



地质历史时期海洋 Li 同位素演变

莫洪成^{1, 2)}, 杨瑞东^{1, 2)}, 高军波^{1, 2)}, 罗朝坤^{1, 2)}, 倪莘然^{1, 2)},
李鑫正^{1, 2)}, 周登峰^{1, 2)}, 薛忠喜^{1, 2)}

1) 贵州大学资源与环境工程学院, 贵阳, 550025;

2) 贵州大学喀斯特地质资源与环境教育部重点实验室, 贵阳, 550025

内容提要: Li 是一种碱金属元素, 由于它不受氧化还原和生物效应的影响, 因此在追踪地球元素循环方面非常有利。并且 Li 在海洋中的留存时间远大于海水混合时间, 因此海洋中的 Li 具有相对均一的组成, 从而能够代表对应地质历史时期整体海洋情况。近年来海洋 Li 同位素被应用在示踪大陆风化模式领域, 并取得了很多成果。笔者等在系统总结全球海洋 Li 循环作用和表生地质作用的 Li 同位素分馏机制的基础上, 通过收集并整理、估算了不同时期海洋 Li 同位素组成, 对地质历史时期海洋 Li 同位素组成变化与改变大陆风化模式相关的地质事件进行分析, 再结合同时期碳酸盐岩 C、Sr 同位素数据进行对比分析, 探讨 Li、C、Sr 同位素演化与地质事件之间的关系。最后, 讨论了目前海洋 Li 同位素组成方面研究的不足, 为后续利用海洋 Li 同位素记录示踪大陆风化模式的应用提供了参考。

关键词: Li 同位素; 碳酸盐岩; 锂循环; 大陆风化; 地质事件

锂 (Li) 的原子序数为 3, 在自然界有⁶Li 和⁷Li 两种稳定同位素, 它们的相对丰度分别为 7.42% 和 92.58%, 相对原子质量为 6.941。作为碱金属元素的 Li, 其离子电子价态只有 +1 价, 不会发生氧化还原反应。此外, 锂不是生物体活动所必须的元素, 生物作用不会造成 Li 同位素的分馏 (Lemarchand et al., 2010; Misra and Froelich, 2012)。Li 同位素的分馏主要发生在搬运过程中, ⁶Li 优先进入次生黏土中, 而⁷Li 优先进入液相中 (Huh, 2001; Pogge von Strandmann et al., 2006, 2010; Dellinger et al., 2015)。Li 在碳酸盐岩中的含量远远小于硅酸盐岩 (Hall et al., 2005), 因此在以碳酸盐为主的流域, 碳酸盐风化对河流 Li 同位素几乎没有影响 (Milot et al., 2010; Dellinger et al., 2015; Pogge von Strandmann et al., 2017)。因此 Li 同位素目前多被用作排除了氧化还原与生物作用影响的大陆硅酸盐风化过程示踪指标。而海洋中的 Li 由于其具有相对均一的组成 (Sun He et al., 2018), 可以作为全球大陆风化状态的代表。随着多接收电感耦合等离子体质谱 (MC-ICP-MS) 的诞生和进步, Li 同位素测试

精度的大幅提升推动了 Li 同位素地球化学的快速发展, 为 Li 同位素在地质历史时期海洋地球化学循环以及古海洋化学研究中的广泛应用奠定了基础。本研究将系统阐述 Li 同位素测试分析方法、Li 同位素在表生循环过程以及其他地质过程中的同位素分馏机制。在此基础上, 对地质历史时期海洋 Li 同位素组成演化进行分析, 并引入同时期碳酸盐岩的 C、Sr 同位素作为对比, 探讨海洋 Li 同位素组成与大陆风化状态变化之间的关系。

1 Li 同位素测试分析方法

Li 同位素测试方法主要有化学分离法和微区原位法。化学分离法在测试前需要先将样品溶于稀酸去硅后得到浸出液, 再利用层析的原理以离子交换柱对浸出液进行分离纯化, 达到一定浓度后才能用仪器进行测试。由测试仪器的不同, 又分为 TIMS 法和 MC-ICP-MS 法。在使用 TIMS 法进行测试过程中, 会产生 Li 同位素的分馏且难以校正, 因此一些研究者曾选择将 Li⁺转化成不同的离子源进行测试 (Green et al., 1988; Sahoo and Masuda, 1995;

注: 本文为国家自然科学基金资助项目 (编号: 41890841, U1812402) 和贵州省科技厅项目 (编号: 黔科合平台人才 [2018] 5613) 的成果。

收稿日期: 2022-07-07; 改回日期: 2022-09-10; 网络首发: 2022-11-20; 责任编辑: 刘志强。Doi: 10.16509/j.georeview.2022.11.111

作者简介: 莫洪成, 男, 1998 年生, 硕士研究生, 地球化学专业; Email: 1052286332@qq.com。通讯作者: 杨瑞东, 男, 1963 年生, 教授, 博士生导师, 主要从事地球化学研究; Email: rdyang@gzu.edu.cn。

Moriguti et al. , 1998)。而 MC-ICP-MS 法采用两个法拉第杯接收器同时对样品溶液中 Li 同位素比值进行测定,并采用 SSB 标样间插法能够对质量分馏进行准确地校正(Rao et al. , 2020),大大提高了 Li 同位素测试效率,且精度可以达到 $\pm 0.3\text{‰}$ (Lin Jie et al. , 2017, 2019)。目前在测试碳酸盐岩 Li 同位素组成时,也多是使用 MC-ICP-MS 法 (Misra and Froelich, 2012; Pogge von Strandmann et al. , 2013; Kalderon-Asael et al. , 2021)。并且 Misra 和 Froelich (2012)与 Pogge von Strandmann 等(2013)还提出在对碳酸盐岩的 Li 同位素组成测试中,可以通过对浸出液中 Al/Ca 值于 Mn/Ca 值的检测来判断测试结果是否受到了硅酸盐的影响。

原位同位素测试则不需要前处理流程,具有快速、低成本、高空间分辨率特点,包括二次离子探针 (SIMS)和激光剥蚀多接收电感耦合等离子体质谱 (LA-MC-ICP-MS)联用技术。SIMS 法具有较高的灵敏度,但是基质效应比较明显,需要基体一致的标样对同位素质量分馏进行校正 (Bell et al. , 2009)。而 LA-MC-ICP-MS 法的成本更低、速度更快、分辨率更高且基体效应要更低 (Lin Jie et al. , 2017, 2019)。

2 海洋 Li 同位素记录

要获取海洋 Li 同位素组成,就要找到可靠的记录载体。现有的研究多是以碳酸盐岩作为海洋记录载体 (Lechler et al. , 2015; Sun He et al. , 2018; Kalderon-Asael et al. , 2021; Wang Yangyang et al. , 2021),部分研究者使用有孔虫的碳酸盐壳体 (Hall et al. , 2005; Misra and Froelich, 2012),但这些有孔虫的壳体记录的 Li 同位素组成表现出了物种差异性,并且可能受到 pH、温度、DIC 的影响 (Roberts et al. , 2018)。一些研究者通过模拟实验计算了 Li 同位素在被碳酸盐岩记录时发生的分馏 (Marriott et al. , 2004a; Dellinger et al. , 2018; Taylor et al. , 2019),发现不同类型的碳酸盐岩的 $\delta^7\text{Li}$ 与海水的偏移量是不同的,同时还可能会受到碳酸盐岩沉淀时温度的影响。Marriott 等 (2004a)通过研究常温下的碳酸盐沉淀分馏行为发现,无机或生物成因的方解石 Li 同位素组成会比沉积溶液低 2‰ 至 5‰ ,文石比沉积溶液低 11‰ 。而高镁方解石与普通方解石不同,比沉积溶液低 7‰ (Dellinger et al. , 2018)。Taylor 等 (2019)在实验室中利用高温合成白云岩实验,总结了在白云石中的 Li 同位素分馏因子与温度

的关系,推算出 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下白云石沉淀期间的 Li 同位素偏移量为 $(23\pm 6)\text{‰}$ 。部分腕足动物形成的碳酸盐岩也能以相对恒定的偏移量记录海水 Li 同位素组成 (Kalderon-Asael et al. , 2021)。而有孔虫,其 $\delta^7\text{Li}$ 的大范围变化,以及 ^7Li 在它们与无机方解石相比富集程度变化的原因仍不清楚 (Marriott et al. , 2004a, b; Vigier and Godderis, 2015)。因此目前来看散装碳酸盐岩 (bulk carbonate) 是海水 Li 同位素记录更可靠的载体 (Pogge von Strandmann et al. , 2019)。一些研究还指出,碳酸盐岩记录海洋 Li 同位素组成还受到碳酸盐岩在成岩时是保持岩石缓冲状态还是流体缓冲状态的影响 (Dellinger et al. , 2020; Crockford et al. , 2021; Kalderon-Asael et al. , 2021),前者会让碳酸盐岩记录成岩流体的分馏特征,即 Li 同位素组成比海水要低 4‰ ~ 10‰ ,后者会让碳酸盐岩记录的 Li 同位素组成更接近海水的组成。Kalderon-Asael 等 (2021) 分析了来自 101 个地层单元的 600 多个浅水海相碳酸盐岩样品,剔除非海水因素的干扰,并利用钙同位素与 Sr/Ca 值将碳酸盐岩成岩前所处的两种状态区分出来,获取了目前较为完整的海相碳酸盐岩 Li 同位素记录。

笔者等通过收集与整理已发表的 6 位其他研究者所测碳酸盐岩 $\delta^7\text{Li}$ 数据集 (见附表),并根据不同碳酸盐岩种类对 Li 同位素的分馏系数将其换算成海水 $\delta^7\text{Li}$,分析其与大陆风化模式演变之间的关系。对于数据集 1 和数据集 8 (均来自 Kalderon-Asael et al. , 2021),样品种类为文石的碳酸盐岩的估算方法是选择在锂同位素组成上加 11‰ 作为海水估计值,其他方解石样品则是加 4‰ ,部分白云石样品的 Li 同位素组成则是先利用 Taylor 等 (2018) 得出的与温度相关的分馏系数的关系式进行计算 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下白云石对海水的分馏,再采用付露露 (2021) 提出的,以 Mg/Ca 值来量化白云石与方解石的成分占比,重新计算海水 Li 同位素组成。但是从换算结果来看, Kalderon-Asael 等 (2021) 的碳酸盐岩数据中,白云石与方解石未表现出明显的差异,而换算结果却显示了很大的差异,并且这个差异不是由假设的统一沉积温度 ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$) 引起的,因此在后续的结果分析中并未采用白云石换算的 Li 同位素组成,但仍将结果添加到数据集 8 中以供参考。对于数据集 2 (Ullmann et al. , 2013) 与数据集 3 (Misra and Froelich, 2012),具有不同种类的生物作用成因的方解石在记录锂同位素组成时未表现出明显差异,并且根据数据来源中对成岩作用的分析认为其均保

