

碳酸盐(岩)的锂同位素组成: 一种潜在的古海水 pH 替代性指标

赵悦, 李延河*, 胡斌, 侯可军, 范昌福, 高建飞

中国地质科学院矿产资源研究所, 自然资源部成矿作用与资源评价重点实验室,
自然资源部同位素地质重点实验室, 北京 100037

摘要: 地球演化历史中海水的 pH 值发生了明显变化, 海水 pH 值可能是控制海相碳酸盐岩能否形成及其成分演化的重要因素, 对了解地球早期白云岩的成因和一些矿产的形成等均有重要指示意义。然而, 记录海洋 pH 值变化的替代性指标非常稀少, 常用的主要是碳酸盐(岩)的硼同位素。古老碳酸盐的硼同位素往往受到后期地质作用的影响, $\delta^{11}\text{B}$ -pH 转化过程中需要基于多种假设, 硼酸和硼酸根之间的分馏系数(α_{B})、硼酸表观电离常数(pK_{B}^*)以及 $\delta^{11}\text{B}_{\text{SW}}$ 的不确定性, 使硼同位素分析结果具有多解性、不确定性。亟需多个独立指标对海水 pH 值进行限制, 碳酸盐(岩)锂同位素是一个潜在的替代性指标, Roberts et al.(2018)发现有孔虫碳酸盐壳体的 $\delta^7\text{Li}$ 与海水 pH 值呈显著负相关关系, 认为 ^6Li 和 ^7Li 水合离子在进入碳酸盐晶格时要脱去溶剂水, 这个过程的去溶能与 pH 值相关, 导致锂离子进入有孔虫方解石壳体的过程中存在显著的同位素分馏。在对蓟县剖面中新元古代海相碳酸盐岩碳酸盐相的硼、锂同位素进行研究时发现, 纯净原始碳酸盐岩的锂同位素组成(4.9‰~13.4‰, 平均 8.03‰)明显低于现代海洋碳酸盐的锂同位素组成, 中元古以来碳酸盐(岩)的锂同位素组成总体呈上升趋势。纯净原始碳酸盐岩的锂同位素组成与硼同位素组成及海水的 pH 值($\delta^{11}\text{B}_{\text{SW}}=25\text{‰}$)呈明显反相关关系; 硅质条带白云岩的硼、锂同位素组成也呈明显反相关关系, 说明碳酸盐(岩)的锂同位素确实有可能成为一种潜在的 pH 值替代性指标。若碳酸盐(岩)锂同位素可以对海水 pH 值施加独立约束, 那硼、锂同位素联合研究将对重建古海洋的 pH 值演化具有重大意义。

关键词: 碳酸盐(岩); 锂同位素; 硼同位素; pH 值

中图分类号: P597.2 文献标志码: A doi: 10.3975/cagsb.2020.071402

Lithium Isotopic Composition of Marine Carbonate Rocks: A New Proxy for Paleo-pH Reconstruction

ZHAO Yue, LI Yan-he*, HU Bin, HOU Ke-jun, FAN Chang-fu, GAO Jian-fei

MNR Key Laboratory of Metallogeny and Mineral Assessment, MNR Key Laboratory of Isotope Geology,
Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037

Abstract: The pH value of seawater has changed obviously in the evolution history of the earth. The pH value of seawater may be an important factor controlling the formation of marine carbonate rocks and the evolution of their components, which is of great significance to the genesis of early dolomite and the formation of some minerals. However, there are very few proxies for recording changes in ocean pH, with boron isotopes of carbonate (rocks) being the main proxy. Boron isotopes of ancient carbonates are often affected by diagenetic processes. During the transformation process of $\delta^{11}\text{B}$ -pH, the uncertainty of α_{B} , pK_{B}^* and $\delta^{11}\text{B}_{\text{SW}}$ needs to be based on a variety of assumptions. The analytical results are of multiple solutions and uncertainty. Multiple independent indicators are needed to limit seawater pH value, and lithium isotopic composition of carbonate

本文由国家重点研发计划(编号: 2017YFC0602705)和中国地质科学院矿产资源研究所基本科研业务费(编号: KK1913)联合资助。

收稿日期: 2020-05-18; 改回日期: 2020-07-06; 网络首发日期: 2020-07-15。责任编辑: 魏乐军。

第一作者简介: 赵悦, 女, 1986年生。助理研究员。主要从事锂硼同位素地球化学研究。E-mail: zhaoyue0612@hotmail.com。

*通讯作者: 李延河, 男, 1962年生。博士, 研究员, 博士生导师。长期从事矿床同位素地球化学研究。E-mail: lyh@cei.cn。

(rocks) is a potential proxy. Roberts et al. (2018) found that the $\delta^7\text{Li}$ of foraminifera carbonate shells and seawater pH value have significantly negative relationship, and the strength of the ^6Li and ^7Li hydration spheres (and hence their respective desolvation energy) is pH-dependent, resulting in a significant isotopic fractionation during the incorporation of lithium into foraminifer calcite. The $\delta^7\text{Li}$ values of well preserved pristine carbonate rock range from 4.9‰ to 13.4‰ (averaging 8.03‰), significantly lower than those of the modern marine carbonate. Therefore, the $\delta^7\text{Li}_{\text{carb}}$ shows a general increasing trend since the Mesoproterozoic. Preliminary analyses of B and Li isotopes in Mesoproterozoic marine carbonate rocks from Jixian section exhibit a clear anti-correlation trend for $\delta^7\text{Li}$ and $\delta^{11}\text{B}$ values, also $\delta^7\text{Li}$ and pH ($\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}}=25\text{‰}$). The same pattern is observed in siliceous banded dolomite as well. This implies that the $\delta^7\text{Li}$ of marine carbonate has the potential to be a novel pH proxy, although the mechanism behind requires further investigation. Li isotope may have great implications in the reconstruction of $\delta^{11}\text{B}$ of seawater, if it can be used as an independent constraint on pH value.

Key words: marine carbonate rocks; lithium isotopes; boron isotopes; pH

地球早期大气 CO_2 浓度较现在明显偏高, 海洋 pH 值和海水 $\delta^{11}\text{B}$ 值均较现代显著偏低。Ohmoto et al.(2004)根据元古代 1.8 Ga 厚层状菱铁矿的碳同位素等估算的当时大气 $p\text{CO}_2$ 比现在高 100 倍以上, 根据 25°C 雨水的 pH 值与 $p\text{CO}_2$ 的关系(Ohmoto, 1999), 得到当时雨水的 pH 值为 4.6, 假定现代雨水与海水之间的酸度差($\Delta\text{pH}\approx 2.6$)保持不变, 则当时海水的 pH 值应为 7.2。太古代 3.0 Ga 大气的 $p\text{CO}_2$ 可能更高, 海水的 pH 值更低。从太古代到元古代, 海相碳酸盐建造从无到有, 由少变多, 碳酸盐岩的类型和成分也发生了不同的变化。可以认为海相碳酸盐建造及其类型是地球特定演化阶段的产物(史晓颖等, 2008; 汤冬杰等, 2011), 是对特定古海洋环境的响应。正如我们的研究显示, 中一新元古代蓟县剖面中的燧石条带白云岩形成于局部酸性水环境, 生物活动的周期性变化导致的海水-沉积物界面附近 pH 值的变化控制了碳酸盐和 SiO_2 的溶解/沉淀, 最终形成了白云岩与燧石条带互层的韵律构造, 燧石条带是一种具有时代特征的同沉积生物化学硅质岩(赵悦等, 2019)。海相碳酸盐岩的种类和成分除了受海洋中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 等主要金属离子的种类和浓度控制之外, 也与阴离子 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 浓度以及大气 CO_2 分压直接相关。海水的 pH 值可能是控制海相碳酸盐岩能否形成及其成分演化的重要因素, 对了解地球早期白云岩的成因和菱镁矿等矿产的形成等均有重要指示意义。然而, 记录海洋 pH 值变化的替代性指标非常稀少, 常用的主要是碳酸盐(岩)的硼同位素。

