

文章编号: 1000-4734(2021)02-0127-12

# 锂同位素与大陆风化

刘飞翔<sup>1,2</sup>, 尹新雅<sup>3\*</sup>, 刘琪<sup>1\*</sup>

(1. 中国科学院 地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550081;

2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 贵州民族大学, 贵州 贵阳 550025)

**摘要:** 气候变化与大气二氧化碳浓度息息相关。大陆岩石圈风化是影响大气二氧化碳浓度的重要过程。通过还原陆壳古风化信息, 我们可以有效地了解地球气候条件的演化历史。传统方法上, 前人曾使用锶同位素示踪大陆风化, 但其解释尚有不足。例如, 海水锶同位素比值会受到海洋热液的影响, 而河流锶同位素比值则易受风化岩石类型的影响。此外, 只有硅酸盐风化被认为在长时间尺度控制着大气碳汇, 但锶的碳酸盐风化却与硅酸盐风化很难分辨。因此, 我们需要一种更理想的同位素体系作为示踪大陆风化历史的介质。锂, 作为微量元素, 主要集中在岩石圈的硅酸盐矿物中, 在碳酸盐岩含量较少。所以, 硅酸盐风化可以使用锂同位素予以记录。同时, 锂同位素受生物分馏效应影响较小, 可以在海相碳酸盐岩中保存良好。这些优势为海相碳酸盐岩的锂同位素信号示踪大陆风化历史提供了有力支撑, 但我们仍需对风化、迁移和结晶等过程的锂同位素地球化学行为有清晰的认识。为此, 本文回顾不同储库的锂同位素组成以及各物相间锂元素配分和同位素分馏特征, 总结了近年来锂同位素在重建大陆风化历史方面的进展, 并详述了有待解决的关键问题。

**关键词:** 锂同位素; 大陆风化; 同位素分馏

**中图分类号:** P597

**文献标识码:** A

**doi:** 10.16461/j.cnki.1000-4734.2021.41.054

**第一作者:** 刘飞翔, 男, 1996年生, 硕士研究生, 研究方向理论与计算地球化学。E-mail: liufeixiang@mail.gyig.ac.cn

## Lithium isotopes and continental weathering

LIU Fei-xiang<sup>1,2</sup>, YIN Xin-ya<sup>3\*</sup>, LIU Qi<sup>1\*</sup>

(1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 2. University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. Guizhou Minzu University, Guiyang 550025, China)

**Abstract:** Climate change is strongly affected by the concentration of CO<sub>2</sub> in the atmosphere. Weathering of continental lithosphere is an important process controlling the variation of atmospheric CO<sub>2</sub> concentration. By rebuilding the information of paleo-continental weathering profile, we can effectively understand the evolution history of Earth's climate. Traditionally, strontium (Sr) isotopes were used to trace the continental weathering, but there are still some deficiencies in the interpretation of Sr isotope records. For example, the Sr isotope ratios of seawater can be affected by hydrothermal fluids, while the Sr isotope ratios of waters in rivers can be easily affected by different types of weathered rocks. In addition, only the weathering of silicates is considered to control the atmospheric CO<sub>2</sub> sink over the geological time scale, but it is difficult to distinguish Sr isotope records of the carbonate weathering from those of the silicate weathering. Therefore, another suitable tracer of isotope system is required to reconstruct the history of continental weathering. Lithium (Li), a trace element, is mainly concentrated in the silicate minerals of the lithosphere, but very limited in carbonates. Thus, Li isotope system can be a promising tracer for the silicate weathering. Meanwhile, Li isotope ratios are less affected by vital biofractionation effects, and can be recorded well in marine carbonates. These advantages of Li isotope ratios in marine carbonates have provided strong support for tracing the continental weathering history. More

**收稿日期:** 2020-03-05

**基金项目:** 国家自然科学基金项目 (编号: 41603015)

\* 通讯作者, E-mail: x-y.yin@outlook.com (尹新雅); E-mail: liuqi@mail.gyig.ac.cn (刘琪)

importantly, it is necessary to clearly understand the geochemical behaviors of lithium isotopes related to the weathering, transport, and crystallization processes. Therefore, in this paper, we have introduced the Li isotope compositions of different reservoirs, and Li partitioning and isotope fractionation behaviors between various substances and phases, reviewed the recent progresses of lithium isotopes applied for tracing and reconstructing the continental weathering history, and given details of the key problems to be solved in the future.

**Keywords:** lithium isotopes; weathering; isotope fractionation

通过分析浮游有孔虫的锂同位素组成, Misra 和 Froelich<sup>[1]</sup>重建了 6800 万年以来的海洋锂同位素记录。结果显示, 自 6000 万年以来, 海洋  $\delta^7\text{Li}$  数据上升了 9%。这一锂同位素组成的变化被认为是大陆风化机制的改变, 即从古新世的一致性风化机制、很少出现次生黏土矿物的表生环境, 向全新世的非一致风化机制、大量出现次生黏土矿物的表生环境的过渡<sup>[1]</sup>。此后, 一系列工作相继开展以完善锂同位素对大陆风化的示踪。例如, 大洋缺氧事件出现的低  $\delta^7\text{Li}$  值被认为反映了大陆风化作用的加强<sup>[2-3]</sup>, 而二叠纪—三叠纪交界期沉积岩锂同位素组成的变化则可与风化导致的海洋富营养化以及大规模生物灭绝建立联系<sup>[4]</sup>。期间, Ryu 等<sup>[5]</sup>通过浸出实验证明锂同位素显著分馏不发生在风化初期, 而是出现在次生矿物的生成过程。Li 和 West<sup>[6]</sup>基于数值模拟发现海洋反向风化不足以显著改变海洋锂同位素组成, 认为大陆风化必然是导致输入端锂同位素组成变化的主因。Wanner 等<sup>[7]</sup>通过非一致性风化的锂同位素反应传递模型, 将古新世—始新世界线观测到的海洋低  $\delta^7\text{Li}$  值归因于具有锂同位素低值的次生矿物所经历的高强度风化。

利用锂同位素示踪大陆风化, 需要对全球锂循环有清晰的认知。目前, 人们对不同自然储库的锂元素丰度及其同位素组成已经有较为全面的认识(图 1)<sup>[8-46]</sup>, 但风化壳的锂同位素组成受母岩类型<sup>[16-17,29,47]</sup>、次生矿物<sup>[29,48-52]</sup>和风化程度<sup>[36]</sup>等多方因素影响, 表现出了不同程度的锂同位素分馏特征。河水、湖水、地下水等水体作为海洋锂元素的主要供给源, 很大程度上决定了海洋的锂同位素组成。

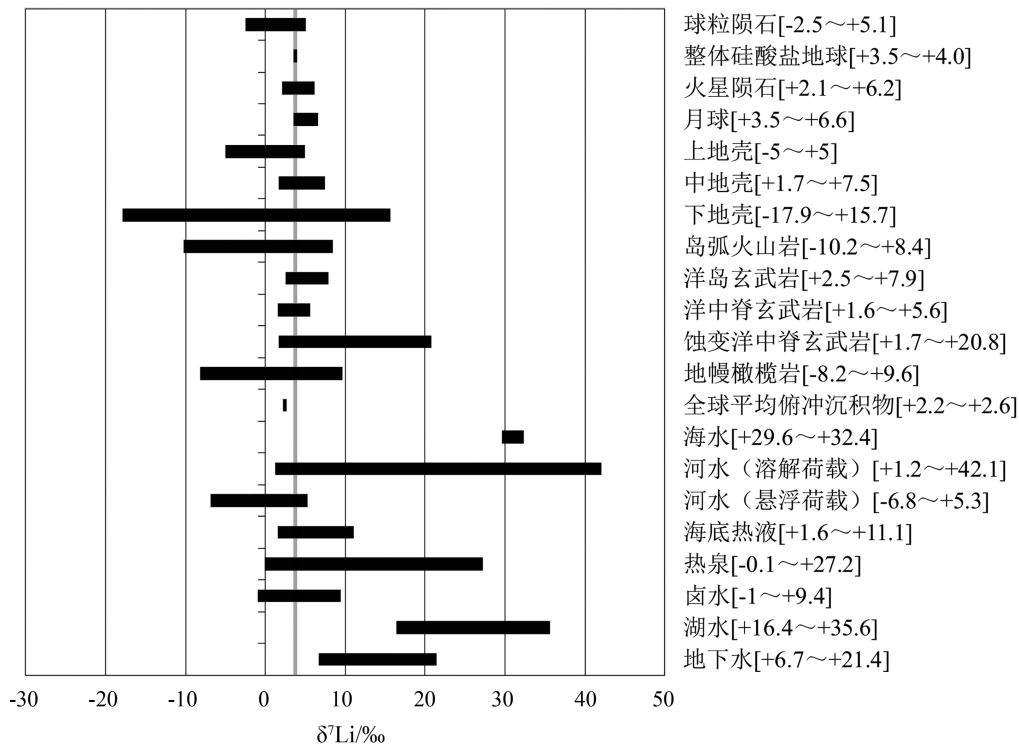


图 1 不同储库的锂同位素组成

Fig. 1. Li isotopic compositions of various reservoirs.

