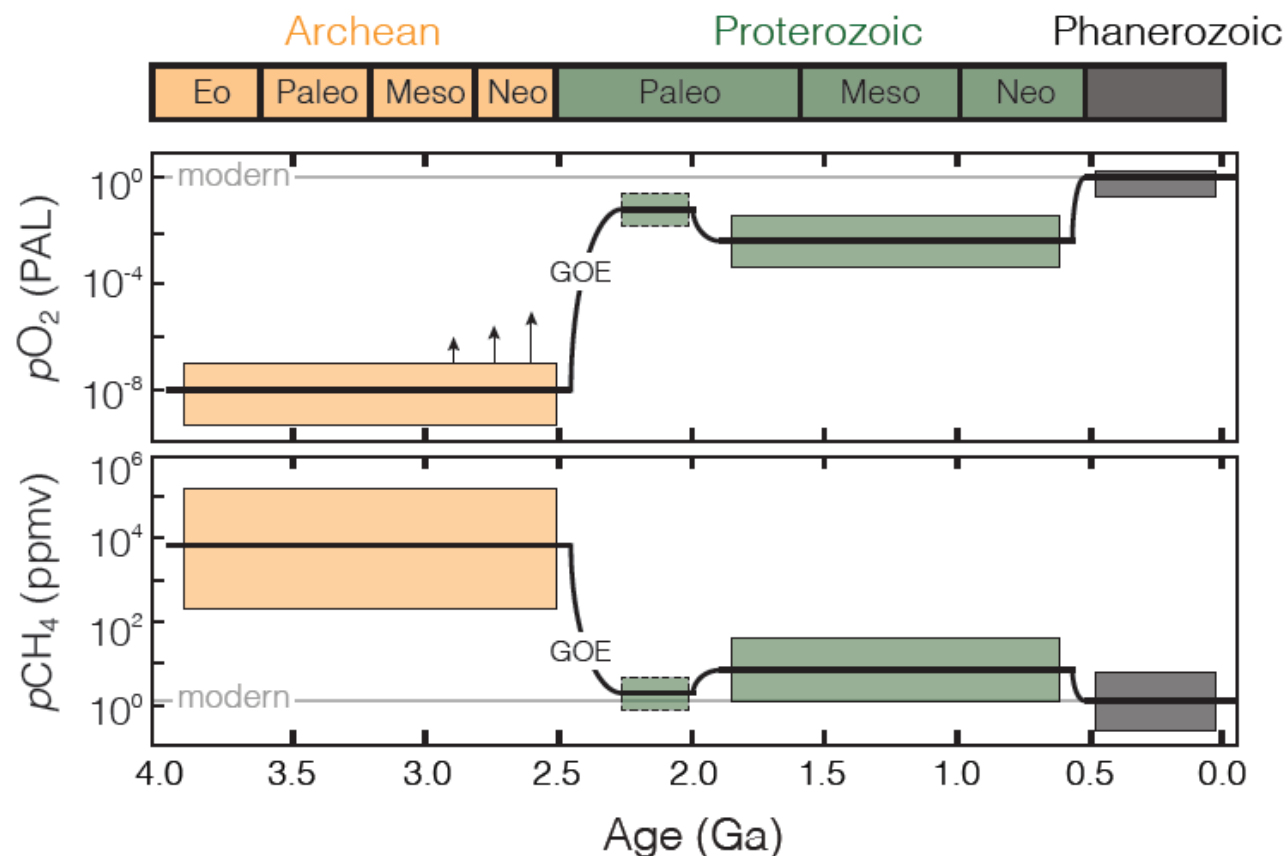
* Best guess $\delta^{60}\text{Ni}$ is the median value output by the model (for details see SI, Fig. S8).

¹ Residence time calculated given a global ocean volume of 1.35×10^{21} kg and mean Ni concentration of 8 nM (i.e. 1.08×10^{13} moles Ni).

