

<https://doi.org/10.3799/dqkx.2020.108>



Li 同位素组成对太古宙海水相关的表生环境过程的初步限定

付露露¹, 肖益林^{1*}, 张兴亮², 王洋洋¹, 谭东波¹

1. 中国科学院壳幔物质与环境重点实验室, 中国科学技术大学地球和空间科学学院, 安徽合肥 230026
2. 大陆动力学国家重点实验室, 陕西省早期生命与环境重点实验室, 西北大学地质学系, 陕西西安 710069

摘要: 研究试图利用 Li 同位素地球化学对太古代海水相关的表生环境过程进行初步的限定。通过对来自南非 Kaapvaal 克拉通的海相碳酸盐岩样品进行 Li 同位素分析, 发现在 3.0~2.9 Ga 期间形成的碳酸盐岩 $\delta^7\text{Li}$ 值为 $\sim +1\%$, 而在 2.6~2.5 Ga 期间, 碳酸盐岩 $\delta^7\text{Li}$ 值达到 $7\% \sim 10\%$ 。经过反演计算得到对应时代的海水 Li 同位素组成分别为 $\sim +12\%$ 和 $\sim +20\%$, 均明显低于现代海水值 ($\sim +31\%$), 但是 2.6~2.5 Ga 期间的海水 $\delta^7\text{Li}$ 值要比 3.0~2.9 Ga 时高出 8% 。作为大陆硅酸岩风化的有效示踪剂, 太古代海水较低的 Li 同位素组成表明当时的地表风化以源岩溶解为主, 次生矿物形成极少, 在 3.0~2.5 Ga 期间, 海水整体温度下降以及次生矿物形成增加可能共同导致了海水 $\delta^7\text{Li}$ 值的升高。通过对太古代碳酸盐岩的 Li 同位素研究能够有效反演古海水的 Li 同位素组成, 并为了解太古代代表生风化过程对海水的影响提供了新的信息。

关键词: 太古代; 碳酸盐; 海水; Li 同位素; 地球化学。

中图分类号: P597

文章编号: 1000-2383(2021)06-2073-10

收稿日期: 2020-03-09

Preliminary Definition of Li Isotope Compositions on Surficial Environmental Processes Associated with Archean Seawater

Fu Lulu¹, Xiao Yilin^{1*}, Zhang Xingliang², Wang Yangyang¹, Tan Dongbo¹

1. CAS Key Laboratory of Crust-Mantle Materials and Environments, School of Earth and Space Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China
2. State Key Laboratory of Continental Dynamics, Shaanxi Key Laboratory of Early Life and Environment, Department of Geology, Northwest University, Xi'an 710069, China

Abstract: In this study it attempts to use the Li isotope geochemistry to preliminarily limit the surficial environmental processes associated with Archean seawater. It performed Li isotope analysis on marine carbonate samples from the Kaapvaal craton in South Africa and finds that the carbonate shows light Li compositions of $\sim +1\%$ during the period of 3.0–2.9 Ga, and increase of $+7\%$ to $+10\%$ during the period of 2.6–2.5 Ga. Through inversion calculation, the Li isotope compositions of seawater in the two periods are $\sim +12\%$ and $\sim +20\%$, respectively, which are significantly lower than modern seawater ($\sim +31\%$). However, the $\delta^7\text{Li}$ value of seawater during 2.6–2.5 Ga is more than 8% higher than that at 3.0–2.9 Ga. As an effective tracer for continental weathering of silicate rocks, Archean seawater shows relatively low $\delta^7\text{Li}$ values, which indicates that the surficial weathering at that age was dominated by the dissolution of source rocks, and secondary minerals were rarely formed. During 3.0–2.5 Ga, the decrease in the overall temperature of the seawater and the increase in the formation of secondary minerals may jointly

基金项目: 国家自然科学基金项目(No.41673031).

作者简介: 付露露(1995-), 女, 硕士研究生, 从事海相碳酸盐的 Li 同位素研究. ORCID:0000-0002-1220-484X. E-mail:full17@mail.ustc.edu.cn

* **通讯作者:** 肖益林, E-mail:ylxiao@ustc.edu.cn

引用格式: 付露露, 肖益林, 张兴亮, 等, 2021. Li 同位素组成对太古宙海水相关的表生环境过程的初步限定. 地球科学, 46(6):2073–2082.

lead to an increase in the seawater $\delta^7\text{Li}$ value during Late Archean. The study of Li isotopes of Archean carbonate can effectively invert the Li isotopic composition of paleoseawater, and provide new information for understanding the surficial environmental processes related to the Archean seawater.

Key words: Archean; carbonate; seawater; Li isotope; geochemistry.

0 引言

据最新的国际地层表,太古宙被界定在 4.0~2.5 Ga,占据了地球将近三分之一的地质历史.太古宙是早期大陆地壳增生的重要时期,到 3.0 Ga 时,地球上已形成多个克拉通(Rogers and Santosh, 2003).同时,太古宙海洋是孕育最古老生命形式的摇篮(Allwood *et al.*, 2007),在元古代早期大氧化事件爆发后,地球的大气组成发生了根本性的变化,尤其是游离氧的出现使早期生命演化进入到了一个新的纪元(Canfield, 2005).因此,了解太古代的表层环境对探究地球早期历史和生命演化具有重要意义.

太古代的大气和海洋环境与现代大气和海洋存在明显区别.一方面,通过对古土壤的研究发现太古代的大气组分中具有相对较多的 CO_2 和 CH_4 ,其中 CO_2 含量高达当前大气的几十倍到几百倍(Haqq-Misra *et al.*, 2008),而大气中的氧气含量至少在 2.33 Ga 以前都维持在极低的水平(Luo *et al.*, 2016).另一方面,太古代的海洋具有高度的还原性,富含 Fe^{2+} 和 $\text{SiO}_2(\text{aq})$ 等组分,与现代海洋迥异(Siever, 1992; Rasmussen *et al.*, 2015).

地表环境过程中的大陆风化是联系大气、陆地和海洋的重要纽带,一方面可以改变大气的成分,调节气候变化,另一方面通过河流的运输作用可以为海洋带去大量陆地物质,改变海水的成分和生态环境.了解太古代的大陆风化作用方式对反演和重建太古代的气候、环境和海洋生态均具有重要意义,尽管大量研究均表明太古代存在大陆风化作用(Hessler and Lowe, 2006; Ushikubo *et al.*, 2008; Soomer *et al.*, 2019),但太古代时期风化作用的类型以及演化过程等仍未可知.