海洋碳酸盐的硼同位素组成可以指示古海水 pH 值及当时大气 CO_2 浓度水平, 因而得到硼同位素地球化学家以及古海洋科学家的重视。国际上对于新生代以来的海洋沉积, 特别是第四纪以来古珊瑚、有孔虫的硼同位素对古海洋 pH 值的响应开展了很多研究, 提出了计算海水 pH 值的各种函数关系式(Sanyal et al., 1995; Sanyal et al., 1996; Pearson

and Palmer, 2000; Palmer and Pearson, 2003), 但对地球早期古海水 pH 值的演化过程研究相对较少。随着研究的深入和范围的拓展, 碳酸盐 $\delta^{11}\text{B}$ -pH 替代性指标的可靠性也受到了挑战(Pagani et al., 2005)。问题主要集中在以下几个方面: (1)硼同位素分馏系数; (2)硼掺入碳酸盐的机理; (3)有孔虫属种的差异性; (4)后期地质作用和黏土等杂质对分析结果的影响; (5) $\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}}$ 的演变。古老碳酸盐的硼同位素往往受到后期地质作用的影响(Gaillardet and Allègre, 1995; Paris et al., 2010); 在地球演化过程中 $\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}}$ 值不是恒定的, 而且变化幅度很大(Kasemann et al., 2010; 赵悦等, 2019); 在较低 pH 条件下, 不仅是 $\text{B}(\text{OH})_4^-$, 部分 $\text{B}(\text{OH})_3$, 也会掺入碳酸盐中, 二者的比例受 pH 值影响, pH 值越低, $\text{B}(\text{OH})_3$ 的掺入比例越高, 但仍以 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 掺入为主(肖应凯等, 2008)。因此对古老碳酸盐岩而言, $\delta^{11}\text{B}$ -pH 转化过程中需要基于多种假设, 分析结果具有多解性、不确定性。亟需多个独立指标对海水 pH 值进行限制, 碳酸盐(岩)锂同位素是一个潜在的替代性指标(Roberts et al., 2018), 硼、锂同位素联合示踪, 是对 $\delta^{11}\text{B}$ -pH 体系的重要补充, 可扩大 $\delta^{11}\text{B}$ -pH 的适用范围, 也可避免部分后期影响因素, 提高重建 pH 的可靠性和精准度。

1 锂同位素的地球化学特征

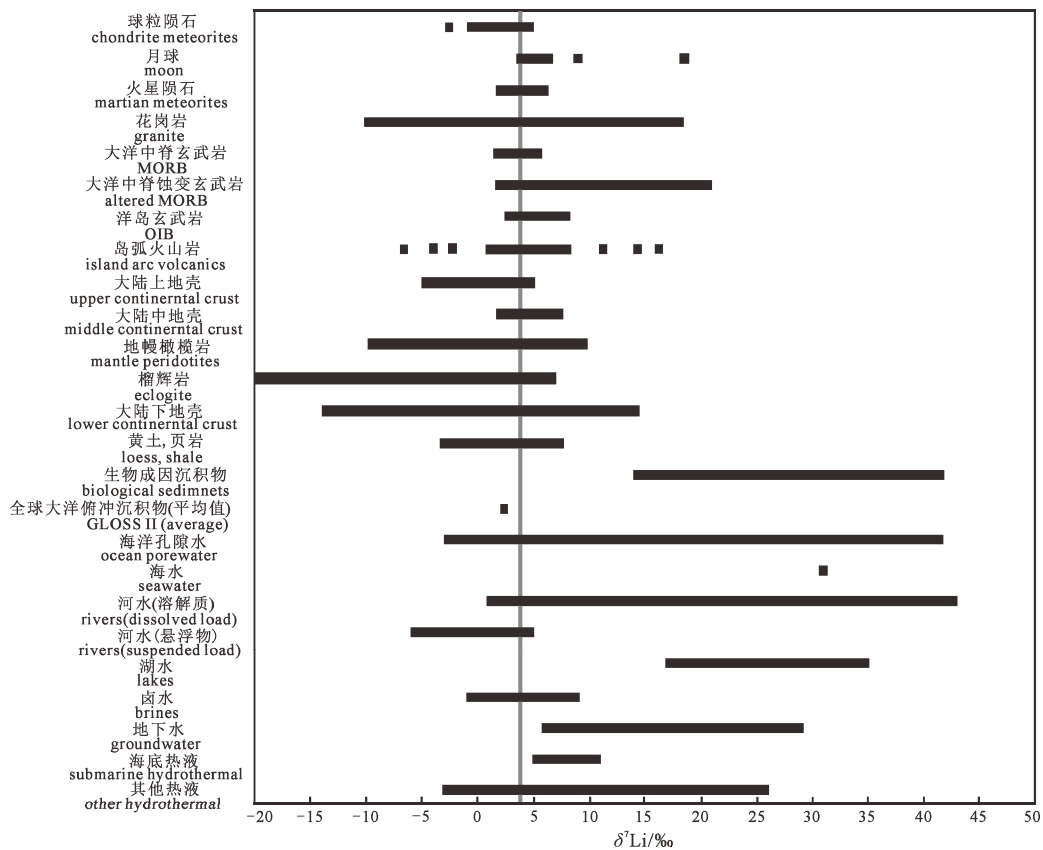
Li 有两种稳定同位素, ^6Li 和 ^7Li , 同位素丰度分别为 7.52 %和 92.48 %。两者的质量差非常大(达 16.7%), 锂同位素分馏显著, 在自然界变化范围大, 是示踪地表低温地球化学过程的有效手段(Hoefs and Sywall, 1997; Huh et al., 2001; Pistiner and Henderson, 2003; Kisakürek et al., 2004; Rudnick et al., 2004)。在固-液体系, ^7Li 倾向优先进入液相, 因此经过长期演化, 海洋的 $\delta^7\text{Li}$ 值相对较高(图 1)。锂在海洋中属于保守元素, 它在海洋中的驻留时间约为 1.5 Ma (Huh and Edmond, 1998), 比海水的混合

时间(约 1 ka)(Sun et al., 2018)长的多。因此, 锂在现代全球大洋中有相对稳定的含量约 0.18×10^{-6} (Riley and Tongudai 1964) 和均一的同位素组成 ($\delta^7\text{Li}=31.0\text{‰} \pm 0.5\text{‰}$) (Chan et al., 1992; Moriguti and Nakamura, 1998; Millot et al., 2004)。锂与硼相似, 海水的锂同位素并不是恒定不变的, 而是受全球范围的动态平衡过程所控制。输入海洋的锂主要来自河流(大陆硅酸盐岩石低温化学风化)(Huh and Edmond, 1998; Misra and Froelich, 2012)和来自洋中脊扩张中心的热液输入(海洋硅酸盐岩石的高温风化)(Chan et al., 1993; Misra and Froelich, 2012)。热液和河流注入的锂有显著不同的锂同位素特征。洋中脊高温流体中的 $\delta^7\text{Li}$ 接近全球的平均值 7‰ (Chan et al., 1993; Bray, 2001)。河水的锂同位素值变化较大(6‰ ~ 33‰), 加权平均为 23.5‰ (Huh and Edmond, 1998)。锂的输出则主要以海底沉积作用以及洋壳玄武岩低温蚀变, 形成含 Li、Mg、Fe 的海洋自生铝硅酸盐黏土矿物即硅酸盐逆风化作用来完成 (Misra and Froelich, 2012)。

5 ~ 30°C 无机方解石的沉淀实验 (Marriott et al., 2004a) 发现方解石的 $\delta^7\text{Li}$ 较溶液低约 8.5‰, 方解石-流体的分馏系数 $\alpha_{\text{calcite-fluid}} = 0.9915$ 。在这个相对狭窄的温度范围内, 同位素分馏对温度没有显著的依赖

关系。锂的分配系数 $D_{(\text{Li}/\text{Ca})} = (\text{Li}/\text{Ca})_{\text{carb}}/(\text{Li}/\text{Ca})_{\text{solution}} = 0.0030 \sim 0.0092$, 且随着温度升高, Li 进入方解石的量进一步减少, Marriott et al. (2004a) 认为 Li 不是进入方解石结构, 而是进入间隙空隙部位 (interstitial sites)。该研究还测定了天然珊瑚文石的锂离子浓度和同位素组成, 与方解石相比, 文石的 $D_{(\text{Li}/\text{Ca})}$ 值 (0.0022 ~ 0.0028) 更低。在常温条件下合成碳酸盐和天然碳酸盐的锂同位素分馏都与温度无明显关系, 更有利于根据沉积碳酸盐的锂同位素获取天然海水的 $\delta^7\text{Li}$ 值, 并有可能揭示古风化过程 (Marriott et al., 2004a)。进一步研究表明, 溶液中析出方解石的 Li/Ca 值随着溶液盐度的增加而增加, 而文石的 Li/Ca 值对盐度变化不敏感 (Marriott et al., 2004b)。作者认为这可能是 Li 在方解石和文石中占据的位置不同造成的, 并认为 Li 取代了文石中 Ca 的位置, 使溶液中的 Li/Ca 成为文石中 Li/Ca 的主导控制因素。另一方面, Li 被认为纳入方解石的间隙部位, 溶液中 Li 的绝对浓度可能是方解石中 Li/Ca 的主要控制因素。Gabitov et al. (2011) 在 25°C 海水中以不同的沉淀速率合成文石, 得到的 Li 同位素分馏系数为 $\alpha_{\text{aragonite-fluid}} = 0.9895 \sim 0.9923$ 。

Misra and Froelich (2009) 在实验中观察到文石与水之间存在显著的同位素分馏, 但没有发现三种



灰色竖线为硅酸盐地球的锂同位素组成。

Gray vertical line is the composition of bulk silicate earth.

