

显生宙碳氧磷循环与海洋锂同位素演化模块的开发与耦合

李子珩^{1*}, 陈中强¹, 黄元耕¹, 冯学谦¹, 方谦¹, 仇鑫程¹, 熊国林²,

魏广祎², 张飞飞²

1. 中国地质大学（武汉）地质微生物与环境全国重点实验室, 武汉 430078

2. 南京大学地球科学与工程学院, 关键地球物质循环与成矿全国重点实验室,
南京 210023

摘要

地质历史时期, 大陆硅酸盐风化是调节长时间尺度大气 CO_2 浓度与地球宜居性演化的关键过程。海相碳酸盐岩的锶 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) 和锂 ($\delta^7\text{Li}$) 同位素是示踪该过程的关键指标。由于二者受控于不同的地球化学过程影响, 对其开展联合数值模拟能够提供正交约束, 有效降低反演硅酸盐风化过程的多解性。碳-氧-磷-硫生物演化模型 (COPSE) 作为经典的生物地球化学模型, 已成功重现了显生宙无机碳同位素 ($\delta^{13}\text{C}$)、碳酸盐晶格硫同位素 ($\delta^{34}\text{S}$) 以及 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 的演化历史, 但现有锂循环模块较为简化, 尚难以匹配地质记录。为此, 本研究拟通过完善 COPSE 模型中的地表锂循环机制, 重建显生宙 $\delta^7\text{Li}$ 的演化趋势。研究发现陆地植物的繁盛能显著的改变表生地球系统锂循环, 导致海水锂同位素信号出现 20-30‰ 的正偏。新的 COPSE+Li 模型框架能够更精确地量化地球深时硅酸盐风化与碳循环过程。

关键词: 硅酸盐风化, 碳酸盐岩锂同位素 ($\delta^7\text{Li}$), 锂循环模型, COPSE 生物地球化学模型

收稿日期: 2026-01-03

基金项目: 本研究受国家自然科学基金重点项目 (42530209) 资助。李子珩受中国博士后创新人才计划资助 (BX20250074)

第一作者简介: 李子珩 (1996-), 男, 博士, 2025 年度博士后创新人才计划入选者。主要从事生物地球化学循环的数值模拟研究。ORCID: 0000-0003-4145-612X。E-mail: zihengli@cug.edu.cn

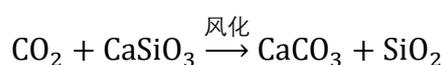
Abstract Silicate weathering regulates atmospheric CO₂ and planetary habitability on geological timescales. While marine carbonate strontium (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr) and lithium (δ⁷Li) isotopes are widely acknowledged weathering proxies, they are subject to distinct biogeochemical controls. Consequently, their combined analysis offers orthogonal constraints that resolve the non-uniqueness inherent in single-proxy reconstructions. The COPSE biogeochemical model has successfully simulated Phanerozoic trends in carbon-sulfur-strontium isotopes, yet its representation of the lithium cycle remains rudimentary and inconsistent with geological records. This study integrates a comprehensive lithium cycle into the COPSE framework. We aim to reproduce the major trends of Phanerozoic δ⁷Li, revealing that the rise of the land plants significantly changed the Li cycle, resulting in a sharp increase in marine δ⁷Li values. This new mode configuration refines our understanding of long-term carbon cycle dynamics.

Key words: silicate weathering, marine carbonate lithium isotope (δ⁷Li), lithium cycle module, COPSE biogeochemical modelling

1. 引言

1.1 为何模拟显生宙海水的锂循环

上世纪八十年代，美国地质学家 Robert Berner 在其研究中提出了碳酸盐岩-硅酸盐生物地球化学循环的概念 (Berner et al., 1983)，用以描述一个基础且缓慢的化学反应：



该反应体现了硅酸盐风化作为大气 CO₂ 的重要碳汇：通过从硅酸盐中释放钙-镁等阳离子，并最终形成碳酸盐岩沉积。这一过程在百万年的时间尺度上调控着大气-大陆-海洋表生地球系统，维持其长期稳定性。一方面，该循环与光合作用共同构成了地球宜居性的基础；另一方面，它也提供了地质时间尺度实现“双碳”目标的自然参照 (高伟斌等, 2023)。

过去半个世纪，地质学界逐步建立了以海相碳酸盐岩锶同位素 (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr)

和锂同位素 ($\delta^7\text{Li}$) 为关键指标, 结合生物地球化学模型的研究范式, 用以反演显生宙以来硅酸盐风化的演化及其对表生地球系统的影响 (汤艳杰等, 2009; Fu et al., 2021; Veizer et al., 1989; McArthur et al., 1994; Pogge von Strandman et al., 2013; Zhou et al., 2020; Kalderon-Asael et al., 2021; Wei et al., 2024; Chen et al., 2025)。在这一反演过程中, 锶与锂同位素分别提供了不同的信息。海水 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 主要记录硅酸盐 (包括玄武岩与花岗岩) 风化、碳酸盐风化, 火山去气等源区输入, 与碳酸盐岩沉积、海底风化等汇区输出和交代变质等等生物地球化学过程之间的同位素质量平衡 (Mills et al., 2014)。在该循环中, 锶同位素不发生显著分馏 (仅需考虑 ^{87}Rb 衰变为向 ^{87}Sr), 因此 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 主要反映的是各输入输出通量相对权重的变化。

与之不同, 海水 $\delta^7\text{Li}$ 并不直接指示原岩类型, 而主要受原岩风化、低温蚀变、反风化作用和次生地球化学过程中的同位素分馏控制。锂在河流搬运输及海洋沉积过程中与次生黏土矿物的形成密切相关, 该过程优先富集 ^6Li , 导致残留在水体中的 $\delta^7\text{Li}$ 升高。因此, 海水 $\delta^7\text{Li}$ 不仅反映硅酸盐风化过程, 更敏感于风化的一致性, 即原岩溶解 (一致风化) 与次生矿物形成 (不一致风化) 之间的比例。不一致风化程度越高, $\delta^7\text{Li}$ 值越高, 风化一致性越低 (Pogge von Strandmann and Henderson, 2015)。在实际研究中, 常引入“风化程度”或“风化强度” (weathering intensity, 定义为化学风化速率与物理剥蚀速率之比, Dellinger et al., 2015) 来描述这一控制机制: 次生矿物形成会导致风化程度升高, 并引起显著的锂同位素分馏。这意味着, 无论是河流输入还是海洋沉积, 锂在表生循环中均伴随强烈的同位素分馏效应。