4. 解决重要地球科学问题的应用实例

4.2 示踪大氧化事件

早期大气甲烷浓度约为现今的**1000**倍，任何由蓝细菌光合作用产生的游离分子氧会被**快速消耗**，阻止氧气浓度的上升。



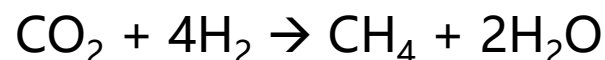
诱发大氧化事件的重要因素：大气甲烷浓度的下降

4. 解决重要地球科学问题的应用实例

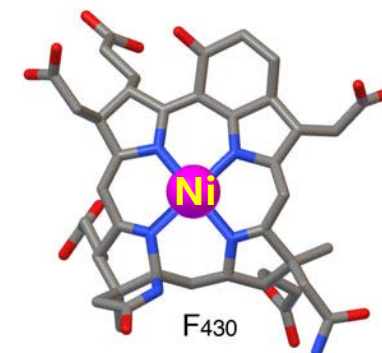
早期镍的生物地球化学循环与大氧化事件的关系

□ 大气甲烷的主要来源是产甲烷菌的新陈代谢

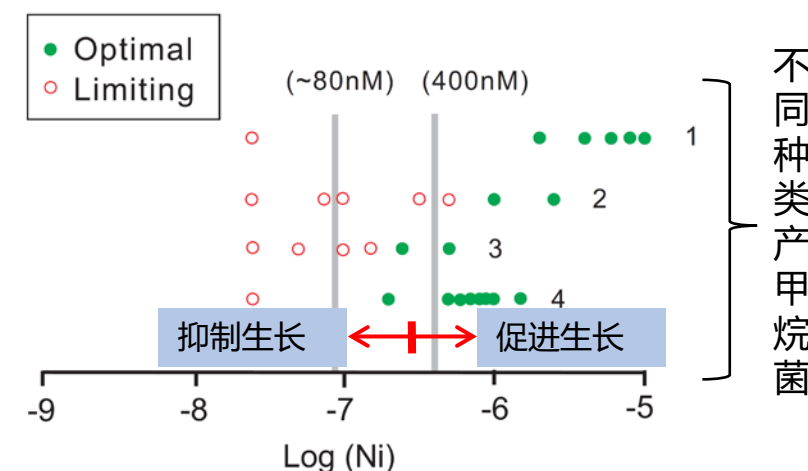
光化学模型表明太古宙生物成因甲烷产率为现今0.1-1倍可导致大气甲烷浓度200-3000ppmv (e.g., Pavlov et al., 2000)