图 1 主要地球化学储库的 Li 同位素组成(据 Penniston-Dorland et al., 2017; Tang et al., 2007 修改)

Fig. 1 Li isotopic compositions of major geochemical reservoirs (modified after Penniston-Dorland et al., 2017; Tang et al., 2007)

不同种类的有孔虫(*O. universa*、*G. menardi* 和 *G. triloba*)之间存在同位素分馏。他们利用仔细清洗过的有孔虫的数据,示踪了新生代海水的锂同位素组成(Misra and Froelich, 2012)。该研究显示海水锂同位素组成的长期变化可以直接量化大陆硅酸盐岩石的化学风化和海洋硅酸盐的逆风化作用对海洋中锂的来源和输出的影响,成为估算风化和逆风化作用消耗大气 CO₂ 的替代性指标。也有研究指出,有孔虫类的 $\delta^7\text{Li}$ 可能还受局部环境条件控制,底栖有孔虫 *Amphistegina lobifera* 的 $\delta^7\text{Li}$ 是海水中溶解无机碳(DIC)浓度的函数(Vigier et al., 2015)。

最新的研究指出,灰岩(Sun et al., 2018)、白云岩(Taylor et al., 2019)及开放海域的碳酸盐岩(Pogge von Strandmann et al., 2019)的 $\delta^7\text{Li}$ 可以作为恢复地质历史时期海水锂同位素演化的替代性指标。但由于海洋碳酸盐岩的全岩成分可能随时间和地理位置的变化而变化,因此对作为替代性指标的全岩碳酸盐岩的保真度即是否是原始碳酸盐进行评价是十分重要的,必须特别关注碳酸盐矿化以及低碳酸盐含量样品(Pogge von Strandmann et al., 2019)。

2 碳酸盐的锂同位素组成与 pH 值的关系

2.1 有孔虫培养实验结果

Roberts et al.(2018)对 *Amphistegina lessonii* 的培养实验第一次揭示出有孔虫壳体的锂同位素组成($\delta^7\text{Li}_{\text{shell}}$)与培养基质的 pH 值之间存在显著的负相关关系,培养基质中 pH-CO₃²⁻ 是解耦的。然而,在恒定的 pH 下, $\delta^7\text{Li}_{\text{shell}}$ 与 DIC 之间没有显著相关性, $\delta^7\text{Li}_{\text{shell}}$ 与 [CO₃²⁻] 也没有显著相关性。*A. lessonii* 的 Li/Ca 比值和 pH 值之间没有明显的变化趋势。然而, Li/Ca 比值与 DIC 浓度间有一个正相关的关系 ($R^2=0.55, p=0.08$), 但 Li/Ca 和 [CO₃²⁻] 无相关性。

2.2 岩芯中有孔虫的研究结果

与培养研究相似, $\delta^7\text{Li}_{\text{shell}}$ 与源自 $\delta^{11}\text{B}_{\text{shell}}$ 的海水 pH 之间呈负相关,这种关系在全球分布的两种浅海底栖有孔虫, *Cibicidoides wuellerstorfi* ($R^2=0.5, p=0.5$) 和 *Cibicidoides mundulus* ($R^2=0.76, p=0.005$) 中也观察到。另外,在所有样品中均观察到 $\delta^7\text{Li}$ 和 $\delta^{11}\text{B}$ 两者之间存在很强的负相关关系。

Roberts et al.(2018)根据 *C. mundulus* 的 $\delta^{11}\text{B}$ 、 $\delta^7\text{Li}$ 和 pH 值之间的关系得到了 pH- $\delta^7\text{Li}$ 经验公式: $\delta^7\text{Li} = (17.1 \pm 5.5) \times \text{pH} + (159.3 \pm 43.8)$ 。验证了 $\delta^7\text{Li}$ 作为独立的 pH 值替代性指标在重建南太平洋冰消期的 pH 值时的适用性。然而,基于这一单一校准, $\delta^7\text{Li}$ 推导的 pH 的变化与 $\delta^{11}\text{B}$ 推算的 pH 变化相比有相当大的减幅。利用有孔虫 $\delta^7\text{Li}$ 补充基于 $\delta^{11}\text{B}$ 的

pH 重建,赋予洞悉孔隙水/海水 $\delta^{11}\text{B}$ 、温度和盐度随时间的变化的潜力,这是以前的研究不能解决的问题。

2.3 $\delta^7\text{Li}$ -pH 显著负相关的机制

有孔虫培养实验数据表明, ^6Li 与 ^7Li 水合离子的强度对 pH 依赖程度的不同,在矿物生长表面或生物矿化过程中, Li 的跨生物膜运输(脱去溶剂水)过程可以产生同位素分馏,从而导致观察到的 pH- $\delta^7\text{Li}$ 关系。然而, Li/Ca 对 DIC 浓度的依赖似乎不存在相关的同位素分馏,确切的运输途径仍然是个谜。

综上, Roberts et al.(2018)与 Vigier et al.(2015)的研究不同,没有发现 $\delta^7\text{Li}$ 对 DIC 的明显响应,但发现了有孔虫碳酸盐壳体的 $\delta^7\text{Li}$ 与海水 pH 值呈显著负相关关系,提出锂同位素可以作为重建古海水 pH 值的替代性指标,认为 ^6Li 和 ^7Li 水合离子在进入碳酸盐晶格时要脱去溶剂水,这个过程的去溶能与 pH 值相关,导致锂离子进入有孔虫方解石壳体的过程中存在显著的同位素分馏。

Füger et al.(2019)最新的研究表明,在方解石的生成过程中,锂离子的进入至少受到两个参数的影响,即方解石的生长速率和 pH 值。实验结果表明,伴随方解石的增长,锂的分配系数 $D_{(\text{Li}/\text{Ca})} = [(\text{Li}/\text{Ca})_{\text{carb}} / (\text{Li}/\text{Ca})_{\text{solution}}]$ 与方解石生长速率有正相关关系;而且单价阳离子吸收进入方解石晶格可能与存在 HCO₃⁻ 相关,锂的分配系数随 pH 值的增加而减小。因此认为天然方解石中的 Li/Ca 比可以作为估算矿物生长率的工具,这种耦合的反应可以解释为单价离子电荷的平衡,这种平衡至少在吸附于晶体表面的初始阶段是有效的。新的发现揭示了控制方解石中锂离子的掺入机制,对于利用天然碳酸盐样品锂的分配系数作为环境替代性指标的研究具有重要的意义。

3 蓟县中新元古代碳酸盐岩的锂同位素与 pH 值的关系

基于以上研究成果,我们选择蓟县剖面中新元古代海相碳酸盐岩样品进行了锂同位素组成的初步研究,由于碳酸盐岩有不同成因,本文选择了生物碳酸盐岩——叠层石,非生物碳酸盐岩——灰岩、白云岩,以及具有时代特征的与生物活动密切相关的硅质条带白云岩等多种成因类型样品,结合碳酸盐岩硼同位素数据,探索碳酸盐岩锂同位素组成与海水 pH 值的关系。研究区地质概况,样品采集以及分相提取碳酸盐相前处理方法等详见赵悦等(2019),锂同位素质谱测试详见赵悦等(2015)。下面简要介

