

<https://doi.org/10.3799/dqkx.2025.159>



镍同位素在海洋沉积物中的地球化学行为

马静雅¹, 吕逸文^{2*}, 王水炯²

1. 中国地质大学(北京)地球科学与资源学院, 北京 100083
2. 中国地质大学(北京)地质过程与矿产资源国家重点实验室, 北京 100083

摘要: 镍(Ni)同位素体系是研究海洋镍元素来源、迁移转化与循环过程的关键工具。海洋沉积物在镍的地球化学循环中扮演着重要的角色, 既是镍的“源”, 又是镍的“汇”, 其镍同位素组成能够记录海水镍循环过程中的关键信息。系统地总结了海水以及海洋主要储库, 包括河流输入、热液体系、不同类型海洋沉积物(如铁锰氧化沉积物、缺氧沉积物以及碳酸盐岩沉积物等)的镍同位素组成, 分析了镍同位素组成及相互关系, 深入探讨了沉积物与海水之间镍同位素的分馏机制及其对古海洋环境重建的指示意义。研究结果表明, 镍同位素在示踪古海洋生产力变化、硫化环境演变以及全球镍循环质量平衡等方面具有独特的优势。

关键词: 镍; 同位素; 同位素分馏; 海洋地球化学循环; 海洋学。

中图分类号: P7 文章编号: 1000-2383(2025)11-4459-14 收稿日期: 2025-06-13

Geochemical Behaviors of Nickel Isotope in Marine Sediments

Ma Jingya¹, Lü Yiwen^{2*}, Wang Shuijiong²

1. School of Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China
2. State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China

Abstract: The nickel isotope system serves as a crucial tool for investigating the sources, migration, transformation, and cycling processes of nickel in the ocean. Marine sediments play a vital role in the geochemical cycling of nickel, functioning both as a “source” and a “sink” for the element. The nickel isotopic composition can record key information about the nickel cycling process in seawater. In this paper it systematically summarizes the nickel isotopic compositions of seawater and major marine reservoirs, including riverine inputs, hydrothermal systems, and diverse marine sediments (iron-manganese oxide deposits, anoxic sediments, and carbonate sediments). It analyzes nickel isotopic compositions and their interrelationships, and delves into the fractionation mechanisms of nickel isotopes between sediments and seawater and their implications for reconstructing palaeoceanographic environments. The findings demonstrate that nickel isotope possesses unique advantages in tracing changes in palaeoceanographic productivity, sulfur-rich environmental evolution, and the mass balance of the global nickel cycle.

Key words: nickel; isotopes; isotope fractionation; marine geochemical cycles; oceanography.

镍(Ni)作为海洋生物地球化学循环的关键微量元素, 作为多种关键酶(如尿素酶和氢化酶)不可

或缺的辅助因子, 它不仅深刻影响着氮、碳等关键营养元素的生物转化过程, 也关系到浮游植物等基

基金项目: 国家自然科学基金青年项目(No.42003013); 国家自然科学基金面上项目(No.41973010)。

作者简介: 马静雅(2003-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为同位素地球化学。E-mail: majingyale@163.com

*** 通讯作者:** 吕逸文, ORCID:0000-0002-3993-4498. E-mail: lvyiwende@163.com

引用格式: 马静雅, 吕逸文, 王水炯, 2025. 镍同位素在海洋沉积物中的地球化学行为. 地球科学, 50(11):4459-4472.

Citation: Ma Jingya, Lü Yiwen, Wang Shuijiong, 2025. Geochemical Behaviors of Nickel Isotope in Marine Sediments. *Earth Science*, 50(11): 4459-4472.

础生产者的代谢活动与生产力,是维系海洋生态系统的功能的关键微量元素之一。然而,相较于其他非传统同位素体系,Ni 同位素在现代海洋中的分馏机制及全球收支不平衡仍存认知空白。镍作为第四周期Ⅷ族过渡金属元素,在海洋生物地球化学循环中具有多重生物地球化学功能。其独特的外层电子分布($[Ar]3d^84s^2$)赋予其可变价态特性(Ni^{2+}/Ni^{3+} ,其中 Ni^{3+} 并不能稳定存在),这种化学性质使其能够参与氧化还原反应和络合反应,并作为多种关键酶的活性中心,对海洋生态系统的初级生产力乃至全球生物地球化学循环(如碳、氮、氧循环)产生深远影响(Ragsdale *et al.*, 2009; John *et al.*, 2022)。镍拥有 5 个稳定同位素(^{58}Ni , ^{60}Ni , ^{61}Ni , ^{62}Ni , ^{64}Ni),其中 ^{58}Ni 丰度最高。镍同位素组成以 $\delta^{60}Ni$ 值表示,即样品中 $^{60}Ni/^{58}Ni$ 比率相对于 NIST SRM 986 标准物质的千分偏差。研究表明,在各种低温地球化学过程中(如产甲烷菌等生物摄取,铁(氢)氧化物的吸附或共沉淀,氧化还原转变和硫化物形成等)均可能伴随显著的 Ni 同位素分馏(Elliott and Steele, 2017)。这些分馏效应为利用 Ni 同位素作为示踪剂,深入探究地球表层系统中 Ni 的来源、迁移转化途径以及控制其循环的关键过程提供了独特的视角。特别是在海洋环境中,Ni 同位素体系被认为在重建古海洋氧化还原条件、理解生物地球化学循环演化以及评估全球 Ni 收支平衡等方面具有巨大潜力。

多接收器电感耦合等离子体质谱(MC-ICP-MS)技术显著提升了镍同位素($\delta^{60}Ni$)的分析精度,推动了对海水和海洋沉积物镍同位素空间分异特征的精细解析,为揭示镍的生物地球化学循环机制提供了关键技术支撑(Elliott and Steele, 2017)。系统解析现代海洋中 Ni 的关键地球化学过程,包括源-汇通量、水体内部循环过程(包括物理混合、生物利用、颗粒物清除)以及沉积成岩作用对 Ni 的赋存形态和同位素组成的影响机制,是建立可靠的 Ni 同位素古海洋代用指标的前提和基础。本综述旨在系统梳理和总结近年来关于镍同位素在现代海洋相关过程中的地球化学行为及其应用的研究进展。本文将重点围绕以下几个方面展开论述:(1)海洋中 Ni 的主要来源及其同位素特征;(2)Ni 在海洋中的主要输出途径(沉积埋藏)及其在不同沉积环境(特别是富有机质缺氧环境和富锰氧化物环境)中的成岩转化和同位素记录;(3)Ni 在海水中的分布、循环过程(包括水团

混合、生物利用、颗粒物吸附清除)及其伴随的同位素分馏;(4)当前对全球海洋 Ni 同位素质量平衡的认识和存在的挑战。深入研究其基础地球化学过程,整合最新成果并突出关键问题,可为 Ni 同位素在古海洋环境重建和地球系统演化研究中的应用提供理论支持,推动其在海洋科学领域的发展。

1 镍同位素分馏机理的实验研究

实验研究为揭示镍(Ni)同位素在特定地球化学过程中的分馏机制和程度提供了基础数据和理论依据。多项研究通过模拟不同的环境条件,系统地探讨了镍在矿物吸附和沉淀过程中的同位素行为,这对于理解自然体系中镍同位素的分布至关重要(图 1)。

锰氧化物作为海洋及其他表生环境中重要的镍清除剂,其与镍的相互作用及伴随的同位素分馏效应受到了重点关注。Sorensen *et al.*(2020)的实验研究了六方水钠锰矿对 Ni(II) 的吸附。他们发现,在 pH 为 5~8 的范围内,水钠锰矿优先吸附轻的镍同位素,导致矿物相相对于水溶液的镍同位素组成偏负,其分馏因子($\Delta^{60}Ni_{矿物-溶液}$)范围可观,在 $-2.76\text{‰} \sim -3.35\text{‰}$ 。这项研究强调,镍的配位环境(例如是形成三齿空位表面络合物(TCS)还是并入到矿物结构中)以及溶液的 pH 值是影响分馏程度的关键因素。pH 值不仅控制表面电荷,还影响水钠锰矿结构中空位的数量,进而影响镍的吸附位点和配位方式,最终导致同位素分馏程度的变化。Wasylewski *et al.*(2024)的工作进一步深化了对这一体系的理解。他们的实验(2~27 d)同样观察到水钠锰矿

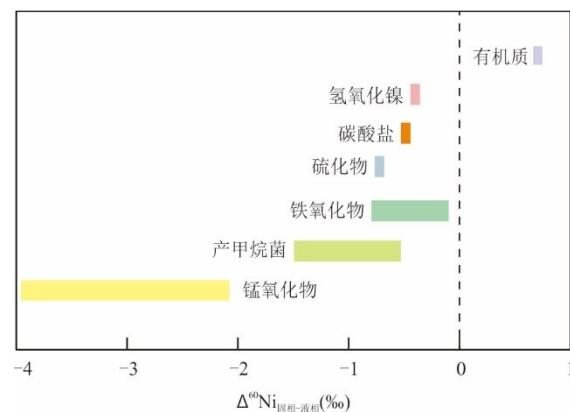


图 1 实验室研究固液相之间的镍同位素分馏

Fig.1 Ni isotope fractionation in different processes

数据来源于 Wasylewski *et al.*(2015, 2024)、Wang and Wasylewski(2017)、Gueguen *et al.*(2018)、Sorensen *et al.*(2020)、Parigi *et al.*(2022)