留的是当时的海洋 Li 同位素记录,因此分馏系数全部取 4‰。对于数据集 4(Sun He et al., 2018),其中样品数据部分来自泥岩、碎屑物质,这部分样品分馏系数取 15‰~16‰(Pogge von Strandmann et al., 2017),方解石为主要成分的样品分馏系数取 4‰,并且由于该数据来源未给出明确的样品年龄,但根据该采样剖面给出的深度对应年龄,笔者等以此估算了各个深度的样品年龄。对于数据集 5(Sproson et al., 2022),分馏系数全取 4‰,并且样品年龄需要根据其文中给出的年龄—深度模型进行换算。对于数据集 6(Wang Yangyang et al., 2021),Wang Yangyang 等(2021)根据主量元素间的比值来判断碳酸盐岩种类,并根据样品与海水的 Sr/Ca 值、Li/Ca 值等地球化学参数来判断其受成岩作用的影响,估算出海水锂同位素组成。对于数据集 7(Cao Cheng et al., 2022),其样品经过化学成分上的筛选,种类均定为方解石,分馏系数全取 4‰,其中有极少量样品可归为高镁方解石,分馏系数可按成分取 4‰~9‰,但其造成的影响不足以改变整体趋势的变化,因此没有作为后续分析参照。

地质历史时期的海洋 Li 同位素组成变化范围很大(图 1),在太古宙与元古宙时期海洋 Li 同位素组成较低,估算值在 8‰左右,到了显生宙时期开始大幅上升,从古生代时期在 10‰~20‰分布,到中生代与新生代时期在 20‰~35‰波动,最后到了现代的 31‰。

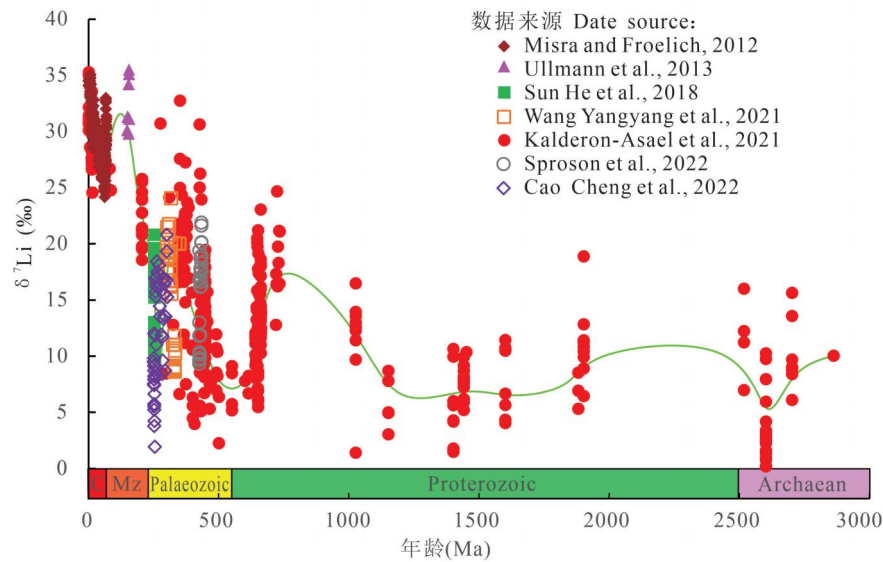


图 1 3000 Ma 以来的海水中的 Li 同位素组成(修改自 Kalderon-Asael et al., 2021)
Fig. 1 Lithium isotopes in seawater since 3000 Ma, the red dashed line is the trend line
(modified from Kalderon-Asael et al., 2021)

3 锂的循环作用

锂在海洋中的驻留时间约为 1.5 Ma(Huh et al., 1998a),比海水的混合时间(约 1 ka)长的多(Sun He et al., 2018)。锂在现代全球海洋中的含量约为 0.18×10^{-6} mg/L(Riley and Tongudai, 1964),不同研究者总结了海洋背景下的 Li 同位素分布(图 2a)。锂在海水中主要以水合离子的形式存在,但受温度或 pH 值等影响,水和离子的配位数可能不一样,目前已发现的有 3~7 的不同配位数(Loeffler et al., 2003; Varma and Rempe, 2006; Bouazizi and Nasr, 2007; Jahn and Wunder, 2009; Harsányi et al., 2012),Stuart Bogatko 等(2013)通过研究水溶液中的 Li^+ 、 LiOH 、 $\text{Li}(\text{CO}_3)^-$ 和 $\text{Li}(\text{OH})(\text{CO}_3)^{2-}$ 离子进入碳酸盐岩晶格时的同位素分馏差异,认为这一过程不会导致分馏系数的改变。因此, Li 同位素在海洋中具有相对均一的组成($\delta^7\text{Li} = 31.0\text{‰} \pm 0.5\text{‰}$)(Chan et al., 1992; Moriguti and Nakamura, 1998a; Millot et al., 2004)。

海洋中的锂元素主要有两个来源,一个是陆源河流输入,一个是海底热液输入(图 2b)。其中,河流输入对海水 Li 同位素组成的影响最为显著(Misra and Froelich, 2012; Vigier and Godd  ris, 2015; Sun He et al., 2018)。河流 Li 同位素主要在运输过程中发生分馏,其场所主要在地表(Huh, 2001; Pogge von Strandmann et al., 2006, 2010;

Dellinger et al., 2015)。前人的研究结果都证明 Li 同位素在地表的的分馏与黏土矿物的形成有关(Chan et al., 1992; Seyfried et al., 1998; Williams and Hervig, 2005)。为了解释这种现象,部分研究指出表生环境中的化学风化过程会导致⁷Li 进入液相,⁶Li 进入固相中,这是由锂在两相中的配位数决定的(Wunder et al., 2011),锂离子在水体中的配位数多为 4,而在矿物晶格中多为 6(Li and Peacor, 1968; Caciagli et al., 2011)。并且不同类型的黏土矿物也会导致不同的 Li 同位素分馏行为,例如,伊利石、蒙脱石等很少引起 Li 同位素分馏,而

三水铝石、高岭石等会导致较大的 Li 同位素分馏 (Huh et al., 2004; Millot and Girard, 2007; Wimpenny et al., 2015)。对玄武岩风化过程的研究还表明,原生矿物部分在风化过程中的溶解不是导致 Li 同位素分馏的重要因素 (Pistiner and

Henderson, 2003; Huh et al., 2004)。Pogge von Strandmann 和 Henderson(2015)认为表生环境下的 Li 同位素由一致风化与不一致风化这两种不同的风化类型控制(图 2c):一致风化导致大量陆源锂的释放,这种风化类型发生的区域往往海拔高而气候

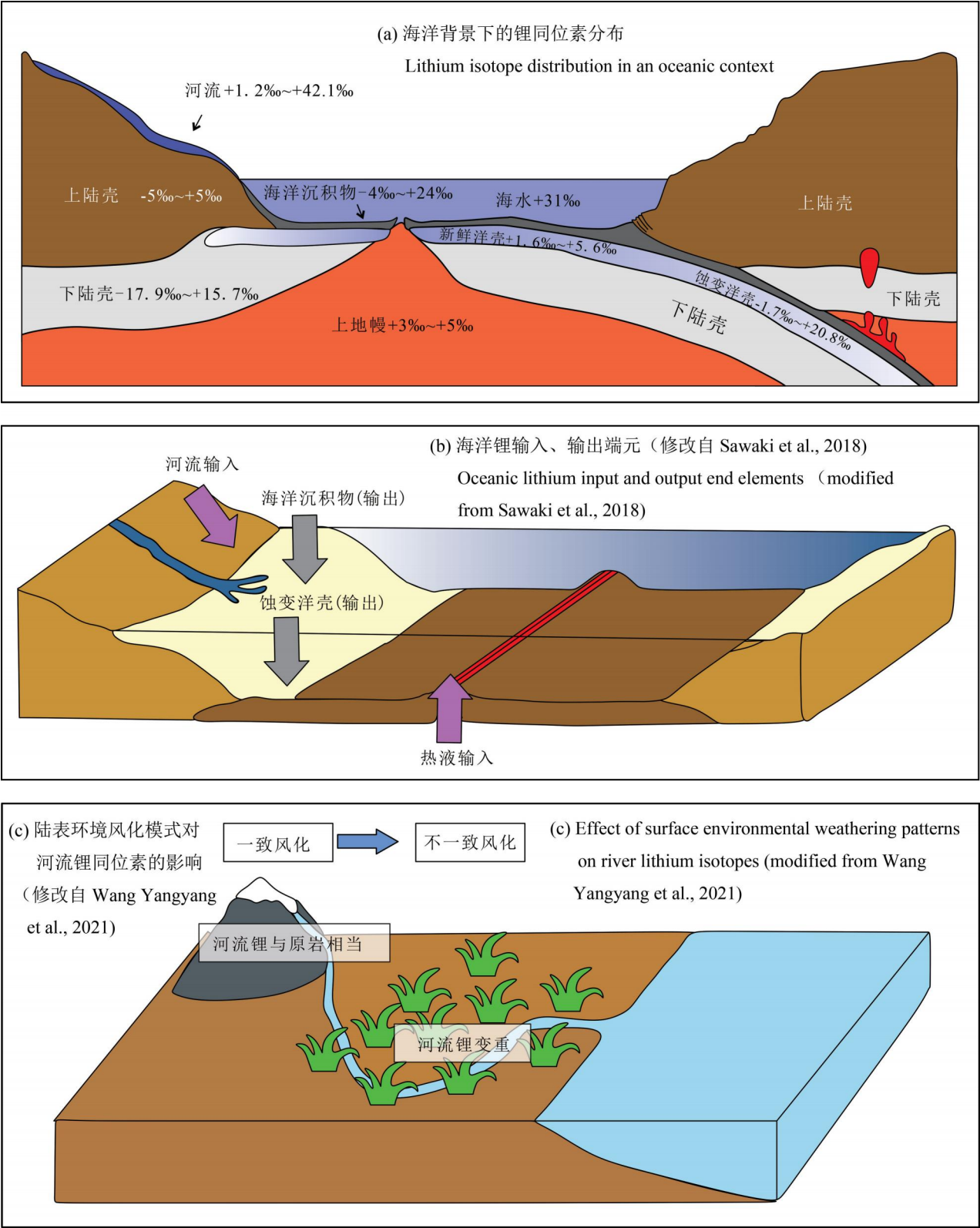


图2 表生环境下的锂循环

Fig. 2 Lithium cycling in epigenetic environments

数据来源:河流(Kisakürek et al., 2005; Witherow et al., 2010; Rad et al., 2013; Henchiri et al., 2014; Bagard et al., 2015; Dellinger et al., 2015); 海洋沉积物(Zhang Libo et al., 1998; Chan and Kastner, 2000; Tang Ming et al., 2014); 新鲜洋中脊玄武岩(Moriguti and Nakamura, 1998b; Chan et al., 1992; Brant et al., 2012); 蚀变洋中脊玄武岩(Chan et al., 1992; Bouman et al., 2004; Brant et al., 2012); 上陆壳(Teng Fangzhen et al., 2004, 2008); 下陆壳(Teng Fangzhen et al., 2008); 海水(Chan and Edmond, 1988; Moriguti and Nakamura, 1998a; Pistiner and Henderson, 2003; Millot et al., 2004, 2010; Hall et al., 2005; Misra and Froelich, 2012)