海水的锶(Sr)、锇(Os)同位素组成是传统的示踪大陆风化的良好工具(Cohen *et al.*, 2004; Goulet *et al.*, 2010),然而这些同位素体系极易受到原岩性质的影响,如 Sr 同位素易受到碳酸盐岩风化的影响,Os 同位素易受到黑色页岩以及硫化物等影响,因此通过海洋沉积物的 Sr 和 Os 同位素来示踪

大陆风化过程存在多解性.近年随着 MC-ICP-MS 分析技术的发展,锂(Li)同位素示踪大陆风化作用的潜力和优势逐渐显现出来(苟龙飞等, 2017; 汪齐连等, 2008).Li 同位素在示踪大陆硅酸岩风化方面具有以下优势:(1)化合价单一,不受氧化还原状态影响;(2)大陆硅酸岩地壳具有相对较高的 Li 含量(李东永等, 2019),且在风化过程中可以产生极大分馏(Rudnick *et al.*, 2004; Tomascak, 2004);(3)不受生物过程影响(Rudnick *et al.*, 2004).目前, Li 同位素已被成功应用到示踪大陆风化过程的多项研究中,在 445 Ma 的 Hirnantian 冰期,大陆风化强度降低,海水 $\delta^7\text{Li}$ 值发生明显正偏移(von Strandmann *et al.*, 2017);在三叠—二叠生物大灭绝及大洋缺氧事件(OAE2)前夕,大陆风化强度增加,海水 $\delta^7\text{Li}$ 值显著降低(von Strandmann *et al.*, 2013; Sun *et al.*, 2018).

本文对南非 Kaapvaal 克拉通的太古代碳酸盐岩进行了详细的 Li 同位素研究,重建了太古代海水的 Li 同位素组成,并对太古代时期的大陆风化类型、演变过程、乃至太古代的环境和气候变化提供了一定制约.

1 地质背景和样品信息

南非的 Kaapvaal 克拉通(图 1)的花岗岩—绿岩带基底主要形成于 3.60~2.90 Ga,其上保存记录了从始太古代到新太古代的花岗岩浆活动、地壳沉积、变形变质历史的各种地质样品,是研究早期地球地壳演化和地表过程的代表性区域.

Kaapvaal 克拉通的基底经历了广泛的侵蚀和沉积,克拉通上最古老的沉积盖层是 Pongola Supergroup(Hegner *et al.*, 1994),它处于 Kaapvaal 克拉通东南缘,代表了一套中太古代(2.99~2.87 Ga)的火山—沉积序列,厚度最大可达 11 000 m,由下部 Nsuze Group(2.99~2.96 Ga)和上部 Mozaan Group(~2.98~2.84 Ga)组成(Hegner *et al.*, 1994; Gumsley *et al.*, 2015). White Mfolozi Formation 处于 Nsuze Group 中部偏下位置,沉积于浅海—潮汐环境,厚度仅有 200~500 m,发育有交错层状砂岩、石

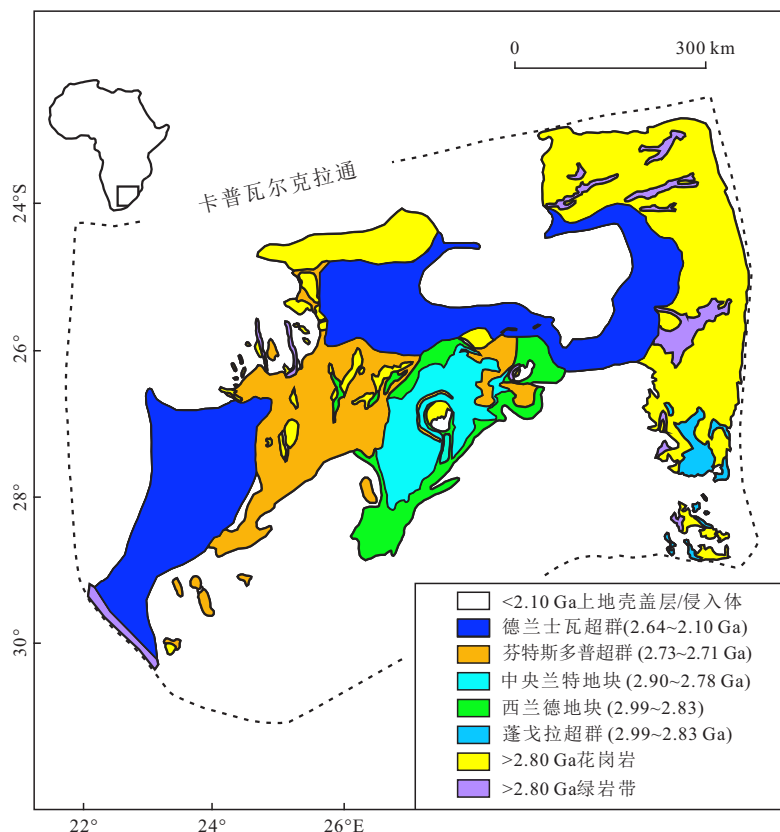


图 1 Kaapvaal 克拉通简图与样品位置(改自 Frimmel *et al.*, 2005)

Fig.1 Simplified map of Kaapvaal craton and sample regions (modified from Frimmel *et al.*, 2005)



图 2 样品照片及采样示意图

Fig.2 Photos of carbonate samples and sampling position

a.Nsuzi-1(3.0~2.9 Ga)来自 Pongola Supergroup; b.Transvaal-1(2.6~2.5 Ga)来自 Transvaal Supergroup; c.Transvaal-2(2.6~2.5 Ga)来自 Transvaal Supergroup

英硬砂岩、碳酸盐岩、页岩和角砾岩。本文的研究样品 Nsuzi-1 就采自于其中碳酸盐岩发育良好的 Choben Member (Siahi *et al.*, 2016), 形成年龄在 3.0~2.9 Ga.