吸附镍时存在显著的同位素分馏,特别是在高离子强度(模拟海水条件)下,溶解相与吸附相之间的分馏($\Delta^{60}\text{Ni}_{\text{吸附}-\text{溶液}}$)甚至可以达到 $-2.0\% \sim -4.0\%$ 。一个重要的发现是,这种分馏程度随实验时间的延长而减小,表明体系达到真正平衡的过程非常缓慢。他们的X射线吸收精细结构谱(Extended X-ray absorption fine structure)数据和对实验结果的分析指出,观察到的分馏是动力学同位素效应和平衡同位素效应复杂叠加的结果,两者在不同时间和表面负载条件下的贡献比例不同。但由于实验室时间尺度的限制,即使是长达数十天的实验也未必能达到地质过程中缓慢沉积所能达到的真正平衡状态,这对直接将实验室获得的分馏因子应用于全球镍循环的稳态模型提出了挑战。

铁(氢)氧化物是地表中另一类广泛分布的镍吸附剂,其对镍同位素分馏的影响也得到了实验证。Wasylenski *et al.*(2015)和Wang and Wasylenski(2017)研究了镍在合成水铁矿(ferrihydrite)表面的吸附和共沉淀行为。他们的实验结果显示,无论是吸附还是共沉淀过程,水铁矿均优先富集轻的镍同位素,溶解相与固相之间的平均分馏($\Delta^{60}\text{Ni}_{\text{吸附}-\text{溶液}}$)约为 $-0.35\% \pm 0.10\%$ 。实验中观察到的溶解态和吸附态镍同位素组成随吸附百分比变化的平行线性趋势,表明这是一个达到平衡的同位素交换过程,且溶液和表面之间的同位素交换快速且持续。有趣的是,即使水铁矿部分老化并转化为针铁矿(goethite)和赤铁矿(hematite),镍同位素的分馏程度仍在实验误差范围内保持一致($\Delta^{60}\text{Ni}_{\text{吸附}-\text{溶液}}$ 约为 $-0.23\% \pm 0.07\%$)。这些结果对于解释条带状铁建造(BIFs)中的镍同位素记录具有重要意义,暗示BIFs形成时,其镍同位素组成可能与古海水中溶解镍之间存在一个相对恒定的分馏系数。

Gueguen *et al.*(2018)对比了镍在针铁矿和水铁矿上的吸附分馏。他们的研究同样观察到铁氧化物优先吸附轻的镍同位素。然而,分馏的程度因铁氧化物矿物类型的不同而异:针铁矿吸附导致的分馏更为显著($\Delta^{60}\text{Ni}_{\text{矿物}-\text{溶液}} = -0.77\% \pm 0.23\%$),而水铁矿导致的分馏程度较小($\Delta^{60}\text{Ni}_{\text{矿物}-\text{溶液}} = -0.35\% \pm 0.08\%$)。通过EXAFS分析,他们将这种分馏程度的差异归因于镍在不同矿物表面的配位环境的差异,特别是Ni-Fe原子间的配位数的不同。在针铁矿表面,Ni-Fe配位数较低,形成的表面络合物相对较弱,因此更有利于轻同位素的吸附。这项研究强

调了矿物本身对镍同位素分馏的重要控制作用。

除了吸附过程,镍在形成自生矿物(如氢氧化物、碳酸盐、硫化物)的沉淀过程中同样会发生同位素分馏。Parigi *et al.*(2022)通过实验研究了在环境相关条件下,Ni(II)形成氢氧化镍、羟基碳酸镍和硫化镍沉淀时的同位素分馏。他们的结果一致表明,在这些沉淀过程中,轻的镍同位素优先分配到固相中。相对于初始溶液,沉淀形成的氢氧化镍、羟基碳酸镍和硫化镍分别表现出约 $-0.40\% \pm 0.04\%$ 、 $-0.50\% \pm 0.02\%$ 和 $-0.73\% \pm 0.08\%$ 的分馏因子。研究者认为,在所有3个体系中,早期可能存在动力学控制的同位素分馏,随后体系可能向与反应溶液的再平衡方向发展。对于氢氧化镍和羟基碳酸镍体系,构成矿物结构的Ni-O八面体的扭曲也可能对观察到的同位素分馏有所贡献。而对于硫化镍体系,其较大的分馏幅度可能更多地受到成矿前溶液中水分子和硫化物配体与镍离子交换过程的影响。尽管这些实验是否达到了完全的同位素平衡尚无定论,但其报告的分馏因子为理解受污染环境中次生矿物快速沉淀固定镍过程中的同位素效应提供了有价值的参考。

Alvarez *et al.*(2021)的实验研究了Ni在方解石共沉淀过程中的同位素分馏与碳酸盐生长速率的关系。在pH=6.2和pCO₂=1 atm的条件下,测定了Ni与方解石共沉淀过程中Ni同位素的分馏,得到一个说明方解石生长速率的函数。轻Ni同位素在其共沉淀过程中优先掺入,这一发现支持了Ni在方解石共沉淀过程中的同位素分馏与碳酸盐生长速率有关的结论。结果表明,Ni共沉淀进入方解石时,固相倾向于富集轻Ni同位素,分馏系数受控于方解石的生长速率,生长速率越快,分馏越小。这为利用碳酸盐岩中的Ni同位素作为古海洋Ni循环和碳酸盐生长条件的示踪剂提供了理论基础(Alvarez *et al.*, 2021)。

生物吸收Ni的过程通常也伴随同位素分馏。生物体在吸收和利用Ni的过程中,配体类型显著影响同位素分馏方向。Fujii *et al.*(2011)的理论研究预测,生物体内的Ni(II)与有机配体(如卟啉环的N原子)结合时,会优先结合重Ni同位素。这也被实验结果所证明(与Selden *et al.*(2025)中的结果一致):半胱氨酸(巯基配体)和谷氨酸(羧酸配体)结合Ni时则富集重同位素($\Delta^{60}\text{Ni}$ 分别达 $+1.27\%$ 和 $+0.80\%$),短肽组装体的模拟酶也吸附重Ni同位素($\Delta^{60}\text{Ni} \approx +0.74\%$)(Selden *et al.*, 2025)。这种

差异可能反映生物分子中 Ni 配位环境的多样性。

综合来看,这些实验室研究共同揭示了镍同位素在矿物-水界面相互作用和沉淀过程中的一些普遍规律和复杂性。无论是吸附到锰或铁的(氢)氧化物表面,还是形成次生的氢氧化物、碳酸盐或硫化物沉淀,实验普遍观察到轻的镍同位素优先分配到固相中。镍同位素分馏的程度受到多种因素的影响,包括溶液的 pH 值 (Sorensen *et al.*, 2020)、离子强度 (Wasylenski *et al.*, 2024)、吸附剂的矿物类型和结晶度 (Gueguen *et al.*, 2018)、镍在矿物表面的配位环境 (Gueguen *et al.*, 2018; Sorensen *et al.*, 2020)、反应的动力学过程与平衡状态 (Parigi *et al.*, 2022; Wasylenski *et al.*, 2024)。虽然许多研究表明,在实验室的时间尺度内,体系可能并未达到真正的同位素平衡,尤其是在涉及矿物结构变化的缓慢过程中,但这些实验室研究的成果为解释自然样品中镍同位素的分馏提供了重要的理论基础和参数,虽然将实验室条件下获得的、可能受到动力学影响或未完全达到平衡的分馏因子直接应用于描述地质历史时期缓慢进行的、趋向平衡的自然过程时,必须非常谨慎。

2 海洋中 Ni 的来源及其同位素特征

镍 (Ni) 是一种生物必需的微量元素,其在海洋中的行为和同位素组成为我们理解现代海洋生物地球化学循环以及重建古海洋环境提供了重要视角。镍在海洋中的分布呈现出类似营养盐的特征,表层浓度较低,深层较高,这主要受生物泵以及与磷和硅等主要营养元素的耦合作用影响 (John *et al.*, 2022)。然而,现代海水中溶解态镍的同位素组成 ($\delta^{60}\text{Ni}$ 常在 $+1.3\text{\textperthousand}$ ~ $+1.7\text{\textperthousand}$) 显著重于其主要输入源——河水 ($\delta^{60}\text{Ni} \approx +0.8\text{\textperthousand}$; Cameron and Vance, 2014), 这种不平衡驱动了对海洋镍循环中各种源汇过程及其同位素效应的深入研究。

现有研究表明,海洋中溶解态 Ni 的主要来源包括河流输入、洋中脊热液活动,以及铁锰沉积物再循环,而海底风化等其他来源的贡献相对较小或尚不明确。其中锰氧化物既是海洋中镍元素的汇,其再循环过程也是镍的源,相关讨论在第三章节统一讨论。

2.1 河流输入

河流中镍的行为和同位素组成受控于复杂的风化过程、水-岩相互作用以及生物地球化学循环。溶解态镍浓度在全球河流中变化较大,其同位素组

成普遍重于大陆地壳,主要原因是次生铁锰氧化物对轻镍同位素的优先吸附。不同类型河流(如亚马逊的黑水河与白水河)以及不同气候区(如亚马逊与麦肯齐流域)的河流表现出不同的镍地球化学特征和同位素分馏模式,反映了 pH、有机质、胶体、岩性、气候以及风化强度等多重因素的综合影响。河流颗粒态镍的同位素组成则相对均一,接近大陆地壳。深入理解河流中镍的这些特征对于准确评估其向海洋的输送通量、同位素组成及其在全球镍循环中的作用至关重要。