Data sources: rivers (Kisakürek et al., 2005; Witherow et al., 2010; Rad et al., 2013; Henchiri et al., 2014; Bagard et al., 2015; Dellinger et al., 2015); marine sediments (Zhang Libo et al., 1998; Chan and Kastner, 2000; Tang Ming et al., 2014); fresh mid-ocean ridge basalts (Moriguti and Nakamura, 1998b; Chan et al., 1992; Brant et al., 2012); altered mid-ocean ridge basalts (Chan et al., 1992; Bouman et al., 2004; Brant et al., 2012); upper continental crust (Teng Fangzhen et al., 2004, 2008); lower continental crust (Teng Fangzhen et al., 2008); seawater (Chan and Edmond, 1988; Moriguti and Nakamura, 1998a; Pistiner and Henderson, 2003; Millot et al., 2004, 2010; Hall et al., 2005; Misra and Froelich, 2012)

寒冷,母岩形成较少次生矿物,此时的河流锂反映的是原始母岩的 Li 同位素组成;不一致风化发生的区域比较平缓,构造稳定,能形成大量的次生矿物,这样的区域是 Li 同位素的主要分馏场所,此时河流 Li 同位素变重。表生环境下的 Li 同位素在运输过程发生分馏后输入到海水中,最终导致了海水 Li 同位素的变化(Misra and Froelich, 2012; Vigier et al., 2015; Sun He et al., 2018)。海底热液输入是由洋中脊喷发热液形成新鲜玄武岩,之后在高温风化作用下发生 Li 同位素的分馏(Misra and Froelich, 2012)。海水中的锂的去除是在海洋地壳的低温蚀变过程中被玄武岩所吸收(图 2a)。但是前人研究估算了进出海洋的锂通量,结果显示只依赖风化玄武岩对 Li 的吸收不足以平衡河流和热液输入(Seyfried et al., 1984; Stoffyn-Egli and Mackenzie, 1984)。对此有学者认为,海洋沉积物会平衡剩余的 Li 通量,自生黏土可能是主要的汇(Stoffyn-Egli and Mackenzie, 1984; Misra and Froelich, 2012)。并且赋存在海水中的较重的 Li 还会随洋壳俯冲过程被带到下地壳或地幔中,最后导致上地壳 Li 同位素组成较轻(图 1a)(Marschall et al., 2007)。现代海洋 Li 同位素组成($\delta^7\text{Li} = 31\text{‰}$, Misra and Froelich, 2012)显著高于其主要来源(热液和河流分别为 $\delta^7\text{Li} = 8\text{‰}$ 和 $\delta^7\text{Li} = 23\text{‰}$, Huh et al., 1998b, 2004),部分研究者对这一现象的解释是过去硅酸盐岩性的大陆风化状态的变化导致了显著的海洋 Li 同位素组成的变化(Misra and Froelich, 2012; Pogge von Strandmann et al., 2013; Kalderon-Asael et al., 2021)。河流 Li 同位素组成的变化更能代表局部地区的陆地风化状态的改变,且不同的河段 Li 同位素组成也有变化,通常为上游低,下游高(Maffre et al., 2020),这是由于河流在运输过程中

与黏土矿物的充分接触,导致 ^7Li 的富集,最终在入海口 Li 同位素组成与源头有明显差异。对于海洋中的 Li,自生黏土对 ^6Li 的富集也会导致海洋 Li 同位素组成的上升(Misra and Froelich, 2012)。在对现代海洋中 Li 的输入与输出通量的估算研究结果显示,两者几乎平衡(Huh et al., 1998a; Misra and Froelich, 2012),认为当前大陆风化状态处于稳定时期,或许只有当输入与输出不平衡时,海洋 Li 同位素组成才会变化,因此目前 31‰的高值可能来源于上一次大陆风化状态改变时期。总之,海水 Li 同位素组成变化的原因还存在争议,笔者等在此基础上对不同地史时期的海水 Li 同位素组成变化进行分析,并通过与同时期碳酸盐岩中 C、Sr 同位素组成的对比,讨论造成海水 Li 同位素变化的原因。

4 地质历史时期海洋 Li 同位素组成及其应用

近几年关于海洋 Li 同位素的研究主要应用在一些重大地质事件的启动与结束的分析,如奥陶系郝南特冰期事件、二叠纪—三叠纪(PTB)生物灭绝事件、大洋缺氧事件、古新世—始新世热盛期(PETM)事件等(Lechler et al., 2015; Pogge von Strandmann et al., 2013, 2017, 2021; Sun He et al., 2018)。Sproson 等(2022)通过建立 Os—Li—C 耦合模型,解释了郝南特冰期的启动机制。Sun He 等(2018)利用 Li 同位素建立了动态模型,认为最终导致二叠纪末生命的大规模灭绝的原因是西伯利亚火山喷发。Lechler 等(2015)以 OAE1 事件时期的 Li 同位素与 Sr 同位素进行对比研究,认为 Li 同位素可以指示硅酸盐岩风化作用的增强。Pogge von Strandmann 等(2013)通过建立 Li 和 Ca、Sr 和 Os 同位素地球化学模型来模拟 OAE2 事件的发起与结

束。之后,Pogge von Strandmann(2021)对古新世—始新世热盛期期间的 Li 同位素研究,认为 Li 同位素还可以间接解释 C 的循环。

部分学者还认为海相碳酸盐岩的 Li 同位素组成可用于重建古海洋环境的 pH 特征,他们认为碳酸盐岩及二氧化硅溶解与沉淀明显受温度和 pH 值控制,他们的有孔虫培养实验结果显示碳酸盐岩的 $\delta^7\text{Li}$ 与溶液 pH 值之间存在明显的负相关关系(Roberts et al., 2018; Füger et al., 2019; 赵悦等, 2020)。Roberts 等(2018)对 *Amphistegina lessonii* 有孔虫的培养实验第一次揭示出有孔虫壳体的 Li 同位素组成与培养基质的 pH 值之间存在显著的负相关关系。Füger 等(2019)的研究表明,在方解石的生成过程中,锂离子的进入受到方解石的生长速率和 pH 值的影响。但是用 Li 同位素来研究古海洋 pH 值的研究还处于早期阶段,具体的响应机制还有待研究。

海洋 Li 同位素组成的变化通常被解释为大陆硅酸盐岩风化模式变化所造成的(Misra and Froelich, 2012; Kalderon-Asael et al., 2021),但是影响大陆风化模式的因素有很多,包括构造背景、生物演化、气候变化等,并且不同时期、不同因素造成的影响也不同,因此对海洋 Li 同位素组成变化与大陆风化模式演变之间的分析需要对各个时期进行单独讨论。下文就将讨论在不同的时期,海水 Li 同位

素组成的变化以及造成大陆风化模式改变的原因,并引入 C、Sr 同位素作为对比,分析其在大陆风化模式中的响应机制。

4.1 太古宙海洋 Li 同位素组成

太古宙时期海洋 Li 同位素数据较少,现有数据显示 $\delta^7\text{Li}$ 在 8‰ 左右(图 3)。想要利用 Li 同位素对当时大陆风化模式的变化进行反演,需要结合前人对古地理环境的重建数据进行分析。太古宙时期的地表温度很高,赤道附近的海水温度达 70℃(Sleep, 2010),并且,由于太古宙地表几乎没有植被覆盖,大陆风化的控制因素主要是大气 CO_2 浓度(Hessler and Lowe, 2006; Ushikubo et al., 2008; Soomer et al., 2019)。因此, Li 同位素的数据或许也可以间接反映当时 CO_2 浓度的变化。现有的 Li 同位素数据中,付露露(2020)的数据显示在 3000~2900 Ma 和 2600~2500 Ma 海水 Li 同位素组成分别在 12‰ 和 20‰ 左右,并认为这是风化模式由一致风化向不一致风化的转变造成的。而 Kalderon-Asael 等(2021)的数据显示 Li 同位素变化都在 10‰ 左右,这与热液输入的 Li 同位素组成接近(Huh et al., 2004)。并且,在 2700~2600 Ma 出现了负漂,这或许与 Kenorland 造山运动有关(Reddy and Evans, 2009)。由古地磁等数据进行的古地理重建得知,这一时期的地质体中多见俯冲杂岩与吸积、碰撞造

山带,说明在 Kenorland 大陆的拼合时期构造运动是以碰撞—吸积运动为主的造山运动(Lubnina and Slabunov, 2011),这些强烈的构造运动造成的陆壳抬升,与由构造运动引发的火山运动带来了大量的酸性气体,使大陆风化速度加快,较轻的陆源锂的大量输入最终使得海水 $\delta^7\text{Li}$ 下降。但是由于太古宙 Li 同位素数据较