绍一下锂同位素化学纯化流程及分析结果。

3.1 锂同位素化学纯化流程

由于老地层碳酸盐岩锂含量太低, 只能加大样品量, 但过大的样品量造成主量元素过多, 树脂量较少的通用方法(Rudnick et al., 2004; 苏媛娜等, 2011)不能满足化学纯化要求。本次采用苟龙飞等(2017)的方法, 略有改进。采用 8 mL AG50W-X12 阳离子交换树脂, 以 2% HNO₃ 为淋洗液, 收集 19 ~ 49 mL 区间的淋洗液, 可基本实现一步完成锂的纯化分离。但对于老地层部分盐度较大的样品, 锂会更早析出, 收集 9 ~ 49 mL 区间的淋洗液进行二次过柱。具体方法如下所示。

离子交换柱采用 Savillex®公司提供的标准微柱, 内径 6.4 mm, 柱长 250 mm, 装载 8 mL 较 AG50W-X8(200~400 目)具有更大离子交换能力的 AG 50W-X12(100~200 目)阳离子交换树脂。首先加入 4 mL 2% HNO₃ 淋洗液 3 次, 共 12 mL 平衡柱子, 然后取 1 mL 碳酸盐相样品上样。选用 2% HNO₃ 为淋洗液, 与溶解碳酸盐的介质相同, 不用再另外转换介质。收集 19 ~ 49 mL 区间的淋洗液, 并对该区

间前后 2 mL 的淋洗液收集进行监测。对于肉眼可见的粘稠、粘度大的样品收集 9 ~ 49 mL 区间的淋洗液进行二次过柱。

3.2 分析结果

蓟县剖面高于庄组至景儿峪组 11 个纯净碳酸盐岩碳酸盐相的锂同位素组成 ($\delta^7\text{Li}_{\text{carb}}$) 为 4.9‰~13.4‰(表 1), 平均 8.03‰; 其中杨庄组至雾迷山组共 5 个硅质条带白云岩样品的 $\delta^7\text{Li}_{\text{carb}}$ 变化为 0.0‰~18.8‰(表 1), 平均 10.04‰。硅质条带白云岩 $\delta^7\text{Li}_{\text{carb}}$ 的最低和最高值分别对应 $\delta^{11}\text{B}_{\text{carb}}$ 的最高值 12.9‰和低值 5.7‰, 硅质条带白云岩 $\delta^7\text{Li}_{\text{carb}}$ 与 $\delta^{11}\text{B}_{\text{carb}}$ 呈明显反相关关系。

由于蓟县剖面高于庄组至雾迷山组燧石条带白云岩的 $\delta^{11}\text{B}$ 值普遍高于白云岩和灰岩的值, 分布在 3.3‰~12.9‰之间(表 1), 平均 8.4‰。赵悦等(2019)认为是在酸性条件下富集重硼同位素的 B(OH)₃ 掺入碳酸盐的比例增加造成的, 燧石条带白云岩可能形成于局部酸性水环境, 不适合作为古海水的替代性指标。因此, 后文的讨论不包括表 1 中标记为* 的 10 个硅质条带白云岩样品。

表 1 蓟县剖面纯净碳酸盐岩及硅质条带白云岩的锂、硼同位素组成(硼同位素数据据赵悦等, 2019)
Table 1 $\delta^7\text{Li}$ and $\delta^{11}\text{B}$ values for carbonate-associated fraction of carbonate rocks collected in this study ($\delta^{11}\text{B}$ values after ZHAO et al., 2019)

样品编号	岩性	层位	高度/m	年龄/Ma	$\delta^{11}\text{B}_{\text{carb}}/\text{‰}$	$\delta^7\text{Li}_{\text{carb}}/\text{‰}$
JEY-4	灰岩	景儿峪组	7360	800	7.1	
JX-58	灰岩	景儿峪组	7350	830	3.7	8.0
JEY-1	灰岩	景儿峪组	7340	860	3.3	
JX-55	假叠层石灰岩	铁岭组	6980	1412	8.0	
JX-54	叠层石灰岩	铁岭组	6960	1419	11.0	
TL-3	叠层石	铁岭组	6920	1433	7.8	4.9
JX-51	叠层石灰岩	铁岭组	6900	1440		8.0
TL-1	灰岩	铁岭组	6880	1445	5.9	6.9
JX-44	白云岩	雾迷山组第四亚组顶部	6553	1472	7.4	
JX-43*	硅质白云岩	雾迷山组第四亚组顶部	6496	1474	6.3	
JX-42*	硅质白云岩	雾迷山组第四亚组顶部	6439	1476	3.3	18.5
JX-35*	硅质条带白云岩	雾迷山组第二亚组	4618	1503	8.7	9.9
JX-34*	硅质条带白云岩	雾迷山组第二亚组	4421	1506	10.1	
JX-32*	硅质条带白云岩	雾迷山组第二亚组	4027	1512	10.3	3.0
JX-31	白云岩	雾迷山组第二亚组	3828	1515	5.2	5.0
JX-30*	硅质条带白云岩	雾迷山组第一亚组	3810	1518	11.0	
JX-28	白云岩	雾迷山组第一亚组	3668	1524	5.4	7.2
JX-24*	硅质条带白云岩	雾迷山组第一亚组	3384	1536	5.7	18.8
JX-22	泥晶白云岩	雾迷山组第一亚组底部	3310	1539	4.9	5.7
JX-21*	硅质条带白云岩	杨庄组顶部	3180	1542	3.3	
JX-20*	硅质条带白云岩	杨庄组顶部	2910	1545	12.9	0.0
JX-19*	硅质条带白云岩	高于庄组第四亚组顶部	2473	1548	12.5	
JX-17	含沥青质白云岩	高于庄组第四亚组顶部	2166	1554		6.9
JX-16	白云质灰岩	高于庄组第三亚组	1991	1557	1.0	9.4
JX-14	白云质灰岩	高于庄组第三亚组	1816	1560	0.7	13.4
JX-13	白云质灰岩	高于庄组第三亚组	1641	1565	0.8	12.1
JX-67	白云岩	团山子组顶部	510	1630	0.0	

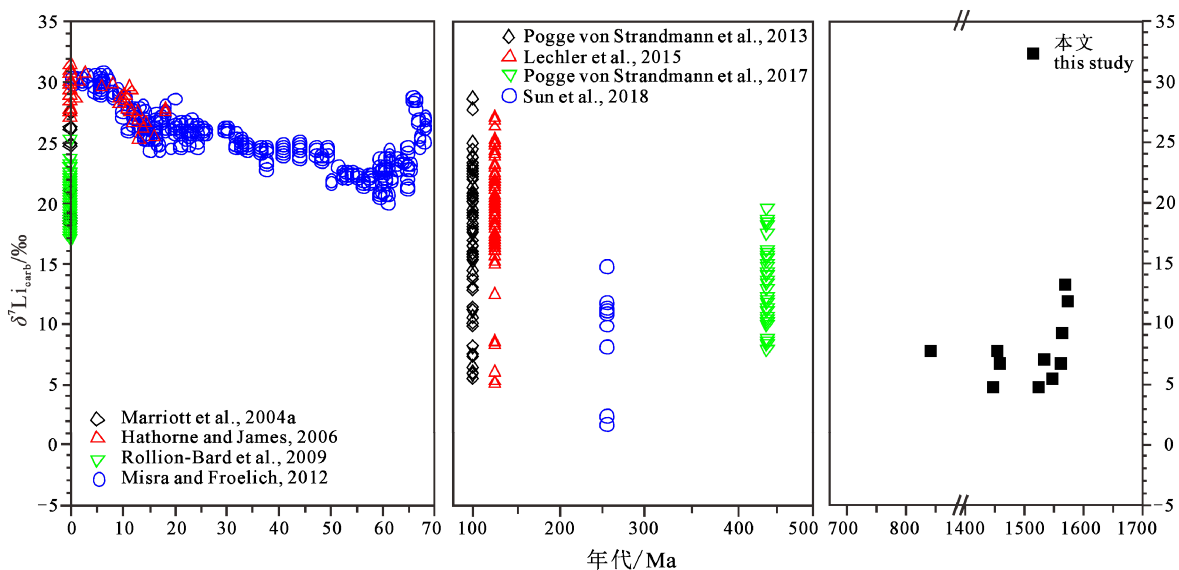
注: 10 个硅质条带白云岩样品标记为*。

3.3 中—新元古代纯净原始碳酸盐岩的锂同位素组成

前人及本人测定的不同时代不同类型海相碳酸盐的锂同位素组成示于图 1 中。包括新生代以来浮游有孔虫和珊瑚的锂同位素组成(Marriott et al., 2004a; Hathorne and James, 2006; Rollion-Bard et al., 2009; Misra and Froelich, 2012); 古生代和中生代海相碳酸盐岩的锂同位素组成(Pogge von Strandmann et al., 2013, 2017; Lechler et al., 2015; Sun et al., 2018); 以及蓟县剖面中—新元古代海相碳酸盐岩的锂同位素组成(表 1)。结果显示在 1630 ~ 800 Ma, 蓟县剖面白云岩和灰岩等纯净碳酸盐岩的 $\delta^7\text{Li}_{\text{carb}}$ 范围在 4.9‰ ~ 13.4‰ 之间(表 1 及图 2), 平均 8.03‰, 明显低于现代海洋碳酸盐的锂同位素组成。