2.1.1 溶解态镍的同位素组成 全球主要河流溶解态镍的浓度表现出显著的可变性。Cameron and Vance (2014) 的研究显示,全球 16 条主要河流的溶解态镍的浓度范围为 $2.2\text{--}35\text{ nmol/kg}$ 。Charbonnier *et al.* (2024) 对寒冷气候区的麦肯齐流域的研究则报告了更广泛的溶解态镍浓度范围,为 $5\text{--}2113\text{ nmol/kg}$, 其中三个皮尔 (Peel) 河支流 (James Creek, Eagle, Ogilvie) 由于特殊的地质背景(可能富含有机质的沉积岩风化)显示出极高的镍浓度(分别高达 2113 nmol/kg 、 613 nmol/kg 和 215 nmol/kg), 去除这些异常值后,麦肯齐流域的平均镍浓度约为 24 nmol/kg 。河流溶解态镍的同位素组成 ($\delta^{60}\text{Ni}$) 也表现出显著变化,并且普遍比大陆上地壳的镍同位素组成更重。根据河流沉积物和黄土值的平均值来测算,大陆上地壳的平均 $\delta^{60}\text{Ni}$ 值估计约为 $+0.12\text{\textperthousand}$ $\pm 0.11\text{\textperthousand}$ (Cameron *et al.*, 2009)。Cameron and Vance (2014) 首次报道了全球主要河流的溶解态 $\delta^{60}\text{Ni}$ 范围为 $+0.29\text{\textperthousand}$ 至 $+1.34\text{\textperthousand}$, 其含量加权平均值为 $+0.80\text{\textperthousand}$ 。而 Revels *et al.* (2021) 在亚马逊流域的详细研究发现,溶解态 $\delta^{60}\text{Ni}$ 的变化范围更大,从 $+0.18\text{\textperthousand}$ 至 $+1.38\text{\textperthousand}$ 。不同类型的河流显示出系统性的同位素差异:亚马逊河流域的黑水河(如内格罗河)的 $\delta^{60}\text{Ni}$ 值接近大陆上地壳,约为 $+0.3\text{\textperthousand}$;而白水河(如索利蒙伊斯河、马代拉河)和亚马逊干流的 $\delta^{60}\text{Ni}$ 值则显著偏重,最高可达 $+1.38\text{\textperthousand}$ 。Charbonnier *et al.* (2024) 在麦肯齐流域的研究也获得了相似的溶解态 $\delta^{60}\text{Ni}$ 范围,为 $+0.44\text{\textperthousand}$ 至 $+1.22\text{\textperthousand}$, 平均值为 $+0.88\text{\textperthousand}$ 。河流溶解态镍同位素组成偏重于大陆上地壳,主要源于次生矿物(如铁锰氧化物)对轻镍同位素的优先吸附与清除 (Cameron and Vance, 2014; Revels *et al.*, 2021; Charbonnier *et al.*, 2024)。实验研究,次生矿物相(包括粘土矿物、铁锰氧化物和氢氧化物等)通常优先吸附或结合轻镍同

位素($\Delta^{60}\text{Ni}_{\text{吸附}-\text{溶解}}$ 为 $-0.5\text{\textperthousand}$ ~ $-1.8\text{\textperthousand}$),导致溶解相中镍同位素相对偏轻(Gueguen *et al.*, 2018; Sorensen *et al.*, 2020).次生矿物的同位素分馏效应会受到水体pH值影响,例如在低pH河流(如内格罗河,pH<6)中,次生矿物的吸附分馏效应减弱,溶解态镍同位素组成更接近源岩(Revels *et al.*, 2021).流域源头的岩性并不主要控制河流的镍同位素分布.虽然不同地质储库中镍的同位素组成也存在系统性差异.火成岩和地幔派生岩石的 $\delta^{60}\text{Ni}$ 值变化范围较窄,为 $-0.13\text{\textperthousand}$ 至 $+0.16\text{\textperthousand}$,据此估算的硅酸盐地球(BSE)的平均 $\delta^{60}\text{Ni}$ 值为 $+0.05\text{\textperthousand}$ (Gueguen *et al.*, 2013).相比之下,锰结核($0.11\text{\textperthousand}$ ~ $1.95\text{\textperthousand}$)和页岩($-0.57\text{\textperthousand}$ ~ $0.60\text{\textperthousand}$)则显示出更重的镍同位素组成.科马提岩伴生的富镍硫化物矿床的 $\delta^{60}\text{Ni}$ 值则显著偏轻($-0.10\text{\textperthousand}$ 至 $-1.03\text{\textperthousand}$),但暂时没有观测到岩性对河流镍同位素的影响.Charbonnier *et al.*(2024)在麦肯齐流域的研究中发现,尽管该流域岩性复杂(包括碳酸盐岩和黑色页岩),但河流溶解态镍及其同位素组成与源岩示踪剂(如Ca/Na⁺比值)之间没有明确的联系,表明岩性对镍同位素的直接控制作用有限,次生风化过程起主导作用.

气候条件和风化强度对镍风化和同位素分馏有潜在影响.麦肯齐流域(寒冷气候)与亚马逊流域(温暖气候)对比发现,在不同气候背景下,溶解态 $\delta^{60}\text{Ni}$ 与锂同位素(示踪黏土矿物形成)的关系模式相反,指示气候可能影响金属氧化物和黏土矿物的相对形成速率.此外,河流溶解态 $\delta^{60}\text{Ni}$ 与“镍的特定风化强度”(即河流溶解态镍通量与镍剥蚀总通量的比值)之间存在一种“回旋镖”式的关系:在高特定风化强度下, $\delta^{60}\text{Ni}$ 接近硅酸盐岩石,表明镍的近乎一致溶解;随着特定风化强度降低, $\delta^{60}\text{Ni}$ 升高,反映次生金属氧化物对镍的清除作用增强;而在极低的镍特定风化强度下, $\delta^{60}\text{Ni}$ 降低,可能与金属氧化物形成受限有关(Charbonnier *et al.*, 2024).

河水的镍含量和同位素组成控制因素并不相同,元素含量反映了河水蒸发或降水稀释的影响或岩性控制,但溶解态与主要元素无任何关系,尽管稀释作用可能影响溶解态元素丰度但不影响溶解态 $\delta^{60}\text{Ni}$,河流流域和土壤的镍同位素研究都支持次生矿物的形成对河流溶解态 $\delta^{60}\text{Ni}$ 具有主导控制作用.镍同位素可能在风化过程中从岩石中释放过程并没有显著分馏(Spivak-Birndorf *et al.*, 2018),因此像亚马逊黑水河-里奥内格罗河(Rio Negro)这样

经过强烈风化的源头区域产生的河水,其Ni的溶解态在 $+0.3\text{\textperthousand}$ 左右,接近大陆上地壳组成.虽然在此溶解相Ni同位素组成($0\text{~}\pm0.3\text{\textperthousand}$)和颗粒物($0\text{~}\pm0.1\text{\textperthousand}$)有同位素差异.然而这种在风化过程中导致的同位素分馏,并不能解释河水溶解相显著高于大陆上地壳组成的 $\delta^{60}\text{Ni}$ 值.

2.1.2 河流颗粒态镍的特征 河流悬浮颗粒物(SPM)和河床沉积物是镍的另一个重要载体.Revels *et al.*(2021)和Charbonnier *et al.*(2024)的研究均表明,河流颗粒物的 $\delta^{60}\text{Ni}$ 值通常远低于溶解态,且与大陆上地壳的平均值(约 $+0.12\text{\textperthousand}$)非常接近.例如,亚马逊流域颗粒物的 $\delta^{60}\text{Ni}$ 变化范围约为 $-0.3\text{\textperthousand}$ 至 $+0.3\text{\textperthousand}$ (Revels *et al.*, 2021),而麦肯齐流域颗粒物的 $\delta^{60}\text{Ni}$ 范围为 $+0.08\text{\textperthousand}$ 至 $+0.24\text{\textperthousand}$ (Charbonnier *et al.*, 2024).Revels *et al.*(2021)通过连续提取法分析了亚马逊河悬浮物中镍的赋存形态,发现大部分镍赋存于铁锰氧化物相和残渣硅酸盐相中.这些研究表明,河流颗粒态镍主要赋存于河流悬浮颗粒物和河床沉积物中.

2.1.3 对海洋镍收支平衡的影响 河流是海洋镍的主要输入源.Cameron and Vance(2014)估算全球河流溶解态镍的年输入通量为 $3.6\times10^8\text{ mol}$,其加权平均 $\delta^{60}\text{Ni}$ 为 $+0.80\text{\textperthousand}$.Revels *et al.*(2021)对亚马逊河的估算表明其溶解态镍通量约占全球河流总通量的13%,基于其研究数据略微修正了Cameron and Vance(2014)的全球平均值,年排放加权平均 $\delta^{60}\text{Ni}$ 约为 $+0.9\text{\textperthousand}$.一个核心的科学问题是,海洋溶解态镍的 $\delta^{60}\text{Ni}$ 值(平均约为 $+1.35\text{\textperthousand}$ 至 $+1.44\text{\textperthousand}$)显著高于河流输入值(Cameron and Vance, 2014; Revels *et al.*, 2021).这种差异意味着海洋中必须存在一个优先移除轻镍同位素的汇,或者存在一个未被识别的、同位素组成更重的镍源.已知的海洋镍汇,如铁锰氧化物沉积,其 $\delta^{60}\text{Ni}$ 值与海水接近或更重(Gall *et al.*, 2013),难以解释这种同位素不平衡.Revels *et al.*(2021)指出,如果通过大陆边缘沉积物中颗粒态镍的再活化来弥补海洋镍的元素收支不平衡,那么几乎需要动员全部颗粒态镍.然而,由于颗粒态镍的同位素组成普遍较轻,这将进一步加剧海洋镍的同位素收支不平衡.因此,解决海洋镍的元素和同位素收支平衡问题仍面临挑战.