因此, 对显生宙海水的锂循环开展模拟研究, 是对已有锶循环研究的重要补充。它能够更精细地刻画硅酸盐风化过程及其一致性, 从而更全面地理解风化对全球碳循环与气候的长期调控作用。为此, 构建一个同时涵盖锶-锂循环及其他关键表生过程 (如碳-磷-氧循环) 的数值模型, 已成为深入开展相关研究的必要前提。

1.2 现有模型的问题

COPSE 模型 (碳-氧-磷-硫生物演化模型) 通过正向模拟预测显生宙期间大气-海洋-陆地系统的成分演化历史及其控制机制 (Bergman et al., 2004; Lenton et al., 2018)。该模型在给定的外部驱动力下运行, 并通过将模拟的同位素趋势与实际观测数据对比来校准参数、验证假设。标准 COPSE 模型的主要输出包括大

气中的 CO₂ 和 O₂ 含量，海洋中的硫酸根浓度，以及显生宙尺度的无机碳同位素 ($\delta^{13}\text{C}$) 和海水硫酸盐硫同位素 ($\delta^{34}\text{S}$) 记录 (张莹刚等, 2023)。该模型框架具有可扩展性，可以通过修订外部驱动力、更新生物地球化学过程或加入新的同位素体系进行迭代升级。例如，已有研究在原始 COPSE 基础上成功整合了锶、铀和汞循环模块分别模拟了显生宙尺度的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (Mills et al., 2014) 和大量实例研究的海水铀同位素 ($\delta^{238}\text{U}$) (Clarkson et al., 2018; Zhang et al., 2020; Li et al., 2025, 2026) 及 $\delta^{202}\text{Hg}$ (Dal Corso et al., 2020) 的变化趋势。

COPSE 模型中亦包含一个锂循环模块 (修改自 Pogge von Strandmann et al., 2017)，但该模块对锂循环的描述过于简化。该模块将锂循环与碳循环耦合，其核心方程描述海水锂库 (N_{Li}) 的变化：

$$\frac{dN_{\text{Li}}}{dt} = F_r + F_h - F_{\text{sed}}$$

N_{Li} 代表海水锂库 (单位: mol)， F_x 代表的海洋锂库的输入和输出通量 (单位: mol/yr) (r 代表河流的, h 代表热液的, sed 代表沉积物的)。为了将锂循环与碳循环耦合在一起，这三部分通量被分别描述为：

$$F_r = k_r * F_{\text{silw_relative}}$$

$$F_h = k_h * D$$

$$F_{\text{sed}} = k_{\text{sed}} * N_{\text{Li}}$$

其中 k_x 为经验性分配系数。河流锂输入通量 (F_r) 与 COPSE 计算的硅酸盐风化通量成正比；热液输入通量 (F_h) 与火山排气作用 (D : DEGASS, COPSE 的外部驱动力之一) 成正比；锂的沉积输出通量 (F_{sed}) 则与海水锂库大小成正比。该模块的主要局限并不在于锂通量与碳循环的耦合方式，而在于其对各通量相关的同位素分馏过程和同位素值的描述过于简单。

在现有模块中，河流输入的锂同位素 (δ_r) 被设定为固定值 (3‰，虽可作为参数调节但缺乏独立过程控制)；热液输入的锂同位素值 (δ_h) 亦为固定值 (7‰)；而沉积过程的锂同位素分馏则被简化为一个固定差值 ($\delta_{\text{sed}} - \delta_{\text{seawater}} = -15\text{--}16\text{‰}$)。

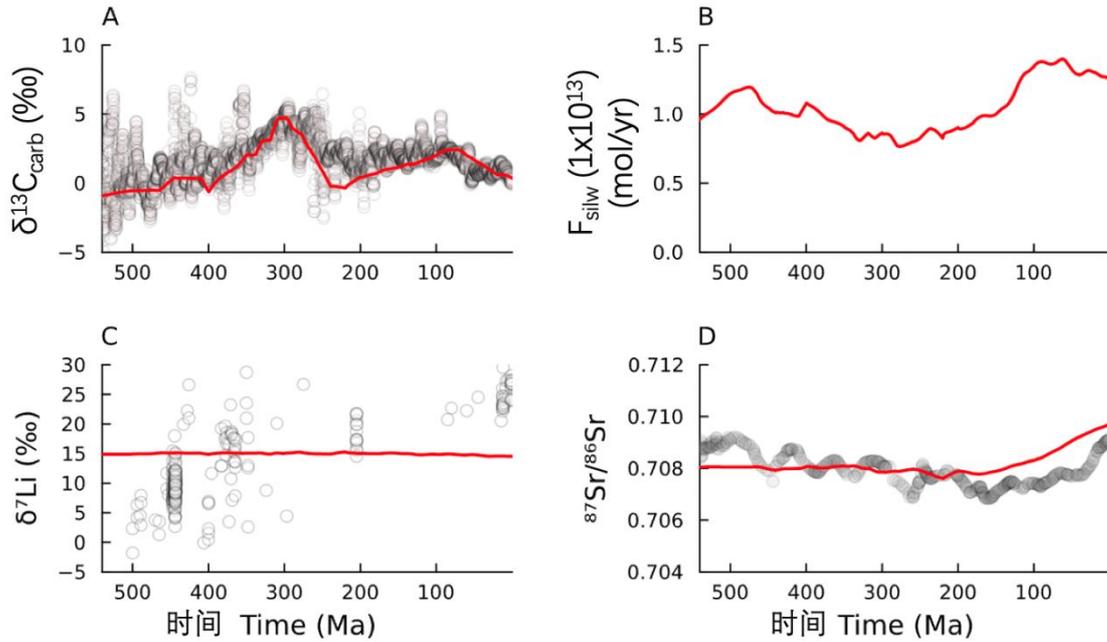


图 1 标准 COPSE 模型及简化锂循环模块的模型运行结果。 A. 模拟得到的海水无机碳同位素值 ($\delta^{13}\text{C}$, 红线) 与显生宙碳酸盐 $\delta^{13}\text{C}$ 记录 (据 Cramer and Jarvis, 2020) 的对比。B. 模拟的全球硅酸盐风化通量变化。C. 模拟的海水锂同位素值 ($\delta^7\text{Li}$, 红线) 与碳酸盐岩 $\delta^7\text{Li}$ 记录 (据 Kalderon-Asael et al., 2021) 的对比。D. 模拟的海水锶同位素 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, 红线) 与碳酸盐岩 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 记录 (据 McArthur et al., 2020) 的对比。