从古至今, 海相碳酸盐锂同位素组成呈现出一个明显的逐渐升高的演化趋势, 我们测定的中—新元古代海相碳酸盐岩锂同位素组成的数据点(图 2 中实心正方形所示)刚好符合 $\delta^7\text{Li}_{\text{carb}}$ 的这种演化趋势。古生代和中生代海相碳酸盐岩的锂同位素组成只有四个事件尺度的记录, 分别为赫南特(Hirnantian)冰期, 大洋缺氧事件(Oceanic Anoxic Event)OAE1a, OAE2 以及二叠纪—三叠纪界线(Permian-Triassic boundary, PTB)。重大地质事件引起的海相碳酸盐的锂同位素变化幅度较大, 主要原因包括大陆硅酸盐风化强度、大气 CO_2 浓度以及温度变化(Pogge von Strandmann et al., 2020)等, 也不排除海水 pH 值波动引起的可能, 但前人未涉及这方面的研究。例如, 事件尺度的碳酸盐锂同位素组

成显示出了很大的变化, 具体原因分别如下: 奥陶纪末赫南特冰期(~445 Ma)碳酸盐岩锂同位素的变化受硅酸盐风化作用的影响, $\delta^7\text{Li}$ 的正漂移, 暗示硅酸盐风化作用减弱。锂-碳耦合模型的研究表明, 冰期的开始可能是由二氧化碳排气减弱引起的, 造成了全球的突然降温, 以及更低的风化速率。低二氧化碳情况的缓解使得冰川消退, 气候得以恢复(Pogge von Strandmann et al., 2017)。PTB 附近碳酸盐岩的 $\delta^7\text{Li}$ 值出现了偏离演化趋势的低值, 是由于大气温室气体浓度短时大幅升高, 增强了地表一致风化(congruent weathering)作用(产生很少或不产生次生黏土矿物, 造成水溶液与硅酸盐原岩具有相似的锂同位素组成, $\delta^7\text{Li}$ 低, Li 浓度高)造成的(Sun et al., 2018)。OAE1a 出现的锂同位素低值与硅酸盐风化加强, 有机碳埋藏增加有关, 与 OAE2 的情况类似(Lechler et al., 2015)。建立的地质模型表明, 大火成岩省的喷发导致大气中 CO_2 浓度升高和全球变暖, 从而引发了大洋缺氧事件 OAE2。全球变暖伴随着 20 万年间铁镁硅酸盐风化的加强, 并促使大气 CO_2 水平降低。风化作用输送营养物质进入海洋, 使初级生产力上升, 这一过程连同有机碳的埋藏使 CO_2 迅速恢复并稳定成为可能(Pogge von Strandmann et al., 2013)。Pogge von Strandmann et al. (2020) 最新的研究认为赫南特冰期、PTB 以及 OAE 的 $\delta^7\text{Li}$ 的大幅变化可能是温度的变化造成的, 是受大陆风化和黏土形成驱动的和温度相关的分馏。



珊瑚样品(Marriott et al., 2004a; Rollion-Bard et al., 2009); 有孔虫样品(Hathorne and James, 2006; Misra and Froelich, 2012); 海相碳酸盐全岩(Pogge von Strandmann et al., 2013, 2017; Lechler et al., 2015 and Sun et al., 2018)。

Aragonitic corals (Marriott et al., 2004a; Rollion-Bard et al., 2009); planktonic foraminifera (Hathorne and James, 2006; Misra and Froelich, 2012); marine carbonates (Pogge von Strandmann et al., 2013, 2017; Lechler et al., 2015 and Sun et al., 2018)。

图 2 碳酸盐锂同位素组成的长期演化曲线图(空心符号引自前人数据, 实心正方形为本次研究数据)

Fig. 2 Comparison of the authors' Mesoproterozoic $\delta^7\text{Li}_{\text{carb}}$ data and previously published data since the Ordovician (the open symbols are quoted from the previously published data, and the solid square is the data of this study)

3.4 碳酸盐岩锂同位素组成对海水 pH 值的制约

海相碳酸盐的硼同位素组成($\delta^{11}\text{B}_{\text{carb}}$)可以用来重建海水 pH 值, 条件是需要限定海水的硼同位素组成($\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}}$)或者 $\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}}$ 是稳定的。海水的硼同位素组成在地质历史上具有很大的变化, 从古至今呈现出明显的上升趋势(Paris et al., 2010; 赵悦等, 2019)。现代海水的硼同位素组成为大约 39.6‰(Foster et al., 2010); 自中新世以来, $\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}}$ 的变化为 $\pm 2\%$ (Pearson and Palmer, 2000); $\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}}$ 在二叠纪—三叠纪界线(PTB)附近约为 34‰或 36.8‰(Clarkson et al., 2015); 古生代海水硼同位素的最低值为大约 31‰(Joachimski et al., 2005); 在成冰纪末期(635 Ma), $\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}}$ 的最低值为 25‰(Kasemann et al., 2010)。

$\delta^{11}\text{B}_{\text{carb}}$ -pH 值的计算公式如下:

$$\text{pH} = pK_B^* - \lg\left(\frac{\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}} - \delta^{11}\text{B}_{\text{carb}}}{\alpha_{3-4} \times \delta^{11}\text{B}_{\text{carb}} - \delta^{11}\text{B}_{\text{sw}} + 1000 \times (\alpha_{3-4} - 1)}\right)$$

其中, $\alpha_{3-4} = \frac{^{10}\text{R}_{(\text{B}(\text{OH})_3)}}{^{10}\text{R}_{(\text{B}(\text{OH})_2^-)}}$

在缺乏进一步约束的条件下, 通常选用在 $T = 25^\circ\text{C}$, $S = 35 \text{ g/kg}$ 和 $P = 1 \text{ atm}$ 条件下的硼酸表现电离常数 $pK_B^* = 8.597$ (Dickson, 1990); 硼酸和硼酸根之间的分馏系数 α_{3-4} (受 pH 值的影响大, 对温度、压力及盐度的依赖性较小)变化于 1.019~1.033 之间(Kakihana et al., 1977; Sanyal et al., 2000; Zeebe et al., 2003; Klochko et al., 2006), 本研究中最通用的值 1.026(Nir et al., 2015)。 $\delta^{11}\text{B}_{\text{carb}}$ 长期的演化趋势首先要归因于 $\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}}$ 的变化, 其次是海水 pH 值的变化。在根据中—新元古代 $\delta^{11}\text{B}_{\text{carb}}$ 计算 $\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}}$ 值时, 我们先后假设 $\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}}$ 不变以及 pH 值不变的 2 种情况进行了讨论, 计算过程不是本文的研究重点, 在此不予赘述, 只介绍主要结论。

1630—800 Ma 以来, 原始碳酸盐硼同位素的组成范围是 0.0‰~11.0‰, 平均为 4.81‰(表 1)。假定 pH 值在 7.5~8.3 之间变化, 用每个组的硼同位素平