2.2 海洋中脊热液活动

海洋中脊热液系统是深海Ni的另一个重要来源.热液流体在洋中脊高温环境下与玄武岩发生水-岩反应,能够从岩石中淋滤出大量Ni并带入海水.

早期研究主要关注热液流体中 Ni 的浓度, 虽然热液矿床中的锰通常明显来源于热液, 但这些矿床中含有的镍和其他微量金属会被海水中沉淀的锰氧化物所吸收, 流入海洋的溶解态镍仅占河流源的百分之几 (Fleischmann *et al.*, 2023)。而对其同位素组成的研究相对较少。水成铁锰结壳的 $\delta^{60}\text{Ni}$ 值 (+0.9‰ 至 +2.5‰) 比热液铁锰结壳矿床中观测的值重 (Gueguen *et al.*, 2021), 可以推测热液流体比海水有更轻的同位素组成, 但这种差异更可能受到矿物结构、沉积速率、沉积环境的影响, 而不是 Ni 的来源。

先前的研究对于热液在海洋中是作为镍源还是镍汇, 以及热液对海洋 $\delta^{60}\text{Ni}$ 的影响存在分歧。热液中的镍浓度范围很广, 具体取决于热液喷口的性质 (Diehl and Bach, 2020)。但大部分原生热液中的镍可以被热液喷口中的铁锰氧化物所固定 (Gueguen *et al.*, 2021; Fleischmann *et al.*, 2023)。目前还不清楚热液喷口是向海洋输送轻同位素 Ni 还是重同位素 Ni, 因为热液从中获取 Ni 的镁铁质岩的 $\delta^{60}\text{Ni}$ 比海水轻得多 (Gall *et al.*, 2013; Elliott and Steele, 2017), 但在稀释的热液柱中, 据全球 Ni 同位素质量平衡和受热液影响的海洋沉积物推断轻 Ni 同位素可能优先被锰氧化物从海水中移除, 留下重 Ni 同位素 (Gueguen *et al.*, 2021; Fleischmann *et al.*, 2023)。Bian *et al.* (2024a) 首次报道受热液影响的海水值提供了直接的海水证据。夏威夷附近的热液活动向海洋提供同位素较轻的 Ni, 根据热液与海水混合估算出 Kama'ehuakanaloa 海山附近的热液端元的 $\delta^{60}\text{Ni}$ 值为 +0.63‰ ± 0.74‰, 明显低于此处深海水平均 $\delta^{60}\text{Ni}$ 值 (+1.33‰ ± 0.10‰)。这些结果是否可以推广到其他低温热液系统或其他近场热液环境, 将需要来自全球海洋其他地区此类区域的数据。东北太平洋海隆 (NEPR) 的远端, 高 $\delta^3\text{He}$ 表示水体受到热液影响, 但其平均 $\delta^{60}\text{Ni}$ 为 +1.42‰ ± 0.06‰, 比其他 1 000 m 以下的不包括受热液影响的区域 ($\delta^{60}\text{Ni} = +1.33‰ \pm 0.10‰$, $n = 254$) 的海水高 0.09‰, 此处海水 $\delta^{60}\text{Ni}$ 可能记录了 NEPR 热液柱中同位素轻 Ni 的去除。因此, 在有热液输入的地区, 海水溶解态的 $\delta^{60}\text{Ni}$ 可能高于或低于背景深海 $\delta^{60}\text{Ni}$, 具体取决于喷口地球化学和距离。

3 海洋沉积物的同位素特征

3.1 氧化沉积物的镍同位素组成

铁锰结壳和结核是研究古海洋镍同位素组成

的潜在载体。然而, 其镍同位素组成较为复杂。Gueguen *et al.* (2016, 2021) 对铁锰结壳的研究表明, 开阔大洋中缓慢从海水中沉淀形成的结壳, 其 $\delta^{60}\text{Ni}$ 值范围大约在 +0.9‰ 到 +2.5‰, 平均值约为 +1.7‰ 至 +1.8‰。这个数值比深层海水的 $\delta^{60}\text{Ni}$ 值 (约 +1.4‰) 更重或与之相似。铁锰结核表现出比海水 (其 $\delta^{60}\text{Ni}$ 值约为 +1.4‰) 更“重”或者相近的镍同位素组成时, 这通常与水成过程缓慢的沉淀过程有关。在远离大陆和海底热液活动的开阔大洋中, 铁锰结壳以极慢的速度 (Ma/mm) 从海水中直接吸附金属元素。在这种漫长的沉淀过程中, 海水中水合镍离子 (Ni^{2+}) 与其他有机物络合或者无机配体的镍相比可能具有更重的同位素组成, 如果被优先吸附到锰氧化物矿物表面时, 便导致了结壳的重镍同位素特征。此外形成于相对较浅水深 (例如 < 2 500 m) 的结壳, 往往比深水区的结壳拥有更重的镍同位素 (Gueguen *et al.*, 2021)。这与大洋中的垂向化学分带密切相关。在氧最低带 (OMZ, 约 500~1 500 m) 下方, 锰的氧化和沉淀作用尤为活跃, 产生了大量富锰胶体颗粒。这些区域形成的结壳通常具有更高的钴 (Co) 含量和更低的铁/锰 (Fe/Mn) 比值。这种富锰、富钴的环境可能特别有利于重镍同位素的富集, 从而导致了较浅水深结壳的重同位素特征。相反, 在更深的水域 (如 > 3 000 m), 铁的相对输入增加, Fe/Mn 比值升高, 结壳的镍同位素组成则可能相对偏轻。

相反, 当铁锰结核的镍同位素组成比海水更“轻”时, 则往往指向了不同的成因机制, 主要包括海底热液活动的影响和成岩作用。在靠近海底热液喷口的地方, 形成的铁锰沉积物, 尤其是富铁的沉积物, 其镍同位素组成会显著偏轻, 例如在 Lō'ihi 海山观测到的 $\delta^{60}\text{Ni}$ 值可低至 -1.5‰ (Gueguen *et al.*, 2021)。这是因为热液流体或其与海水混合后, 镍在快速沉淀的铁 (或锰) 氧化物上发生同位素分馏, 轻的镍同位素优先进入矿物固相中, 这与实验研究铁 (或锰) 氧化物的镍同位素分馏结果相吻合。另一个导致轻同位素特征的重要过程是成岩作用。在沉积物-海水界面或沉积物内部, 随着环境的氧化还原条件变化, 已形成的锰氧化物可能会发生溶解和再沉淀。在这个循环过程中, 镍同位素会发生再次分馏, 轻的镍同位素同样会被优先选择性地结合到新形成的矿物相中, 这一过程同样能够造成结核或沉积物中镍同位素的显著偏轻。

深海远洋沉积物是海洋中镍的另一个重要自

生汇. Gueguen *et al.* (2021) 通过对西太平洋ODP1149站位远洋粘土岩心的研究, 估算了其中自生锰氧化物对镍的清除通量及其同位素组成. 结果显示, 随着岩心深度的增加, Mn/Al、Ni/Al比值和镍浓度均增加, $\delta^{60}\text{Ni}$ 也趋向更重的值(从约 0.04‰ 到约 1.03‰). 他们认为远洋粘土中自生镍的 $\delta^{60}\text{Ni}$ 约为 +1.2‰, 略轻于铁锰结壳. Fleischmann *et al.* (2023) 进一步报道了深海远洋锰质沉积物的 $\delta^{60}\text{Ni}$ (+0.26‰ 至 +1.08‰) 比海水和铁锰结壳(平均约 +1.55‰)更轻的值, 且镍同位素组成与 Co/Mn 比值相关, 指示两者都受到沉积速率、镍在金属氧化物结构中结合方式以及固液两相间同位素再平衡的影响. 除了锰氧化物, 铁氧化物(如针铁矿、水铁矿)也会吸附镍, 并优先富集轻同位素, 但其分馏效应通常小于锰氧化物 (Wasyljenki *et al.*, 2015; Gueguen *et al.*, 2018).

浅水碳酸盐岩也可作为镍同位素的理想潜在载体. Baransky *et al.* (2025) 研究发现, 初始沉积碳酸盐岩 $\delta^{60}\text{Ni}$ 值(1.11‰~1.61‰), 较估计的巴哈马海水(1.4‰~1.7‰)轻 0.1‰~0.4‰, $\delta^{60}\text{Ni}$ 值变化可能受矿物比例变化的控制, 而成岩作用使 $\delta^{60}\text{Ni}$ 值降低.