Figure 1. Modelling results of the standard-COPSE plus simplified lithium cycle module. A. Model data comparison of the marine carbonate carbon isotopes. Data source: Cramer and Jarvis (2020). B. Model predicted silicate weathering flux (unit: mol/yr). C. Model data comparison of the marine carbonate lithium isotopes. Data source: Kalderon-Asael et al. (2021). D. Model data comparison of the strontium isotopes. Data source: McArthur et al. (2020).

图 1 展示了标准 COPSE 模型及简化锂循环模块的运行结果。模型能够较好地拟合显生宙的碳同位素 (图 1A) 和锶同位素 (图 1D) 记录, 模拟的硅酸盐风化通量在显生宙期间变化幅度约 $\pm 25\%$ (图 1B)。然而, 由于模型中各端元锂同位素值固定不变, 模拟的海水锂同位素变化幅度远小于观测记录中高约 30‰ 的变化 (图 1C), 表明现有简化模块无法捕捉控制海水 $\delta^7\text{Li}$ 长期演化的关键过程。

2. 锂循环模块更新

为克服上述局限，本研究将近年来发展成熟的、具有物理基础（但没有长时间尺度碳氧磷循环）的锂循环模拟框架（Maffre et al., 2020; Kalderon-Asael et al., 2021; Liu et al., 2025）整合至 COPSE 模型中。更新后的模块能通过 COPSE 将锂循环与碳-磷-氧-硫-锶-铀等元素的循环更有效地耦合。让 COPSE 的外部驱动力直接参与控制锂循环的长尺度的变化趋势。以此，模型能同时输出碳-硫-铀-锂的同位素进行数据与模型对比，收敛参数，降低地球化学多解性。本次更新不涉及对锂循环生物地球化学过程或假设的根本性创新，主要基于前人工作（参考代码：<https://github.com/xyl96/Devonian-weathering-model/blob/main/MainModel>）进行耦合集成。

更新后的模块首先将锂循环与 COPSE 的关键外部驱动力 U（构造抬升参数）直接关联：

$$Denu = U * k_1 * k_{denu} = W + E$$

$$WC = 0.05 * WI^{-0.47}$$

其中，U 为无量纲的外部驱动力，Denu 为总剥蚀速率（单位:mm/yr），W 和 E 分别为化学风化速率和物理侵蚀速率， k_1 (=2500) 和 k_{denu} (=0.06) 为常数。同时这个等式定义侵蚀速率（Denu）等于化学风化（W）加上物理风化（E）。由此，化学风化占总剥蚀的比例即为风化程度（weathering intensity, WI）。风化程度进一步转换为风化一致性（weathering congruency, WC）由上述 WC 的公式来评价（Liu et al., 2025）。化学与物理风化过程采用基于 West (2012) 经典公式并历经迭代更新的方程描述（Maffre et al., 2022; Liu et al., 2025）：

$$WI = 1 - \exp[-k_{diss} * \left(1 - \exp(r * q) * \exp\left(\frac{Ea}{R * T_0} - \frac{Ea}{R * TEMP}\right) * \frac{\left(\frac{z}{Denu}\right)^{\sigma+1}}{\sigma + 1}\right)]$$

其中， k_{diss} 是原岩溶解的反应速率参数，R 是气体常数 (=8.314)， $r=7.6e5$ 。Ea 是硅酸盐溶解常数 (=4.53e4 J/mol)， $\sigma=-0.18$ 。z 是有效风化层厚度。该方程中，除常数外，主要变量为由驱动力 U 控制的侵蚀速率（Denu）和随时间变化的温

度 (TEMP)。

特别注意的是, 在标准的 COPSE 模型当中陆地径流 (runoff) 控制着玄武岩与碳酸盐风化通量 (Mills et al., 2014), 也因此对锂循环形成了直接的控制因素。在上述等式中参数 q 是陆地径流参数, 在之前锂的物理模型中 q 是降雨量的函数并最终受温度的变化量控制 (Liu et al., 2025)。这里我们直接将 q 替换为了标准 COPSE 中计算的与硅酸盐相关的径流变量, 这个变化没有在本质上改变 q 与温度变化之间的函数关系:

$$q = f_{runoff} = (1 + 0.038\Delta T)^{0.65}$$

$$\Delta T = k_c * \ln(CO_2) - k_l * t/570$$

不难发现, 温度变量成为连接锂循环与 COPSE 模型其他部分 (如碳循环控制的大气 CO_2 和气候) 的关键纽带。其中, 我们假设现代地球的平均温度为 15° , $TEMP = 15 + \Delta T$ 。 $k_c = 4.328^\circ C$ 是气候敏感性参数, $k_l = 7.4^\circ C$ 是太阳光度变化的敏感性参数, t 是时间 (单位: Ma) (Berner and Kothavala, 2001)。

河流输入的锂同位素值 (δ_{riv}) 被处理为原生硅酸盐风化信号 (δ_{rp}) 和次生矿物形成信号 (δ_{sec}) 的加权混合。其中, δ_{rp} 的计算结合了 Rayleigh 分馏模型 (Caves Rugenstein et al., 2019) 和 Batch 模型 (Maffre et al., 2020) 的方案 (Liu et al., 2025):

$$\delta_{rp} = \delta_{rp_Rayleigh} * (1 - WI) + \delta_{rp_Batch} * WI$$

$$\delta_{rp_Rayleigh} = \delta_{rock} - \ln(WC) * \frac{2.0 * 1e6}{TEMP^2}$$

$$\delta_{rp_Batch} = \delta_{rock} + (1 - WC) * \frac{2.0 * 1e6}{TEMP^2}$$

$$\delta_{sec} = \delta_{rock} - 10 * WC - 2$$

其中, δ_{rp} 、 δ_{sec} 受控于原岩的同位素信号 ($\delta_{rock} = 2.0\text{‰}$)、风化一致性 (WC) 与温度 ($TEMP$) 的调节 (Li and West, 2014), 因此, 改进后的锂循环模块通过与气候系统的强烈耦合, 实现了与 COPSE 核心生物地球化学循环的深度整合。