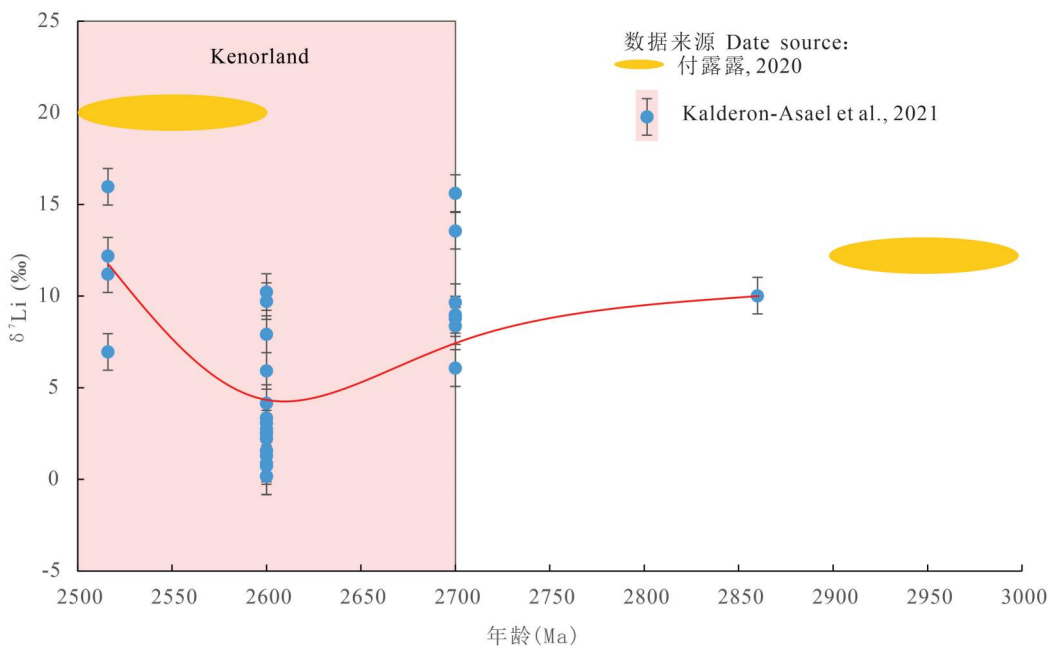


图 3 太古代时期海水中的锂同位素组成
Fig. 3 Lithium isotopic composition in Terrigenous seawater

少,对当时的大陆风化模式的转变进行更精细的解读还需要补充更多的 Li 同位素数据。

4.2 元古宙海洋 Li 同位素组成

元古宙时期海水 Li 同位素组成在 10‰ 左右波动,直到新元古代中期上升到 17‰(图 4a)。一些研究结果显示,在元古宙时期曾出现过两个超大陆,分别是哥伦比亚超大陆(1800~1400 Ma)和罗迪尼亚超大陆(1300~600 Ma),期间还伴随着多次冰期作用(Reddy and Evans, 2009; Mei Mingxiang and Khaing, 2016; Meert and Santosh, 2017, 2022)。Li 同位素组成变化曲线与这两个超大陆的演变在时代上具有很好的对应,这或许是由于超大陆的拼合与分裂,与古老克拉通板块跨越纬度的迁移,改变了当时整体大陆风化模式,打破了锂同位素通量输入与输出的平衡,从而引起了 Li 同位素的变化。

为了更好的了解元古宙这一时期大陆风化模式的转变与 Li 同位素之间关系,笔者等引入了 Sr 同位素与 C 同位素指标进行对比(图 4b,c)。海水 Sr 同位素的变化反映了大陆风化来源 Sr(相对富集⁸⁷Sr)与热液输入来源 Sr(相对富集⁸⁶Sr)之间的平衡状态的改变(付勇等,2021)。在元古宙,Sr 同位素组成一直保持增加的趋势,这表示大陆风化输入的 Sr 源一直增加。碳酸盐岩中的 C 同位素组成的变化主要是反映了无机 C 与有机 C 之间的再分配(Gradstein et al., 2012)。冰川作用下,基岩被冰川覆盖,大陆风化作用消耗的 CO₂ 减少(Swanson-Hysell et al., 2010; Pogge von Strandmann et al., 2016),有机碳到无机碳的循环减弱,从而导致 C 同位素上升,而这一时期 C 同位素呈周期性的波动也说明了在成冰纪这一漫长冰期中冰川作用的强弱交替。

古元古代至中元古代时期,哥伦比亚大陆的演化是影响当时大陆风化状态的主要构造因素。由一些古地磁数据进行当时的古大陆重建发现,哥伦比亚超大陆的块体在拼合前的古老克拉通基体主要集中在北半球,在拼合过程中部分克拉通逐渐穿越赤道进入南半球(1750~1590 Ma)中(Reddy and Evans, 2009; Meert and Santosh, 2017, 2022),部分地区从温带进入了热带,加速了风化。同时部分研究者由在澳大利亚古老克拉通中发现了冰期沉积物,认为当时可能出现过一次短暂的冰期(Williams, 2005),而该克拉通所处的古地理位置是北纬 20° 以下,因此认为当时还发生了广泛的冰川作用。结合 Li 同位素信息,认为当时的大陆风化状

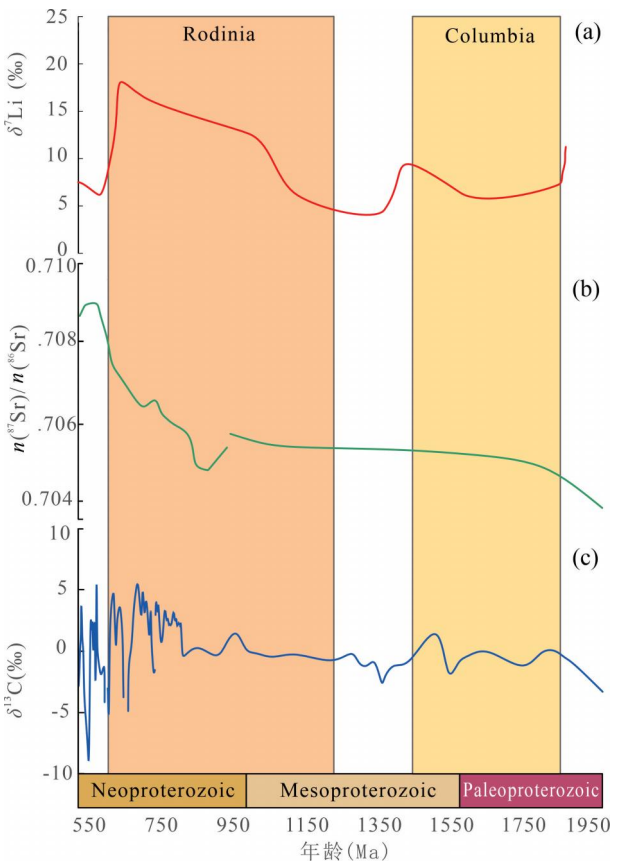


图 4 元古宙 Li、Sr、C 同位素对比:(a)元古宙海水锂同位素平均数拟合曲线(数据引自 Kalderon-Asael et al., 2021);(b)海水 Sr 同位素的拟合曲线(数据引自 Veizer et al., 1999; Godd  ris et al., 2017);(c)碳酸盐岩 C 同位素平均数拟合曲线(数据引自 Gradstein et al., 2012)

Fig. 4 Comparison of lithium, strontium and carbon isotopes in Proterozoic: (a) Metasedimentary seawater lithium isotope mean fit curves (data from Kalderon-Asael et al., 2021); (b) seawater strontium isotope fit curves (data from Veizer et al., 1999; Godd  ris et al., 2017); (c) carbonate rock carbon isotopes mean fit curves (data from Gradstein et al., 2012)

态变化经历了一个由变强到变弱再变强的过程。罗迪尼亚超大陆的拼合结果是几个古老克拉通块体向南半球高纬度方向移动(Cawood et al., 2016; Zhu Ziyi et al., 2020),这一时期 Li 同位素组成呈现上升的趋势,原因可能是由于高纬度地区的温度较低,导致风化速率的减慢,而随之引发的火山活动也并不足以改变这一结果。罗迪尼亚超大陆裂解时期也处于地质历史时期上的成冰纪(Mei Mingxiang and Khaing, 2016),除了构造运动外,冰川作用对全球大陆风化作用的影响也十分重要,但 Sr 同位素表现出快速的增长趋势,说明了这一时期陆源输入的增

加要远大于热液输入。因此认为这一时期,主要是构造运动导致的板块迁移,让大陆风化速率加快,而长时间持续的冰期,增加了水岩反应时间,导致了海

洋锂同位素组成大幅增加。但是这个时期 Li 同位素数据较少,没有显示出很好的变化趋势,而数据更全的 C 同位素则是显示出明显的升降交替,这或许代表了冰期的强弱交替。因此,在 Li 同位素数据有限的情况下,通过与 Sr、C 同位素进行对比,能更好了解元古宙时期的大陆风化模式。

4.3 显生宙海洋 Li 同位素组成

显生宙海洋 Li 同位素组成总体呈上升的趋势,从晚寒武纪的 5‰左右逐渐上升至 10‰,到中欧奥陶纪继续上升到了 20‰左右,之后在志留纪呈缓慢的下降趋势,下降到 10‰左右。早中泥盆纪 Li 同位素组成又逐渐上升至 20‰,在晚泥盆纪于 20‰左右波动,之后在石炭纪突然下降到