3.2 早期成岩作用和底栖通量

沉积物-水界面是发生剧烈地球化学变化的区域, 早期成岩作用会显著改变孔隙水和上覆水体中 Ni 的浓度和同位素组成以及沉积物中镍的分布和形态. 在富有机质沉积物中, 有机质的降解是孔隙水中溶解镍的主要来源 (Bruggmann *et al.*, 2024; Fleischmann *et al.*, 2025). 孔隙水中镍浓度的梯度通常导致镍向上覆的水体发生扩散, 形成底栖通量. 在氧化型海洋沉积环境中, 铁和锰的氧化物是控制镍行为的关键角色. 锰氧化物, 尤其是水钠锰矿(birnessite)及其在成岩过程中向钙锰矿(todorokite)的转化, 对镍的固定和释放以及同位素分馏有重要影响. 实验和自然样品研究均表明, 当水钠锰矿转化为钙锰矿时, 部分原先吸附或结合在水钠锰矿中的镍元素会被释放到孔隙水或海水中, 释放比例可高达 50% (Atkins *et al.*, 2016; Little *et al.*, 2020). 这一转化过程伴随着显著的同位素分馏, 通常钙锰矿相对于水钠锰矿倾向于富集轻的镍同位素, 从而使得释放到水相中的镍具有较重的同位素特征 (Little *et al.*, 2020). 除了水钠锰矿向钙锰矿的转化, 在次氧化(即溶解氧和硫化物浓度均较低)沉积物的孔隙水中, 在锰氧化物

还原带也观测到镍的再活化现象. 因此, 无论是向钡镁锰矿的转化, 还是锰氧化物的还原溶解, 均可能导致沉积物对镍的固定效率下降, 从而增加镍通过底栖通量返回上覆水体的通量, 其 $\delta^{60}\text{Ni}$ 估计可达 +3‰, 这有助于平衡全球海洋的镍同位素收支 (Little *et al.*, 2020), 后来 Gueguen *et al.* (2021) 的研究结果也支持这个结果. Bian *et al.* (2024b) 的研究进一步支持了大陆边缘沉积物作为潜在的重同位素镍源的观点, 他们认为陆源碎屑物质的溶解释放出 $\delta^{60}\text{Ni}$ 接近 0‰ 的镍, 随后在锰循环活跃的条件下, 轻同位素被优先吸附, 从而使得向海水释放的溶解镍具有较重的同位素特征.

3.3 缺氧沉积物的镍同位素组成

在缺氧或贫氧的沉积环境中, 镍的地球化学行为主要受有机质降解和硫化物形成的影响. 在上升流等高生产力区域, 沉积物中的镍含量与总有机碳 (TOC) 含量之间存在非常显著的正相关性 (Böning *et al.*, 2015; Ciscato *et al.*, 2018; Bruggmann *et al.*, 2024; Fleischmann *et al.*, 2025). 这种相关性表明, 浮游生物(尤其是硅藻)的初级生产和有机质的沉降是镍向这些沉积物输送的主要途径 (Böning *et al.*, 2012, 2015; John *et al.*, 2022). Böning *et al.* (2015) 进一步发现, 在秘鲁上升流区的表层沉积物中, 镍含量与叶绿素的直接降解产物——总叶绿素宁(total chlorins)有直接关系, 暗示镍可能参与了光合自养生物的特定酶系统(如脲酶). 与叶绿素宁相比, 镍在成岩过程中表现出更好的保存性, 因此被认为是比叶绿素宁更可靠的原始叶绿素通量和古生产力指标 (Böning *et al.*, 2015). Porter *et al.* (2014) 最早对富有机质页岩的研究发现, 沉积物中的 Ni 主要以有机结合态和硫化物形式存在, $\delta^{60}\text{Ni}$ 值高达 2.5‰, 这似乎与硫化物倾向于富集轻 Ni 同位素的预期有所不同 (Porter *et al.*, 2014); 孔隙水硫化氢浓度较高的还原性沉积物中, 镍可以与硫化物反应形成固相硫化镍, 从而被固定在沉积物中, 根据对黑海硫化水体的研究表明, 轻的镍同位素优先进入硫化物相, 导致残留的孔隙水溶解镍具有较重的同位素组成 (Vance *et al.*, 2016; He *et al.*, 2023). Ciscato *et al.* (2018) 通过对秘鲁边缘和 Lagoa Salgada 洼湖富有机质沉积物的研究, 进一步区分了 HF 可溶部分和有机-硫化物残留部分的镍, 发现有机-硫化物部分的 $\delta^{60}\text{Ni}$ (+0.86‰ 至 +1.83‰) 可能记录了光合作用带的信号, 而 HF 可溶部分中碎屑矫正后的自生

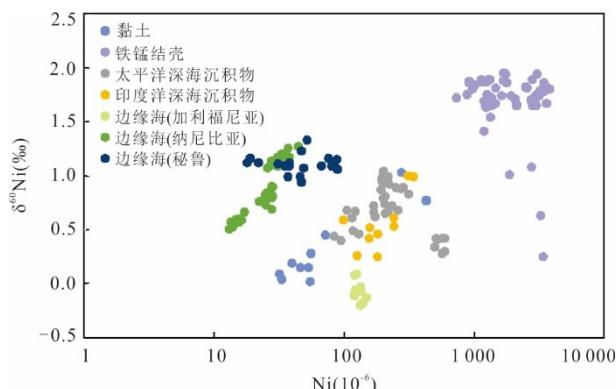
图 2 沉积物中镍同位素组成($\delta^{60}\text{Ni}$)与镍含量的关系

Fig.2 Relationship between Ni isotope composition ($\delta^{60}\text{Ni}$) and Ni concentration in sediments

数据来源于 Gueguen *et al.* (2013, 2016)、Ciscato *et al.* (2018) 和 Fleischmann *et al.* (2023)

镍的 $\delta^{60}\text{Ni}$ (约 +1.2‰)则接近现代深层海水.在季节性缺氧海湾(如基尔湾)的富有机质沉积物中,孔隙水中镍浓度和 $\delta^{60}\text{Ni}$ 随深度增加, $\delta^{60}\text{Ni}$ 可从表层的约 +0.5‰ 增加至深层的超过 +2.0‰.这种现象与有机质降解释放镍以及随后在硫化条件下优先移除轻同位素镍的过程一致(Fleischmann *et al.*, 2025).

综上所述,海洋沉积物中镍的地球化学行为及其同位素组成受到氧化还原条件、有机质输入、锰铁氧化物的循环、硫化物的形成以及早期成岩作用等多种因素的复杂控制.在氧化条件下,锰氧化物和铁氧化物对镍的吸附和矿物相的转化是主导过程,通常导致固相富集轻同位素,而孔隙水或释放相富集重同位素.在缺氧条件下,有机质的降解和硫化物的形成则扮演更重要的角色,同样也伴随着显著的同位素分馏(图 2).尽管已有大量研究致力于揭示这些过程,但要完全理解全球海洋镍的预算及其同位素平衡,仍需对不同沉积环境(特别是深海远洋和热液影响区域)以及成岩过程中的镍行为进行更深入和系统的研究.这些研究将有助于更精确地利用镍同位素作为古海洋环境(如生产力、氧化还原状态、生物地球化学过程)的代用指标.

4 海洋内部 Ni 的生物地球化学循环与同位素分馏

镍的海洋居留时间为 4 000~10 000 a (Gall *et al.*, 2013; John *et al.*, 2022), 在进入海洋后, Ni 并不会简单地从源直接到汇, 而是参与了一系列复杂的内部生物地球化学循环过程.这些过程

包括生物吸收与再生、颗粒物吸附与解吸以及在不同氧化还原界面上的化学转化.所有这些过程都可能伴随着 Ni 同位素的分馏,从而影响海水中溶解态 Ni 的浓度和同位素组成在时间和空间上的分布.并且,其分布不仅受局部生物活动和清除过程的影响,也受到大洋环流和水团混合的显著调控.准确理解和量化 Ni 进入海洋的各种通量及其同位素组成,是构建全球海洋 Ni 循环模型和利用 Ni 同位素进行古环境重建的基础.

4.1 海水中的镍元素与同位素分布

Ni 是许多海洋微生物(包括浮游植物和细菌)生长所必需的微量元素,参与构成多种酶的活性中心,如脲酶、氢化酶和超氧化物歧化酶等.溶解态镍(dNi)在开阔大洋中通常呈现出与营养盐相似的垂直分布模式,即表层浓度较低,深层浓度较高(John *et al.*, 2022).在北太平洋等区域,Ni 浓度从表层的 2~3 nmol/kg 增加至深层(>1 000 m)的 8~10 nmol/kg(Bian *et al.*, 2024a).这种分布格局主要受控于生物泵作用:表层浮游植物吸收消耗 dNi,通过颗粒物沉降向深层运输,并在深层再矿化过程中释放回水中.与磷、氮等主要营养盐不同的是,即使在营养盐几乎完全耗尽的寡营养大洋环流区表层,dNi 浓度也通常不会低于 1.7~2.0 nmol/kg(Archer *et al.*, 2020; John *et al.*, 2022).这一现象引发了关于表层海水中是否存在一个“惰性”或“非生物可利用”镍库的讨论(Archer *et al.*, 2020; Lemaitre *et al.*, 2022).John *et al.*(2022)通过模型研究认为,表层海水中镍的这种残留并非因为其不可利用,而是因为其被生物消耗的速率相对较慢.镍浓度的垂向分布也表现出一定的深度分异,其浓度最大值通常出现在 2 000 m 左右,介于磷酸盐、硝酸盐的最大值深度和硅酸盐的最大值深度之间(John *et al.*, 2022; Bian *et al.*, 2024a).在一些特殊区域,如阿拉斯加陆架附近,河流输入会显著影响近岸海水的 Ni 浓度及其同位素组成,通常表现为较低盐度、较高的 Ni 浓度和较轻的 $\delta^{60}\text{Ni}$ 值(Bian *et al.*, 2024a).Takano *et al.*(2022)研究发现,一些沿岸地区表层水的溶解镍含量比中上层水轻,表明 $\delta^{60}\text{Ni}$ 含量更轻的镍来自大陆.海底热液活动也是影响局部海水 Ni 浓度和同位素组成的因素.例如,在夏威夷附近的 Kama'ehuakanaloa 海山和 Puna Ridge 海底火山附近,热液活动会向海水释放 Ni,导致局部 Ni 浓度升高, $\delta^{60}\text{Ni}$ 偏轻(Gueguen *et al.*, 2021; Bian *et al.*,