而越来越多的证据显示, 温度、气候、地形、地域、矿物学等因素会在运输过程对锂含量和同位素组成造成影响<sup>[33,35-37,53-58]</sup>。同时, 热液对海洋锂元素的输入也在一定程度影响海水锂同位素组成。为此, 多位学者着眼内华达州、冰岛等地区, 尝试解释地热系统的锂同位素分馏特征<sup>[34,42,59]</sup>。另一方面, 利用锂同位素重建大陆风化历史, 要求碳酸盐岩在保存海水锂同位素组成时不会出现显著的分馏波动<sup>[60]</sup>。遗憾的是, 我们尚未全面认识锂进入碳酸盐矿物晶格的机理及其控制因素。近年来, 先后有学者就海水锂钙比 (Li/Ca)、溶解无机碳含量 (DIC) 以及 pH 值等因素对有孔虫锂同位素组成的影响开展条件实验, 得到的结论却存在矛盾<sup>[61-62]</sup>。此外, 何种碳酸盐岩的锂同位素组成可以更为理想地反映海洋特征也是现存挑战之一<sup>[60-68]</sup>。

基于上述研究现状, 我们结合平衡分馏、动力学分馏以及水岩相互作用过程的锂元素和同位素地球化学行为, 详述了近年来锂同位素示踪大陆风化的若干研究进展, 以期抛砖引玉, 促进国内相关领域的进一步发展。

## 1 锂同位素分馏

### 1.1 锂元素及其同位素

元素锂位列元素周期表第 3 位, 平均相对原子质量 6.941。锂作为微量元素, 在自然界通常以+1价的离子形式存在, 具有和镁相似的离子半径 (在八面体体心测量  $r(\text{Li}^+)=0.76\times 10^{-10}$  m,  $r(\text{Mg}^{2+})=0.72\times 10^{-10}$  m), 多在矿物中代替镁的位置<sup>[69]</sup>。

锂有 2 种稳定的同位素:  ${}^7\text{Li}$  (92.41%) 和  ${}^6\text{Li}$  (7.59%)。其锂同位素比值表示为:

$$\delta^7\text{Li} = \left[ \frac{\left( \frac{{}^7\text{Li}}{{}^6\text{Li}} \right)_{\text{待测物质}} - \left( \frac{{}^7\text{Li}}{{}^6\text{Li}} \right)_{\text{标准物质}}}{\left( \frac{{}^7\text{Li}}{{}^6\text{Li}} \right)_{\text{标准物质}}} \right] \times 1000\%$$

目前, 曾经广泛使用的碳酸锂标准物质 L-SVEC 已经存量很少, 另一与其锂同位素组成近乎相同的合成物质 IRMM-016 可作为 L-SVEC 的替代标样<sup>[70]</sup>。

### 1.2 锂的元素配分

自然样品的分析结果显示, 几种地幔矿物间锂的配分服从: 橄榄石>单斜辉石≥正方辉石>>石榴石和尖晶石, 但未见与压力、温度和整体成分的关系<sup>[71]</sup>。一些条件实验却显示锂的配分受温度和压力的影响<sup>[48-49,72-73]</sup>。例如, 斜长石和斜方辉石间锂的分配系数 ( $K_D$ ) 受温度影响<sup>[72]</sup>, 石榴石和辉石间的锂元素配分受温度和压力影响:  $\ln K_D = 0.00255t/^\circ\text{C} - 0.2351p/\text{GPa}$ <sup>[73]</sup>。然而, 近期实验研究发现, 斜方辉石和橄榄石分别与流体存在温度依赖的锂元素配分行为<sup>[74]</sup>, 但透辉石和橄榄石之间锂的分配系数却在 700~1100 °C 未见温度依赖性<sup>[75]</sup>。

### 1.3 锂同位素平衡分馏

同位素平衡分馏与兴趣原子所处键价环境存在密切联系。可以定性地认为, 重同位素倾向在平衡分馏过程富集于强键一侧 (即具有更大键能或振动力常数的物质)<sup>[76]</sup>。一般情况, 键的强度与配位数成反比, 因此  ${}^7\text{Li}$  倾向富集在低配位的成键环境<sup>[76]</sup>。配位数相同时, 键的强度通常与键长成反比, 因此  ${}^7\text{Li}$  倾向富集在成键较短的环境<sup>[76]</sup>。

锂进入矿物晶格后, 一般会占据八面体中心位置, 形成 6 配位数结构<sup>[77]</sup>。水体中, 锂主要以 4 配位的形式存在<sup>[78]</sup>, 分子动力学模拟结果表明其配位数在高温高压条件下会随流体密度的上升而增加<sup>[79]</sup>。由于水体中锂的配位数较多数固体物质低, 故水岩相互作用常导致  ${}^7\text{Li}$  优先进入水体, 而  ${}^6\text{Li}$  优先进入

次生黏土<sup>[50]</sup>。在某些矿物中, 锂也可以具有较低配位数, 如石英晶格中锂的配位数可为 2 或 4<sup>[80]</sup>。这类矿物与流体间的平衡分馏, 会导致  $^7\text{Li}$  可能富集在矿物中<sup>[49]</sup>。

Wunder 等<sup>[48,50-52]</sup>在高温条件测定了矿物与流体间的锂同位素平衡分馏信号, 推断矿物间锂同位素分馏应与其配位数相关:  $\delta^7\text{Li}_{\text{十字石}[4\text{配位}]} > \delta^7\text{Li}_{\text{闪石}[5\text{配位}]} > \delta^7\text{Li}_{\text{云母}[6\text{配位}]} > \delta^7\text{Li}_{\text{单斜辉石}[6\text{配位}]}$ , 并得到了理论计算的支撑<sup>[81]</sup>。其中, 十字石与流体间锂同位素的分馏系数在 670~880 °C 时约为 1.001, 即十字石相对流体轻微富集  $^7\text{Li}$ <sup>[48]</sup>。此外, Wunder 等<sup>[51]</sup>发现温石棉相对流体也可以轻微富集  $^7\text{Li}$ 。由于锂可以位于温石棉八面体中心或以水团形式充填在温石棉纳米管内, 作者认为这一反常的同位素分馏信号可能是温石棉纳米管对  $^7\text{Li}$  的富集起到了促进作用。对于蒸汽和液体间的锂同位素分馏, Liebscher 等<sup>[82]</sup>在 400 °C、20~28 MPa 的条件下发现  $\delta^7\text{Li}_{\text{液相-气相}} \approx -0.5\%$ , 表明蒸汽与液体间的锂同位素分馏较小。

Lynton 等<sup>[49]</sup>基于高温高压扩散实验, 观察到石英和白云母相对流体富集  $^7\text{Li}$ 。其中, 500 °C 的锂同位素分馏系数为  $\alpha_{\text{石英-流体}} \approx 1.008 \sim 1.012$ ,  $\alpha_{\text{白云母-流体}} \approx 1.018 \sim 1.020$ , 400 °C 有  $\alpha_{\text{石英-流体}} \approx 1.004 \sim 1.006$ 。根据平衡分馏与配位数的关系, 白云母与流体间锂同位素平衡分馏系数应小于 1。同时, 石英与流体的锂同位素分馏, 和温度升高而分馏系数趋近于 1 的预期不一致。针对该分馏异常, Wunder 等<sup>[52]</sup>认为该实验结果并非趋向平衡, 而可能受传输控制的某种动力学机制影响。然而, 传统动力学模型认为, 同位素从流体向矿物扩散时, 矿物相会优先富集轻同位素, 且分馏系数随温度的升高趋近于 1。由此可见, 流体和矿物间的同位素分馏可能存在尚未明确的复杂反应机理。