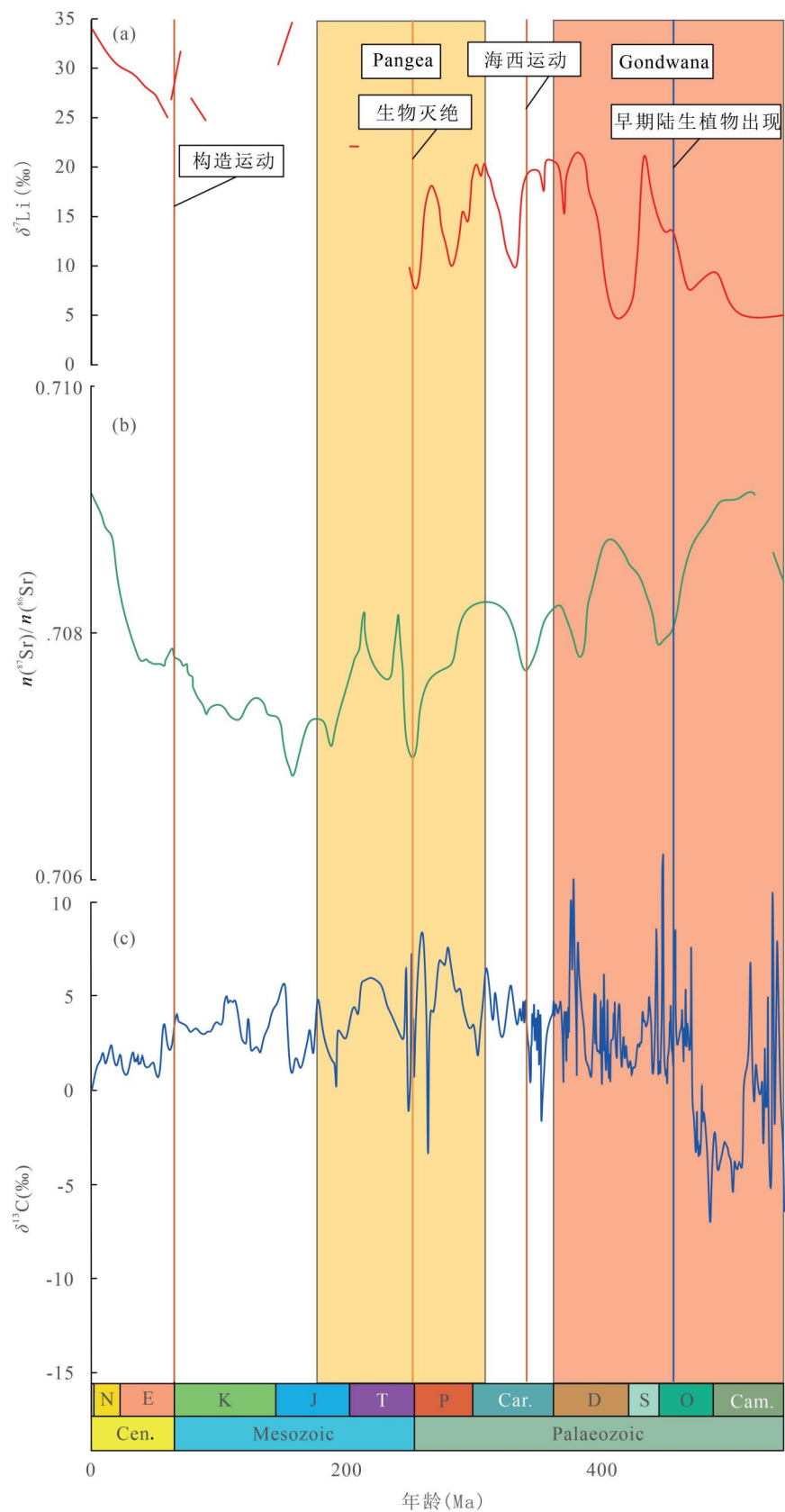


图 5 显生宙 Li、Sr、C 同位素组成对比:(a)海水锂同位素平均数拟合曲线(数据引自 Misra and Froelich, 2012; Ullmann et al., 2013; Pogge von Strandmann et al., 2017; Sun He et al., 2018; Wang Yangyang et al., 2021; Kalderon-Asael et al., 2021; Sproson et al., 2022);(b)海水 Sr 同位素的拟合曲线(数据引自 Veizer et al., 1999; Godd ris et al., 2017);(c)碳酸盐岩碳同位素平均数拟合曲线(数据引自 Gradstein et al., 2012)

Fig. 5 Comparison of lithium, strontium and carbon isotopes in Phanerozoic: (a) Fitted curves of seawater lithium isotope averages (data cited from Misra and Froelich, 2012; Ullmann et al., 2013; Pogge von Strandmann et al., 2017; Sun He et al., 2018; Wang Yangyang et al., 2021; Kalderon-Asael et al., 2021; Sproson et al., 2022); (b) fitted curves for seawater strontium isotopes (data cited from Veizer et al., 1999; Godd ris et al., 2017); (c) carbonate rock carbon isotopes mean fitted curve (data cited in Gradstein et al., 2012)

10‰再缓慢上升到 20‰左右。到了二叠纪与三叠纪交界, Li 同位素组成先从 20‰降低至 10‰, 在界面处上升至 18‰之后较为稳定。在侏罗纪 Li 同位素组成达到了与现代海水 Li 同位素相当的值。最后新生代 Li 同位素组成呈现一个逐步上升的趋势, 由最开始的 22‰左右经历了 3 个上升期与平稳期, 最终达到了 31‰(图 5)。海洋 Li 同位素组成的改变往往首先反映的是输入与输出的平衡被打破, 这一改变也被解释为由风化模式不同所控制, 而打破两者之间平衡的原因还存在争议。

显生宙与前寒武纪的一大区别就是生命因素, 这或许是造成显生宙以来海洋 Li 同位素组成大幅上升的原因之一。而构造运动往往是大规模改变陆源输入通量的原因, 显生宙存在过两个超大陆, 分别是 Gondwana 超大陆(550~330 Ma)与 Pangea 超大陆(200~185 Ma), 这两个大陆的拼合与分裂组成了古生代时期的主体构造背景(Veevers, 2004; Pastor-Galán, 2022)。

寒武纪及之前的地质历史时期的大陆风化模式与中晚奥陶世之后(早期陆生植物的出现)的有很大的不同, 这一时期的陆表几乎没有植被覆盖, 影响风化速率的因素主要是 CO_2 浓度, 并且黏土类型很可能不同且不太丰富(Hazen et al., 2013), 因此黏土对海水 Li 同位素的影响难以确定。而晚寒武世的温度呈下降的趋势(Gradstein et al., 2004), 这一气候因素的改变也更利于物理风化的进行。之后到中晚奥陶世并一直到志留纪, 从非维管陆生植物开始在大陆上定居演化到第一批维管植物开始登陆(Lenton et al., 2012; Lenton et al., 2016), 这期间由于植物的出现加强了大陆风化强度, 并且产生了大量的黏土物质, 从而导致海洋 Li 同位素组成上升。并且志留纪的气候温度整体趋于逐渐降低且伴随着多个冰期(Gradstein et al., 2004), 短暂冰期的出现也会让 Li 同位素组成升高, 因为冰川作用会降低河流的运输能力(Zhang Fei et al., 2022)。同时由于这一时期的构造运动让大量的玄武岩从寒带进入到热带(Nardin et al., 2011), 加快了玄武岩的风化, 短时间给海洋输送了大量的陆源 Li, 造成了海洋 Li 同位素组成的下降。因此如果以整体气候变化、生物演化与构造运动的角度来解释志留纪期间海水 Li 同位素组成的变化似乎是合理的。而从晚奥陶纪到志留纪时期 Sr 同位素组成从出现负漂后缓慢升高, 说明了这一时期的陆源输入增加并不是一个一直以来的过程, 而这也符合陆地植物的出现

对风化作用加强的解释。C 同位素在陆生植物开始出现后也出现了有规律的波动, 这也许反映了有机碳与无机碳之间转化的负反馈过程。

到了泥盆纪, 由于陆生植物的演化, 加快了陆表岩石转换成黏土的速率, 很大程度的增加了地表黏土数量与体积(Hazen et al., 2013), 这或许是泥盆纪以来 Li 同位素组成升高的主要原因之一。在泥盆纪晚期也是 Gondwana 超大陆的裂解时期, 构造事件主要包括华力斯坎造山运动与古特提斯洋的扩张(Golonka, 2020), 这些构造运动导致了频繁的火山活动, 使得当时的气候与风化模式不断变化, 造成了海水 Li 同位素的波动。

石炭纪海水 Li 同位素组成的降低被认为与海西造山带的隆升和 Pangea 大陆的拼合导致一致的风化作用有关, 这时河流锂通量增加, 最终造成了 Li 同位素组成的降低(Wang Yangyang et al., 2021)。后续 Li 同位素组成的上升被认为是由于森林的演化, 使得风化机制发生了改变, 河流 Li 同位素组成上升, 最终导致了海水 Li 同位素组成的上升(Chen Jitao et al., 2018)。在石炭纪末期的 Li 同位素组成的波动被解释为与短暂的冰期—间冰期的循环有关(Wang Yangyang et al., 2021)。

二叠纪期间海洋 Li 同位素组成可能反映了风化速率的降低与极强的风化强度(Cao Cheng et al., 2022)因为这一时期经历了海西造山运动的终止与古特提斯洋的扩张, 以及从冰川气候到温室气候的过渡。二叠纪—三叠纪边界标志着生命史上最严重的灭绝事件, 超过 80% 的海洋物种、约 70% 的陆生脊椎动物属和大多数陆生植物灭绝(Knoll et al., 2007; Stanley, 2016)。这个时期发生了一些极端的气候事件, 包括大气 CO_2 浓度增加、全球快速变暖、陆地野火、酸雨、海洋酸化和海洋缺氧(Jin et al., 2000; Shen Wenjie et al., 2011; Sun Yadong et al., 2012; Joachimski et al., 2012)。Sr、C 同位素也同样记录着这一时期发生的异常, Sr 同位素的负漂反应了有强烈的热液输入源, C 同位素极高的正漂说明了这一时期有机 C 埋藏作用的减少。而这些极端事件的起因被认为是剧烈的火山活动, 这些火山活动导致了森林的毁灭与大量酸性气体的释放, 使得大气 CO_2 浓度升高, 全球快速变暖与海水酸化, 生态环境遭到严重破坏。同时还伴随着大量火山灰与新鲜玄武岩的形成, 这些物质极易风化, 导致大量的陆源锂被带入海洋, 导致了 Li 同位素组成的降低(Sun He et al., 2018)。在晚侏罗世, 海水 Li 同位

素的组成和现代相似。这个时期全球气候变暖 (Podlaha et al. , 1998; Riboulleau et al. , 1998), 这有利于风化强度增强, 也符合 Li 同位素出现的高值, 而 C 同位素的下降或许也表示了有机 C 转化的提高, 植物的繁盛。而在白垩纪—古近纪界线附近, 不到 0.5 Ma 的时间内海水 Li 同位素突然下降了 5‰, 被认为是由于大量陆源锂的输入导致, 而界线上的下降原因被认为可能是大规模的大陆剥蚀和酸雨风化造成的 (Misra and Froelich, 2012)。

新生代海水 Li 同位素整体呈上升趋势, 并达到了 31‰ 的高值, 而在早新生代时期的低值被认为与印度板块的北迁有关 (Kent and Muttoni, 2008; Misra and Froelich, 2012)。而海水 Li 同位素组成的阶段性上升与保持平稳被认为与自晚始新世以来大陆构造活动强度的变化有关 (Misra and Froelich, 2012)。但后来的研究认为强烈的构造活动会造成海水 Li 同位素的降低 (Wang Yangyang et al. , 2021), Sr 同位素组成的不断提高说明了这个时期的大陆风化造成的陆源物质输入在增加, 这也肯定了这一时期构造运动的频繁。而 Li 同位素组成的变重则与 Sr 同位素的结果产生了矛盾。最新的观点认为, 新生代的海水 Li 同位素组成的升高是由于构造运动或冰川作用导致了河流运输能力的降低, 增加了水岩反应的时间, 最后导致了海水 Li 同位素的升高 (Zhang Fei et al. , 2022)。

显生宙海水 Li 同位素组成更受人关注, 变化也更为复杂, 通过将 Li 同位素与 Sr 同位素、C 同位素进行对比, 可以发现这些同位素之间往往在某一时期具有很好的耦合关系, 这也更好的限制了同位素的多解性与对多个影响大陆风化模式因素的确定, 从而对大陆风化模式演变得到更合理的解释。