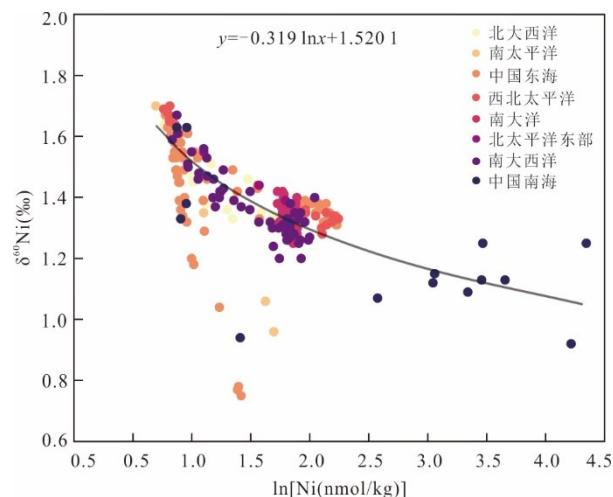
图3 不同大洋海水的Ni含量与 $\delta^{60}\text{Ni}$ 之间的关系

Fig.3 Relationship between Ni content and $\delta^{60}\text{Ni}$ in seawater from different oceans

灰色线代表最佳拟合曲线;数据来源于 Takano *et al.* (2017, 2022)、Wang *et al.* (2019a)、Yang *et al.* (2020, 2021)、Archer *et al.* (2020)、Lemaitre *et al.* (2022)

2024a). 然而,在远离热液喷口的地方,如东太平洋海隆的远端羽状流影响区,海水 $\delta^{60}\text{Ni}$ 则可能因羽状流中铁锰氧化物对轻Ni同位素的优先清除而略微偏重(Bian *et al.*, 2024a).

全球深层海水($>500\text{ m}$ 或 $>1000\text{ m}$)的镍同位素组成表现出显著的均一性,平均值约为 $+1.33\text{\textperthousand}$ (Cameron and Vance, 2014; Wang *et al.*, 2019a; Archer *et al.*, 2020; Lemaitre *et al.*, 2022; Bian *et al.*, 2024a). 然而,Yang *et al.*(2021)观察到太平洋深层水的 $\delta^{60}\text{Ni}$ (约 $+1.40\text{\textperthousand}$)略重于大西洋深层水(约 $+1.31\text{\textperthousand}$),暗示深层水在老化过程中可能存在重Ni同位素的累积,这可能与沉积物早期成岩过程中同位素较重的镍向上覆水体释放有关. 表层海水的 $\delta^{60}\text{Ni}$ 则表现出较大的变化范围,通常在 $+1.5\text{\textperthousand}$ 至 $+1.8\text{\textperthousand}$,并与dNi浓度呈负相关(图3; Archer *et al.*, 2020; Yang *et al.*, 2020; Bian *et al.*, 2024a). 这种表层重、深层轻的 $\delta^{60}\text{Ni}$ 垂向分布格局,被普遍认为是浮游植物优先吸收轻Ni同位素的结果,导致残留海水中的Ni同位素组成偏重(Takano *et al.*, 2017; Archer *et al.*, 2020; Yang *et al.*, 2020; Lemaitre *et al.*, 2022; Bian *et al.*, 2024a). 当这些生物残骸在次表层和中层水($100\sim1000\text{ m}$)再矿化时,释放的Ni理论上应继承生物体的轻同位素特征. 在南大西洋的观测也发现,中层水Ni浓度升高伴随 $\delta^{60}\text{Ni}$ 轻微

降低(约 $0.1\text{\textperthousand}\sim0.2\text{\textperthousand}$),这与有机质再生释放轻Ni的假设一致(Archer *et al.*, 2020).

全球数据显示,浮游植物吸收镍的同位素分馏因子($\Delta^{60}\text{Ni}_{\text{生物}-\text{水体}}$)约为 $-0.30\text{\textperthousand}$ (Yang *et al.*, 2020; Bian *et al.*, 2024a). Lemaitre *et al.*(2022)的研究进一步指出,在北大西洋低纬度硝酸盐浓度较低的海域,表层海水的 $\delta^{60}\text{Ni}$ 值更高(可达 $+1.67\text{\textperthousand}$),并与氮同位素以及氮固定过程存在关联,暗示了镍的利用、同位素分馏与氮循环之间的紧密联系.Archer *et al.*(2020)和 Lemaitre *et al.*(2022)的研究还提出,海洋中可能存在一个非生物可利用的、与有机配体强烈络合的镍库,这个库的 $\delta^{60}\text{Ni}$ 可能较重(约 $+1.7\text{\textperthousand}$),而生物可利用的镍库则较轻(约 $+1.2\text{\textperthousand}$),这两个库之间的同位素交换可能有限. 颗粒态镍(pNi)的 $\delta^{60}\text{Ni}$ 通常比溶解态镍轻约 $0.5\text{\textperthousand}$ (Yang *et al.*, 2021),其主要来源是表层浮游植物的生物输出.

4.2 孔隙水中的镍元素与同位素分布

沉积物孔隙水是连接海水和沉积物固相的重要界面,其地球化学特征记录了早期成岩作用过程. 在上升流陆缘等有机质丰富的沉积环境中,孔隙水中镍的浓度和同位素组成受到多种因素的复杂影响(图4). He *et al.*(2023)对纳米比亚上升流区的研究表明,孔隙水中的Ni浓度通常在 $5\sim15\text{ nmol/L}$,接近深层海水,但其 $\delta^{60}\text{Ni}$ 变化较大,从低至 $0.15\text{\textperthousand}$ 到高达 $1.76\text{\textperthousand}$. 较轻的 $\delta^{60}\text{Ni}$ 值可能与沉积物中锰氧化物的还原溶解有关,锰氧化物优先吸附轻Ni同位素,其溶解会释放轻Ni进入孔隙水(Sorensen *et al.*, 2020; He *et al.*, 2023). 而较重的 $\delta^{60}\text{Ni}$ 值则反映了在沉积物深部硫化物形成过程中,轻Ni同位素被优先去除进入固相硫化物,导致孔隙水中残留的溶解态镍同位素组成偏重(He *et al.*, 2023; Fleischmann *et al.*, 2025). Fleischmann *et al.*(2025)对波罗的海基尔湾季节性低氧海湾的研究也证实了类似的机制,孔隙水Ni浓度随深度增加(从约 10 nmol/L 增加至 50 nmol/L), $\delta^{60}\text{Ni}$ 也随之变重(从约 $+0.5\text{\textperthousand}$ 增加至 $+2.3\text{\textperthousand}$),这些变化与氨氮浓度的增加和硫化物浓度的增加密切相关,指示了有机质厌氧降解放镍以及镍向固相硫化物迁移的过程,此过程中只有少量Ni向上扩散回到水体,大部分Ni在沉积物中保留. Bruggmann *et al.*(2024)对加利福尼亚和墨西哥大陆边缘中等氧化还原条件下沉积物孔隙水中镍的研究也显示,在富有机碳且缺氧

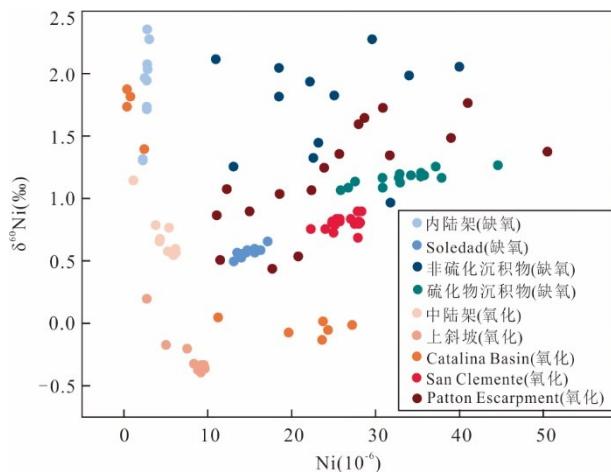


图4 不同溶解氧环境下孔隙水的镍同位素组成($\delta^{60}\text{Ni}$)与镍含量的关系

Fig.4 Relationship between Ni isotope composition ($\delta^{60}\text{Ni}$) and Ni concentration in pore water under different dissolved oxygen conditions

数据来源于 He *et al.* (2023)、Bruggmann *et al.* (2024)、Fleischmann *et al.* (2025)

的 Soledad 站位, 镍被有效地保留在沉积物中, 埋藏效率为 $>90\%$, 孔隙水 $\delta^{60}\text{Ni}$ 随深度增加而变重 (从约 $+1.3\text{\textperthousand}$ 增加至 $+2.3\text{\textperthousand}$), 镍部分以自生硫化物相的形式被移除到沉积物中, 其中同位素较轻的镍可能优先与硫化物结合, 与 He *et al.* (2023) 对纳米比亚上升流区的研究结果相似。该地点镍的循环效率较低, 孔隙流体 $\delta^{60}\text{Ni}$ 值在沉积物-水边界附近接近海水。在这种条件下, 成岩作用可能不会对全球镍循环总量或其同位素组成产生显著影响; 而在表层富锰的氧化性站位, 孔隙水 $\delta^{60}\text{Ni}$ 则随深度降低, 最低可达 $-0.39\text{\textperthousand}$, Ni 的分布及其同位素分馏似乎与 Mn 的溶解和再沉淀有关, Ni 通过吸附在 Mn 氧化物上而在固相中积累, 并通过沉积物柱深处 Mn 氧化物的还原溶解释放出来。