#### 1.4 锂同位素动力学分馏

动力学分馏(例如扩散、单向化学反应等过程)也是影响自然界锂同位素组成的重要因素。从微米到数十米的尺度范围, 均有在自然样品(如橄榄岩、熔岩斑晶、接触变质带等)发现不同程度的锂同位素动力学分馏<sup>[11-12,83-89]</sup>。其中, 锂同位素动力学分馏信号最高可达约 20%, 锂的扩散距离更可至几十米, 但必须在快速冷却的体系才能得以保存, 否则会随着时间的推移而趋于平衡。

Richter 等<sup>[90-91]</sup>通过实验得到  $^6\text{Li}$  的扩散速率在硅酸盐熔体和水中均比  $^7\text{Li}$  快 3%, 并用  $\beta$  因子定义  $^7\text{Li}$  和  $^6\text{Li}$  的扩散差异<sup>[92]</sup>。 $\beta$  因子越趋近 0.5, 扩散行为越接近真空下的自扩散:

$$\frac{{}^7D}{{}^6D} = \left( \frac{{}^6m}{{}^7m} \right)^\beta$$

例如,  $\beta$  因子在辉石和硅酸盐熔体分别为 0.27 和 0.215。通过辉石中锂的扩散, Richter 等<sup>[93]</sup>发现锂的扩散速率具有位置依赖, 并提出了锂的 2 种扩散机制, 即占据结构间隙的快速扩散和占据金属位点的慢速扩散。前者锂同位素组成变化对应平滑的浓度-距离曲线, 而后者因为占据迁移率小得多的金属位点, 其  $\delta^7\text{Li}$  值对应阶梯状曲线。

Dohmen 等<sup>[94]</sup>发现锂的扩散行为在橄榄石中更为复杂, 即快、慢速 2 种扩散机制同时运行, 锂可以占据八面体位点和结构间隙, 在橄榄石内部的迁移过程便是这 2 类位点间的跳跃组合, 并涉及八面体结构的空位。相比利用八面体位点, 锂通过结构间隙时扩散得更快, 且比镁和铁的扩散速率高出 1 个数量级。Richter 等<sup>[91,95]</sup>后续取得了与 Dohmen 等<sup>[94]</sup>一致的观点, 并发现  $\beta$  因子与压力、浓度和氧逸度无明显关系。实验结果显示, 锂沿着橄榄石晶粒  $a$  轴和  $c$  轴方向扩散时,  $\beta$  因子无明显区别 ( $\beta = 0.4 \pm 0.1$ ); 但沿  $b$  轴方向扩散时,  $\beta$  因子略微减小(有待更多数据证实)。

Cahalan 等<sup>[96]</sup>对石榴石阳离子的扩散实验表明, 锂的扩散系数低于同一样品的 2 价阳离子, 与钇(Y)和镱(Yb)的扩散系数相似, 认为可能源自局部电中性的要求使锂的迁移速度无法超过钇等稀土元素。

#### 1.5 水岩相互作用的锂同位素分馏

受溶解、吸附、结晶和扩散等过程的影响, 水岩相互作用可表现出不同程度的锂同位素分馏。Pistiner 和 Henderson<sup>[29]</sup>通过多种矿物溶解吸附实验发现, 玄武岩部分溶解不产生锂同位素分馏, 但花岗岩部分

溶解会导致锂同位素显著分馏。蒙皂石从溶液吸附约 45% 的锂, 锂同位素分馏极小; 水铁矿 24 小时吸收 32% 的锂, 使水体  $\delta^7\text{Li}$  升高 1.6‰; 三水铝石在 24 小时内吸收 92% 的锂, 使水体  $\delta^7\text{Li}$  上升 12.7‰。Pogge von Strandmann 等<sup>[97]</sup>使用玄武岩砂和天然河水进行 9 个月的密闭反应, 发现水体锂浓度随时间显著降低, 但水体  $\delta^7\text{Li}$  值上升 19‰, 说明次生矿物吸附锂离子的同时优先吸附  $^6\text{Li}$ 。

Marriott 等<sup>[98]</sup>通过 5~30 °C 的方解石沉淀实验发现, 方解石的  $\delta^7\text{Li}$  较水体低约 8.5‰, 且锂同位素分馏系数 ( $\alpha_{\text{方解石-溶液}}=0.9915$ ) 不受实验温度变化的影响, 但进入方解石的锂离子随温度的升高而减少。Marriott 等<sup>[98]</sup>认为,  $\text{Li}^+$  并非以替换  $\text{Ca}^{2+}$  的方式进入方解石晶体结构, 而是进入方解石的结构间隙。随后, Marriott 等<sup>[63]</sup>就盐度、温度对碳酸盐生长过程  $\text{Li}/\text{Ca}$  和  $\delta^7\text{Li}$  的研究显示, 无机方解石  $\text{Li}/\text{Ca}$  随盐度升高而降低, 文石  $\text{Li}/\text{Ca}$  却不受盐度影响。这可能反映了  $\text{Li}^+$  进入碳酸盐矿物晶格的不同机制, 即无机方解石可能将锂结合进碳酸钙结构间隙, 而文石则可能将锂替换到钙的位点。该实验中, 无机方解石和文石的  $\delta^7\text{Li}$  相对水体分别低约 3‰和 11‰, 且不受盐度控制。类似的锂同位素分馏参数在生物成因碳酸盐(有孔虫和珊瑚)中同样被观察到, 说明该分馏参数可能反映了平衡分馏的结果, 且有孔虫(方解石成分)和珊瑚(文石成分)具有不同的锂结合机制<sup>[63]</sup>。

Vigier 等<sup>[99]</sup>的  $\text{Li-Mg}$  蒙皂石合成实验显示, 蒙皂石与溶液的锂同位素分馏随温度降低而增大, 并在 90 °C 以下基本保持不变, 即  $\alpha_{\text{蒙皂石-溶液}}=0.998$  (200~250 °C),  $\alpha_{\text{蒙皂石-溶液}}=0.990$  (90 °C)。对于 90 °C 以下基本恒定的锂同位素分馏信号, 作者认为可能是低温条件蒙皂石存有较高比例的“边缘”八面体所致。不同于真正的内部晶格八面体, 这种“边缘”八面体具有更多  $\text{OH}$  或  $\text{OH-H}$  的配体结构, 并可能对锂的同位素分馏造成影响。蒙皂石在结晶初期普遍存在这种结构, 只有经历较长地质时期后才可以表现出良好的结晶度。根据锂同位素分馏与温度的依赖关系, Vigier 等<sup>[99]</sup>外推蒙皂石和溶液在 60 °C 和 25 °C 的锂同位素分馏为 -12.9‰和 -16.6‰。这一结果与 Chan 等<sup>[100]</sup>测定的黏土与海水间 -17‰的锂同位素分馏相吻合, 却不同于 Pistiner 和 Henderson<sup>[29]</sup>的蒙皂石吸附实验。

Wimpenny 等<sup>[101]</sup>通过三水铝石的吸附实验, 发现固液相的锂同位素分馏取决于温度、电解质浓度以及平衡锂离子电荷的反离子种类 ( $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ )。结合核磁共振技术, Wimpenny 等<sup>[101]</sup>认为三水铝石形成过程出现锂同位素分馏的步骤主要有 2 个: 1) 三水铝石的结构扩张要求锂扩散至结构夹层并充填八面体空位, 该步骤受扩散控制, 导致  $^6\text{Li}$  被优先吸附, 直到所有八面体空位被填满; 2) 通过表面吸附进入三水铝石夹层, 锂进一步脱附溶液, 该步骤在锂同位素的选择上更为随机, 因此更多反映了溶液的锂同位素信号, 导致固相的锂同位素组成开始变重, 但依旧低于溶液的锂同位素组成。