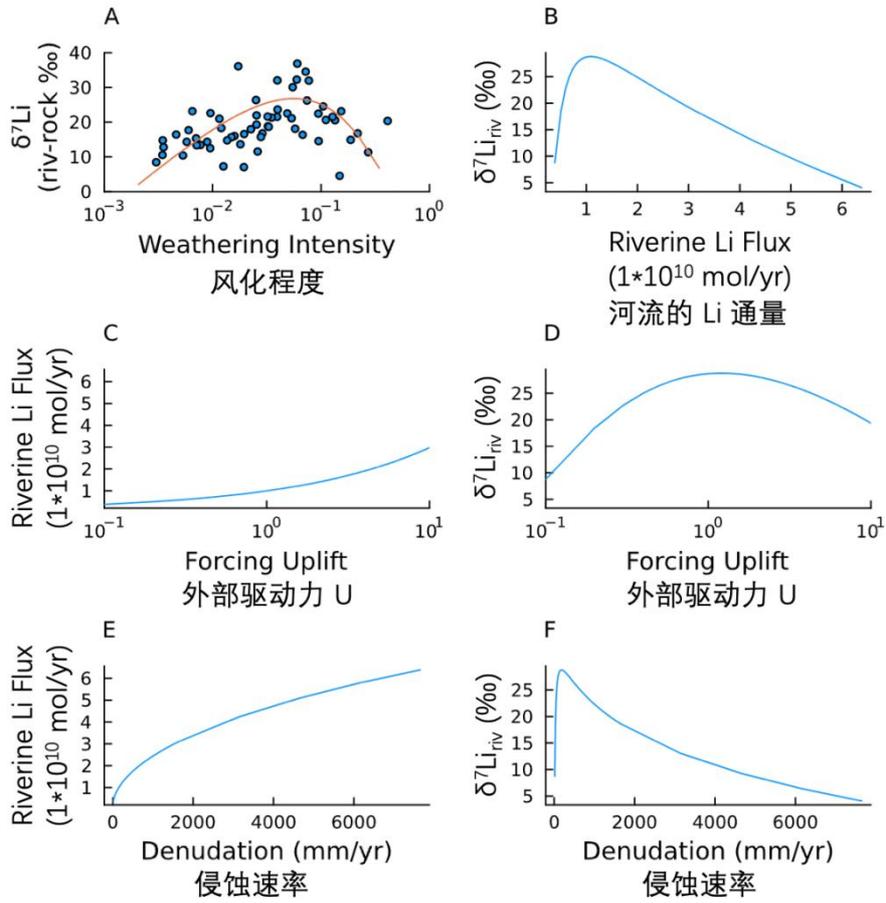


图 2 锂循环模块的输出与验证。A. 模拟得到的风化程度与河流锂同位素和原岩锂同位素差值 ($\delta^7\text{Li}_{\text{riv}} - \delta^7\text{Li}_{\text{rock}}$) 之间的“回旋镖”型特征。原始数据自现代观测值 (Dellinger et al., 2015)。B. 河流锂同位素随河流锂总通量的变化。C-F. COPSE 外部驱动力 U (即构造抬升参数)、侵蚀速率和河流锂通量分别与河流锂同位素的关系。

Figure 2. Model outputs and validation of the lithium cycle module. A. Boomerang-like characteristic of simulated weathering intensity and the difference between riverine and rock lithium isotopes ($\delta^7\text{Li}_{\text{riv}} - \delta^7\text{Li}_{\text{rock}}$). B. Cross plot of riverine lithium isotopes and riverine lithium flux. C-F. Cross plots of COPSE-forcing U (tectonic uplift), denudation rate, and riverine lithium flux, riverine lithium isotopes.

图 2 展示了新模块的输出与验证。模拟结果成功再现了河流 $\delta^7\text{Li}$ 与原岩 $\delta^7\text{Li}$ 的差值 ($\delta^7\text{Li}_{\text{riv}} - \delta^7\text{Li}_{\text{rock}}$) 随风化程度 (W) 变化的“回旋镖”型关系 (图 2A), 这是现代观测中验证过的关键特征。同时, 模块也合理模拟了河流锂通量、剥蚀速率