Transvaal Supergroup (~2.66~2.05 Ga) 代表着 Kaapvaal 克拉通上最年轻的一部分沉积岩, 样品 Transvaal-1 和 Transvaal-2 采自 Transvaal Supergroup 底层, 年龄范围在 2.6~2.5 Ga. Transvaal Supergroup 与 Ventersdorp Supergroup 呈不整合接触, 岩石种类包含页岩、碳酸盐岩、条带状铁建

造以及少量火山岩, 主要保存在两个区域: 东部的 Transvaal 盆地和西部的 Griqualand West 盆地。Transvaal Supergroup 上层组成部分主要是火山沉积单元, 而下层沉积出一片广阔的碳酸盐平台, 保存十分完好 (Sumner and Beukes, 2006)。这一沉积序列跨过太古宙和元古宙的界限, 并将 Transvaal 和 Griqualand West 盆地联系起来 (Sumner and Beukes, 2006)。Griqualand West 盆地上的沉积序列形成于浅海环境中 (Evans *et al.*, 1997), 上部被条带状铁建造覆盖, 后来由于侵蚀, 最初的形貌已经改

变.著名的 Cambellrand Supergroup 就沉积于此,是地球上最古老保存最完好的碳酸盐平台之一,包含大量形成于潮上或潮下的叠层石.

本次研究的太古代碳酸盐岩样品的手标本中可见明显的纹层结构(图 2),沿着垂直纹层方向对样品进行系统采样(图 2),分别获取来自 Nsuze-1 的样品 9 件、来自 Transvaal-1 的样品 10 件和来自 Transvaal-2 的样品 5 件,共计 24 件.

2 分析方法

2.1 Li 同位素分析

自然界中几乎所有碳酸盐岩都会夹杂一定硅酸盐组分(主要为粘土矿物),相比于碳酸盐矿物,硅酸盐矿物中 Li 含量较高,很容易对样品的 Li 同位素测试造成干扰,为准确获取碳酸盐岩中的 Li 同位素信息,前人针对样品碳酸盐岩中 Li 同位素的前处理方法进行了探究, von Strandmann *et al.* (2013) 认为使用浓度低于 0.1 N 的盐酸(HCl)只可溶解碳酸盐部分,但需对溶出的 Al/Ca 进行监测; Lin *et al.* (2019) 认为醋酸(HAc)作为溶解酸的效果优于 HCl,当 HAc 浓度低于 5% 时,溶出部分受硅酸盐矿物的干扰可以忽略.综合前人的研究,本论文采用 0.5 N 的稀醋酸作为溶解酸,首先称取碳酸盐粉末(200 目)约 200 mg,加入醋酸(0.5 N)20 mL,充分搅拌均匀,溶解 0.5 h 后过滤取上清液,并于 100 °C 电热板上蒸干,再加入 8 N HCl 加热除去醋酸根,最后加入 3 mL 0.2 N HCl 等待过柱分离. Li 同位素用大体积阳离子交换树脂分离,以 0.2 N HCl 为淋洗液进行样品的 Li 同位素纯化,保证所有样品回收率 >99.8%,并且具有低的 Na/Li 比值(<0.4),树脂类型为 BioRad AG50W-X12(Sun *et al.*, 2016). Li 同位素测试在合肥工业大学完成,仪器使用 Thermo Fisher Scientific Neptune Plus MC-ICP-MS,测定流程采用标准-样品-标准回插法,即每个样品前后都以 50×10^{-9} L-SVEC 国际标样进行校正,实验室 Li 标样长期精度为 $\pm 0.3\%$.

2.2 元素含量分析

称取碳酸盐粉末(200 目)约 50 mg,为避免硅酸盐矿物对碳酸盐部分的干扰,使用 0.5 N 稀醋酸(HAc)溶解 0.5 h,然后过滤分离固液相,清液蒸干后加酸稀释 1 600 倍.测试在中国科学技术大学(USTC)中国科学院壳幔物质与环境重点实验室完成(iCAP 7200, Thermo Fisher Scientific).

3 结果

测试结果(表 1)显示碳酸盐的 Ca/Mg 均接近 2,表明样品的碳酸盐组分并非单一的方解石(CaCO_3),还含有较多的白云石($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$).碳酸盐样品中具有一定含量的 Fe 和 Mn,相对而言, Nsuze-1(3.0~2.9 Ga)具有高 Fe/Ca(60~89 mmol/mol)和低 Mn/Ca(8~12 mmol/mol)的特征,而来自 Transvaal 的样品(2.6~2.5 Ga)则恰好相反,具有低 Fe/Ca(24~51 mmol/mol)和高 Mn/Ca(32~50 mmol/mol)的特征.

碳酸盐样品的 Li 含量([Li])极低,普遍不足 1×10^{-6} ,尽管不同样品的 Li 含量有所差异,但与 $\delta^7\text{Li}$ 值之间无明显相关性.整体上看,太古代碳酸盐样品的 Li 同位素组成低于 10‰,与现代海水(约 31‰)差异较大.从时代上看,中太古代的样品 Nsuze-1 具有极低的 $\delta^7\text{Li}$ 值($\sim 1\%$),新太古代碳酸盐岩样品 Transvaal-1 和 Transvaal-2 的 $\delta^7\text{Li}$ 值介于 7‰~10‰,明显高于 Nsuze-1.与来自同一块手标本的样品点显示出的结果十分一致,结果相差不足 1‰,这在一定程度上印证了溶样方法和测试方法的可靠性.