□ 镍 (Ni) 是产甲烷菌的关键生命必需营养元素

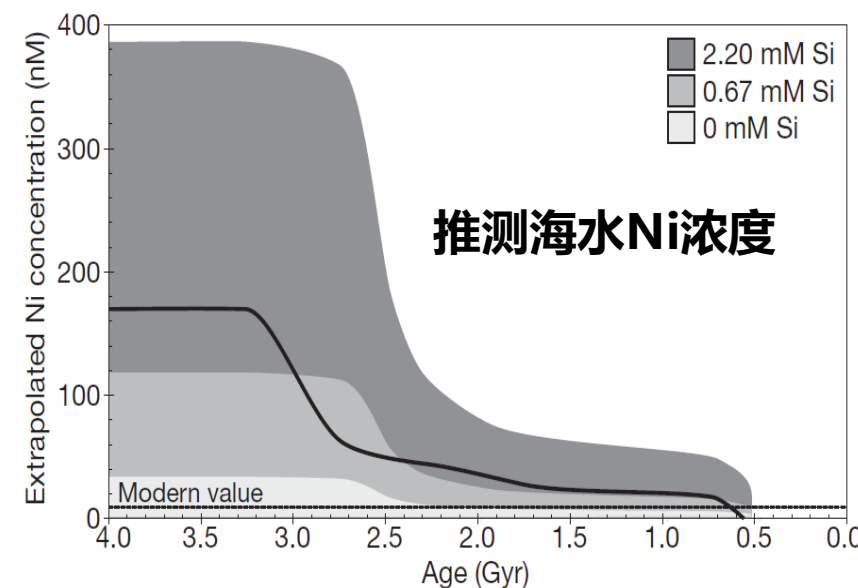
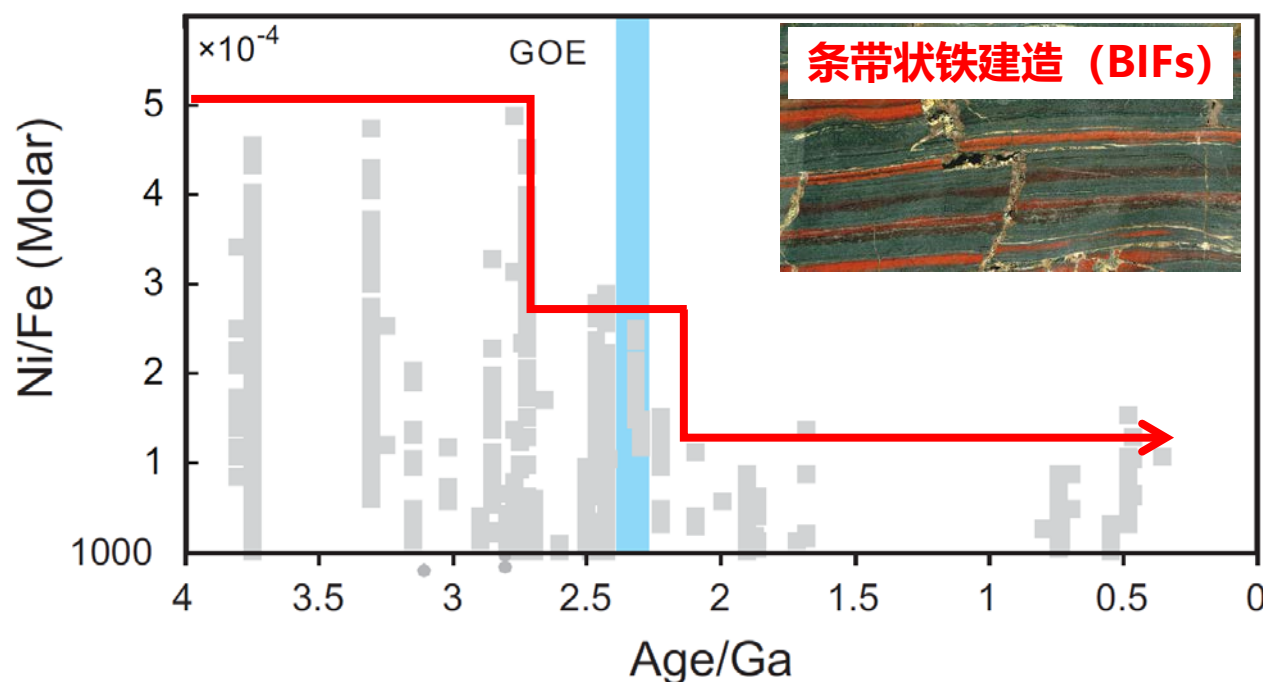