## 2 大陆风化过程的锂同位素记录

### 2.1 陆源锂同位素组成

大陆岩石圈的锂同位素组成反映了风化源区的锂同位素信号。Teng 等<sup>[16]</sup>对花岗岩、黄土和页岩等上地壳主要岩石类型的锂含量和  $\delta^7\text{Li}$  值进行了测定。其中, 花岗岩被认为是地壳岩石部分熔融的产物, 是上地壳平均成分的代表<sup>[16]</sup>, 其  $\delta^7\text{Li}$  值为 -2.5‰~+2.7‰。黄土是不同上地壳岩石风化产物的混合, 其锂同位素组成反映源区物质受风化的影响,  $\delta^7\text{Li}$  值为 -3.1‰~+4.8‰。页岩的形成经历风化和大量水岩反应, 可以代表陆壳岩石风化后次生矿物的锂同位素组成,  $\delta^7\text{Li}$  值为 -3.2‰~+3.9‰。基于上述数据, 上地壳平均  $\delta^7\text{Li}$  值被限定为  $0‰ \pm 2‰$  ( $1\sigma$ ), 低于平均地幔约 +4‰的锂同位素组成<sup>[16]</sup>, 反映了上地壳受风化作用改造的结果, 锂平均丰度为  $35 \times 10^{-6} \pm 11 \times 10^{-6}$ 。Sauzéat 等<sup>[47]</sup>使用黄土数据限定上地壳  $\delta^7\text{Li}$  值为  $+0.6‰ \pm 0.6‰$  ( $2\sigma$ ), 锂丰度为  $30.5 \times 10^{-6} \pm 3.6 \times 10^{-6}$  ( $2\sigma$ )。

对于中下地壳锂丰度和同位素组成, Teng 等<sup>[17]</sup>测定了 TTG 片麻岩、长英质-镁铁质麻粒岩、麻粒岩相捕虏体等。中地壳样品锂丰度为  $5 \times 10^{-6} \sim 33 \times 10^{-6}$ ,  $\delta^7\text{Li}$  值 +1.7‰~+7.5‰ (平均 +4.0‰  $\pm$  1.4‰ ( $1\sigma$ )),

与上地幔  $\delta^7\text{Li}$  值没有明显的差异, 反映变质岩剥蚀后同位素组成的均质化。下地壳麻粒岩捕虏体较宽范围的  $\delta^7\text{Li}$  值 ( $-17.9\text{‰}\sim+15.7\text{‰}$ ) 反映捕虏体与宿主岩浆之间扩散主导的动力学分馏。Teng 等<sup>[17]</sup>根据矿物间同位素平衡的捕虏体  $\delta^7\text{Li}$  值 ( $-14\text{‰}\sim+14.3\text{‰}$ ), 估计平均下地壳  $\delta^7\text{Li}$  值  $+2.5\text{‰}$ , 锂丰度  $8\times 10^{-6}$  (Qiu 等<sup>[102]</sup>估计为  $+1.0\text{‰}$ , 锂丰度  $\leq 8\times 10^{-6}$ )。结合上地壳估值<sup>[16]</sup>, Teng 等<sup>[17]</sup>得到整体陆壳锂丰度为  $18\times 10^{-6}$ <sup>[17]</sup>。

## 2.2 运输过程的锂同位素分馏

河流是海洋锂元素主要输送渠道, 河水锂同位素组成变化是控制海洋锂同位素组成的主要因素。河水  $\delta^7\text{Li}$  <sub>溶解荷载</sub>  $+1.2\text{‰}\sim+42.1\text{‰}$ <sup>[31-38]</sup>,  $\delta^7\text{Li}$  <sub>悬浮荷载</sub>  $-6.8\text{‰}\sim+5.3\text{‰}$ <sup>[31-38]</sup>。河流锂同位素组成取决于源区锂同位素组成及河流在运输过程发生的分馏<sup>[32]</sup>。 $\Delta$  <sub>悬浮荷载-溶解荷载</sub>用于衡量河水悬浮与溶解荷载锂同位素组成差异。由于  $^6\text{Li}$  优先进入次生矿物<sup>[29,53,55]</sup>,  $\Delta$  <sub>悬浮荷载-溶解荷载</sub>  $< 0$ 。

在运输过程中, 河水锂同位素组成受原生矿物溶解速率和次生矿物生成速率之间比率的影响。Huh 等<sup>[53]</sup>测定南美奥里诺科河水溶解荷载与悬浮荷载锂同位素组成, 发现所有样品的悬浮荷载锂同位素组成轻于溶解荷载, 且相对恒定。悬浮荷载锂同位素组成不由雨水或岩石锂同位素组成直接决定, 雨水对河水锂同位素组成影响可忽略。 $^6\text{Li}$  优先进入次生矿物导致溶解荷载锂同位素组成更重。在风化受限区域, 动力学同位素分馏使溶解荷载富集  $^7\text{Li}$ ; 在运输受限的盆地, 瑞利分馏使溶解荷载锂同位素组成接近悬浮荷载<sup>[53]</sup>。

河水锂同位素组成可能与风化强度 (化学风化速率与整体剥蚀速率比值)、风化速率、风化通量、气候等因素有关。Kırsakürek 等<sup>[54]</sup>基于恒河支流的研究, 认为河流锂浓度反映风化通量,  $\delta^7\text{Li}$  值反映风化强度。河水溶解和悬浮荷载间锂同位素分馏在高海拔地区高, 在低海拔地区低。低海拔地区由于温度较高且河水流速较慢 (相对于高海拔地区) 具有更大风化强度, 因而具有更低  $\delta^7\text{Li}$  <sub>溶解荷载</sub> 和更大  $\Delta$  <sub>悬浮荷载-溶解荷载</sub> ( $\Delta$  <sub>悬浮荷载-溶解荷载</sub>  $< 0$ )<sup>[54]</sup>。Pogge von Strandmann 等<sup>[55]</sup>关于冰岛河流的研究表明, 风化强度增加 (溶解 Si 增加) 会导致  $\delta^7\text{Li}$  <sub>溶解荷载</sub> 减少。Vigier 等<sup>[56]</sup>通过冰岛主要河流河水和沉积物的锂同位素组成数据认为  $\delta^7\text{Li}$  与玄武岩化学风化速率呈负相关, 并建立  $\delta^7\text{Li}$  <sub>溶解荷载</sub> 与风化速率的经验公式。Pogge von Strandmann 等<sup>[33]</sup>研究了恒河河水及沉积物的锂同位素变化, 未发现恒河  $\delta^7\text{Li}$  值与硅酸盐风化速率间具有相关性, 认为锂同位素无法指示风化速率。Dellinger 等<sup>[57]</sup>对碎屑沉积物的研究进一步表明, 河流沉积物的  $\delta^7\text{Li}$  值主要与风化强度有关, 而非风化速率。Pogge von Strandmann 等<sup>[58]</sup>比较冰岛和亚速尔群岛不同气候条件下的风化情况, 认为直接控制河水锂同位素组成的因素是次生矿物的生成。风化强度、气候等因素通过影响次生黏土矿物生成进而影响河水锂同位素组成<sup>[58]</sup>。

多年冻土地区河水锂同位素组成同样主要受原生矿物溶解和次生矿物生成影响。Murphy 等<sup>[35]</sup>研究流经多岩性区域具有多年冻土层的莱纳河流域。莱纳河流域  $\delta^7\text{Li}$  <sub>溶解荷载</sub>  $+7.1\text{‰}\sim+41.9\text{‰}$ , 与其他地区河流  $\delta^7\text{Li}$  <sub>溶解荷载</sub> 相当 ( $+1.2\text{‰}\sim+42.1\text{‰}$ )<sup>[31-38]</sup>。这表明永冻层特有的低温风化特征 (例如季节性冻融循环、霜冻破碎和盐风化导致的新鲜原生矿物持续暴露) 和气候 (温度和径流) 不是  $\delta^7\text{Li}$  变化的主要控制因素。

对于岩性复杂区域, 河水锂同位素组成变化机制更复杂。Dellinger 等<sup>[36]</sup>关于亚马逊河流域的研究显示, 河水中低  $\delta^7\text{Li}$  <sub>溶解荷载</sub> 值是不同风化强度地区共同作用的结果。在低风化强度区域主要受原生矿物溶解控制; 在高风化强度区域则受次生矿物的二次溶解控制。Henchiri 等<sup>[37]</sup>对中非低洼地带河流锂同位素特征的研究表明, 刚果河  $\delta^7\text{Li}$  <sub>溶解荷载</sub> 大致范围为  $+14.7\text{‰}\sim+22.7\text{‰}$ 。盆地外围土壤的主要成分是红土, 次生矿物如黏土等较多, 使得河水  $\delta^7\text{Li}$  值较高。流经沼泽中央洼地的黑水河  $\delta^7\text{Li}$  <sub>溶解荷载</sub> 最低为  $+5.7\text{‰}$ 。沼泽土壤含有较多有机质, 限制次生矿物的生成, 使得黑水河  $\delta^7\text{Li}$  <sub>溶解荷载</sub> 接近原岩  $\delta^7\text{Li}$  值。河水供给源