等与河流 $\delta^7\text{Li}$ 之间的相互关系 (图 2B-F)。这些结果表明, 具有物理基础的锂循环框架已成功耦合到 COPSE 模型中。

3. 模拟结果与讨论

3.1 构造抬升与火山去气对海水锂同位素组成影响

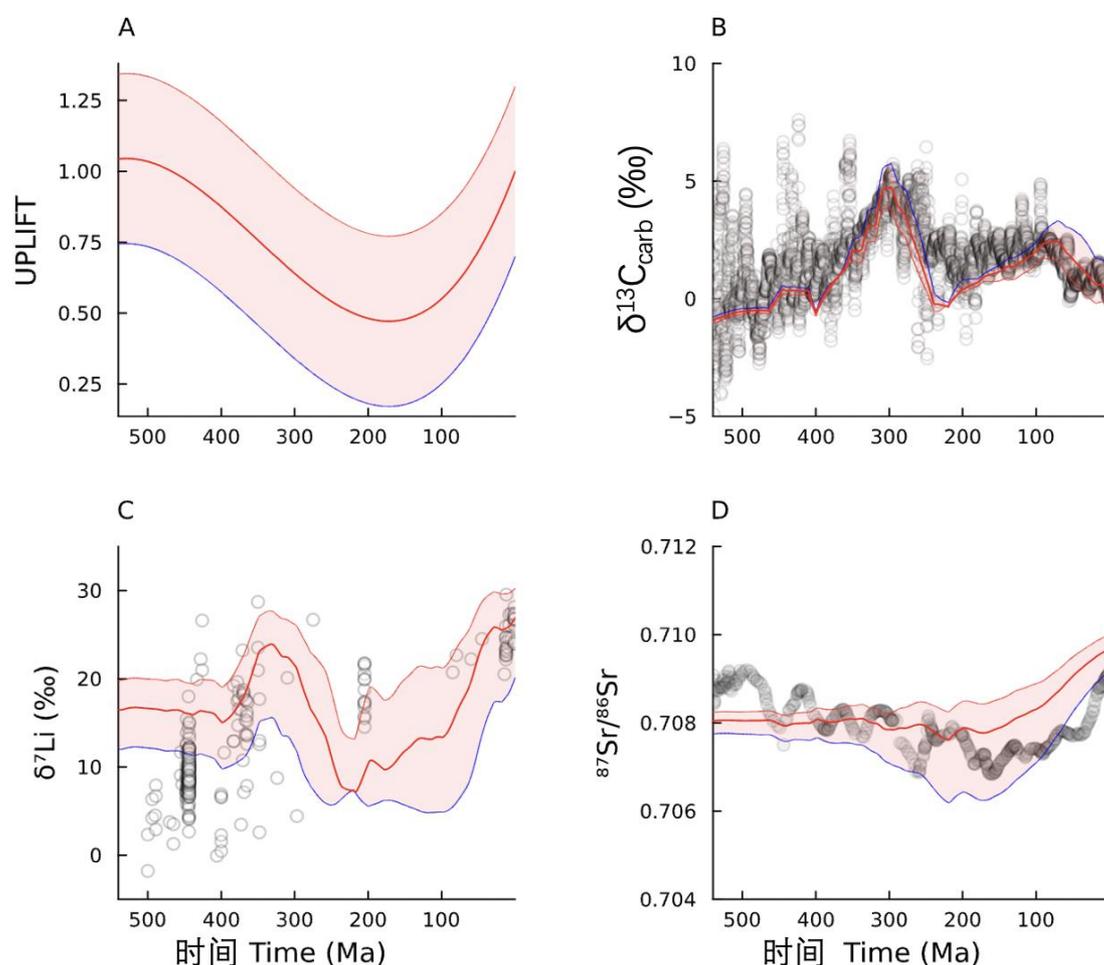


图 3 构造抬升驱动力 (U) 对锂循环影响的灵敏性测试。 A. COPSE 模型中构造抬升驱动力 (U) 的基本设置 (红色实线) 及其 $\pm 25\%$ 不确定性范围的上限 (浅红区域) 和 下限 (黑色区域)。 B-D. 模拟的海水碳-锂-锶同位素与地质记录对比。

Figure 3. Sensitivity tests of the forcing Uplift. A. The COPSE forcing U with $\sim 25\%$ uncertainties. Upper limits (light red), lower limits (blue). B-D. Model data comparison of the carbon-lithium-strontium isotopes.

为探究关键驱动力对锂循环的影响, 我们进行了灵敏度测试。图 3 展示了构

造抬升驱动力 (U) 的灵敏度测试结果。当赋予 U 约 $\pm 25\%$ 的不确定性时 (图 3A), 模拟的海水锂同位素在泥盆纪之后 (< 350 Ma) 表现出更大的变化幅度 (图 3C), 表明更新的模块对该时期的构造演化具有更好的响应。然而, 即使物理的锂循环框架显著的改善了对锂循环的描述, 模型仍然无法解释显生宙锂同位素中最显著的特征: 即泥盆纪之前 $\delta^7\text{Li}$ 为何比之后低约 20‰ 。