甲基-辅酶M还原酶



4. 解决重要地球科学问题的应用实例

著名的晚太古宙“镍饥荒” (nickel famine) 假说

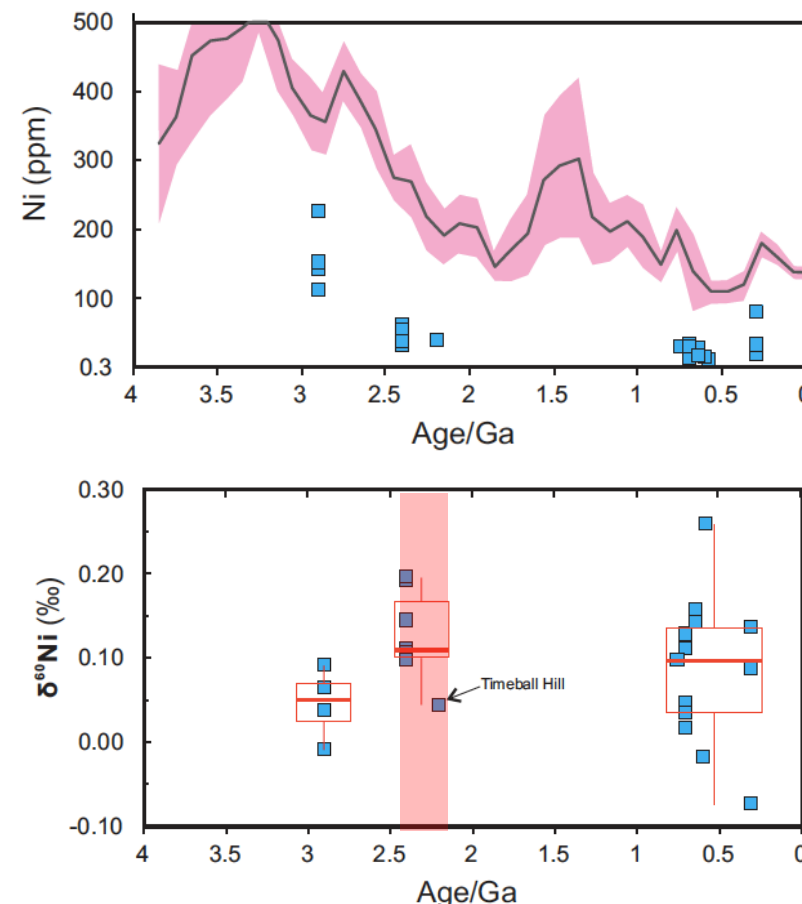


- 不同时代BIFs的Ni/Fe比值在~2.7Ga发生骤降
- Ni饥荒的原因被认为是风化Ni通量的降低

4. 解决重要地球科学问题的应用实例

大氧化事件地表风化从无氧风化到有氧风化转变

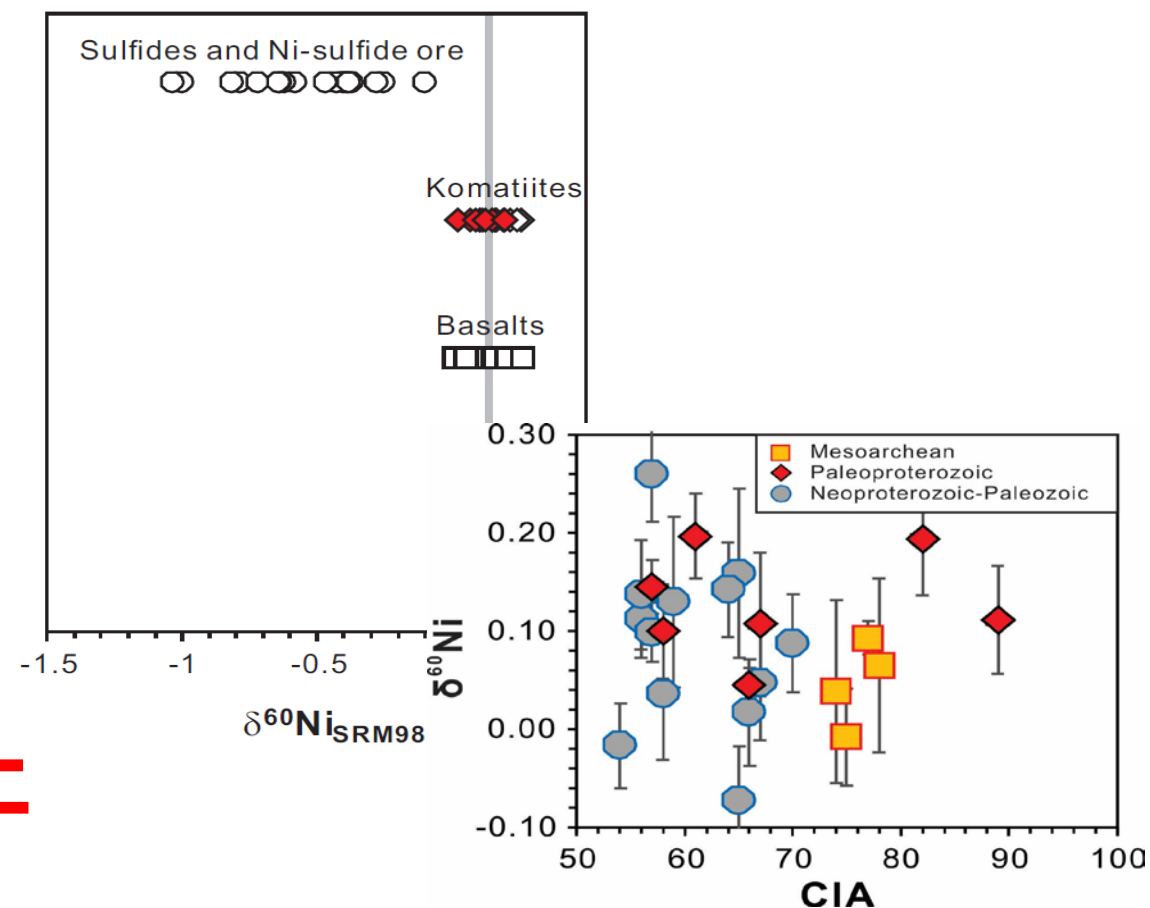
- 冰碛岩代表大陆风化上地壳平均成分。
- 早元古代冰碛岩Ni含量较中太古代冰碛岩Ni含量低。
- 早元古代冰碛岩Ni同位素组成较中太古代冰碛岩重 ($p < 0.05$)。