5 总结与展望

笔者等在系统总结了前人研究的基础上, 对几个已公开发表的碳酸盐岩 $\delta^7\text{Li}$ 数据集进行收集整理, 再通过与分馏系数的估算得出不同时期海洋 Li 同位素组成。并在对 3.0 Ga 以来海洋 Li 同位素组成数据进行解读分析以后, 笔者等对海洋 Li 同位素组成变化的原因进行总结如下: 海洋锂同位素组成的变化反映了进出海洋 Li 通量的不平衡, 而打破这一平衡的主要影响因素是受大陆风化控制的陆源输入, 但海水 Li 同位素组成的变化的结果取决于在这次 Li 同位素通量的不平衡中, Li 同位素的输入是偏重还是偏轻。但是影响 Li 同位素分馏的因素还有

很多, 碳酸盐岩成岩前所经历的成岩过程也十分复杂, 全岩样品 $\delta^7\text{Li}$ 的解释还存在多解性, 现有的海洋 Li 同位素记录还不太全面。对此, 笔者等认为未来海洋 Li 同位素组成的研究还有以下几方面要进行加强:

(1) 加强碳酸盐岩 Li 同位素分馏机制的研究。碳酸盐岩是地质历史时期海洋 Li 同位素的良好记录载体, 而碳酸盐岩的类型较为复杂, 目前的研究成果中只有文石、方解石的分馏机制较为明确。

(2) 加强对海洋 Li 同位素分馏机理的室内实验模拟与数值模拟方面的研究。通过实验模拟设计更类似于海洋环境下的 Li 同位素分馏过程, 改变不同的实验变量进行分析, 可以更直观地了解影响 Li 同位素分馏的因素。在实验模拟的基础上, 结合数值模拟计算分析多种地质过程, 并量化不同端元的 Li 同位素效应, 从更长时间尺度来揭示地质历史时期 Li 参与地球化学循环的过程, 从而解释地球整体的物质循环演变。

(3) 补全各个地史时期的海水 Li 同位素记录。在研究大陆硅酸盐风化历史上, Li 同位素具有独特的优势。但目前已发表的 Li 同位素记录还不够全面, 还需要对其进行补齐。

参 考 文 献 / References

- (The literature whose publishing year followed by a “&” is in Chinese with English abstract; The literature whose publishing year followed by a “#” is in Chinese without English abstract)
- 付勇, 夏鹏, 龙珍, 张恭境, 譙文浪, 郭川, 杨镇. 2021. 扬子地区震旦纪—寒武纪转折期大陆风化研究进展与展望. 地质论评, 67(4): 18.
- 付露露. 2020. 中—新太古代碳酸盐岩的 Li 同位素特征及其地球化学意义. 导师: 肖益林. 安徽: 中国科学技术大学: 1~83.
- 刘本培. 1986. 地史学教程. 北京: 地质出版社: 1~277.
- 赵悦, 李延河, 胡斌, 侯可军, 范昌福, 高建飞. 2020. 碳酸盐(岩)的 Li 同位素组成: 一种潜在的古海水 pH 替代性指标. 地球学报, 41(5): 10.
- Archibald D A, Glover J K, Price R A, Farrar E, Carmichael D M. 1983. Geochronology and tectonic implications of magmatism and metamorphism, southern Kootenay Arc and neighbouring regions, southeastern British Columbia. Part I: Jurassic to mid-Cretaceous. Canadian Journal of Earth Sciences, 20(12): 1891~1913.
- Bagard M L, West A J, Newman K, Basu A R. 2015. Lithium isotope fractionation in the Ganges—Brahmaputra floodplain and implications for groundwater impact on seawater isotopic composition. Earth and Planetary Science Letters, 432: 404~414.
- Bell D R, Hervig R L, Buseck P R, Aulbach S. 2009. Lithium isotope analysis of olivine by SIMS: Calibration of a matrix effect and application to magmatic phenocrysts. Chemical Geology, 258(1~2): 5~16.
- Bogatzko S, Claeys P, Proft F D, Geerlings P. 2013. Li^+ speciation and the use of $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ isotope ratios for ancient climate monitoring.

- Chemical Geology, 357: 1~7.
- Bouazizi S, Nasr S. 2007. Local order in aqueous lithium chloride solutions as studied by X-ray scattering and molecular dynamics simulations. *Journal of molecular structure*, 837(1~3): 206~213.
- Bouman C, Elliott T, Vroon P Z. 2004. Lithium inputs to subduction zones. *Chemical Geology*, 212(1~2): 59~79.
- Brant C, Coogan L, Gillis K, Seyfried W E, Pester N, Spence J. 2012. Lithium and Li-isotopes in young altered upper oceanic crust from the East Pacific Rise. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 96: 272~293.
- Caciagli N, Brenan J, McDonough W F, Phinney D. 2011. Mineral—fluid partitioning of lithium and implications for slab—mantle interaction. *Chemical Geology*, 280(3~4): 384~398.
- Cawood P A, Strachan R A, Pisarevsky S A, Gladkochub D P, Murphy J B. 2016. Linking collisional and accretionary orogens during Rodinia assembly and breakup: Implications for models of supercontinent cycles. *Earth and Planetary Science Letters*, 449: 118~126.
- Cao Cheng, Bataille C P, Song Haijun, Saltzman M R, Tierney Cramer K, Wu Huaichun, Korte C, Zhang Zhao feng, Liu Xiao Ming. 2022. Persistent late permian to early triassic warmth linked to enhanced reverse weathering. *Nature Geoscience*, 1~7.
- Chan L H, Kastner M. 2000. Lithium isotopic compositions of pore fluids and sediments in the Costa Rica subduction zone: implications for fluid processes and sediment contribution to the arc volcanoes. *Earth and Planetary Science Letters*, 183(1~2): 275~290.
- Chan L, Edmond J, Thompson G, Gillis K. 1992. Lithium isotopic composition of submarine basalts: implications for the lithium cycle in the oceans. *Earth and Planetary Science Letters*, 108(1~3): 151~160.
- Chen Jitao, Montañez I P, Qi Yuping, Shen Shuzhong, Wang Xiangdong. 2018. Strontium and carbon isotopic evidence for decoupling of p CO₂ from continental weathering at the apex of the late Paleozoic glaciation. *Geology*, 46(5): 395~398.
- Crockford P W, Kunzmann M, Blättler C L, Kalderon-Asael B, Murphy J G, Ahm A-S, Sharoni S, Halverson G P, Planavsky N J, Halevy I. 2021. Reconstructing Neoproterozoic seawater chemistry from early diagenetic dolomite. *Geology*, 49(4): 442~446.
- Dellinger M, Gaillardet J, Bouchez J, Calmels D, Louvat P, Dosseto A, Gorge C, Alanoca L, Maurice L. 2015. Riverine Li isotope fractionation in the Amazon River basin controlled by the weathering regimes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 164: 71~93.
- Dellinger M, Hardisty D S, Planavsky N J, Gill B C, Kalderon-Asael B, Asael D, Croissant T, Swart P K, West A J. 2020. The effects of diagenesis on lithium isotope ratios of shallow marine carbonates. *American Journal of Science*, 320(2): 150~184.
- Dellinger M, West A J, Paris G, Adkins J F, von Strandmann P A P, Ullmann C V, Eagle R A, Freitas P, Bagard M L, Ries J B. 2018. The Li isotope composition of marine biogenic carbonates: Patterns and Mechanisms. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 236: 315~335.
- Fu Lulu. 2020&. Lithium Isotopic Signatures of Meso and Neoproterozoic Carbonate Rocks and I Their Geochemical Significance. Tutor: Xiao Yiling. Anhui: University of Science and Technology of China: 1~83.
- Fu Yong, Xia Peng, Long Zhen, Zhang Gongjing, Qiao Wenlang, Guo Chuan, Yang Zhen. 2021&. Continental weathering of Yangtze area during Ediacaran (Sinian) —Cambrian transition stage: Advances and prospects. *Geological Review*, 67(4): 18.
- Füger A, Konrad F, Leis A, Dietzel M, Mavromatis V. 2019. Effect of growth rate and pH on lithium incorporation in calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 248: 14~24.
- Goddéris Y, Le Hir G, Macouin M, Donnadiou Y, Hubert-Théou L, Dera G, Aretz M, Fluteau F, Li Z, Halverson G P. 2017. Paleogeographic forcing of the strontium isotopic cycle in the Neoproterozoic. *Gondwana Research*, 42: 151~162.
- Golonka J. 2020. Late Devonian paleogeography in the framework of global plate tectonics. *Global and Planetary Change*, 186: 103129.
- Gradstein F M, Ogg J G, Smith A G, Bleeker W, Lourens L J. 2004. A new geologic time scale, with special reference to Precambrian and Neogene. *Episodes*, 27(2): 83~100.
- Gradstein F M, Ogg J G, Schmitz M B, Ogg G M. 2012. The geologic time scale 2012. Elsevier.
- Green L W, Leppinen J J, Elliot N L. 1988. Isotopic analysis of lithium as thermal dilithium fluoride ions. *Anal. Chem.* 60, 34~37.
- Hall J M, Chan L H, McDonough W F, Turekian K K. 2005. Determination of the lithium isotopic composition of planktic foraminifera and its application as a paleo-seawater proxy. *Marine Geology*, 217(3~4): 255~265.
- Harsányi I, Temleitner L, Beuneu B, Pusztai L. 2012. Neutron and X-ray diffraction measurements on highly concentrated aqueous LiCl solutions. *Journal of Molecular Liquids*, 2012, 165: 94~100.
- Hazen R M, Sverjensky D A, Azzolini D, Bish D L, Elmore S C, Hinnov L, Milliken R E. 2013. Clay mineral evolution. *American Mineralogist*, 98(11~12): 2007~2029.
- Henchiri S, Clergue C, Dellinger M, Gaillardet J, Louvat P, Bouchez J. 2014. The influence of hydrothermal activity on the Li isotopic signature of rivers draining volcanic areas. *Procedia Earth and Planetary Science*, 10: 223~230.
- Hessler A M, Lowe D R. 2006. Weathering and sediment generation in the Archean: an integrated study of the evolution of siliciclastic sedimentary rocks of the 3. 2 Ga Moodies Group, Barberton Greenstone Belt, South Africa. *Precambrian Research*, 151(3~4): 185~210.
- Huh Y, Chan L H, Chadwick O A. 2004. Behavior of lithium and its isotopes during weathering of Hawaiian basalt. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 5(9): 1~22.
- Huh Y, Chan L H, Edmond J M. 2001. Lithium isotopes as a probe of weathering processes: Orinoco River. *Earth and Planetary Science Letters*, 194(1~2): 189~199.
- Huh Y, Chan L H, Zhang L, Edmond J M. 1998a. Lithium and its isotopes in major world rivers: implications for weathering and the oceanic budget. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(12): 2039~2051.
- Huh Y, Tsoi M Y, Zaitsev A, Edmond J M. 1998b. The fluvial geochemistry of the rivers of Eastern Siberia: I. Tributaries of the Lena River draining the sedimentary platform of the Siberian Craton. *Geochimica et cosmochimica acta*, 62(10): 1657~1676.
- Jahn S, Wunder B. 2009. Lithium speciation in aqueous fluids at high P and T studied by ab initio molecular dynamics and consequences for Li-isotope fractionation between minerals and fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(18): 5428~5434.
- Jin Y, Wang Y, Wang W, Shang Q, Cao C, Erwin D H. 2000. Pattern of marine mass extinction near the Permian—Triassic boundary in South China. *Science*, 289(5478): 432~436.
- Joachimski M M, Lai X, Shen S, Jiang H, Luo G, Chen B, Chen J, Sun Y. 2012. Climate warming in the latest Permian and the Permian—Triassic mass extinction. *Geology*, 40(3): 195~198.
- Kalderon-Asael B, Katchinoff J A, Planavsky N J, Hood A v S, Dellinger M, Bellefroid E J, Jones D S, Hofmann A, Ossa F O, Macdonald F A. 2021. A lithium-isotope perspective on the