Bian *et al.* (2024b) 对南加州大陆边缘的研究则揭示了更复杂的孔隙水镍同位素地球化学特征。他们发现, 在某些区域, 孔隙水 dNi 浓度可高达 $1 \mu\text{mol/L}$, 远高于深层海水 (10 nmol/L)。在 Ni 浓度最高的区域, 由于镍在锰氧化物表面的吸附和解吸过程中发生了同位素分馏, $\delta^{60}\text{Ni}$ 接近 0\textperthousand , 指示了陆源碎屑物质的溶解是孔隙水中镍的重要来源。而在靠近沉积物-水界面的区域, $\delta^{60}\text{Ni}$ 急剧升高, 最高可达 $+2.66\text{\textperthousand}$, 这是目前报道的自然样品中最高的 $\delta^{60}\text{Ni}$ 值。这种极重的同位素组成被认为是在含氧孔隙水中锰氧化物优先吸附轻 Ni 同位素的结果。根据瑞利

分馏模型或扩散反应模型计算, 该过程中 Ni 吸附到锰氧化物的同位素分馏系数在 $-0.61\text{\textperthousand}$ ~ $-1.80\text{\textperthousand}$ 。这一过程导致向上覆水体释放的镍通量具有显著偏重的同位素组成, 从而可能成为海洋中一个之前被低估的重 Ni 同位素来源, 有助于解释全球海洋 $\delta^{60}\text{Ni}$ 比主要输入源 (河流) 更重这一现象。这些研究共同揭示了早期成岩过程中, 特别是锰和硫的氧化还原循环, 对孔隙水中镍的浓度和同位素组成具有决定性的控制作用, 并可能显著影响底栖镍通量及其同位素特征。

4.3 海洋镍同位素质量不平衡

现代海洋同位素的质量平衡长期以来面临一个核心难题: 海洋中溶解态镍的同位素组成 ($\delta^{60}\text{Ni}$) 稳定在大约 $+1.4\text{\textperthousand}$, 显著重于其最主要的外部来源——河流输入 (平均约 $+0.8\text{\textperthousand}$)。要维持这种稳态, 海洋必须有一个或多个同位素显著偏“轻”的汇 (sink), 才能平衡相对较“轻”的河流输入, 并最终形成比输入更“重”的海水。然而, 传统上被认为是主要输出汇的锰氧化物, 特别是铁锰结壳, 其 $\delta^{60}\text{Ni}$ 值却普遍在 $+1.6\text{\textperthousand}$ 左右, 甚至更重。这意味着, 这个主要的“水龙头”不仅没能移除轻同位素, 反而优先移除了重同位素, 这使得质量平衡的矛盾更加突出。而近年来发现了一些此前被低估或未知的关键过程有望解决这一矛盾。首先, 研究揭示了锰氧化物汇的极端不均一性。单一的水成铁锰结壳并不能代表全球锰氧化物这个总汇的同位素特征, 海底富铁或富锰沉积物其 $\delta^{60}\text{Ni}$ 值可以非常轻, 构成了重要的轻镍汇。因此, 全球的锰氧化物汇实际上是一个由水成铁锰结核 (重)、热液成因 (轻) 和成岩作用改造 (轻) 等多种组分混合而成的复杂系统, 其综合的同位素组成远比原先想象的要轻。其次, 大陆边缘沉积物作为关键的“隐形”汇被识别出来。多项研究指出, 除了锰氧化物, 大陆边缘缺氧或次氧区的沉积物是平衡镍同位素收支的关键 (Ciscato *et al.*, 2018; John *et al.*, 2022)。在这些区域, 镍可以通过与有机质结合或在硫化物 (如黄铁矿) 中沉淀而被移除。这些过程倾向于富集轻的镍同位素, 虽然分馏程度可能不大, 但考虑到大陆边缘巨大的沉积通量, 其在全球预算中的重要性不容忽视。更重要的是, 研究发现并量化了一个源自沉积物的、同位素极重的“底栖通量” (benthic flux) (Little *et al.*, 2020; Bian *et al.*, 2024a)。在沉积物成岩过程中, 锰氧化物会发生溶解和再沉淀的循环。这个过程不仅

改变了沉积物本身的镍同位素组成,还会将一部分镍释放回上覆的底层海水中。研究发现,这个释放出来的底栖通量,其镍同位素组成异常之“重”(可达+3‰)。这个“重镍返还”机制的发现意味着埋藏在沉积物中的镍(即最终的净输出汇)实际上比我们之前测量的要“轻”得多。这个极重的底栖通量,与较轻的河流输入一起,共同构成了海水的源,从而解释为什么海水会比河流重。这在很大程度上解决了经典的质量平衡难题,使得寻找一个极轻的、大规模的汇不再是必要条件。

5 Ni 同位素对产甲烷古菌活动的示踪

大氧化事件(GOE)期间的海洋 Ni 循环和产甲烷作用对于理解早期地球生命与环境协同演化至关重要(Wang *et al.*, 2019b),海洋中的镍“饥荒”可能在太古代抑制了甲烷生成,这主要是因为参与甲烷生成的酶需要镍。Cameron *et al.*(2009)的研究表明,产甲烷古菌(*Methanothermobacter thermautotrophicus*)在培养过程中优先吸收轻 Ni 同位素(^{58}Ni),导致菌体的 $\delta^{60}\text{Ni}$ 值比培养基低约 0.9‰(培养基中的镍同位素分馏范围为-1.0‰ 到-0.7‰),这与 Ni 进入细胞的转运机制或胞内酶对特定同位素的选择性有关。如果这种分馏特征在自然界中广泛存在于产甲烷菌中,那么在产甲烷菌活动旺盛的缺氧环境会观察 Ni 同位素组成的相应变化,为示踪古海洋产甲烷活动提供可能。Chen *et al.*(2023)的研究以安达曼海为研究区,首次揭示了与硫酸盐驱动的甲烷厌氧氧化(SD-AOM)相关的黄铁矿具有显著偏低的镍同位素组成,这归因于微生物酶对轻镍同位素的优先利用。这一发现为区分 SD-AOM 和有机碎屑硫酸盐还原(OSR)过程提供了新的地球化学指标,之后在更为复杂的南海神狐海域天然气水合物区进行拓展研究发现,在高沉积速率和强烈的甲烷活动影响下,瑞利分馏效应导致黄铁矿出现了迄今报道的最高的硫和镍同位素值(Chen *et al.*, 2023),体现 Ni 同位素体系在黄铁矿中的复杂行为。Hohl *et al.*(2025)通过对来自巴西 Lagoa Salgada 的单层微生物碳酸盐进行了探讨,其微生物岩中,碳酸盐的 $\delta^{60}\text{Ni}$ 值为负(低至-1.36‰),与周围腹足类动物壳体(+1.72‰)和泻湖中非岩化的沉积物(+1.1‰~+1.58‰)的较高 $\delta^{60}\text{Ni}$ 值形成对比,这些差异说明镍同位素在微生物碳酸盐中

可用于追踪古代环境中的产甲烷作用。这些研究表明,沉积物中的 Ni 同位素可以为揭示古海洋的化学条件和生物地球化学过程提供独特信息。

6 总结与展望

镍作为一种对海洋生物至关重要的微量元素和敏感的地球化学示踪剂,其稳定同位素为理解现代海洋生物地球化学过程和重建古海洋环境演变提供了强有力的工具。Ni 同位素体系已经成为海洋科学研究中一个富有活力且前景广阔的领域。随着分析技术的不断进步和对基本地球化学过程理解的深化,Ni 同位素必将在揭示海洋 Ni 的生物地球化学循环、理解海洋生态系统功能以及重建地球历史上海洋环境演变等方面发挥越来越重要的作用。未来的研究需要在精细化过程机制、全球化数据覆盖和定量化模型模拟等方面继续努力,以充分挖掘 Ni 同位素的潜在作用。

尽管 Ni 同位素地球化学研究取得了显著进展,但仍有许多关键科学问题和研究方向值得深入探索。例如,精确量化全球 Ni 收支及其同位素通量。目前对于不同来源(特别是大气沉降、海底风化)和汇(不同类型沉积物的埋藏通量和分馏因子)的 Ni 通量及其同位素组成的估算仍存在较大不确定性。需要更多针对性的研究来完善全球 Ni 及其同位素的收支模型。同时,高分辨率的现代海洋 Ni 同位素观测需要更多时空高分辨率的数据,例如现代海水中溶解态和颗粒态 Ni 浓度与同位素数据,特别是在关键区域(如上升流区、氧最低区、边缘海、热液喷口附近、极地海域)的观测,以更好地约束 Ni 的海洋内部循环模型。同时,将 Ni 同位素应用于更古老的地质样品(如太古宙、元古宙的沉积岩),以探讨早期地球海洋的化学状态、生命演化以及关键地质事件(如大氧化事件、雪球地球)期间 Ni 循环的响应。最后,模型模拟与数据融合也会加强 Ni 同位素循环的研究,将实验室获得的分馏参数、野外观测数据和地质记录相结合,以定量化评估不同过程对海洋 Ni 同位素组成的影响,并检验古海洋重建结果的可靠性。

References

- Alvarez, C. C., Quitté, G., Schott, J., et al., 2021. Nickel Isotope Fractionation as a Function of Carbonate Growth Rate during Ni Coprecipitation with Calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 299: 184–198.