4 讨论

4.1 太古代海水的 Li 同位素组成重建

碳酸盐岩在沉积时会与环境水体发生相对稳定的 Li 同位素分馏(Marriott *et al.*, 2004a, 2004b),因此研究海相碳酸盐岩的 Li 同位素组成可以有效反演古海水的 Li 同位素特征.目前已有研究表明,方解石在沉积时会与海水发生 3‰~5‰ 的 Li 同位素分馏(Marriott *et al.*, 2004a),并且沉积环境的温度变化对方解石和海水之间的分馏系数造成的影响可以忽略不计(Marriott *et al.*, 2004a, 2004b; Dellinger *et al.*, 2018).白云石沉积时与水体之间的 Li 同位素分馏行为研究极少,目前仅获得了高温下合成白云石与沉积溶液间的 Li 分馏系数并将其推广到低温,此分馏系数与温度的关系如式(1)所示(Taylor *et al.*, 2019):

$$10^3 \ln \alpha_{\text{prec-sol}} = -\frac{(2.56 \pm 0.27) \times 10^6}{T^2} + (5.8 \pm 1.3). \quad (1)$$

因此,想要重建太古代海水的 Li 同位素组成,需了解碳酸盐岩中方解石和白云石的比例以及太

表 1 碳酸盐中 Li 同位素和元素含量分析结果

Table 1 Analysis results of Li isotope and elemental contents in carbonate

样品号	Li/Ca ($\mu\text{mol/mol}$)	Ca/Mg (mol/mol)	Fe/Ca (mmol/mol)	Mn/Ca (mmol/mol)	Al/(Ca+Mg) ($\mu\text{mol/mol}$)	Li 含量(10^{-6})	$\delta^7\text{Li}$ (‰)	2SD
Nsuzel-1								
Ns-1	2.54	2.04	73.99	11.14	0.93	0.6	1.1	0.1
Ns-2	3.19	1.79	88.16	11.77	1.74	0.8	0.4	0.3
Ns-3	2.93	1.85	74.66	9.82	1.01	0.7	0.9	0.1
Ns-4	2.79	1.88	73.25	9.48	1.10	0.7	0.9	0.0
Ns-4'	2.92	1.87	74.28	9.59	1.09	0.7	1.1	0.1
Ns-5	2.00	1.93	70.88	9.38	0.72	0.5	0.6	0.2
Ns-6	2.03	1.97	60.08	8.01	0.52	0.5	1.0	0.0
Ns-7	2.08	1.96	64.99	8.78	0.71	0.5	0.5	0.0
Ns-8	4.19	1.89	79.31	10.69	2.27	1.0	1.5	0.1
Ns-9	2.86	1.87	81.17	11.42	1.30	0.8	0.8	0.3
Transvaal-1								
Tr-1-1	1.14	1.89	34.51	33.68	0.08	0.3	7.3	0.1
Tr-1-2	1.23	1.95	30.07	33.13	0.14	0.4	7.7	0.0
Tr-1-3	1.30	1.96	32.25	33.56	0.12	0.3	6.7	0.1
Tr-1-4	1.13	1.90	24.49	32.52	0.19	0.4	7.3	0.6
Tr-1-4	1.67	1.86	23.72	32.25	0.05	0.4	7.4	0.2
Tr-1-5	1.03	1.91	33.40	34.37	0.02	0.3	7.3	0.2
Tr-1-6	1.35	1.88	32.96	34.81	0.05	0.4	7.0	0.3
Tr-1-7	1.24	1.88	34.02	34.56	0.02	0.4	6.9	0.1
Tr-1-8	1.46	1.91	31.95	34.56	0.06	0.4	7.0	0.0
Tr-1-9	1.42	1.98	50.46	35.93	0.09	0.4	6.6	0.3
Tr-1-10	1.32	1.86	32.40	33.44	0.07	0.4	7.0	0.2
Transvaal-2								
Tr-2-1	2.40	1.91	35.92	44.03	0.18	0.6	10.2	0.2
Tr-2-2	2.82	1.90	31.17	42.10	0.11	0.7	10.0	0.1
Tr-2-3	2.29	1.86	33.40	42.81	0.09	0.7	9.1	0.1
Tr-2-4	3.23	1.92	28.51	41.78	0.08	0.8	9.5	0.0
Tr-2-4	3.45	1.94	28.52	41.46	0.09	1.0	9.2	0.2
Tr-2-5	3.18	1.94	45.53	49.54	0.22	0.9	9.8	0.0

古代海水的温度.方解石和白云石的分子式分别为 CaCO_3 和 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, 可用化学法来确定各自比例, 根据样品 Nsuzel-1、Transvaal-1 和 Transvaal-2 的 $\text{Ca}:\text{Mg}\approx 2:1$, 估算得到碳酸盐中方解石和白云石比例接近 1:1. 目前一些研究表明太古代的温度可能远高于现代, 如 Robert and Chaussidon (2006) 通过研究燧石的 Si 同位素, 认为海水的温度在 3.0 Ga 到 0.8 Ga 从 70°C 下降到 20°C . 采用该研究中 3.0~2.9 Ga 的海水温度为 70°C , 2.6~2.5 Ga 的海水温度为 50°C , 可得出碳酸盐岩沉积时与海水的分馏在 3.0~2.9 Ga 期间约为 11‰ ($\Delta_{\text{Seawater-Carb}}=11\text{‰}$), 在 2.6~2.5 Ga 期间约为 12‰ ($\Delta_{\text{Seawater-Carb}}=12\text{‰}$), 以上

时间节点海水温度相差 20°C , 但对碳酸盐岩沉积时的 Li 同位素分馏影响并不明显 (图 3a), 这在一定程度上为太古代海水 Li 同位素组成的重建增加了很大的容错率.

根据太古代碳酸盐岩的 Li 同位素组成, 结合碳酸盐矿物与海水之间的分馏系数, 得出 3.0~2.9 Ga 和 2.6~2.5 Ga 期间的海水 $\delta^7\text{Li}$ 值分别约为 $+12\text{‰}$ 和 $+20\text{‰}$ ($\Delta_{\text{Seawater-Carb}}=\delta^7\text{Li}_{\text{Seawater}}-\delta^7\text{Li}_{\text{Carb}}$; 图 3b). 太古代海水的 Li 同位素组成与现代海水 ($+31\text{‰}$) 差异显著, 但在 4~5 亿年间, 海水的 Li 同位素组成由 $\sim+12\text{‰}$ 变化到 $\sim+20\text{‰}$, 表明控制海水 Li 同位素组成的端元发生了一定改变.