随季节发生变化(黏土富集区和有机质富集区交替供给),使得该地区河水  $\delta^7\text{Li}$  溶解荷载值同样呈季节性变化,表明单一河流入海的低地势大陆环境在供给受限的风化区域,不一定只有单一的低  $\delta^7\text{Li}$  值<sup>[37]</sup>。

地下水也是海水锂元素的补给源之一。地下水运移过程锂同位素的变化与河水类似,主要受原生矿物溶解和次生矿物生成的控制。Pogge von Strandmann 等<sup>[103]</sup>测得澳大利亚自流盆地地下水  $\delta^7\text{Li}$  值 +9.1‰~+15.6‰,表明锂同位素对砂石含水层物化条件变化非常敏感。依据 Pogge von Strandmann 等<sup>[103]</sup>的反应传递模型,地下水锂浓度的变化主要受原生矿物溶解速率与次生矿物生成速率比例影响, $\delta^7\text{Li}$  受到次生矿物生成过程中同位素分馏反应程度的影响。Pogge von Strandmann 等<sup>[34]</sup>分别分析了 3~7 °C 的地下水和曾达 200~300 °C 高温并最终冷却到 17~44 °C 的地热水的  $\delta^7\text{Li}$  值,发现地热水  $\delta^7\text{Li}$  值(约 +5‰~+10‰<sup>[34]</sup>、+8.0‰ ± 1.9‰<sup>[59]</sup>)与温度(3~44 °C)呈一定负相关。地热水在运输过程中,冷却数月后降温至 44 °C 以下,其  $\delta^7\text{Li}$  值仅发生微小变化,说明高温地热水冷却后仍会抑制次生矿物生成。地下水则由于次生矿物生成产生明显的锂同位素分馏, $\delta^7\text{Li}$  值(+27‰)高于源区玄武岩。因此,作者认为风化在高温热泉里是一致风化,在低温地下水中是不一致风化<sup>[34]</sup>。

基于上述研究,可以确定水体(河水、地下水)运移过程中锂同位素组成主要受原生矿物溶解速率和次生黏土矿物生成影响。

### 2.3 海洋的锂同位素记录

现代海水  $\delta^7\text{Li}$  值可直接测定,还原古海水锂同位素组成则需借助无锂同位素分馏或分馏相对固定的矿物、化石等。例如,珊瑚文石与流体之间存在一定分馏现象,Marriott 等<sup>[63]</sup>测得文石与流体之间分馏因子  $\alpha_{\text{文石-流体}}$  为 0.989;底栖属 *Uvigerina* 有孔虫  $\delta^7\text{Li}$  值比生长处海水低 5‰, $\delta^7\text{Li}$  值没有表现出与温度有关;底栖属 *Euvigerina* 有孔虫  $\delta^7\text{Li}$  值为 +21.1‰,明显轻于海水。实验测得无机和生物碳酸钙的  $\delta^7\text{Li}$  值对温度、海水盐度变化不敏感,具有还原古海水  $\delta^7\text{Li}$  值的潜力。

为了验证通过有孔虫壳还原古海水  $\delta^7\text{Li}$  值的可能性,Hall 等<sup>[64-65]</sup>测定了 *O. universa*、*G. sacculifer*、*G. menardii* 和 *G. truncatulinoides* 这几种有孔虫的锂同位素组成。实验测得太平洋海水  $\delta^7\text{Li}$  值平均为 +32.1‰ ± 1.2‰,印度洋海水为 +33.0‰ ± 1.2‰。TIMS 法测得大巴哈马浅滩 *O. universa* 有孔虫  $\delta^7\text{Li}$  值为 +31.4‰ ± 2.4‰ 和 +31.4‰ ± 2.8‰(后者为更新鲜的样品),印度洋 *O. universa* 有孔虫为 +32.5‰,*G. menardii* 为 +30.8‰ 和 +31.7‰。MC-ICP-MS 法测得大巴哈马浅滩 *O. universa* 结果为 +28.4‰ ± 1.6‰ 和 +28.7‰ ± 3.5‰(后者为更新鲜的样品),印度洋 *O. universa* 有孔虫为 +29.9‰ ± 1.0‰,*G. sacculifer* 为 +28.7‰,*G. menardii* 为 +29.1‰,*G. truncatulinoides* 为 +30.0‰。基于以上数据,*O. universa* 有孔虫与海水  $\delta^7\text{Li}$  值最接近,该种有孔虫沉淀方解石过程与海水之间的锂同位素分馏可以忽略不计,*G. sacculifer*、*G. menardii* 和 *G. truncatulinoides* 也具有与海水相似的  $\delta^7\text{Li}$  值,表明有孔虫部分种类具有指示古海水锂同位素组成的潜力。

Misra 和 Froelic<sup>[66]</sup>测定了 *Orbulina*、*G. triloba*、*G. menardii*、*G. ruber* 等种类的浮游有孔虫样品的  $\delta^7\text{Li}$  值。其中来自加勒比海和墨西哥湾的 *Orbulina* 有孔虫  $\delta^7\text{Li}$  值分别为 +30.72‰ ± 1.43‰ 和 +30.16‰ ± 1.37‰,与现代海水  $\delta^7\text{Li}$  值(约 32‰)相近。*G. triloba*、*G. menardii*、*G. ruber* 同样具有与生长海域相近的  $\delta^7\text{Li}$  值,表明这部分种类有孔虫具有直接记录古海水  $\delta^7\text{Li}$  值的可能性。

Dellinger 等<sup>[67]</sup>系统性研究了软体动物(主要是双壳类)、棘皮动物和腕足动物这些有机体的锂同位素组成。结果表明,*Aragonitic* 类软体动物的  $\delta^7\text{Li}$  值为 +16‰~+22‰,为该研究中最低  $\delta^7\text{Li}$  值;棘皮动物的  $\delta^7\text{Li}$  值约为 +24‰;腕足类动物的  $\delta^7\text{Li}$  值为 +25‰~+28‰;钙质软体动物的  $\delta^7\text{Li}$  值(+25‰~+40‰)表现出最大的可变性,且具有最高  $\delta^7\text{Li}$  值。腕足类动物与从海水中沉淀出的无机方解石( $\delta^7\text{Li}$  为 +27‰~+29‰)相比,具有相似的  $\delta^7\text{Li}$  值,因此具有指示古海水锂同位素组成的潜力。而钙质软体动物不是海水  $\delta^7\text{Li}$  值的良好记录物。同样,不同温度下生长的双壳类动物的  $\delta^7\text{Li}$  值数据表明,温度对双壳类动物成壳过程锂同位素分馏影响很小。

从目前大部分研究结果来看,特定类型有孔虫化石具有准确示踪古海洋锂同位素组成演变的潜力,但上述研究大多基于近现代有孔虫与海水锂同位素组成的对比,我们无法确定当前实验结果是否完全适用于古海洋环境下有孔虫壳与海水的锂同位素组成关系。鉴于古海洋与现海洋在盐度、 $\text{CO}_2$  浓度、pH 等物化条件上可能存在很大不同,这些控制因素的巨大变化有可能导致该问题复杂化。