均值计算出中元古海水的硼同位素组成, 在 1630—1400 Ma, $\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}}$ 显著上升, 从 $(21 \pm 3)\%$ 增长至 $(29 \pm 3)\%$, 在铁岭组约 1400 Ma 碳酸盐及海水的 $\delta^{11}\text{B}$ 出现峰值, 在新元古代早期(景儿峪组)降至 $(25 \pm 3)\%$, 与 Kasemann et al.(2010)计算的成冰纪末期(635 Ma)的 $\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}}$ 值(25‰)一致。另一方面, 若假设 $\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}}$ 不变, 铁岭组第二段灰岩中海绿石形成需要的 pH 范围为 7.5~8.5(Ordin and Matter, 1981; Mei et al., 2008), 计算出海水的 pH 值变化范围为 7.4~8.3 时, $\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}}$ 为 $\sim 25\%$ 。硼在海洋中的驻存时间大约是 10~20 Ma(Lemarchand et al., 2002; Foster et al., 2010)远小于本研究中的时间尺度。因此, 海水的硼同位素组成不太可能在中元古代保持不变。根据以上结论选定中新元古代海水的硼同位素组成平均值 $\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}} = 25\%$, 以及碳酸盐的硼同位素组成 $\delta^{11}\text{B}_{\text{carb}}$ 计算出对应海水的 pH 值(表 2)。

我们对于蓟县剖面中—新元古代海相碳酸盐岩碳酸盐相的锂、硼同位素进行的初步研究显示, 原始碳酸盐岩的锂同位素组成与硼同位素组成及海水的 pH 值呈明显反相关关系, 线性公式如图 3a、b 所示; 同时, 硅质条带白云岩的硼、锂同位素组成也呈明显反相关关系(图 3c)。碳酸盐及二氧化硅溶解/沉淀明显受温度和 pH 值控制(Walther and Helgeson, 1977; 韩吟文等, 2003), 在常温 $\text{pH} > 7.8$ 的偏碱性环境中以碳酸盐沉淀为主, 在常温 $\text{pH} < 7.8$ 的偏酸性环境中以二氧化硅沉淀为主, 在 $\text{pH} \approx 7.8$ 的弱碱性环境碳酸盐和二氧化硅可能共沉淀。赵悦等(2019)发现硅质条带白云岩碳酸盐相的 $\delta^{11}\text{B}_{\text{carb}}$ 值普遍高于白云岩和灰岩的 $\delta^{11}\text{B}_{\text{carb}}$ 值, 且 $\delta^{11}\text{B}_{\text{carb}}$ 与燧石的 $\delta^{30}\text{Si}$ 呈反相关的关系, 因而认为蓟县中元古界地层剖面中密集互层平行产出的燧石条带与白云石条带可能是生物活动引起的局部沉积环境的 pH 值频繁变化造成的。硅质条带白云岩的硼、锂同位素存在非常好的相关性, 正好佐证了碳酸盐的锂

表 2 通过碳酸盐岩锂、硼同位素组成计算得到的中—新元古代海水 pH 值结果
Table 2 The pH of Mesoproterozoic to early Neoproterozoic calculated by the $\delta^7\text{Li}$ and $\delta^{11}\text{B}$ values for carbonate-associated fraction of carbonate rocks

样品编号	岩性	$\delta^7\text{Li}_{\text{carb}}/\%$	$\delta^{11}\text{B}_{\text{carb}}/\%$	按 $\delta^{11}\text{B}_{\text{carb}}$ -pH 公式计算得到的 pH 值($\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}} = 25\%$)
JX-58	灰岩	8.0	3.7	8.0
TL-3	叠层石	4.9	7.8	8.3
TL-1	灰岩	6.9	5.9	8.2
JX-31	白云岩	5.0	5.2	8.1
JX-28	白云岩	7.2	5.4	8.1
JX-22	泥晶白云岩	5.7	4.9	8.1
JX-16	灰岩	9.4	1.0	7.5
JX-14	白云质灰岩	13.4	0.7	7.4
JX-13	白云质灰岩	12.1	0.8	7.5

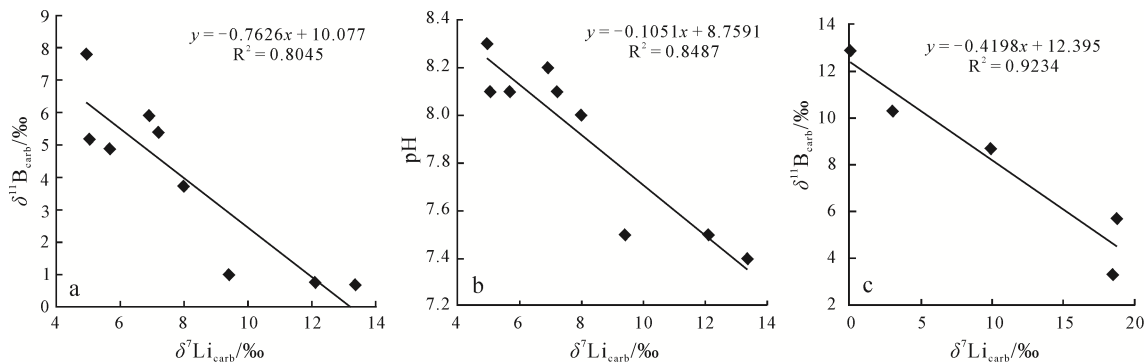


图3 蓟县剖面碳酸盐岩的锂同位素组成与硼同位素组成(a)及海水 pH(b) ($\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}}=25\text{‰}$)的关系图, 蓟县剖面硅质条带白云岩的锂同位素组成与硼同位素组成的关系图(c)

Fig. 3 Correlations between $\delta^{11}\text{B}_{\text{carb}}$ and $\delta^7\text{Li}_{\text{carb}}$ (a), $\delta^7\text{Li}_{\text{carb}}$ and pH ($\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}}=25\text{‰}$) (b) from carbonate-associated fraction in Jixian section, and $\delta^{11}\text{B}_{\text{carb}}$ and $\delta^7\text{Li}_{\text{carb}}$ (c) from siliceous banded dolomite samples in Jixian section

同位素与 pH 值之间存在明显相关性, 可以成为一种潜在的古海水 pH 替代性指标, 具体影响机制还待进一步研究。若锂同位素可以对海水 pH 值施加独立约束, 对重建古海水的硼同位素组成可谓是有重大意义。

古海洋特别是地球早期海水的 pH 值演化是科学家长期关注的一个重大科学问题, 但由于缺乏有效技术手段这一问题一直没有解决, 海相碳酸盐的硼、锂同位素联合研究有可能为解决这一重大科学问题开辟新的途径, 对古海洋 pH 值演化提出新的制约。

4 结论

(1) 蓟县剖面纯净原始碳酸盐的锂同位素组成范围为 4.9‰ ~ 13.4‰, 平均 8.03‰, 明显低于现代海洋碳酸盐的锂同位素组成, 中元古以来到现代碳酸盐(岩)锂同位素组成总体呈上升趋势。

(2) 蓟县剖面中新元古代海相碳酸盐岩碳酸盐相的硼、锂同位素初步研究结果显示, 纯净原始碳酸盐岩的锂同位素组成与硼同位素组成及海水的 pH 值($\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}}=25\text{‰}$)呈明显反相关关系; 硅质条带白云岩的硼、锂同位素组成也成显著反相关关系, 说明碳酸盐的锂同位素确实有可能成为一种潜在的 pH 值替代性指标, 若锂同位素可以对海水 pH 值施加独立约束, 对重建古海水的硼、锂同位素组成和 pH 值可谓意义重大。

(3) $\delta^7\text{Li}$ -pH 关系的校准研究刚刚起步, 需要进一步开展实验研究和 pH 对锂同位素分馏控制的机制研究, 进一步开展古老海相沉积碳酸盐的硼、锂同位素对比研究。

Acknowledgements:

This study was supported by National Key Research & Development Program of China (No. 2017YFC0602705), and Central Public-interest Sci-

tific Institution Basal Research Fund (No. KK1913).