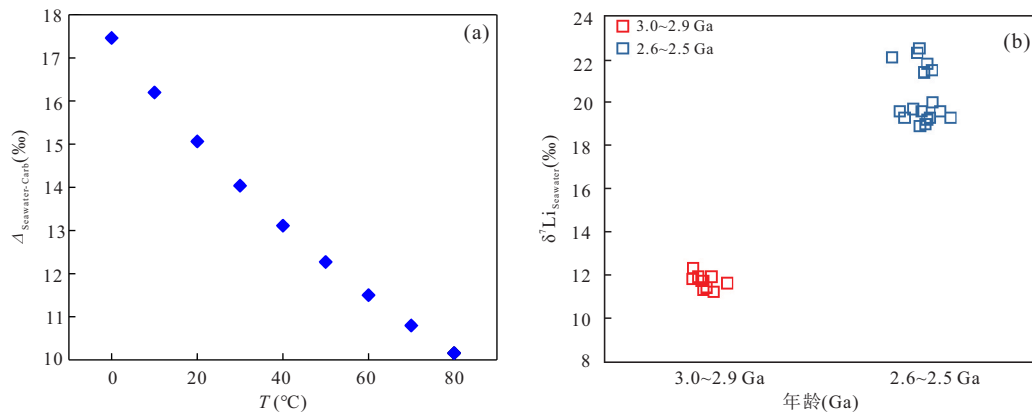


图3 不同温度下海水与碳酸盐岩间的分馏值(a)和太古代海水的Li同位素组成(b)

Fig.3 Fractionation values between seawater and carbonate at different temperatures (a), Li isotope composition of Archean seawater (b)

4.2 影响太古代海水Li同位素组成的因素

地表河流与海底热液是海水最重要的Li输入端元,在当前的风化条件下,河流平均 $\delta^7\text{Li} \approx 23\%$ (Teng *et al.*, 2004; Tomascak, 2004),海底热液 $\delta^7\text{Li}_{\text{HT}} \approx 8\%$,几乎不发生变化(Chan *et al.*, 1992).太古代海水Li同位素组成较低意味着当时Li的输入输出特征与现代海水存在较大差异,在3.0~2.9 Ga期间,海水Li同位素组成仅为 $\sim +12\%$,这对输入端元的平均 $\delta^7\text{Li}$ 值产生了很大的限制.海水Li的输出主要依赖自生粘土矿物的形成(反风化),在现代海洋中这会造成海水约16‰的分馏(即 $\Delta_{\text{sw-sed}} = \delta_{\text{sw}} - \delta_{\text{sed}} = 16\%$),当前海水的Li同位素组成($\delta^7\text{Li} \approx 31\%$)便受控于以上输入和输出端元(图4a).

在太古代海洋中,倘若输出端元造成的Li同位素分馏与现代海洋一致($\sim 16\%$),那么河流和热液输入的平均 $\delta^7\text{Li}$ 值必然低于 0% ,才有可能使海水Li同位素组成为 $\sim +12\%$.无论热液Li通量和河流Li通量如何,海洋输入端元的平均 $\delta^7\text{Li}$ 值必然介于热液和河流的 $\delta^7\text{Li}$ 值之间,而热液Li同位素组成为 $\sim 8\%$,想要实现输入端元平均 $\delta^7\text{Li} < 0\%$,河流水Li同位素组成必须为负.上地壳平均Li含量可达 35×10^{-6} ,平均Li同位素组成为 $0\% \pm 2\%$ (Teng *et al.*, 2004),河流水的Li同位素组成主要受控于大陆硅酸盐岩风化,其中主要包括原生矿物的溶解和次生矿物的形成,当风化过程以硅酸盐矿物溶解为主时(一致性风化),Li同位素不发生分馏,河流水的Li同位素组成与原岩相当,当大陆风化伴随着次生矿物(粘土矿物)形成时(不一致风化), ^6Li 会优先进入粘土矿物,从而使河流水富集 ^7Li ,导致其具有比原岩高的 $\delta^7\text{Li}$ 值.在一定范围内,硅酸盐岩的风化强度

(化学风化速率与总剥蚀速率之比)随化学风化速率增加而增加,利于次生矿物形成,河流水 $\delta^7\text{Li}$ 值也会因此升高(Bouchez *et al.*, 2014).尽管区域风化强度可能存在差异,但河流水 $\delta^7\text{Li} < 0\%$ 几乎不会发生,现代河流水Li同位素组成一般在 $6\% \sim 45\%$.

综上所述,仅通过输入端元的改变无法实现太古代海水的Li同位素组成($\sim +12\%$),研究表明温度对海水和自生粘土矿物间的Li同位素分馏有较大影响,温度升高1 K,沉积物与海水间的分馏值会相应减少 0.15% (Li and West, 2014).当3.0~2.9 Ga期间的海水温度为 70°C 时(Robert and Chaussidon, 2006),通过输出端元造成的海水Li同位素分馏不足 9% (Li and West, 2014).此种条件下,若太古代地表发生强烈的一致风化,河流水 $\delta^7\text{Li}$ 值接近上地壳,当取 $\delta^7\text{Li}_{\text{River}} \approx 2\%$ 时,令河流Li通量为热液Li通量的3倍,即可实现的海水 $\delta^7\text{Li} \approx 12\%$ (图4b).

4.3 太古代的地表风化

3.0~2.9 Ga期间的海水Li同位素组成表明了当时河流水较低的 $\delta^7\text{Li}$ 值以及大陆硅酸盐岩偏向一致风化.降水、植被、温度以及大气中 CO_2 浓度都是影响地表风化的重要因素(Hessler and Lowe, 2006; 黄来明等, 2016),其中降水和植被是影响现代大陆硅酸盐岩风化强度的决定性因素.在中一新太古代,地表植被缺失,偏向一致的大陆风化可能是较高的地表温度和较高的 CO_2 浓度共同导致的.地表温度高意味着较强的大气水循环,强烈的降雨与高浓度 CO_2 共同作用使上地壳硅酸盐岩被快速剥蚀,次生粘土矿物生成量低,因此河流水与大陆上地壳具有相近的 $\delta^7\text{Li}$ 值并最终影响到海水的Li同位素组成.