### 3 尚待解决的关键问题

此前以为,地质历史时期的海水锂同位素组成可以通过浮游有孔虫化石的锂同位素组成予以记录<sup>[1]</sup>。然而,目前越来越多的证据显示,浮游有孔虫的锂同位素组成与其局部生长环境亦有一定关系<sup>[61-62]</sup>。Vigier 等<sup>[61]</sup>利用以色列埃拉特湾珊瑚礁环境中的 *Amphistegina* 有孔虫进行了不同 pH、温度和 DIC 环境的培养实验。结果显示,有孔虫壳体  $\delta^7\text{Li}$  与溶液 DIC 浓度呈正相关关系,与壳体 Li/Ca 呈负相关关系,并对温度和 pH 的改变不敏感。培养实验同时显示,在溶液 DIC 浓度不变的前提下,改变 pH 会导致培养液  $\text{CO}_3^{2-}$  浓度出现较大变化,对有孔虫壳体  $\delta^7\text{Li}$  和 Li/Ca 却不构成影响,说明  $\text{CO}_3^{2-}$  浓度参数的影响甚微。这些实验结果被认为与有孔虫结晶成壳过程的生物效应有关。随后,Roberts 等<sup>[62]</sup>实施了相似的实验以研究 pH 和 DIC 对有孔虫壳体  $\delta^7\text{Li}$  的影响。有趣的是,该实验并未发现有孔虫壳体  $\delta^7\text{Li}$  与溶液 DIC 之间有明显关系,反而观察到 pH 与有孔虫壳体  $\delta^7\text{Li}$  呈负相关关系。同时,有孔虫壳体 Li/Ca 与溶液 DIC 浓度呈正相关关系,并不受 pH 变化的影响。这些实验结果与 Vigier 等<sup>[61]</sup>的报道恰恰相反。Roberts 等<sup>[62]</sup>认为导致两者实验结果相悖的原因可能是 Vigier 等<sup>[61]</sup>的实验流程存在不足。例如,Vigier 等<sup>[61]</sup>将海水煮沸以除去溶解的  $\text{CO}_2$ ,但沸腾不仅可以导致不受控制的沉淀,还可以使溶解的有机物质变性,并显著改变微量元素的生物利用率和元素形态。此外,在高 DIC 浓度环境下,Vigier 等<sup>[61]</sup>报道有孔虫壳体  $\delta^7\text{Li}$  比海水  $\delta^7\text{Li}$  高出近 10%。这一实验结果与碳酸盐沉淀实验观察到的锂同位素信号相左,也与有孔虫壳体  $\delta^7\text{Li}$  不高于海水  $\delta^7\text{Li}$  的已有报道<sup>[63-66]</sup>相矛盾。然而,Roberts 等<sup>[62]</sup>未能就观察到的有孔虫壳体  $\delta^7\text{Li}$  与溶液 pH 间的负相关关系提出足够完善的机理解释。Füger 等<sup>[68]</sup>则通过方解石和溶液间的离子配分实验,发现锂进入方解石的配分系数与方解石生长速率呈正相关关系,而与溶液 pH 的变化呈负相关关系,认为前者可能反映了方解石快速生长时,其表面突增的缺陷位置可以促进锂离子进入方解石晶格,而后者则可能反映了溶液中  $\text{HCO}_3^-$  离子活度对锂离子进入方解石晶格的推动。遗憾的是,基于目前的实验学研究,我们还未能就海水锂离子进入碳酸盐晶格的受控机制及分馏影响取得全面和清晰的认知,而生物效应的影响可能进一步使该问题复杂化<sup>[67]</sup>。也有学者提出使用海相碳酸盐全岩样品作为古海洋锂同位素记录的分析对象<sup>[60]</sup>。然而,利用碳酸盐全岩重建古海洋锂同位素记录,需要全球尺度的样品选取及细致的矿物学工作,事实上却并未解决碳酸盐矿物保存海水锂同位素信号时,可能的分馏差异所引起的质疑<sup>[60]</sup>。因此,我们尚需探明无机与生物成因碳酸盐在保存古海洋锂同位素信号过程的控制因素及锂同位素分馏情况。

### 4 结论与展望

近年来,锂同位素地球化学在示踪大陆风化方面取得了一系列令人振奋的进展。新的研究成果为更好地理解锂同位素地质记录以及重建全球气候变化提供了方向。即便如此,锂同位素记录的解释依然面临一些争议。其中,影响同位素记录的驱动力、分馏的控制因素和机制依然有待深入研究。在未来的工作中,样品分析、条件实验和计算模拟的紧密结合将会为该领域的发展提供保障。



## 参 考 文 献:

- [1] Misra S, Froelich PN. Lithium Isotope History of Cenozoic Seawater: Changes in Silicate Weathering and Reverse Weathering[J]. *Science*, 2012, 335(6070): 818-823.
- [2] Pogge von Strandmann PAE, Jenkyns HC, Woodfine RG. Lithium isotope evidence for enhanced weathering during Oceanic Anoxic Event 2[J]. *Nature Geoscience*, 2013, 6(8): 668-672.
- [3] Lechler M, Pogge von Strandmann P A E, Jenkyns HC, et al. Lithium-isotope evidence for enhanced silicate weathering during OAE 1a (Early Aptian Selli event)[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2015, 432: 210-222.
- [4] Sun H, Xiao Y, Gao Y, et al. Rapid enhancement of chemical weathering recorded by extremely light seawater lithium isotopes at the Permian–Triassic boundary[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2018, 115(15): 3782-3787.
- [5] Ryu J S, Vigier N, Lee S W, et al. Variation of lithium isotope geochemistry during basalt weathering and secondary mineral transformations in Hawaii[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 145: 103-115.
- [6] Li G, West A J. Evolution of Cenozoic seawater lithium isotopes: Coupling of global denudation regime and shifting seawater sinks[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2014, 401: 284-293.
- [7] Wanner C, Sonnenthal E L, Liu X M. Seawater  $\delta^7\text{Li}$ : A direct proxy for global  $\text{CO}_2$  consumption by continental silicate weathering?[J]. *Chemical Geology*, 2014, 381: 154-167.
- [8] Seitz H M, Brey G P, Zipfel J, et al. Lithium isotope composition of ordinary and carbonaceous chondrites, and differentiated planetary bodies: Bulk solar system and solar reservoirs[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2007, 260: 582-596.
- [9] Day J M D, Qiu L, Ash R D, et al. Evidence for high-temperature fractionation of lithium isotopes during differentiation of the Moon[J]. *Meteoritics & Planetary Science*, 2016, 51(6): 1046-1062.
- [10] Magna T, Wiechert U, Halliday A N. New constraints on the lithium isotope compositions of the Moon and terrestrial planets[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2006, 243: 336-353.
- [11] Pogge von Strandmann P A E, Elliott T, Marschall H R, et al. Variations of Li and Mg isotope ratios in bulk chondrites and mantle xenoliths[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(18): 5247-5268.
- [12] Jeffcoate A B, Elliott T, Kasemann S A, et al. Li isotope fractionation in peridotites and mafic melts[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71(1): 202-218.
- [13] Seitz H M, Brey G P, Lahaye Y, et al. Lithium isotopic signatures of peridotite xenoliths and isotopic fractionation at high temperature between olivine and pyroxenes[J]. *Chemical Geology*, 2004, 212(1): 163-177.
- [14] Magna T, Day J M D, Mezger K, et al. Lithium isotope constraints on crust–mantle interactions and surface processes on Mars[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 162: 46-65.
- [15] Seitz H M, Brey G P, Weyer S, et al. Lithium isotope compositions of Martian and lunar reservoirs[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2006, 245(1): 6-18.
- [16] Teng F Z, McDonough W F, Rudnick R L, et al. Lithium isotopic composition and concentration of the upper continental crust[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(20): 4167-4178.
- [17] Teng F Z, Rudnick R L, McDonough W F, et al. Lithium isotopic composition and concentration of the deep continental crust[J]. *Chemical Geology*, 2008, 255(1): 47-59.
- [18] Kobayashi K, Tanaka R, Moriguti T, et al. Lithium, boron, and lead isotope systematics of glass inclusions in olivines from Hawaiian lavas: evidence for recycled components in the Hawaiian plume[J]. *Chemical Geology*, 2004, 212(1): 143-161.
- [19] Chan L H, Frey F A. Lithium isotope geochemistry of the Hawaiian plume: results from the Hawaii Scientific Drilling Project and Koolau volcano[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2003, 4(3).
- [20] Vlastélic I, Koga K, Chauvel C, et al. Survival of lithium isotopic heterogeneities in the mantle supported by HIMU-lavas from Rurutu Island, Austral Chain[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2009, 286(3): 456-466.
- [21] Tomascak P B, Langmuir C H, le Roux P J, et al. Lithium isotopes in global mid-ocean ridge basalts[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(6): 1626-1637.
- [22] Elliott T, Thomas A, Jeffcoate A, et al. Lithium isotope evidence for subduction-enriched mantle in the source of mid-ocean-ridge basalts[J]. *Nature*, 2006, 443(7111): 565-568.
- [23] Marschall H R, Wanless V D, Shimizu N, et al. The boron and lithium isotopic composition of mid-ocean ridge basalts and the mantle[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 207: 102-138.
- [24] Bouman C, Elliott T, Vroon P Z. Lithium inputs to subduction zones[J]. *Chemical Geology*, 2004, 212(1): 59-79.
- [25] Chan L H, Alt J C, Teagle D A H. Lithium and lithium isotope profiles through the upper oceanic crust: a study of seawater-basalt exchange at ODP Sites 504B and 896A[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2002, 201(1): 187-201.