- <https://doi.org/10.1016/j.gca.2021.02.019>
- Archer, C., Vance, D., Milne, A., et al., 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. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2020.116118>
- Atkins, A. L., Shaw, S., Peacock, C. L., 2016. Release of Ni from Birnessite during Transformation of Birnessite to Todorokite: Implications for Ni Cycling in Marine Sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 189: 158–183. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.06.007>
- Baransky, E. J., Hardisty, D. S., Rolison, J. M., et al., 2025. Assessing the Fidelity of Shallow-Water Carbonates as Records of the Ni Isotope Composition of Surface Seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 402: 16–31. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2025.06.021>
- Bian, X.P., Yang, S. C., Raad, R. J., et al., 2024a. Distribution and Cycling of Nickel and Nickel Isotopes in the Pacific Ocean. *Geophysical Research Letters*, 51 (16): e2024GL111115. <https://doi.org/10.1029/2024GL111115>
- Bian, X. P., Yang, S. C., Raad, R. J., et al., 2024b. A Benthic Source of Isotopically Heavy Ni from Continental Margins and Implications for Global Ocean Ni Isotope Mass Balance. *Earth and Planetary Science Letters*, 645: 118951. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2024.118951>
- Böning, P., Fröllje, H., Beck, M., et al., 2012. Underestimation of the Authigenic Fraction of Cu and Ni in Organic-Rich Sediments. *Marine Geology*, 323–325: 24–28. <https://doi.org/10.1016/j.margeo.2012.07.004>
- Böning, P., Shaw, T., Pahnke, K., et al., 2015. Nickel as Indicator of Fresh Organic Matter in Upwelling Sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 162: 99–108. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.04.027>
- Bruggmann, S., McManus, J., Archer, C., et al., 2024. Nickel's Behaviour in Marine Sediments under Aerobic to Anaerobic Diagenetic Conditions. *Chemical Geology*, 662: 122234. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2024.122234>
- Cameron, V., Vance, D., 2014. Heavy Nickel Isotope Compositions in Rivers and the Oceans. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 128: 195–211. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.12.007>
- Cameron, V., Vance, D., Archer, C., et al., 2009. A Biomarker Based on the Stable Isotopes of Nickel. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 106(27): 10944–10948. <https://doi.org/10.1073/pnas.0900726106>
- Charbonnier, Q., Rickli, J., Archer, C., et al., 2024. The Influence of Secondary Weathering Processes on Dissolved Nickel Isotope Compositions under Cold Climatic Conditions—Observations from the Mackenzie Basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 364: 10–21. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2023.10.026>
- Chen, C., Wang, J. S., Algeo, T. J., et al., 2023. Sulfate-Driven Anaerobic Oxidation of Methane Inferred from Trace-Element Chemistry and Nickel Isotopes of Pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 349: 81–95. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2023.04.002>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2018.04.061>
- Diehl, A., Bach, W., 2020. MARHYS (MARine HYdrothermal Solutions) Database: A Global Compilation of Marine Hydrothermal Vent Fluid, End Member, and Seawater Compositions. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 21(12): e2020GC009385. <https://doi.org/10.1029/2020GC009385>
- Elliott, T., Steele, R. C. J., 2017. The Isotope Geochemistry of Ni. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 82 (1): 511–542. <https://doi.org/10.2138/rmg.2017.82.12>
- Fleischmann, S., Du, J. H., Chatterjee, A., et al., 2023. The Nickel Output to Abyssal Pelagic Manganese Oxides: A Balanced Elemental and Isotope Budget for the Oceans. *Earth and Planetary Science Letters*, 619: 118301. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2023.118301>
- Fleischmann, S., Scholz, F., Du, J. H., et al., 2025. Processes Controlling Nickel and Its Isotopes in Anoxic Sediments of a Seasonally Hypoxic Bay. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 391: 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2025.01.016>
- Fujii, T., Moynier, F., Dauphas, N., et al., 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. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.11.003>
- Gall, L., Williams, H. M., Siebert, C., et al., 2013. Nickel Isotopic Compositions of Ferromanganese Crusts and the Constancy of Deep Ocean Inputs and Continental Weathering Effects over the Cenozoic. *Earth and Planetary Science Letters*, 375: 148–155. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2013.08.027>

- 10.1016/j.epsl.2013.05.019
- Gueguen, B., Rouxel, O., Ponzevera, E., et al., 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. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2013.00209.x>
- Gueguen, B., Rouxel, O., Rouget, M. L., et al., 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. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.06.005>
- Gueguen, B., Sorensen, J. V., Lalonde, S. V., et al., 2018. Variable Ni Isotope Fractionation between Fe-Oxyhydroxides and Implications for the Use of Ni Isotopes as Geochemical Tracers. *Chemical Geology*, 481: 38–52. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.01.023>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2020.119999>
- He, Z. W., Archer, C., Yang, S. Y., et al., 2023. Sedimentary Cycling of Zinc and Nickel and Their Isotopes on an Upwelling Margin: Implications for Oceanic Budgets and Paleoenvironment Proxies. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 343: 84–97. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2022.12.026>
- Hohl, S. V., Bian, X. P., Viehmann, S., et al., 2025. A Novel Biomarker for Deep - Time Methanogenesis—Perspectives from Nickel Isotope Fractionation in Modern Microbialites. *Earth and Planetary Science Letters*, 666: 119492. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2025.119492>
- John, S. G., Kelly, R. L., Bian, X. P., et al., 2022. The Biogeochemical Balance of Oceanic Nickel Cycling. *Nature Geoscience*, 15(11): 906–912. <https://doi.org/10.1038/s41561-022-01045-7>
- Little, S. H., Archer, C., McManus, J., et al., 2020. Towards Balancing the Oceanic Ni Budget. *Earth and Planetary Science Letters*, 547:116461. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2020.116461>
- Lemaitre, N., Du, J. H., de Souza, G. F., et al., 2022. The Essential Bioactive Role of Nickel in the Oceans: Evidence from Nickel Isotopes. *Earth and Planetary Science Letters*, 584: 117513. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2022.117513>
- Parigi, R., Pakostova, E., Reid, J. W., et al., 2022. Nickel Isotope Fractionation as an Indicator of Ni Sulfide Precipitation Associated with Microbially Mediated Sulfate Reduction. *Environmental Science & Technology*, 56 (12): 7954–7962. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.est.2c00523>
- Porter, S. J., Selby, D., Cameron, V., 2014. Characterising the Nickel Isotopic Composition of Organic-Rich Marine Sediments. *Chemical Geology*, 387: 12–21. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.07.017>
- Ragsdale, S. W., 2009. Nickel-Based Enzyme Systems. *Journal of Biological Chemistry*, 284(28): 18571–18575. <https://doi.org/10.1074/jbc.R900020200>
- Revels, B. N., Rickli, J., Moura, C. A. V., et al., 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. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.11.005>
- Sorensen, J. V., Gueguen, B., Stewart, B. D., et al., 2020. Large Nickel Isotope Fractionation Caused by Surface Complexation Reactions with Hexagonal Birnessite. *Chemical Geology*, 537: 119481. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2020.119481>
- Spivak-Birndorf, L. J., Wang, S. J., Bish, D. L., et al., 2018. Nickel Isotope Fractionation during Continental Weathering. *Chemical Geology*, 476: 316–326. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.11.028>
- Selden, C. R., Schilling, K., Basu, A., et al., 2025. Amino Acid Complexation Fractionates Nickel Isotopes: Implications for Tracing Nickel Cycling in the Environment. *Environmental Science & Technology Letters*, 12(3): 283–288. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.estlett.4c01060>
- Takano, S., Liao, W. H., Ho, T. Y., et al., 2022. Isotopic Evolution of Dissolved Ni, Cu, and Zn along the Kuroshio through the East China Sea. *Marine Chemistry*, 243: 104135. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2022.104135>
- Takano, S., Tanimizu, M., Hirata, T., et al., 2017. A Simple and Rapid Method for Isotopic Analysis of Nickel, Copper, and Zinc in Seawater Using Chelating Extraction and Anion Exchange. *Analytica Chimica Acta*, 967: 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.03.010>
- Vance, D., Little, S. H., Archer, C., et al., 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. <https://doi.org/10.1098/rsta.2015.0294>

- rsta.2015.0294
- Wasyljenki, L. E., Howe, H. D., Spivak-Birndorf, L. J., et al., 2015. Ni Isotope Fractionation during Sorption to Ferrihydrite: Implications for Ni in Banded Iron Formations. *Chemical Geology*, 400: 56–64. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.02.007>
- Wasyljenki, L. E., Wells, R. M., Spivak-Birndorf, L. J., et al., 2024. Toward Mending the Marine Mass Balance Model for Nickel: Experimentally Determined Isotope Fractionation during Ni Sorption to Birnessite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 379: 76–88. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2024.06.022>
- Wang, R. M., Archer, C., Bowie, A. R., et al., 2019a. 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. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.09.010>
- Wang, S. J., Rudnick, R. L., Gaschnig, R. M., et al., 2019b. Methanogenesis Sustained by Sulfide Weathering during the Great Oxidation Event. *Nature Geoscience*, 12(4): 296–300. <https://doi.org/10.1038/s41561-019-0320-z>
- Wang, S. J., Wasyljenki, L. E., 2017. Experimental Constraints on Reconstruction of Archean Seawater Ni Isotopic Composition from Banded Iron Formations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 206: 137–150. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.02.023>
- Yang, S. C., Hawco, N. J., Pinedo-González, P., et al., 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. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2020.119662>
- Yang, S. C., Kelly, R. L., Bian, X. P., et al., 2021. Lack of Redox Cycling for Nickel in the Water Column of the Eastern Tropical North Pacific Oxygen Deficient Zone: Insight from Dissolved and Particulate Nickel Isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 309: 235–250. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2021.07.004>