海水温度在2.6~2.5 Ga期间已下降至 $\sim 50^\circ\text{C}$

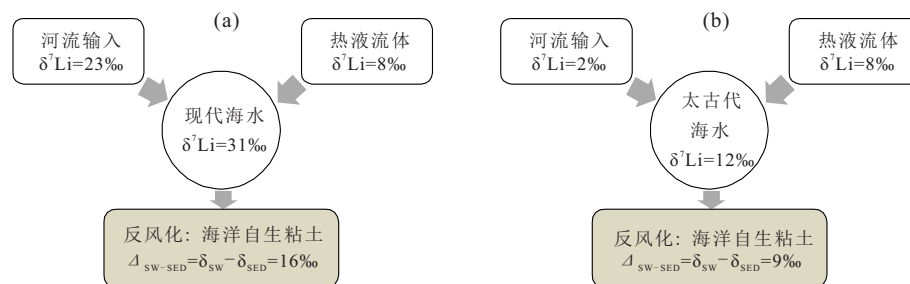


图4 现代海水和太古代海水的Li同位素组成模型

Fig.4 Li isotope composition models of modern and Archean seawater

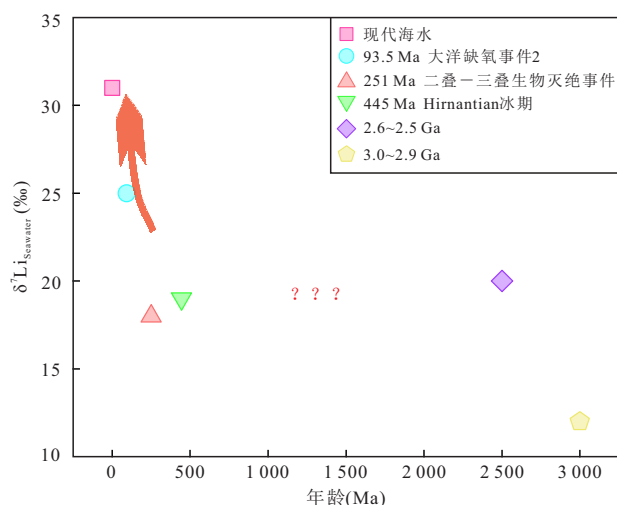
a图改自Li and West(2014)

(Robert and Chaussidon, 2006),反风化过程中海水与自生粘土间Li同位素分馏增加到11‰~12‰,一定程度上提高了海水的Li同位素组成.相较于3.0~2.9 Ga期间,温度下降造成大气水文循环减弱,剥蚀速率也随之降低,这为次生矿物的形成争取了时间,有利于化学风化的增强.此外,在太古代中晚期,陆地上出现了细菌(Neaman *et al.*, 2005),微生物的作用一定程度上可以令化学风化进行的更加彻底,形成更多粘土矿物和土壤(方谦等, 2018).以上因素使得大陆硅酸岩的化学风化增强,风化类型也逐渐从一致性风化开始偏向不一致风化,河流水的 $\delta^7\text{Li}$ 值随之升高,这是海水Li同位素组成在3.0 Ga之后的4~5亿年间有所上升的重要原因.

在太古代的地表风化中,河流将大量陆地物质运移到海洋,一方面弱酸盐离子(如 SiO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 等)可以中和酸性的海洋环境(陈福和朱笑青, 1985),另一方面则向海洋输送大量营养物质,为大氧化事件前蓝藻的大量爆发提供了有利条件(Canfield, 2005; Zahnle *et al.*, 2006),对海洋和生命的演化具有重要意义.

4.4 太古代以后的海水Li同位素组成变化趋势

目前,尚无关于前寒武纪古海水的Li同位素研究,据本次研究显示,在3.0~2.9 Ga期间,海水 $\delta^7\text{Li}$ 值仅有~12‰,到2.6~2.5 Ga期间,海水 $\delta^7\text{Li}$ 值达到20‰.由于整个元古代的海水Li同位素数据都处于空白阶段,将近20亿年间海水的Li同位素组成如何波动我们不得而知.紧接着地球经历了史无前例的寒武纪大爆发与奥陶纪末生物大灭绝,到Hirnantian冰期期间,海水的Li同位素组成再次变化到~+20‰(von Strandmann *et al.*, 2017),与2.6~2.5 Ga期间的海水 $\delta^7\text{Li}$ 值相当.此后植物开始兴盛(Berner, 1997),这无疑极大地增强了大陆风化作

图5 海水 $\delta^7\text{Li}$ 值的变化趋势Fig.5 Variation trend of $\delta^7\text{Li}$ in seawater

据 Misra and Froelich (2012); von Strandmann *et al.* (2013, 2017); Sun *et al.* (2018)

用,或许在某一阶段海水的Li同位素组成也曾达到和现代海水接近的程度,但在二叠纪末生物大灭绝后,海水的 $\delta^7\text{Li}$ 值再次回落到20‰以内(Sun *et al.*, 2018).C-T(Cenomanian-Turonian)界面的大洋缺氧事件2(~93.5 Ma)发生前后,海水的Li同位素组成已达到~25‰(von Strandmann *et al.*, 2013),进入新生代以来,海水 $\delta^7\text{Li}$ 值呈持续增加趋势,直至达到目前的+31‰(Misra and Froelich, 2012).就现有数据来看,中生代以来和太古代中晚期,海水的Li同位素组成都存在明显上升,分别提高了~12‰和~8‰;整体上看,太古代以来的海水Li同位素组成也是趋向于上升的(图5).

5 结论

(1)3.0~2.9 Ga期间海水的 $\delta^7\text{Li}$ 值低于15‰,可能是:①快速的大陆风化(主要为一致风化)造成

河流 Li 同位素组成接近上地壳;②高温条件导致海水与沉积物间分馏值低于 10‰。

(2)总体来说,太古代海水的 Li 同位素组成远低于现代海水,并有随着时代趋向于升高的特点。

(3)中一晚太古代海水 $\delta^7\text{Li}$ 值上升了 ~8‰,这可能是河流 $\delta^7\text{Li}$ 值升高以及海水温度下降的共同作用导致的。