- [26] Brooker R A, James R H, Blundy J D. Trace elements and Li isotope systematics in Zabargad peridotites: evidence of ancient subduction processes in the Red Sea mantle[J]. *Chemical Geology*, 2004, 212(1): 179-204.
- [27] Tang Y J, Zhang H F, Nakamura E, et al. Lithium isotopic systematics of peridotite xenoliths from Hannuoba, North China Craton: implications for melt-rock interaction in the considerably thinned lithospheric mantle[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71(17): 4327-4341.
- [28] Plank T. The chemical composition of subducting sediments[M]. Elsevier, 2014.
- [29] Pistiner J S, Henderson G M. Lithium-isotope fractionation during continental weathering processes[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2003, 214(1): 327-339.
- [30] You C F, Chan L H. Precise determination of lithium isotopic composition in low concentration natural samples[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60(5): 909-915.
- [31] Dellinger M, Gaillardet J, Bouchez J, et al. Lithium isotopes in large rivers reveal the cannibalistic nature of modern continental weathering and erosion[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2014, 401: 359-372.
- [32] Wang Q L, Chetelat B, Zhao Z Q, et al. Behavior of lithium isotopes in the Changjiang River system: Sources effects and response to weathering and erosion[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 151: 117-132.
- [33] Pogge von Strandmann P A E, Frings P J, Murphy M J. Lithium isotope behaviour during weathering in the Ganges Alluvial Plain[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 198: 17-31.
- [34] Pogge von Strandmann P A E, Burton K W, Opfergelt S, et al. The effect of hydrothermal spring weathering processes and primary productivity on lithium isotopes: Lake Myvatn, Iceland[J]. *Chemical Geology*, 2016, 445: 4-13.
- [35] Murphy M J, Porcelli D, Pogge von Strandmann P A E, et al. Tracing silicate weathering processes in the permafrost-dominated Lena River watershed using lithium isotopes[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2019, 245: 154-171.
- [36] Dellinger M, Gaillardet J, Bouchez J, et al. Riverine Li isotope fractionation in the Amazon River basin controlled by the weathering regimes[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 164: 71-93.
- [37] Henchiri S, Gaillardet J, Dellinger M, et al. Riverine dissolved lithium isotopic signatures in low-relief central Africa and their link to weathering regimes[J]. *Geophysical Research Letters*, 2016, 43(9): 4391-4399.
- [38] Liu X M, Wanner C, Rudnick R L, et al. Processes controlling  $\delta^7\text{Li}$  in rivers illuminated by study of streams and groundwaters draining basalts[J]. *Earth and planetary science letters*, 2015, 409: 212-224.
- [39] Chan L H, Edmond J M, Thompson G. A lithium isotope study of hot springs and metabasalts from mid-ocean ridge hydrothermal systems[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 1993, 98(B6): 9653-9659.
- [40] Araoka D, Nishio Y, Gamo T, et al. Lithium isotopic systematics of submarine vent fluids from arc and back-arc hydrothermal systems in the western Pacific[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2016, 17(10): 3835-3853.
- [41] Millot R, Négrel P. Multi-isotopic tracing ( $\delta^7\text{Li}$ ,  $\delta^{11}\text{B}$ ,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) and chemical geothermometry: evidence from hydro-geothermal systems in France[J]. *Chemical Geology*, 2007, 244: 664-678.
- [42] Araoka D, Kawahata H, Takagi T, et al. Lithium and strontium isotopic systematics in playas in Nevada, USA: constraints on the origin of lithium[J]. *Mineralium Deposita*, 2014, 49(3): 371-379.
- [43] Godfrey L V, Chan L H, Alonso RN, et al. The role of climate in the accumulation of lithium-rich brine in the Central Andes[J]. *Applied geochemistry*, 2013, 38: 92-102.
- [44] Witherow R A, Lyons W B, Henderson G M. Lithium isotopic composition of the McMurdo Dry Valleys aquatic systems[J]. *Chemical Geology*, 2010, 275(3-4): 139-147.
- [45] Weynell M, Wiechert U, Schuessler JA. Lithium isotopes and implications on chemical weathering in the catchment of Lake Donggi Cona, northeastern Tibetan Plateau[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 213: 155-177.
- [46] Liu X M. Tracing continental weathering using lithium and magnesium isotopes: Insights from the chemical weathering of Columbia River basalts and mass balance modeling[D]. University of Maryland, College Park, 2012.
- [47] Sauzéat L, Rudnick R L, Chauvel C, et al. New perspectives on the Li isotopic composition of the upper continental crust and its weathering signature[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2015, 428: 181-192.
- [48] Wunder B, Meixner A, Romer R L, et al. Lithium isotope fractionation between Li-bearing staurolite, Li-mica and aqueous fluids: An experimental study[J]. *Chemical Geology*, 2007, 238(3): 277-290.
- [49] Lynton S J, Walker R J, Candela P A. Lithium isotopes in the system Qz-Ms-fluid: An experimental study[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(13): 3337-3347.
- [50] Wunder B, Meixner A, Romer R L, et al. Li-isotope fractionation between silicates and fluids: Pressure dependence and influence of the bonding environment[J]. *European Journal of Mineralogy*, 2011, 23(3): 333-342.
- [51] Wunder B, Deschamps F, Watenphul A, et al. The effect of chrysotile nanotubes on the serpentine-fluid Li-isotopic fractionation[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2010, 159(6): 781-790.