参考文献:

- 苟龙飞, 金章东, 邓丽, 孙贺, 于慧敏, 张飞. 2017. 高效分离 Li 及其同位素的 MC-ICP-MS 精确测定[J]. 地球化学, 46(6): 528-537.
- 韩吟文, 马振东, 张宏飞, 张本仁, 李方林, 高山, 鲍征宇. 2003. 地球化学[M]. 北京: 地质出版社: 109-113.
- 史晓颖, 张传恒, 蒋干清, 刘娟, 王议, 刘典波. 2008. 华北地台中元古代碳酸盐中的微生物成因构造及其生烃潜力[J]. 现代地质, 22(5): 669-682.
- 苏媛娜, 田世洪, 李真真. 2011. MC-ICP-MS 高精度测定 Li 同位素分析方法[J]. 地学前缘, 18(2): 304-314.
- 汤冬杰, 史晓颖, 裴云鹏, 蒋干清, 赵贵生. 2011. 华北中元古代陆表海氧化还原条件[J]. 古地理学报, 13(5): 563-580.
- 肖应凯, 李华玲, 刘卫国, 王秀芳, 蒋少涌. 2008. 无机碳酸盐沉积的硼同位素分馏—— $\text{B}(\text{OH})_3$ 掺入碳酸盐的证据[J]. 中国科学 D 辑: 地球科学, 38(10): 1309-1317.
- 赵悦, 侯可军, 田世洪, 杨丹, 苏媛娜. 2015. 常用锂同位素地质标准物质的多接收器电感耦合等离子体质谱分析研究[J]. 岩矿测试, 34(1): 28-39.
- 赵悦, 李延河, 范昌福, 胡斌, 高建飞. 2019. 华北蓟县中元古代剖面中燧石条带的形成机制——硼硅同位素证据[J]. 地质学报, 93(8): 2055-2067.

References:

- BRAY A. 2001. The Geochemistry of Boron and Lithium in Mid-ocean Ridge Hydrothermal Vent Fluids[D]. Durham: University of New Hampshire.
- CHAN L H, EDMOND J M, THOMPSON G, GILLIS K. 1992. Lithium isotopic composition of submarine basalts: Implications for the lithium cycle in the oceans[J]. Earth and Planetary Science Letters, 108: 151-160.
- CHAN L H, EDMOND J M, THOMPSON G. 1993. A lithium isotope study of hot springs and metabasalts from midocean ridge hydrothermal systems[J]. Geophysical Research, 98: 9653-9659.
- CLARKSON M O, KASEMANN S A, WOOD R A, LENTON T M, DAINES S J, RICHOSZ S, OHNEMUELLER F, MEIXNER A, POULTON S W, TIPPER E T. 2015. Ocean acidification and the Permo-Triassic mass extinction[J]. Science, 348: 229-232.
- DICKSON A G. 1990. Thermodynamics of the dissociation of boric acid in synthetic seawater from 273.15 to 318.15 K[J].

- Deep-Sea Research, 37: 755-766.
- FOSTER G L, POGGE VON STRANDMANN P A E, RAE J W B. 2010. Boron and magnesium isotopic composition of seawater[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 11: Q08015, doi:10.1029/2010GC003201.
- FÜGER A, KONRAD F, LEIS A, DIETZEL M, MAVROMATIS V. 2019. Effect of growth rate and pH on lithium incorporation in calcite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 248: 14-24.
- GABITOV R I, SCHMITT A K, ROSNER M, MCKEEGAN K D, GAETANI G A, COHEN A L, WATSON E B, HARRISON T M. 2011. In situ $\delta^7\text{Li}$, Li/Ca, and Mg/Ca analyses of synthetic aragonites[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 12: Q03001. doi: 10.1029/2010GC003322.
- GAILLARDET J, ALLÈGRE C J. 1995. Boron isotopic compositions of corals: seawater or diagenesis record?[J] *Earth and Planetary Science Letters*, 136: 665-676.
- GOU Long-fei, JIN Zhang-dong, DENG Li, SUN He, YU Hui-min, ZHANG Fei. 2017. Efficient purification for Li and high-precision and accuracy determination of Li isotopic compositions by MC-ICP-MS[J]. *Geochimica*, 46(6): 528-537(in Chinese with English abstract).
- HAN Yin-wen, MA Zhen-Dong, ZHANG Hong-Fei, ZHANG Ben-ren, LI Fang-lin, GAO Shan, BAO Zheng-yu. 2003. *Geochemistry[M]*. Beijing: Geological Publishing House: 109-113 (in Chinese).
- HATHORNE E C, JAMES R H. 2006. Temporal record of lithium in seawater: A tracer for silicate weathering?[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 246: 393-406.
- HOEFS J, SYWALL M. 1997. Lithium isotope composition of Quaternary and Tertiary biogenic carbonates and a global lithium isotope balance[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 13: 2679-2690.
- HUH Y, EDMOND J M. 1998. On the interpretation of the oceanic variations in $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ as recorded in marine limestone[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 107: 293-305.
- HUH Y S, CHAN L H, EDMOND J M. 2001. Lithium isotopes as a probe of weathering processes: Orinoco River[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 194: 189-199.
- JOACHIMSKI M M, SIMON L, VAN GELDERN R., LÉCUYER C. 2005. Boron isotope geochemistry of Paleozoic brachiopod calcite: Implications for a secular change in the boron isotope geochemistry of seawater over the Phanerozoic[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69: 4035-4044.
- KAKIHANA H, KOTAKA M, SATOH S, NOMURA M, OKAMOTO M. 1977. Fundamental studies on the ion-exchange separation of boron isotopes[J]. *Bulletin of the Chemical society of Japan*, 50(1): 158-163.
- KASEMANN S A., PRAVE A R, FALLICK A E., HAWKESWORTH C J, HOFFMANN K H. 2010. Neoproterozoic ice ages, boron isotopes, and ocean acidification: Implications for a snowball Earth[J]. *Geology*, 38(9): 775-778.
- KISAKÜREK B, WIDDOWSON M, JAMES R H. 2004. Behavior of Li isotopes during continental weathering: the Bidar laterite profile, India[J]. *Chemical Geology*, 212: 27-44.
- KLOCHKO K, KAUFMAN A J, YAO W, BYRNE R H, TOSSELL J A. 2006. Experimental measurement of boron isotope fractionation in seawater[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 248: 276-285.
- LECHLER M, POGGE VON STRANDMANN P A E, JENKYN H C, PROSSER G, PARENTE M. 2015. Lithium-isotope evidence for enhanced silicate weathering during OAE 1a(Early Aptian Selli event)[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 432: 210-222.
- LEMARCHAND D, GAILLARDET J, LEWIN E, ALLÈGRE C J. 2002. Boron isotope systematics in large rivers: implications for the marine boron budget and paleo-pH reconstruction over the Cenozoic[J]. *Chemical Geology*, 190(1-4): 123-140.
- MARRIOTT C S, HENDERSON G M, CROMPTON R, STAUBWASSER M, SHAW S. 2004a. Effect of mineralogy, temperature, and salinity on Li/Ca and Li isotopic composition of calcium carbonate[J]. *Chemical Geology*, 212: 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 incorporation into calcium carbonate[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 222: 615-624.
- MEI Ming-xiang, YANG Feng-jie, GAO Jin-han, MENG Qing-fen. 2008. Glauconites Formed in the High-energy Shallow-Marine Environment of the Late Mesoproterozoic: Case Study from Tieling Formation at Jixian Section in Tianjin, North China[J]. *Earth Science Frontiers*, 15(4): 146-158.
- MILLOT R, GUERROT C, VIGIER N. 2004. Accurate and High - Precision Measurement of Lithium Isotopes in Two Reference Materials by MC-ICP-MS[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 28: 153-159.
- MILLOT R, SCAILLET B, SANJUAN B. 2010. Lithium isotopes in island arc geothermal systems: Guadeloupe, Martinique(French West Indies)and experimental approach[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74: 1852-1871.
- MISRA S, FROELICH P N. 2009. Measurement of lithium isotope ratios by quadrupole-ICP-MS: application to seawater and natural carbonates[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 24: 1524-1533.
- MISRA S, FROELICH P N. 2012. Lithium isotope history of Cenozoic seawater: Changes in silicate weathering and reverse weathering[J]. *Science*, 335: 818-823.
- MORIGUTI T, NAKAMURA E. 1998. High-yield lithium separation and the precise isotopic analysis for natural rock and aqueous samples[J]. *Chemical Geology*, 145: 91-104.
- NIR O, VENGOSH A, HARKNESS J S, DWYER G S, LAHAV O. 2015. Direct measurement of the boron isotope fractionation factor: Reducing the uncertainty in reconstructing ocean paleo-pH[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 414: 1-5.
- OHMOTO H. 1999. Redox state of the Archaean atmosphere: Evidence from detrital heavy minerals in ca.3250-2750 Ma sandstones from the Pilbara Craton, Australia: Comment and Reply[J]. *Geology*, 27: 1151-1152.
- OHMOTO H, WATANABE Y, KUMAZAWA K. 2004. Evidence from massive siderite beds for a CO₂-rich atmosphere before, 1.8 billion years ago[J]. *Nature*, 429(27): 395-399.
- ODIN G S, MATTER A. 1981. De glauconiarum origine[J]. *Sedimentology*, 28: 611-641.
- PAGANI M, LEMARCHAND D, SPIVACK A, GAILLARDET J. 2005. A critical evaluation of the boron isotope-pH proxy: The accuracy of ancient ocean pH estimates[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(4): 953-961.
- PALMER M R, PEARSON P N. 2003. A 23,000-year record of surface water pH and pCO₂ in the western equatorial Pacific Ocean[J]. *Science*, 300: 480-482.
- PARIS G, BARTOLINI A, DONNADIEU Y, BEAUMONT V,