(4)太古代的快速大陆风化一定程度缓和了地球恶劣的地表环境,并向海洋输送大量营养物质,为海水演化和蓝藻的繁盛提供了有利条件。

References

- Allwood, A. C., Walter, M. R., Burch, I. W., et al., 2007. 3.43 Billion-Year-Old Stromatolite Reef from the Pilbara Craton of Western Australia: Ecosystem-Scale Insights to Early Life on Earth. *Precambrian Research*, 158(3-4): 198-227. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2007.04.013>
- Berner, R. A., 1997. The Rise of Plants and Their Effect on Weathering and Atmospheric CO₂. *Science*, 276(5312): 544-546. <https://doi.org/10.1126/science.276.5312.544>
- Bouchez, J., Gaillardet, J., von Blanckenburg, F., 2014. Weathering Intensity in Lowland River Basins: From the Andes to the Amazon Mouth. *Procedia Earth and Planetary Science*, 10: 280-286. <https://doi.org/10.1016/j.proeps.2014.08.063>
- Canfield, D. E., 2005. The Early History of Atmospheric Oxygen: Homage to Robert M. Garrels. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 33(1): 1-36. <https://doi.org/10.1146/annurev.earth.33.092203.122711>
- Chan, L. H., Edmond, J. M., Thompson, G., et al., 1992. Lithium Isotopic Composition of Submarine Basalts: Implications for the Lithium Cycle in the Oceans. *Earth and Planetary Science Letters*, 108(1-3): 151-160. [https://doi.org/10.1016/0012-821x\(92\)90067-6](https://doi.org/10.1016/0012-821x(92)90067-6)
- Chen, F., Zhu, X. Q., 1985. Evolution of Archean Seawater pH and Its Relationship with Mineralization. *Acta Sedimentologica Sinica*, 3(4): 4-18 (in Chinese with English abstract).
- Cohen, A. S., Coe, A. L., Harding, S. M., et al., 2004. Osmium Isotope Evidence for the Regulation of Atmospheric CO₂ by Continental Weathering. *Geology*, 32(2): 157-160. <https://doi.org/10.1130/g20158.1>
- Dellinger, M., Joshua, W. A., Paris, G., et al., 2018. The Li Isotope Composition of Marine Biogenic Carbonates: Patterns and Mechanisms. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 236: 315-335. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.03.014>
- Evans, D. A., Beukes, N. J., Kirschvink, J. L., 1997. Low-Latitude Glaciation in the Palaeoproterozoic Era. *Nature*, 386: 262-266. <https://doi.org/10.1038/386262a0>
- Fang, Q., Hong, H. L., Zhao, L. L., et al., 2018. Climatic Implication of Authigenic Minerals Formed during Pedogenic Weathering Processes. *Earth Science*, 43(3): 753-769 (in Chinese with English abstract).
- Frimmel, H. E., Groves, D. I., Kirk, J., et al., 2005. The Formation and Preservation of the Witwatersrand and Goldfields, the World's Largest Gold Province. *Society of Economic Geologists*. 100: 769-797. <https://doi.org/10.5382/av100.23>
- Gou, L. F., Jin, Z. D., He, M. Y., 2017. Using Lithium Isotopes to Trace Continental Weathering: Progresses and Challenges. *Journal of Earth Environment*, 8(2): 89-102 (in Chinese with English abstract).
- Gouldey, J. C., Saltzman, M. R., Young, S. A., et al., 2010. Strontium and Carbon Isotope Stratigraphy of the Llandovery (Early Silurian): Implications for Tectonics and Weathering. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 296(3-4): 264-275. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2010.05.035>
- Gumsley, A., Olsson, J., Söderlund, U., et al., 2015. Precise U-Pb Baddeleyite Age Dating of the Usushwana Complex, Southern Africa—Implications for the Mesoarchean Magmatic and Sedimentological Evolution of the Pongola Supergroup, Kaapvaal Craton. *Precambrian Research*, 267: 174-185. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2015.06.010>
- Haqq-Misra, J. D., Domagal-Goldman, S. D., Kasting, P. J., et al., 2008. A Revised, Hazy Methane Greenhouse for the Archean Earth. *Astrobiology*, 8(6): 1127-1137. <https://doi.org/10.1089/ast.2007.0197>
- Hegner, E., Kröner, A., Hunt, P., 1994. A Precise U-Pb Zircon Age for the Archean Pongola Supergroup Volcanics in Swaziland. *Journal of African Earth Sciences*, 18(4): 339-341. [https://doi.org/10.1016/0899-5362\(94\)90072-8](https://doi.org/10.1016/0899-5362(94)90072-8)
- Hessler, A. M., Lowe, D. R., 2006. Weathering and Sediment Generation in the Archean: An Integrated Study of the Evolution of Siliciclastic Sedimentary Rocks of the 3.2 Ga Moodies Group, Barberton Greenstone Belt, South Africa. *Precambrian Research*, 151(3-4): 185-210. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2006.08.008>
- Huang, L. M., Shao, M. A., Jia, X. X., et al., 2016. A Review of the Methods and Controls of Soil Weathering Rates. *Ad-*