- [52] Wunder B, Meixner A, Romer R L, et al. Temperature-dependent isotopic fractionation of lithium between clinopyroxene and high-pressure hydrous fluids[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2006, 151(1): 112-120.
- [53] Huh Y, Chan L H, Edmond J M. Lithium isotopes as a probe of weathering processes: Orinoco River[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2001, 194(1-2): 189-199.
- [54] Kısakürek B, James R H, Harris N B W. Li and  $\delta^7\text{Li}$  in Himalayan rivers: proxies for silicate weathering?[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2005, 237(3): 387-401.
- [55] Pogge von Strandmann P A E, Burton K W, James R H, et al. Riverine behaviour of uranium and lithium isotopes in an actively glaciated basaltic terrain[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2006, 251(1): 134-147.
- [56] Vigier N, Gislason S R, Burton K W, et al. The relationship between riverine lithium isotope composition and silicate weathering rates in Iceland[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2009, 287(3): 434-441.
- [57] Dellinger M, Bouchez J, Gaillardet J, et al. Tracing weathering regimes using the lithium isotope composition of detrital sediments[J]. *Geology*, 2017, 45(5): 411-414.
- [58] Pogge von Strandmann P A E, Burton K W, James R H, et al. Assessing the role of climate on uranium and lithium isotope behaviour in rivers draining a basaltic terrain[J]. *Chemical Geology*, 2010, 270: 227-239.
- [59] Verney-Carron A, Vigier N, Millot R, et al. Lithium isotopes in hydrothermally altered basalts from Hengill (SW Iceland)[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2015, 411: 62-71.
- [60] Pogge von Strandmann P A E, Schmidt D N, Planavsky N J, et al. Assessing bulk carbonates as archives for seawater Li isotope ratios[J]. *Chemical Geology*, 2019, 530: 119338.
- [61] Vigier N, Rollion-Bard C, Levenson Y, et al. Lithium isotopes in foraminifera shells as a novel proxy for the ocean dissolved inorganic carbon (DIC)[J]. *Comptes Rendus Geoscience*, 2015, 347(1): 43-51.
- [62] Roberts J, Kaczmarek K, Langer G, et al. Lithium isotopic composition of benthic foraminifera: A new proxy for paleo-pH reconstruction[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2018, 236: 336-350.
- [63] Marriott C S, Henderson G M, Crompton R, et al. Effect of mineralogy, salinity, and temperature on Li/Ca and Li isotope composition of calcium carbonate[J]. *Chemical Geology*, 2004, 212: 5-15.
- [64] Hall J M, Chan L H. Li/Ca in multiple species of benthic and planktonic foraminifera: Thermocline, latitudinal, and glacial-interglacial variation[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(3): 529-545.
- [65] Hall J M, Chan L H, McDonough W F, et al. Determination of the lithium isotopic composition of planktic foraminifera and its application as a paleo-seawater proxy[J]. *Marine Geology*, 2005, 217: 255-265.
- [66] Misra S, Froelich P N. Measurement of lithium isotope ratios by quadrupole-ICP-MS: application to seawater and natural carbonates[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2009, 24(11): 1524-1533.
- [67] Dellinger M, West A J, Paris G, et al. The Li isotope composition of marine biogenic carbonates: Patterns and Mechanisms[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2018, 236: 315-335.
- [68] Föger A, Konrad F, Leis A, et al. Effect of growth rate and pH on lithium incorporation in calcite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2019, 248: 14-24.
- [69] Huh Y, Chan L H, Chadwick O A. Behavior of lithium and its isotopes during weathering of Hawaiian basalt[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2004, 5(9).
- [70] Qi H P, Taylor P D P, Berglund M, et al. Calibrated measurements of the isotopic composition and atomic weight of the natural Li isotopic reference material IRMM-016[J]. *International journal of mass spectrometry and ion processes*, 1997, 171: 263-268.
- [71] Seitz H M, Woodland A B. The distribution of lithium in peridotitic and pyroxenitic mantle lithologies-an indicator of magmatic and metasomatic processes[J]. *Chemical Geology*, 2000, 166(1): 47-64.
- [72] Coogan L A, Kasemann S A, Chakraborty S. Rates of hydrothermal cooling of new oceanic upper crust derived from lithium-geospeedometry[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2005, 240(2): 415-424.
- [73] Hanrahan M, Brey G, Woodland A, et al. Towards a Li barometer for bimineraleclogites: experiments in CMAS[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2009, 158(2): 169-183.
- [74] Caciagli N, Brenan J M, McDonough W F, et al. Mineral-fluid partitioning of lithium and implications for slab-mantle interaction[J]. *Chemical Geology*, 2011, 280: 384-398.
- [75] Yakob J L, Feineman M D, Deane J A, et al. Lithium partitioning between olivine and diopside at upper mantle conditions: An experimental study[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2012, 329/330: 11-21.
- [76] Schauble E A. Applying stable isotope fractionation theory to new systems[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2004, 55(1): 65-111.
- [77] Li C T, Peacor D R. The crystal structure of  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ -II (" $\beta$  spodumene") [J]. *Zeitschrift für Kristallographie -Crystalline Materials*, 1968, 126: 46-65.

- [78] Yamaji K, Makita Y, Watanabe H, et al. Theoretical Estimation of Lithium Isotopic Reduced Partition Function Ratio for Lithium Ions in Aqueous Solution[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2001, 105(3): 602-613
- [79] Jahn S, Wunder B. 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[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73(18): 5428-5434.
- [80] Sartbaeva A, Wells S A, Redfern SAT. Li<sup>+</sup> ion motion in quartz and  $\beta$ -eucryptite studied by dielectric spectroscopy and atomistic simulations[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2004, 16(46): 8173.
- [81] Kowalski P M, Jahn S. Prediction of equilibrium Li isotope fractionation between minerals and aqueous solutions at high P and T: an efficient abinitio approach[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(20): 6112-6123.
- [82] Liebscher A, Meixner A, Romer R L, et al. Experimental calibration of the vapour-liquid phase relations and lithium isotope fractionation in the system H<sub>2</sub>O–LiCl at 400 °C/20–28 MPa[J]. *Geofluids*, 2007, 7(3): 369-375
- [83] Barrat J A, Chaussidon M, Bohn M, et al. Lithium behavior during cooling of a dry basalt: An ion-microprobe study of the lunar meteorite Northwest Africa 479 (NWA 479)[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(23): 5597-5609.
- [84] John T, Gussone N, Podladchikov Y Y, et al. Volcanic arcs fed by rapid pulsed fluid flow through subducting slabs[J]. *Nature Geoscience*, 2012, 5(7): 489-492.
- [85] Penniston-Dorland S C, Sorensen S S, Ash R D, et al. Lithium isotopes as a tracer of fluids in a subduction zone mélange: Franciscan Complex, CA[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2010, 292: 181-190.
- [86] Teng F Z, McDonough W F, Rudnick R L, et al. Diffusion-driven extreme lithium isotopic fractionation in country rocks of the Tin Mountain pegmatite[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2006, 243: 701-710.
- [87] Rudnick R L, Ionov D A. Lithium elemental and isotopic disequilibrium in minerals from peridotite xenoliths from far-east Russia: product of recent melt/fluid–rock reaction[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2007, 256: 278-293.
- [88] Gao Y, Snow J E, Casey J F, et al. Cooling-induced fractionation of mantle Li isotopes from the ultraslow-spreading Gakkel Ridge[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2011, 301: 231-240.
- [89] Xiao Y, Zhang H F, Deloule E, et al. Large lithium isotopic variations in minerals from peridotite xenoliths from the Eastern North China Craton[J]. *The Journal of Geology*, 2015, 123(1): 79-94.
- [90] Richter F M, Davis A M, Depaolo D J, et al. Isotope fractionation by chemical diffusion between molten basalt and rhyolite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67(20): 3905-3923.
- [91] Richter F M, Mendybaev R A, Christensen J N, et al. Kinetic isotopic fractionation during diffusion of ionic species in water[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70(2): 277-289.
- [92] Richter F M, Liang Y, Davis AM. Isotope fractionation by diffusion in molten oxides[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63(18): 2853-2861.
- [93] Richter F, Watson B, Chaussidon M, et al. Lithium isotope fractionation by diffusion in minerals. Part 1: Pyroxenes[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 126: 352-370.
- [94] Dohmen R, Kasemann SA, Coogan L, et al. Diffusion of Li in olivine. Part I: Experimental observations and a multi species diffusion model[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(1): 274-292.
- [95] Richter F, Chaussidon M, Watson E B, et al. Lithium isotope fractionation by diffusion in minerals Part 2: Olivine[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 219: 124-142.
- [96] Cahalan R C, Kelly E D, Carlson W D. Rates of Li diffusion in garnet: Coupled transport of Li and Y+REEs [J]. *American Mineralogist*, 2014, 99: 1676-1682.
- [97] Pogge von Strandmann P A E, Fraser W T, Hammond SJ, et al. Experimental determination of Li isotope behaviour during basalt weathering[J]. *Chemical Geology*, 2019, 517: 34-43.
- [98] Marriott C S, Henderson G M, Belshaw N S, et al. Temperature dependence of  $\delta^7\text{Li}$ ,  $\delta^{44}\text{Ca}$  and Li/Ca during growth of calcium carbonate[J]. *Earth & Planetary Science Letters*, 2004, 222(2): 615-624.
- [99] Vigier N, Decarreau A, Millot R, et al. Quantifying Li isotope fractionation during smectite formation and implications for the Li cycle[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta: Journal of the Geochemical Society and the Meteoritical Society*, 2008, 72(3): 780-792.
- [100] Chan L H, Edmond J M, Thompson G, et al. Lithium isotopic composition of submarine basalts: implications for the lithium cycle in the oceans[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1992, 108: 151-160.
- [101] Wimpenny J, Colla C A, Yu P, et al. Lithium isotope fractionation during uptake by gibbsite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 168: 133-150.
- [102] Qiu L, Rudnick R L, McDonough WF, et al. The behavior of lithium in amphibolite-to granulite-facies rocks of the Ivrea–Verbano Zone, NW Italy[J]. *Chemical Geology*, 2011, 289: 76-85.
- [103] Pogge von Strandmann P A E, Porcelli D, James R H, et al. Chemical weathering processes in the Great Artesian Basin: Evidence from lithium and silicon isotopes[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2014, 406: 24-36.