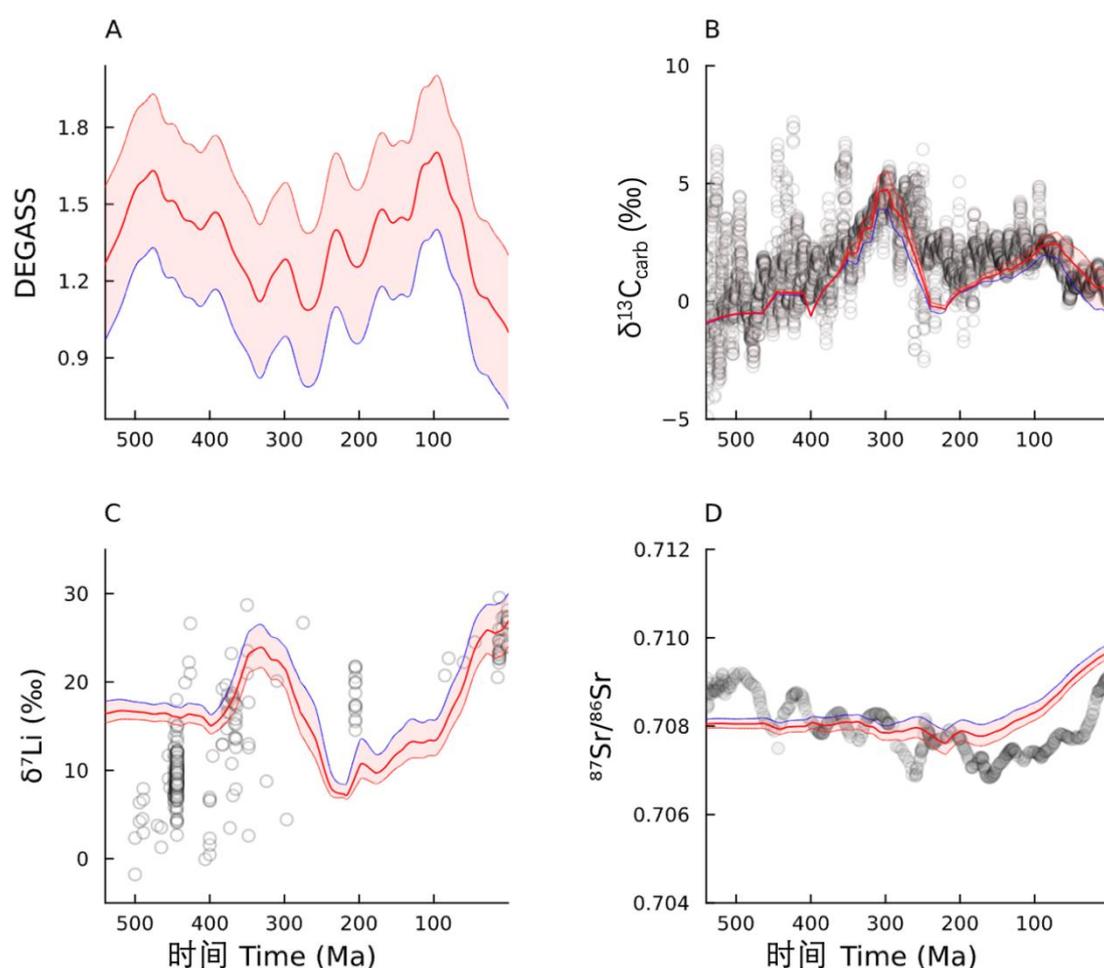


图 4 火山去气驱动力 (D) 对锂循环影响的灵敏度测试。 A. COPSE 模型中火山去气驱动力 (D) 的基本设置 (红色线) 及其 $\pm 25\%$ 不确定性范围的上限 (浅红色区域) 和下限 (黑色区域)。 B-D. 模拟的海水碳-锂-锶同位素与地质记录对比。

Figure 4. Sensitivity tests of the forcing DEGASS. A. The COPSE forcing DEGASS with $\sim 25\%$ uncertainties. Upper limits (light red), lower limits (blue). B-D. Model data comparison of the carbon-lithium-strontium isotopes.

图 4 展示了火山去气驱动力 (D) 的灵敏度测试结果)。火山去气通过控制热

液锂输入通量影响锂循环。即使赋予 D 约 $\pm 25\%$ 的不确定性（图 4A），模拟的早期（泥盆纪前）海水 $\delta^7\text{Li}$ 仍无法降低至观测到的低值范围（图 4C）。这与前人研究结论一致：仅通过调节硅酸盐风化或热液输入的通量大小，难以解释泥盆纪前后海水锂同位素如此巨大的差异（Liu et al., 2025）。

3.2 陆地植物演化对锂循环的影响

前人研究推测，泥盆纪前后发生的陆地生态系统演化，特别是植物的登陆与繁盛，通过深根植物显著增厚风化层或土壤层（McMahon and Davies, 2018），从根本上改变了表生地球系统的化学风化历史，并导致海水锂同位素值在泥盆纪之后明显上升，从低于 10‰ 逐渐增至加现代海水水平（ $\sim 30\text{‰}$ ）。在已有的物理锂循环模块中，土壤层厚度（ z ）及其相对值（ z_{relative} ）可通过以下公式描述：

$$z = 2500 * \frac{\ln\left(\frac{D_{\text{enu}}}{k_h}\right)}{-k_{\text{phi}}}$$

$$z_{\text{relative}} = z * \exp\left(-\frac{z}{2.5}\right) / 2.75$$

为探讨植物演化对锂循环的促进作用，本研究将 COPSE 模型中描述植物演化的外部驱动力（EVO）进一步与锂循环模块耦合，将上述公式改写为：

$$z_{\text{relative}} = z * \exp\left(-\frac{z}{2.5}\right) * \text{EVO} / 2.75$$

改写后，相对土壤层厚度与 EVO 成比例。需要特别说明的是，原始 COPSE 模型中早古生代 EVO 设为零，为避免计算中出现零值，本研究将早古生代（465 Ma 之前）的 EVO 分别设为 10^{-5} 、 10^{-4} 和 10^{-3} 进行敏感性测试（图 5A）。可以发现，EVO 出现数量级的变化时，可以直接导致海洋的 Li 同位素信号出现 $\sim 5\text{-}10\text{‰}$ 的变化。当 EVO 的初始取值为 10^{-4} 时，最符合古生代早期的 Li 同位素信号。