- vances in *Earth Science*, 31(10): 1021–1031(in Chinese with English abstract).
- Li, D. Y., Xiao, Y. L., Wang, Y. Y., et al., 2019. Mg-Li-Fe-Cr Isotopic Fractionation during Subduction. *Earth Science*, 44(12): 4081–4085(in Chinese with English abstract).
- Li, G. J., 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. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2014.06.011>
- Lin, J., Liu, Y. S., Hu, Z. C., et al., 2019. Accurate Measurement of Lithium Isotopes in Eleven Carbonate Reference Materials by MC-ICP-MS with Soft Extraction Mode and $10^{12} \Omega$ Resistor High-Gain Faraday Amplifiers. *Geo-standards and Geoanalytical Research*, 43(2): 277–289. <https://doi.org/10.1111/ggr.12260>
- Luo, G. M., Ono, S., Beukes, N. J., et al., 2016. Rapid Oxygenation of Earth's Atmosphere 2.33 Billion Years Ago. *Science Advances*, 2(5): e1600134. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1600134>
- Marriott, C. S., Henderson, G. M., Belshaw, N. S., et al., 2004a. Temperature Dependence of $\delta^7\text{Li}$, $\delta^{44}\text{Ca}$ and Li/Ca during Growth of Calcium Carbonate. *Earth and Planetary Science Letters*, 222(2): 615–624. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2004.02.031>
- Marriott, C. S., Henderson, G. M., Crompton, R., et al., 2004b. Effect of Mineralogy, Salinity, and Temperature on Li/Ca and Li Isotope Composition of Calcium Carbonate. *Chemical Geology*, 212(1–2): 5–15. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.08.002>
- Misra, S., Froelich, P. N., 2012. Lithium Isotope History of Cenozoic Seawater: Changes in Silicate Weathering and Reverse Weathering. *Science*, 335(6070): 818–823. <https://doi.org/10.1126/science.1214697>
- Neaman, A., Chorover, J., Brantley, S. L., 2005. Element Mobility Patterns Record Organic Ligands in Soils on Early Earth. *Geology*, 33(2): 117. <https://doi.org/10.1130/g20687.1>
- Rasmussen, B., Krapež, B., Muhling, J. R., et al., 2015. Precipitation of Iron Silicate Nanoparticles in Early Precambrian Oceans Marks Earth's First Iron Age. *Geology*, 43(4): 303–306. <https://doi.org/10.1130/g36309.1>
- Robert, F., Chaussidon, M., 2006. A Palaeotemperature Curve for the Precambrian Oceans Based on Silicon Isotopes in Cherts. *Nature*, 443: 969–972. <https://doi.org/10.1038/nature05239>
- Rogers, J. J. W., Santosh, M., 2003. Supercontinents in Earth History. *Gondwana Research*, 6(3): 357–368. [https://doi.org/10.1016/s1342-937x\(05\)70993-x](https://doi.org/10.1016/s1342-937x(05)70993-x)
- Rudnick, R. L., Tomascak, P. B., Njo, H. B., et al., 2004. Extreme Lithium Isotopic Fractionation during Continental Weathering Revealed in Sapolites from South Carolina. *Chemical Geology*, 212(1–2): 45–57. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.08.008>
- Siahi, M., Hofmann, A., Hegner, E., et al., 2016. Sedimentology and Facies Analysis of Mesoarchean Stromatolitic Carbonate Rocks of the Pongola Supergroup, South Africa. *Precambrian Research*, 278: 244–264. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2016.03.004>
- Siever, R., 1992. The Silica Cycle in the Precambrian. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(8): 3265–3272. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(92\)90303-z](https://doi.org/10.1016/0016-7037(92)90303-z)
- Soomer, S., Somelar, P., Mänd, K., et al., 2019. High- CO_2 , Acidic and Oxygen-Starved Weathering at the Fennoscandian Shield at the Archean-Proterozoic Transition. *Precambrian Research*, 327: 68–80. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2019.03.001>
- Sumner, D. Y., Beukes, N. J., 2006. Sequence Stratigraphic Development of the Neoproterozoic Transvaal Carbonate Platform, Kaapvaal Craton, South Africa. *South African Journal of Geology*, 109(1–2): 11–22. <https://doi.org/10.2113/jgsajg.109.1-2.11>
- Sun, H., Gao, Y. J., Xiao, Y. L., et al., 2016. Lithium Isotope Fractionation during Incongruent Melting: Constraints from Post-Collisional Leucogranite and Residual Enclaves from Bengbu Uplift, China. *Chemical Geology*, 439: 71–82. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.06.004>
- Sun, H., Xiao, Y. L., Gao, Y. J., et al., 2018. Rapid Enhancement of Chemical Weathering Recorded by Extremely Light Seawater Lithium Isotopes at the Permian-Triassic Boundary. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 115(15): 3782–3787. <https://doi.org/10.1073/pnas.1711862115>
- Taylor, H. L., Duivesteyn, I. J. K., Farkas, J., et al., 2019. Technical Note: Lithium Isotopes in Dolostone as a Palaeo-Environmental Proxy: An Experimental Approach. *Climate of the Past Discussions*, 15(2): 635–646. <https://doi.org/10.5194/cp-15-635-2019>
- Teng, F. Z., McDonough, W. F., Rudnick, R. L., et al., 2004. Lithium Isotopic Composition and Concentration of the Upper Continental Crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(20): 4167–4178. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.03.031>
- Tomascak, P. B., 2004. Developments in the Understanding and Application of Lithium Isotopes in the Earth and

- Planetary Sciences. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 55(1): 153–195. <https://doi.org/10.2138/gsrmg.55.1.153>
- Ushikubo, T., Kita, N.T., Cavosie, A.J., et al., 2008. Lithium in Jack Hills Zircons: Evidence for Extensive Weathering of Earth's Earliest Crust. *Earth and Planetary Science Letters*, 272(3–4): 666–676. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2008.05.032>
- von Strandmann, P.A.E.P., Desrochers, A., Murphy, M.J., et al., 2017. Global Climate Stabilisation by Chemical Weathering during the Hirnantian Glaciation. *Geochemical Perspectives Letters*, 3 : 230–237. <https://doi.org/10.7185/geochemlet.172>
- von Strandmann, P.A.E.P., Jenkyns, H.C., Woodfine, R.G., 2013. Lithium Isotope Evidence for Enhanced Weathering during Oceanic Anoxic Event 2. *Nature Geoscience*, 6(8): 668–672. <https://doi.org/10.1038/ngeo1875>
- Wang, Q.L., Zhao, Z.Q., Liu, C.Q., et al., 2008. Progress in Geochemical Research of Lithium Isotope during Continental Weathering. *Earth Science Frontiers*, 15(6): 332–337(in Chinese with English abstract).
- Zahnle, K., Claire, M., Catling, D., 2006. The Loss of Mass-Independent Fractionation in Sulfur Due to a Palaeoproterozoic Collapse of Atmospheric Methane. *Geobiology*, 4(4): 271–283. <https://doi.org/10.1111/j.1472-4669.2006.00085.x>

附中文参考文献

- 陈福, 朱笑青, 1985. 太古代海水 pH 值的演化及其和成矿作用的关系. *沉积学报*, 3(4): 4–18.
- 方谦, 洪汉烈, 赵璐璐, 等, 2018. 风化成土过程中自生矿物的气候指示意义. *地球科学*, 43(3): 753–769.
- 苟龙飞, 金章东, 贺茂勇, 2017. 锂同位素示踪大陆风化: 进展与挑战. *地球环境学报*, 8(2): 89–102.
- 黄来明, 邵明安, 贾小旭, 等, 2016. 土壤风化速率测定方法及其影响因素研究进展. *地球科学进展*, 31(10): 1021–1031.
- 李东永, 肖益林, 王洋洋, 等, 2019. 板块俯冲过程中的 Mg-Li-Fe-Cr 同位素分馏. *地球科学*, 44(12): 4081–4085.
- 汪齐连, 赵志琦, 刘丛强, 等, 2008. 大陆风化过程的锂同位素地球化学研究进展. *地学前缘*, 15(6): 332–337.