- evolution of carbon and silicon cycles. *Nature*, 595(7867): 394~398.
- Kent D V, Muttoni G. 2008. Equatorial convergence of India and early Cenozoic climate trends. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105(42): 16065~16070.
- Kisakürek B, James R H, Harris N B W. 2005. Li and $\delta^7\text{Li}$ in Himalayan rivers: proxies for silicate weathering? *Earth and Planetary Science Letters*, 237(3~4): 387~401.
- Knoll A H, Bambach R K, Payne J L, Pruss S, Fischer W W. 2007. Paleophysiology and end-Permian mass extinction. *Earth and Planetary Science Letters*, 256(3~4): 295~313.
- Lechler M, von Strandmann P A P, Jenkyns H C, Prosser G, Parente M. 2015. Lithium-isotope evidence for enhanced silicate weathering during OAE 1a (Early Aptian Selli event). *Earth and Planetary Science Letters*, 432: 210~222.
- Lemarchand E, Chabaux F, Vigier N, Millot R, Pierret M C. 2010. Lithium isotope systematics in a forested granitic catchment (Strengbach, Vosges Mountains, France). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(16): 4612~4628.
- Lenton T M, Dahl T W, Daines S J, Mills B J, Ozaki K, Saltzman M R, Porada P. 2016. Earliest land plants created modern levels of atmospheric oxygen. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 113(35): 9704~9709.
- Li C T, Peacor D R. 1968. The crystal structure of $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ -II (“ β spodumene”). *Zeitschrift für Kristallographie—Crystalline Materials*, 126(1~6): 46~65.
- Lin Jie, Liu Yongsheng, Hu Zhaochu, Chen Wei, Zhang Chenxi, Zhao Kuidong, Jin Xiaoye. 2019. Accurate analysis of Li isotopes in tourmalines by LA-MC-ICP-MS under “wet” conditions with non-matrix-matched calibration. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 34(6): 1145~1153.
- Lin Jie, Liu Yongsheng, Tong Xirun, Zhu Lvyun, Zhang Wen, Hu Zhaochu. 2017. Improved in situ Li isotopic ratio analysis of silicates by optimizing signal intensity, isotopic ratio stability and intensity matching using ns-LA-MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 32(4): 834~842.
- Liu Benpei. 1986#. *Historical Geology Course*. Beijing: Geological Publishing House: 1~277.
- Loeffler H H, Mohammed A M, Inada Y, Funahashi S. 2003. Lithium (I) ion hydration: a QM/MM-MD study. *Chemical physics letters*, 379(5~6): 452~457.
- Lubnina N V, Slabunov A I. 2011. Reconstruction of the Kenorland supercontinent in the Neoproterozoic based on paleomagnetic and geological data. *Moscow University Geology Bulletin*, 66(4): 242~249.
- Marriott C S, Henderson G M, Crompton R, Staubwasser M, Shaw S. 2004a. Effect of mineralogy, salinity, and temperature on Li/Ca and Li isotope composition of calcium carbonate. *Chemical Geology*, 212(1~2): 5~15.
- Marriott C S, Henderson G M, Belshaw N S, Tudhope A W. 2004b. Temperature dependence of $\delta^7\text{Li}$, $\delta^{44}\text{Ca}$ and Li/Ca during growth of calcium carbonate. *Earth and Planetary Science Letters*, 222(2): 615~624.
- Marschall H R, von Strandmann P A P, Seitz H M, Elliott T, Niu Y. 2007. The lithium isotopic composition of orogenic eclogites and deep subducted slabs. *Earth and Planetary Science Letters*, 262(3~4): 563~580.
- Maffre P, Goddérès Y, Vigier N, Moquet J S, Carretier S. 2020. Modelling the riverine $\delta^7\text{Li}$ variability throughout the Amazon Basin. *Chemical Geology*, 532: 119336.
- Meert J G, Santosh M. 2017. The Columbia supercontinent revisited. *Gondwana Research*, 50: 67~83.
- Meert J G, Santosh M. 2022. The Columbia supercontinent: Retrospective, status, and a statistical assessment of paleomagnetic poles used in reconstructions. *Gondwana Research*, 110: 143~164.
- Mei Mingxiang, Khaing K K. 2016. A new progress of the Proterozoic chronostratigraphical division. *Acta Geologica Sinica (English Edition)*, 90(4): 1097~1121.
- Millot R, Girard J P. 2007. Lithium isotope fractionation during adsorption onto mineral surfaces. *International Meeting on Clays in Natural & Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement*, Lille, France. 307~308.
- Millot R, Guerrot C, Vigier N. 2004. Accurate and high - precision measurement of lithium isotopes in two reference materials by MC - ICP - MS. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 28(1): 153~159.
- Millot R, Vigier N, Gaillardet J. 2010. Behaviour of lithium and its isotopes during weathering in the Mackenzie Basin, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(14): 3897~3912.
- Misra S, Froelich P N. 2012. Lithium isotope history of Cenozoic seawater: changes in silicate weathering and reverse weathering. *science*, 335(6070): 818~823.
- Moriguti T, Nakamura E. 1998a. High-yield lithium separation and the precise isotopic analysis for natural rock and aqueous samples. *Chemical Geology*, 145(1~2): 91~104.
- Moriguti T, Nakamura E. 1998b. Across-arc variation of Li isotopes in lavas and implications for crust/mantle recycling at subduction zones. *Earth and planetary science letters*, 163(1~4): 167~174.
- Nardin E, Goddérès Y, Donnadiou Y, Hir G L, Blakey R C, Pucéat E, Aretz M. 2011. Modeling the early Paleozoic long-term climatic trend. *Bulletin*, 123(5~6): 1181~1192.
- Pastor-Galán D. 2022. From supercontinent to superplate: Late Paleozoic Pangea's inner deformation suggests it was a short-lived superplate. *Earth-Science Reviews*, 226: 103918.
- Pistiner J S, Henderson G M. 2003. Lithium-isotope fractionation during continental weathering processes. *Earth and Planetary Science Letters*, 214(1~2): 327~339.
- Podlaha O G, Mutterlose J, Veizer J. 1998. Preservation of delta 18 O and delta 13 C in belemnite rostra from the Jurassic/Early Cretaceous successions. *American Journal of Science*, 298(4): 324~347.
- Pogge von Strandmann P A E, Desrochers A, Murphy M J, Finlay A J, Selby D, Lenton T M. 2017. Global climate stabilisation by chemical weathering during the Hirnantian glaciation. *Geochem. Persp. Let.* 3: 230~237.
- Pogge von Strandmann P A E, Henderson G M. 2015. The Li isotope response to mountain uplift. *Geology*, 43(1): 67~70.
- Pogge von Strandmann P A E, Jenkyns H C, Woodfine R G. 2013. Lithium isotope evidence for enhanced weathering during Oceanic Anoxic Event 2. *Nature Geoscience*, 6(8): 668~672.
- Pogge von Strandmann P A E, Jones Morgan T, West A J, Murphy Melissa J, Stokke Ella W, Tarbuck G, Wilson David J, Pearce Christopher R, Schmidt Daniela N. 2021. Lithium isotope evidence for enhanced weathering and erosion during the Paleocene—Eocene Thermal Maximum. *Science advances*, 7(42): eabh4224. doi: 10.1126/sciadv. abh4224
- Rad S, Rivé K, Vittecoq B, Cerdan O, Allègre C J. 2013. Chemical weathering and erosion rates in the Lesser Antilles: An overview in Guadeloupe, Martinique and Dominica. *Journal of South American Earth Sciences*, 45: 331~344.