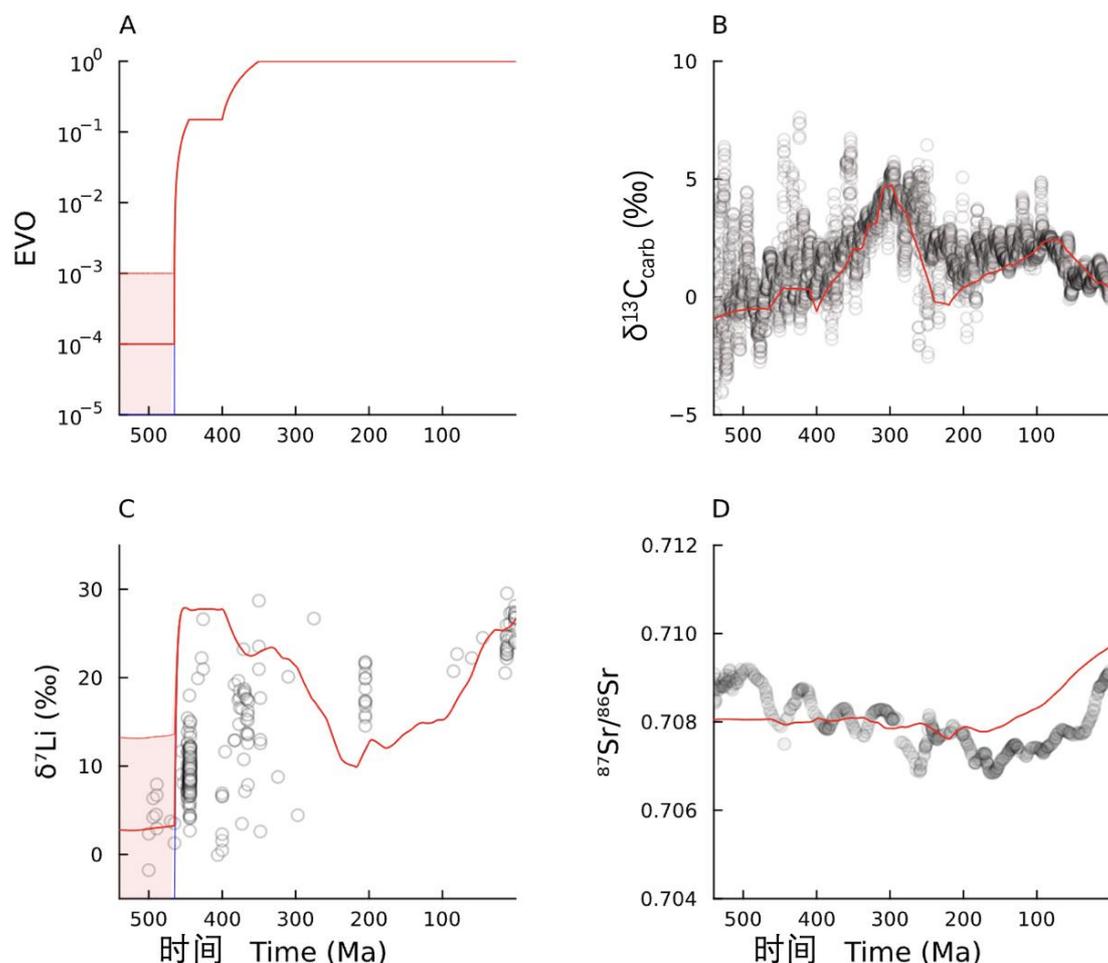


图 5 陆地植物演化驱动力对锂循环影响的灵敏性测试。 A. COPSE 陆地植物演化驱动力 (EVO) 及其在早古生代的不确定性设定 (上限: 浅红色; 下限: 黑色)。B-D. 模拟的碳-锂-锶同位素与地质记录对比。

Figure 5. Sensitivity tests of the forcing EVO (Plant evolution and land colonization). A. The COPSE forcing EVO with uncertainties. Upper limits (light red), lower limits (blue). B-D. Model data comparison of the carbon-lithium-strontium isotopes.

如图 5 所示, 引入植物演化对相对土壤层厚度的影响后, 早古生代的相对土壤层厚度被压缩 2-4 个数量级, 直接导致该时期 (泥盆纪之前) 海水锂同位素值低于 10‰, 与实际观测数据高度吻合。由此, 本研究成功将具备物理约束的锂循环模块耦合至 COPSE 模型, 完成了对显生宙海水锂同位素演化的模拟。

4. 结论与展望

本文针对显生宙尺度表生地球系统的锂循环开展了数值模拟，主要结果包括以下三个层面：(1) 传统 COPSE 模型（含简化锂循环模块）无法再现显生宙海水锂同位素的基本特征；(2) 引入物理约束（主要为温度）更新锂循环模块后，模型虽未能准确捕捉早古生代较低的锂同位素信号，但基本重现了过去 3 亿年以来的锂同位素演化趋势；(3) 进一步考虑植物演化对锂循环的影响后，改进的 COPSE 模型能够较好地模拟显生宙以来海水锂同位素的整体演化特征。至此，独立发展的锂循环生物地球化学模块已成功与碳-氧-磷等其他关键表生元素循环实现深度融合。基于本文构建的最新 COPSE+Li 模型，未来可进一步揭示不同地质事件中硅酸盐风化与环境、气候及生物演化之间的动态关联。

致谢

本研究受国家自然科学基金重点项目（42530209）资助。李子珩受中国博士后创新人才计划资助（BX20250074）。

Reference

- Bergman, N.M., Lenton, T.M., Watson, A.J., 2004. COPSE: A New Model of Biogeochemical Cycling Over Phanerozoic Time. *American Journal of Science*, 304: 397-437.
- Berner, R.A., Garrels, R.M., Lasaga, A.C., 1983. Carbonate-Silicate Geochemical Cycle and Its Effect on Atmospheric Carbon Dioxide Over the Past 100 Million Years. *American Journal of Science*, 283: 641-683.
- Berner, R.A., Kothavala, Z., 2001. Geocarb III: A Revised Model of Atmospheric CO₂ Over Phanerozoic Time. *American Journal of Science*, 301: 182-204.
- Caves Rugenstein, J.K., Ibarra, D.E., von Blanckenburg, F., 2019. Neogene Cooling Driven by Land Surface Reactivity Rather Than Increased Weathering Fluxes. *Nature*, 571(7763): 99-102.
- Chen, X., Zhou, Y., Poulton, S.W., Bowyer, F.T., Mettam, C., Zhang, S., Zhu, M., Li, D., Pogge von Strandmann, P.A.E., Mills, B.J.W., Shields, G.A., 2026. A

Mid-Proterozoic Coupled Sr and Li Isotope Excursion and Its Potential Connection to Enhanced Weathering and Ocean Oxygenation at 1.57 Ga. *Earth and Planetary Science Letters*, 678: 119848.

Clarkson, M.O., Stirling, C.H., Jenkyns, H.C., Dickson, A.J., Porcelli, D., Moy, C.M., Pogge von Strandmann, P.A.E., Cooke, I.R., Lenton, T.M., 2018. Uranium Isotope Evidence for Two Episodes of Deoxygenation During Oceanic Anoxic Event 2. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 115(12): 2918-2923.

Cramer, B.D., Jarvis, I., 2020. Chapter 11 - Carbon Isotope Stratigraphy. In: Gradstein, F.M., Ogg, J.G., Schmitz, M.D., Ogg, G.M. (Eds.), *The Geologic Time Scale 2020*. Elsevier, pp. 309-343.

Dal Corso, J., Mills, B.J.W., Mather, T.A., Shu, W., Wu, Y., Tong, J., Newton, R.J., Wignall, P.B., 2020. Permo–Triassic Boundary Carbon and Mercury Cycling Linked to Terrestrial Ecosystem Collapse. *Nature Communications*, 11(1): 1-10.

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.

Fu, L.L., Xiao, Y.L., Zhang, X.L., Wang, Y.Y., Tan, D.B., 2021. Preliminary Definition of Li Isotope Compositions on Surficial Environmental Processes Associated with Archean Seawater. *Earth Science*, 46(6): 2073-2082 (in Chinese with English abstract).

Gao, W.B., Chen, Y., Wang, H.X., 2023. Enhanced Silicate Weathering—A New Path of “Carbon Neutrality”. *Advances in Earth Science*, 38(2): 137-150 (in Chinese with English abstract).