4. 解决重要地球科学问题的应用实例

- 无法用大陆上地壳成分改变解释
- 无法用不同风化程度来解释
- 硫化物矿物比硅酸盐岩石具有显著较轻的Ni同位素组成

硫化物风化导致了早元古代大陆上地壳的Ni同位素组成变重

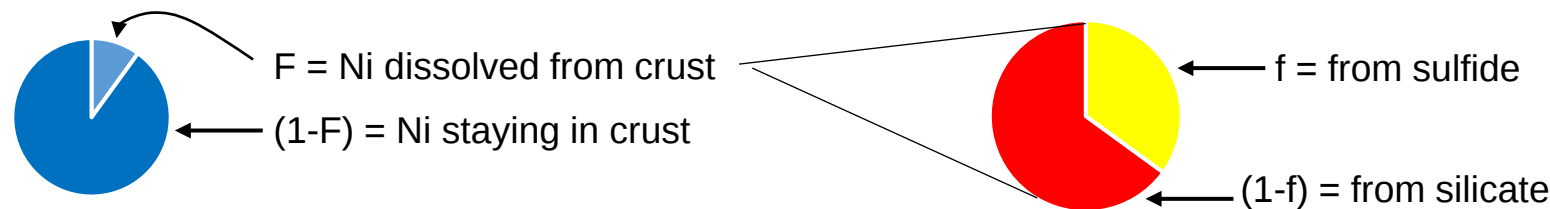


4. 解决重要地球科学问题的应用实例

Mass balance model of weathering: some Ni dissolves, some stays in crust

$$\sim 2.9 \text{ Ga: } F_1 * \delta^{60}\text{Ni}_{\text{weathered1}} + (1 - F_1) * \delta^{60}\text{Ni}_{\text{UCCresidue1}} = \delta^{60}\text{Ni}_{\text{initial crust}}$$

$$2.4\text{-}2.2 \text{ Ga: } F_2 * \delta^{60}\text{Ni}_{\text{weathered2}} + (1 - F_2) * \delta^{60}\text{Ni}_{\text{UCCresidue2}} = \delta^{60}\text{Ni}_{\text{initial crust}}$$