- Rao R M, Bhushan K S, Kumar S J, Shah R. 2020. Precise and rapid isotopic analysis of lithium in refractory materials using NaLiBO_2^+ by thermal ionization mass spectrometry (TIMS). *International Journal of Mass Spectrometry*, 451: 116292.
- Reddy S M, Evans D A D. 2009. Palaeoproterozoic supercontinents and global evolution: correlations from core to atmosphere. *Geological Society, London, Special Publications*, 323(1): 1~26.
- Riboulleau A, Baudin F, Daux V, Hantzpergue P, Renard M, Zakharov V. 1998. Evolution de la paléotempérature des eaux de la plate-forme russe au cours du Jurassique supérieur. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences—Series IIA—Earth and Planetary Science*, 326(4): 239~246.
- Riley J P, Tongudai M. 1964. The lithium content of sea water. *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts*. Elsevier, 11(4): 563~568.
- Roberts J, Kaczmarek K, Langer G, Skinner L, Bijma J, Bradbury H, Turchyn A, Lamy F, Misra S. 2018. Lithium isotopic composition of benthic foraminifera: A new proxy for paleo-pH reconstruction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 236: 336~350.
- Roberts N M W. 2013. The boring billion? —Lid tectonics, continental growth and environmental change associated with the Columbia supercontinent. *Geoscience Frontiers*, 4(6): 681~691.
- Sahoo S K, Masuda A. 1995. Simultaneous measurement of lithium and boron isotopes as lithium tetraborate ion by thermal ionization mass spectrometry. *Analyst* 120, 335~339.
- Sawaki Y, Tahata M, Komiya T, Hirata T, Han J, Shu D. 2018. Redox history of the Three Gorges region during the Ediacaran and Early Cambrian as indicated by the Fe isotope. *Geoscience Frontiers*, 9(1): 155~172.
- Seyfried Jr W E, Janecky D R, Mottl M J. 1984. Alteration of the oceanic crust: implications for geochemical cycles of lithium and boron. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(3): 557~569.
- Shen Wenjie, Sun Yongge, Lin Yangting, Liu Dehan, Chai Pingxia. 2011. Evidence for wildfire in the Meishan section and implications for Permian—Triassic events. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(7): 1992~2006.
- Sleep N H. 2010. The hadean—archaeon environment. *Cold spring harbor perspectives in biology*, 2(6): a002527.
- Soomer S, Somelar P, Mänd K, Driese S G, Lepland A, Kirsimäe K. 2019. High- CO_2 , acidic and oxygen-starved weathering at the Fennoscandian Shield at the Archean—Proterozoic transition. *Precambrian Research*, 327: 68~80.
- Sproson A D, von Strandmann P A P, Selby D, Jarochowska E, Frýda J, Hladil J, Loydell D K, Slavík L, Calner M, Maier G. 2022. Osmium and lithium isotope evidence for weathering feedbacks linked to orbitally paced organic carbon burial and Silurian glaciations. *Earth and Planetary Science Letters*, 577: 117260.
- Stanley S M. 2016. Estimates of the magnitudes of major marine mass extinctions in earth history. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 113(42): E6325~E6334.
- Stoffeynegli P, Mackenzie F T. 1984. Mass balance of dissolved lithium in the oceans. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(4): 859~872.
- Sun He, Xiao Yilin, Gao Yongjun, Zhang Guijie, Casey John F, Shen Yanan. 2018. Rapid enhancement of chemical weathering recorded by extremely light seawater lithium isotopes at the Permian—Triassic boundary. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 115(15): 3782~3787.
- Sun Yadong, Joachimski M M, Wignall P B, Yan Chunbo, Chen Yanlong, Jiang Haishui, Wang Lina, Lai Xulong. 2012. Lethally hot temperatures during the Early Triassic greenhouse. *Science*, 338(6105): 366~370.
- Swanson-Hysell N L, Rose C V, Calmet C C, Halverson G P, Hurtgen M T, Maloof A C. 2010. Cryogenian glaciation and the onset of carbon-isotope decoupling. *Science*, 328(5978): 608~611.
- Tang Ming, Rudnick R L, Chauvel C. 2014. Sedimentary input to the source of Lesser Antilles lavas: A Li perspective. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 144: 43~58.
- Taylor H L, Duivestijn I J K, Farkas J, Dietzel M, Dosseto A. 2019. Lithium isotopes in dolostone as a palaeo-environmental proxy—an experimental approach. *Climate of the Past*, 15(2): 635~646.
- Teng Fangzhen, McDonough W F, Rudnick R, Dalpé C, Tomascak P, Chappell B W, Gao Shan. 2004. Lithium isotopic composition and concentration of the upper continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(20): 4167~4178.
- Teng Fangzhen, Rudnick R L, McDonough W F, Gao Shan, Tomascak P B, Liu Yongsheng. 2008. Lithium isotopic composition and concentration of the deep continental crust. *Chemical Geology*, 255(1~2): 47~59.
- Ullmann C V, Campbell H J, Frei R, Hesselbo S P, von Strandmann P A P, Korte C. 2013. Partial diagenetic overprint of Late Jurassic belemnites from New Zealand: Implications for the preservation potential of $\delta^7\text{Li}$ values in calcite fossils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 120: 80~96.
- Ushikubo T, Kita N T, Cavosie A J, Wilde S A, Rudnick R L, Valley J W. 2008. Lithium in Jack Hills zircons: Evidence for extensive weathering of Earth's earliest crust. *Earth and Planetary Science Letters*, 272(3~4): 666~676.
- Varma S, Rempe S B. 2006. Coordination numbers of alkali metal ions in aqueous solutions. *Biophysical chemistry*, 124(3): 192~199.
- Veevers J J. 2004. Gondwanaland from 650~500 Ma assembly through 320 Ma merger in Pangea to 185~100 Ma breakup: supercontinental tectonics via stratigraphy and radiometric dating. *Earth-Science Reviews*, 68(1~2): 1~132.
- Veizer J, Ala D, Azmy K, Bruckschen P, Buhl D, Bruhn F, Carden G A, Diener A, Ebner S, Goddard Y. 1999. $87\text{Sr}/86\text{Sr}$, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ evolution of Phanerozoic seawater. *Chemical geology*, 161(1~3): 59~88.
- Vigier N, Goddard Y. 2015. A new approach for modeling Cenozoic oceanic lithium isotope paleo-variations: the key role of climate. *Climate of the Past*, 11(4): 635~645.
- von Strandmann P A P, Frings P J, Murphy M J. 2017. Lithium isotope behaviour during weathering in the Ganges Alluvial Plain. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 198: 17~31.
- von Strandmann P A P, Burton K W, James R H, van Calsteren P, Gislason S R. 2010. Assessing the role of climate on uranium and lithium isotope behaviour in rivers draining a basaltic terrain. *Chemical Geology*, 270(1~4): 227~239.
- von Strandmann P A P, Burton K W, James R H, van Calsteren P, Gislason S R, Mokadem F. 2006. Riverine behaviour of uranium and lithium isotopes in an actively glaciated basaltic terrain. *Earth and Planetary Science Letters*, 251(1~2): 134~147.
- von Strandmann P A P, Schmidt D N, Planavsky N J, Wei G, Todd C L, Baumann K H. 2019. Assessing bulk carbonates as archives for seawater Li isotope ratios. *Chemical Geology*, 530: 119338.
- Wang Yangyang, Xiao Yilin, Sun He, Tong Fengtai, Gu Haiqu, Lu Yigan. 2021. Lithium isotope composition of the Carboniferous seawater: Implications for initiating and maintaining the late Paleozoic ice age. *Journal of Asian Earth Sciences*, 222: 104977.
- Wanner C, Sonnenthal E L, Liu X M. 2014. Seawater $\delta^7\text{Li}$: A direct

proxy for global CO₂ consumption by continental silicate weathering?. *Chemical Geology*, 381: 154~167.

Williams G E. 2005. Subglacial meltwater channels and glaciofluvial deposits in the Kimberley Basin, Western Australia: 1. 8 Ga low-latitude glaciation coeval with continental assembly. *Journal of the Geological Society*, 162(1), 111~124.

Williams L B, Hervig R L. 2005. Lithium and boron isotopes in illite—smectite: The importance of crystal size. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(24): 5705~5716.

Wimpenny J, Colla C A, Yu P, Yin Q Z, Rustad J R, Casey W H. 2015. Lithium isotope fractionation during uptake by gibbsite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 168: 133~150.

Witherow R A, Lyons W B, Henderson G M. 2010. Lithium isotopic composition of the McMurdo Dry Valleys aquatic systems. *Chemical Geology*, 275(3~4): 139~147.

Wunder B, Meixner A, Romer R L, Jahn S. 2011. Li-isotope fractionation between silicates and fluids: Pressure dependence and influence of the bonding environment. *European Journal of*

Mineralogy, 23(3): 333~342.

Zhang Fei, Dellinger M, Hilton R G, Yu J, Allen M B, Densmore A L, Sun Hui, Jin Zhangdong. 2022. Hydrological control of river and seawater lithium isotopes. *Nature Commun* 13, 3359. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-31076-y>

Zhang Libo, Chan L H, Gieskes J M. 1998. Lithium isotope geochemistry of pore waters from Ocean Drilling Program Sites 918 and 919, Irminger Basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(14): 2437~2450.

Zhao Yue, Li Yanhe, Hu bin, Hou Kejun, Fan Changfu, Gao Jianfei. 2020. Lithium Isotopic Composition of Marine Carbonate Rocks: A New Proxy for Paleo-pH Reconstruction. *Acta Geoscientia Sinica*, 41(5): 10.

Zhu Ziyi, Campbell I H, Allen C M, Burnham A D. 2020. S-type granites: Their origin and distribution through time as determined from detrital zircons. *Earth and Planetary Science Letters*, 536: 116140.

Marine lithium isotope evolution during geological history

MO Hongcheng^{1, 2)}, YANG Ruidong^{1, 2)}, GAO Junbo^{1, 2)}, LUO Chaokun^{1, 2)}, NI Xinran^{1, 2)},
LI Xinzhen^{1, 2)}, ZHOU Dengfeng^{1, 2)}, XUE Zhongxi^{1, 2)}

1) College of Resources and Environmental Engineering, Guizhou University, Guiyang, 550025;
2) Key Laboratory of Karst Georesources and Environment, Ministry of Education Guizhou University, Guiyang, 550025

Abstract: Li is an alkali metal element. Since it is not affected by redox and biological effects, it is very beneficial in tracking the earth’s element cycling. Moreover, the retention time of Li in the ocean is much longer than the mixing time of seawater, so Li in the ocean has a relatively uniform composition, which can represent the overall ocean situation in the corresponding geological history. In recent years, Li isotope in marine have been used to trace continental weathering process, and many achievements have been made. On the basis of systematically summarizing the Li isotope fractionation mechanism of global marine Li cycling and supergene geological processes, this paper collects, collates and estimates the marine Li isotope composition in different periods, and analyzes the geological events related to changes in marine Li isotope composition and changes in continental weathering patterns during geological history. Then, the C and Sr isotope data of carbonate rocks in the contract period are compared and analyzed to discuss the relationship between Li, C, Sr isotope evolution and geological events. Finally, the deficiencies in the current study of marine Li isotope composition are discussed, which provides a reference for the follow-up application of marine Li isotope records to trace continental weathering models.

Keywords: lithium isotope; carbonate rock; lithium cycle; continental weathering; geological events.

Acknowledgements: This research was funded by the Project National Natural Science Foundation of China (No. U1812402, 41890841); Project of the Scientific and Technological Innovation Team of Sedimentary Deposits in Guizhou Province (No. [2018] 5613).

First author: MO Hongcheng, born in 1998, master degree, research direction: chemical geology; Email: 1052286332@qq. com

Corresponding: YANG Ruidong, born in 1963, professor, Ph. D. supervisor, is maily engaged in the study of mineral deposit geology and geochemistry; Email: rdyang@gzu. edu. cn

Manuscript received on: 2022-07-07; Accepted on: 2022-09-10; Published online on: 2022-11-20

Doi: 10. 16509/j. georeview. 2022. 11. 111

Edited by: LIU Zhiqiang