Kalderon-Asael, B., Katchinoff, J.A.R., Planavsky, N.J., Hood, A.V.S., Dellinger, M., Bellefroid, E.J., Jones, D.S., Hofmann, A., Ossa, F.O., Macdonald, F.A., Wang, C., Isson, T.T., Murphy, J.G., Higgins, J.A., West, A.J., Wallace, M.W., Asael, D., Pogge

- von Strandmann, P.A.E., 2021. A Lithium-Isotope Perspective on the Evolution of Carbon and Silicon Cycles. *Nature*, 595(7867): 394-398.
- Lenton, T.M., Daines, S.J., Mills, B.J.W., 2018. COPSE Reloaded: An Improved Model of Biogeochemical Cycling Over Phanerozoic Time. *Earth-Science Reviews*, 178: 1-28.
- Li, G., West, A.J., 2014. Evolution of Cenozoic Seawater Lithium Isotopes: Coupling of Global Denudation Regime and Shifting Seawater Sinks. *Earth and Planetary Science Letters*, 401: 284-293.
- Li, Z.H., Lenton, T.M., Zhang, F.F., Chen, Z.Q., 2025. Earth System Instability Amplified Biogeochemical Oscillations Following the End-Permian Mass Extinction. *Nature Communications*, 16: 3703.
- Li, Z.H., Chen, Z.Q., Daines, S.J., Zhang, F.F., Lenton, T.M., 2026. Periodic Ocean Oxygenation Events During the Mid-Ediacaran. *Nature Geoscience*. In press.
- Liu, X., Krause, A.J., Wilson, D.J., Fraser, W.T., Joachimski, M.M., Brand, U., Stigall, A.L., Qie, W., Chen, B., Pogge von Strandmann, P.A.E., 2025. Lithium Isotope Evidence Shows Devonian Afforestation May Have Significantly Altered the Global Silicate Weathering Regime. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 396: 107-121.
- Maffre, P., Godd ris, 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.
- Maffre, P., Godd ris, Y., Pohl, A., Donnadieu, Y., Carretier, S., Le Hir, G., 2022. The Complex Response of Continental Silicate Rock Weathering to the Colonization of the Continents by Vascular Plants in the Devonian. *American Journal of Science*, 322(3): 461-492.
- McArthur, J.M., 1994. Recent Trends in Strontium Isotope Stratigraphy. *Terra Nova*, 6: 331-358.

McArthur, J.M., Howarth, R.J., Shields, G.A., Zhou, Y., 2020. Chapter 7 - Strontium Isotope Stratigraphy. In: Gradstein, F.M., Ogg, J.G., Schmitz, M.D., Ogg, G.M. (Eds.), *The Geologic Time Scale 2020*. Elsevier, pp. 211-232.

McMahon, W.J., Davies, N.S., 2018. Evolution of Alluvial Mudrock Forced by Early Land Plants. *Science*, 359: 1022-1024.

Mills, B.J.W., Daines, S.J., Lenton, T.M., 2014. Changing Tectonic Controls on the Long-Term Carbon Cycle from Mesozoic to Present. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 15: 4866-4884.

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: 668-672.

Pogge von Strandmann, P.A.E., Henderson, G.M., 2015. The Li Isotope Response to Mountain Uplift. *Geology*, 43: 67-70.

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. *Geochemical Perspectives Letters*, 3: 230-237.

Tang, Y.J., Zhang, H.F., Ying, J.F., 2009. Discussion on Lithium Isotope Fractionation Mechanism. *Earth Science*, 34(1): 43-55 (in Chinese with English abstract).

Veizer, J., 1989. Strontium Isotopes in Seawater Through Time. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 17: 141-167.

Wei, G.Y., Zhao, M., Sperling, E.A., Gaines, R.R., Kalderon-Asael, B., Shen, J., Li, C., Zhang, F., Li, G., Zhou, C., Cai, C., Chen, D., Xiao, K.Q., Jiang, L., Ling, H.F., Planavsky, N.J., Tarhan, L.G., 2024. Lithium Isotopic Constraints on the Evolution of Continental Clay Mineral Factory and Marine Oxygenation in the Earliest Paleozoic Era. *Science Advances*, 10(14): eadk2152.

Zhang, F., Lenton, T.M., Álvaro del Rey, Romaniello, S.J., Chen, X., Planavsky, N.J., Clarkson, M.O., Dahl, T.W., Lau, K.V., Wang, W., Li, Z., Zhao, M., Isson, T., Algeo, T.J., Anbar, A.D., 2020. Uranium Isotopes in Marine Carbonates as a Global Ocean Paleoredox Proxy: A Critical Review. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 287: 27-49.

Zhang, Y.G., Mills, B.J.W., He, T.C., Yao, H.J., Ma, H.T., Zhu, M.Y., Lenton, T.M., Shields, G.A., 2023. Modeling of Phanerozoic Long-Term Carbon Cycle Evolution: Status and Prospects. *Chinese Science Bulletin*, 68: 1580-1592 (in Chinese with English abstract).

Zhou, Y., Pogge von Strandmann, P.A.E., Zhu, M., Ling, H., Manning, C., Li, D., He, T., Shields, G.A., 2020. Reconstructing Tonian Seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Using Calcite Microspar. *Geology*, 48(5): 462-467.

附中文参考文献

付璐璐, 肖益林, 张兴亮, 王洋阳, 谭东波, 2021. 表生环境过程锂同位素组成对太古宙海水的初步限定. *地球科学*, 46(6): 2073-2082.

高伟斌, 陈昶, 王浩贤, 2023. 增强硅酸盐岩风化——“碳中和”之新路径. *地球科学进展*, 38(2): 137-150.

汤艳杰, 张宏福, 英基丰, 2009. 锂同位素分馏机制讨论. *地球科学*, 34(1): 43-55.

张莹刚, Mills B.J.W., 何天辰, 姚慧建, 马涵昕, 朱茂炎, Lenton T.M., Shields G.A., 2023. 显生宙长时间尺度碳循环演变的模拟: 现状与展望. *科学通报*, 68(13): 1580-1592.