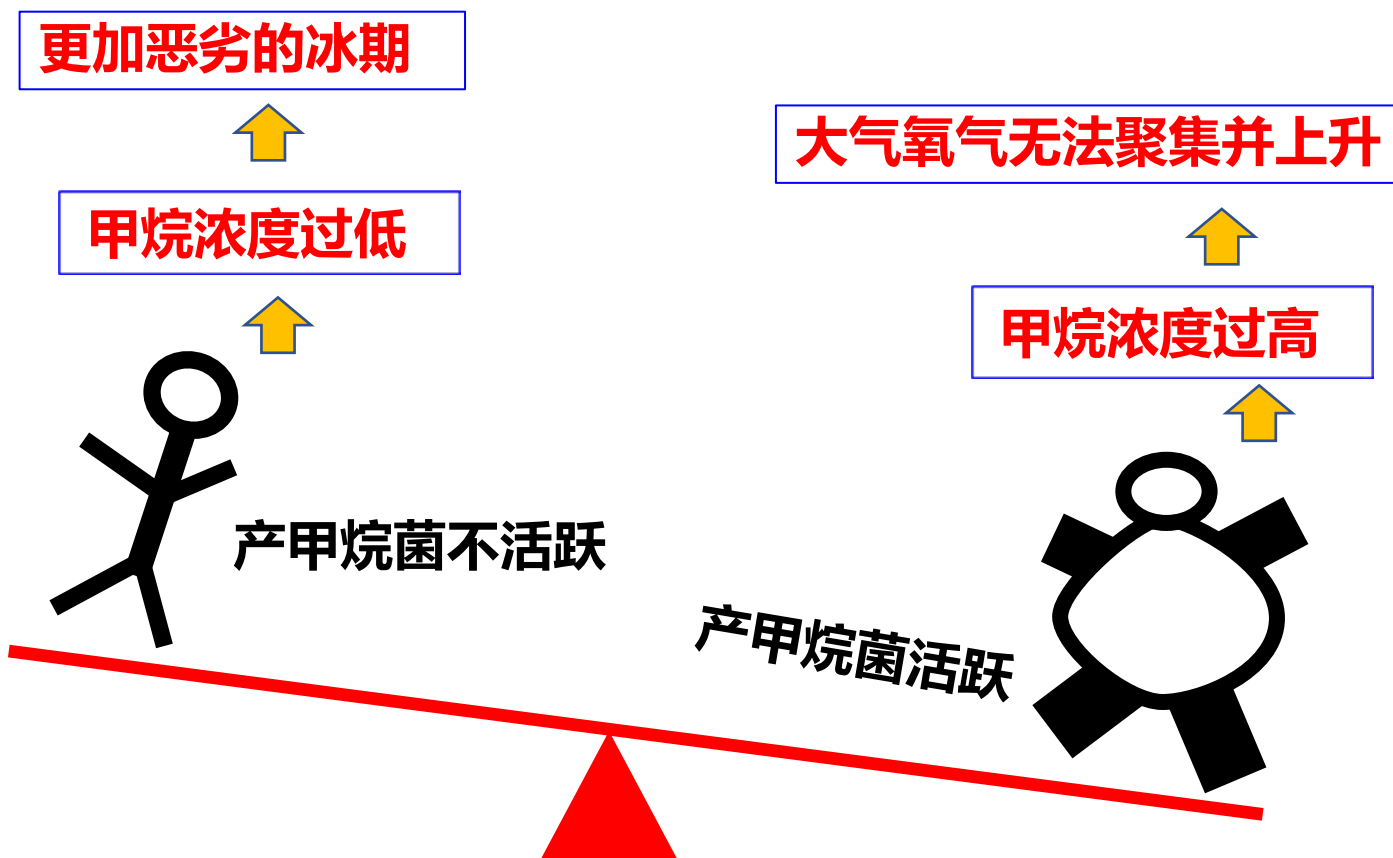
Weathered Ni: some from sulfide, some from silicate

$$\sim 2.9 \text{ Ga: } f_1 * \delta^{60}\text{Ni}_{\text{sulfide}} + (1 - f_1) * \delta^{60}\text{Ni}_{\text{silicate}} = \delta^{60}\text{Ni}_{\text{weathered1}}$$

$$2.4\text{-}2.2 \text{ Ga: } f_2 * \delta^{60}\text{Ni}_{\text{sulfide}} + (1 - f_2) * \delta^{60}\text{Ni}_{\text{silicate}} = \delta^{60}\text{Ni}_{\text{weathered2}}$$

大氧化事件期间，硫化物风化占大陆风化Ni通量的至少30%，甚至主导了大氧化事件峰期的风化Ni通量

4. 解决重要地球科学问题的应用实例



When Ni flux Saved the Earth from Freezing
--by Prof. Sally Walker

Great Oxidation Event,
End of Archaean Eon,
A pivotal time for O₂ ascent!

But how did the Earth not freeze?
Wang et al. 2019 solved it with ease!

Too much methane, not enough O₂
A hothouse world will accrue,
But too little methane,
And not enough O₂,
A frozen Earth and bid it adieu!

Wang et al. revealed Ni flux--
A limiting nutrient as a microbial crux--
decreased Ni in oceans at this time,
but they discovered sulfide weathering increased Ni's climb!

Saving the Earth, it was now toasty,
O₂ still rose, but Earth was not roasty.
...



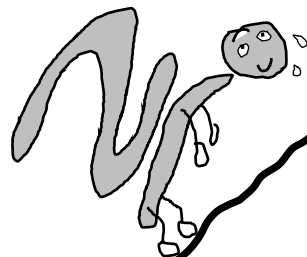
GOE中硫化物风化提供了维持产甲烷菌赖以生存的Ni

总结

镍同位素地球化学仍处于婴儿期

□ 低温研究相对较好

□ 高温研究程度不高



欢迎感兴趣的同学加入到非传统同位素研究领域