- GAILLARDET J. 2010. Investigating boron isotopes in a middle Jurassic micritic sequence: Primary vs. diagenetic signal[J]. *Chemical Geology*, 275: 117-126.
- PEARSON P N, PALMER M R. 2000. Atmospheric carbon dioxide concentrations over the past 60 million years[J]. *Nature*, 406: 695-699.
- PENNISTON-DORLAND S, LIU Xiao-ming, RUDNICK R L. 2017. Lithium Isotope Geochemistry[J]. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*. Mineralogical Society of America, 82(6): 165-217.
- PISTINER J S, HENDERSON G M. 2003. Lithium-isotope fractionation during continental weathering processes[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 214: 327-339.
- POGGE VON STRANDMANN P A E, JENKYN S H C, WOODFINE R G. 2013. Lithium isotope evidence for enhanced weathering during Oceanic Anoxic Event 2[J]. *Nature Geoscience*, 6: 668-672.
- POGGE VON STRANDMANN P A E, DESROCHERS A, MURPHY M J, FINLAY A J, SELBY D, LENTON T M. 2017. Global climate stabilization by chemical weathering during the Hirnantian glaciation[J]. *Geochemical Perspectives Letters*, 3: 230-237.
- POGGE VON STRANDMANN P A E, SCHMIDT D N, PLANAVSKY N J, WEI GUANGYI, TODD C L, BAUMANN K-H. 2019. Assessing bulk carbonates as archives for seawater Li isotope ratios[J]. *Chemical Geology*, 530: 1-11.
- POGGE VON STRANDMANN P A E, KASEMANN S A, WIMPENNY J B. 2020. LITHIUM AND LITHIUM ISOTOPES IN EARTH'S SURFACE CYCLES[J]. *Elements*, 16: 253-258.
- RILEY J P, TONGUDAI M. 1964. The lithium content of sea water[J]. *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts*, 11(4): 563-568.
- ROBERTS J, KACZMAREK K, LANGER G, SKINNER L C, BIJMA J, BRADBURY H, TURCHYN A V, LAMY F, MISRA S. 2018. Lithium isotopic composition of benthic foraminifera: A new proxy for paleo-pH reconstruction[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 236: 336-350.
- ROLLION-BARD C, VIGIER N, MEIBOM A, BLAMART D, REYNAUD S, RODOLFO-METALPA R, MARTIN S, GATTUSO J-P. 2009. Effect of environmental conditions and skeletal ultrastructure on the Li isotopic composition of scleractinian corals[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 286: 63-70.
- RUDNICK R L, TOMASACK P B, NJO H B, GARDNER L R. 2004. Extreme lithium isotopic fractionation during continental weathering revealed in saprolites from South Carolina[J]. *Chemical Geology*, 212: 45-57.
- SANYAL A, HEMMING N G, HANSON G N, BROECKER W S. 1995. Evidence for a higher pH in the glacial ocean from boron isotopes in foraminifera[J]. *Nature*, 373: 234-236.
- SANYAL A, HEMMING N G, BROECKER W S, LEA D W, SPERO H J, HANSON G N. 1996. Oceanic pH control on the boron isotopic composition of foraminifera: evidence from culture experiments[J]. *Paleoceanography and Paleoclimatology*, 11: 513-517.
- SANYAL A, NUGENT M, REEDER R J, BIJMA J. 2000. Seawater pH control on the boron isotopic composition of calcite: evidence from inorganic calcite precipitation experiments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64: 1551-1555.
- SHI Xiao-ying, ZHANG Chuan-heng, JIANG Gan-qing, LIU Juan, WANG Yi, LIU Dian-bo. 2008. Microbial mats from the Mesoproterozoic carbonates of the North China platform and their potential for Hydrocarbon-Generation[J]. *Geoscience*, 22(5): 669-682(in Chinese with English abstract).
- SU Ai-na, TIAN Shi-hong, LI Zhen-zhen, HOU Zeng-qian, HOU Ke-jun, HU Wen-jie, GAO Yan-guang, YANG Dan, LI Yan-he, YANG Zhu-sen. 2011. High-precision measurement of lithium isotopes using MC-ICP-MS[J]. *Earth Science Frontiers*, 18(2): 304-314(in Chinese with English abstract).
- SUN He, XIAO Yi-lin, GAO Yong-jun, ZHANG Gui-jie, CASEY J F, SHEN Ya-nan. 2018. Rapid enhancement of chemical weathering recorded by extremely light seawater lithium isotopes at the Permian-Triassic boundary[J]. *PNAS*, 115(15): 3782-3787.
- TANG Dong-jie, SHI Xiao-ying, PEI Yun-peng, JIANG Gan-qing, ZHAO Gui-sheng. 2011. Redox status of the Mesoproterozoic epeiric sea in North China[J]. *Journal of Palaeogeography*, 13(5): 563-580(in Chinese with English abstract).
- TANG Yan-jie, ZHANG Hong-fu, NAKAMURA E, MORIGUTI T, KOBAYASHI K, YING Ji-feng. 2007. 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*, 71(17): 4327-4341.
- TAYLOR H L, KELL DUIVESTEIN I J, FARKAŠ J, DIETZEL M, DOSSETO A. 2019. Technical note: Lithium isotopes in dolostone as a palaeo-environmental proxy – an experimental approach[J]. *Climate of the Past*, 15: 635-646.
- VIGIER N, ROLLION-BARD C, LEVENSON Y, EREZ J. 2015. Lithium isotopes in foraminifera shells as a novel proxy for the ocean dissolved inorganic carbon(DIC)[J]. *Comptes Rendus Geoscience*, 347: 43-51.
- WALTHER J V, HELGESON H C. 1977. Calculation of the thermodynamic properties of aqueous silica and the solubility of quartz and its polymorphs at high pressures and temperatures[J]. *American Journal of Science*, 277: 1315-1351.
- XIAO Ying-kai, LI Hua-ling, LIU Wei-guo, WANG Xiu-fang, JIANG Shao-yong. 2008. Boron isotope fractionation of inorganic carbonate deposits—evidence of B(OH)₃ incorporation of carbonate[J]. *Science in China Series D: Earth Science*, 38(10): 1309-1317(in Chinese).
- ZEEBE R E, WOLF-GLADROW D A, BIJMA J, HÖNISCH B. 2003. Vital effects in foraminifera do not compromise the use of $\delta^{11}\text{B}$ as a paleo-pH indicator: evidence from modeling[J]. *Paleoceanography*, 18(2): 1043. doi:10.1029/2003PA000881.
- ZHAO Yue, HOU Ke-jun, TIAN Shi-hong, YANG Dan, SU Ai-na. 2015. Study on measurements of Lithium isotopic compositions for common standard reference materials using multi-collector inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 34(1): 28-39(in Chinese with English abstract).
- ZHAO Yue, LI Yan-he, FAN Chang-fu, HU Bin, GAO Jian-fei. 2019. Formation mechanism of chert bands in the Mesoproterozoic Jixian Section: evidence from boron isotopes and silicon isotopes[J]. *Acta Geologica Sinica*, 93(8): 2055-2067(in Chinese with English abstract).