

青藏高原盐湖反风化作用与关键元素循环

林勇杰, 郑绵平*

中国地质科学院矿产资源研究所 自然资源部盐湖资源与环境重点实验室, 北京 100037

摘 要: 盐湖环境中的反风化(reverse weathering, 又称逆风化)是指逆向的化学风化作用, 通常指盐湖内部自生黏土矿物或碳酸盐矿物的形成过程, 是控制盐湖关键元素地球化学循环的重要机制。青藏高原是地球上关键的盐湖区, 既是内陆生态系统重要的碳库, 又富含锂、钾、铷、铯等关键矿产资源。青藏高原盐湖的水化学类型多样, 包括碳酸盐型、硫酸盐型和氯化物型, 不同的水化学特征决定了盐类和黏土矿物的种类及其形成机制的差异。本文综述了盐湖环境中硅酸盐和碳酸盐反风化作用的研究进展, 并探讨青藏高原盐湖反风化作用对关键元素地球化学循环的影响。青藏高原盐湖中自生黏土矿物的形成(如伊利石)是对盐湖卤水锂、钾、铷、铯等关键元素最重要的消耗机制; 而碳酸盐的形成对关键金属元素消耗影响很小, 除非形成含关键金属元素的独立矿物, 如扎布耶石。自生黏土矿物和碳酸盐的形成均会显著影响湖泊的无机碳循环。目前, 盐湖反风化作用程度的量化、控制因素解析和对关键元素损耗的影响程度是盐湖矿产资源研究的关键问题。当前非传统稳定同位素技术的快速发展为盐湖反风化研究提供了新机遇。青藏高原盐湖是反风化研究的天然实验室, 开展盐湖反风化研究不仅可以深入理解青藏高原盐湖的关键金属元素成矿作用及碳循环过程, 而且有助于丰富反风化理论。

关键词: 盐湖; 反风化作用; 关键金属元素循环; 碳循环; 青藏高原

中图分类号: P512.12; P618.2 文献标志码: A doi: 10.3975/cagsb.2024.082401

Reverse Weathering in Salt Lakes on the Qinghai-Tibet Plateau and Its Implications for Key Element Cycling

LIN Yongjie, ZHENG Mianping*

MNR Key Laboratory of Salt Lake Resources and Environments, Institute of Mineral Resources,
Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037

Abstract: Reverse weathering in salt lake environments, also known as reverse chemical weathering, refers to the process by which authigenic clay minerals or carbonates form within the lake. This mechanism plays a crucial role in regulating the geochemical cycling of key elements in these environments. The Qinghai-Tibet Plateau (QTP) represents a globally significant salt lake region, functioning as a major carbon sink for inland ecosystems, and is rich in essential mineral resources such as lithium, potassium, rubidium, and cesium. Salt lakes in the QTP exhibit diverse water chemistry types, including carbonate, sulfate, and chloride, with each type influencing the types and formation mechanisms of salts and clay minerals differently. This paper reviews recent advances in the study of reverse weathering in salt lake environments and examines how reverse weathering processes in QTP salt lakes affect the geochemical cycling of key elements. The formation of authigenic clay minerals (e.g., illite) in these lakes is a primary mechanism for the consumption of critical elements such as lithium, potassium, rubidium in the brines. In contrast, the formation of carbonates has a relatively minor impact on the consumption of these elements unless it involves the formation of critical metal-containing minerals such as zabuyelite. Both authigenic clay minerals and carbonates significantly influence the inorganic carbon cycles of the lakes. Quantifying the extent of reverse weathering, elucidating the limiting factors, and assessing the impact of key element depletion

本文由国家自然科学基金项目(编号: 42102115)和国家重点研发计划课题项目(编号: 2023YFC2906501)联合资助。

收稿日期: 2024-07-25; 改回日期: 2024-08-20; 网络首发日期: 2024-08-27。责任编辑: 马铭株。

第一作者简介: 林勇杰, 男, 1990 年生。博士, 副研究员。主要从事盐湖学与盐类矿产资源研究。E-mail: linyongjie2014@163.com。

*通信作者: 郑绵平, 男, 1934 年生。中国工程院院士。主要从事盐类学与盐类矿床地质研究。E-mail: zhengmp2010@126.com。

are pivotal issues in studying salt lake mineral resources. The rapid advancement of nontraditional stable isotope techniques offers new opportunities for reverse weathering research. Salt lakes in the QTP serve as natural laboratories for reverse weathering studies, providing insights into critical metal element formation and carbon cycling processes and contributing to the theoretical development of reverse weathering.

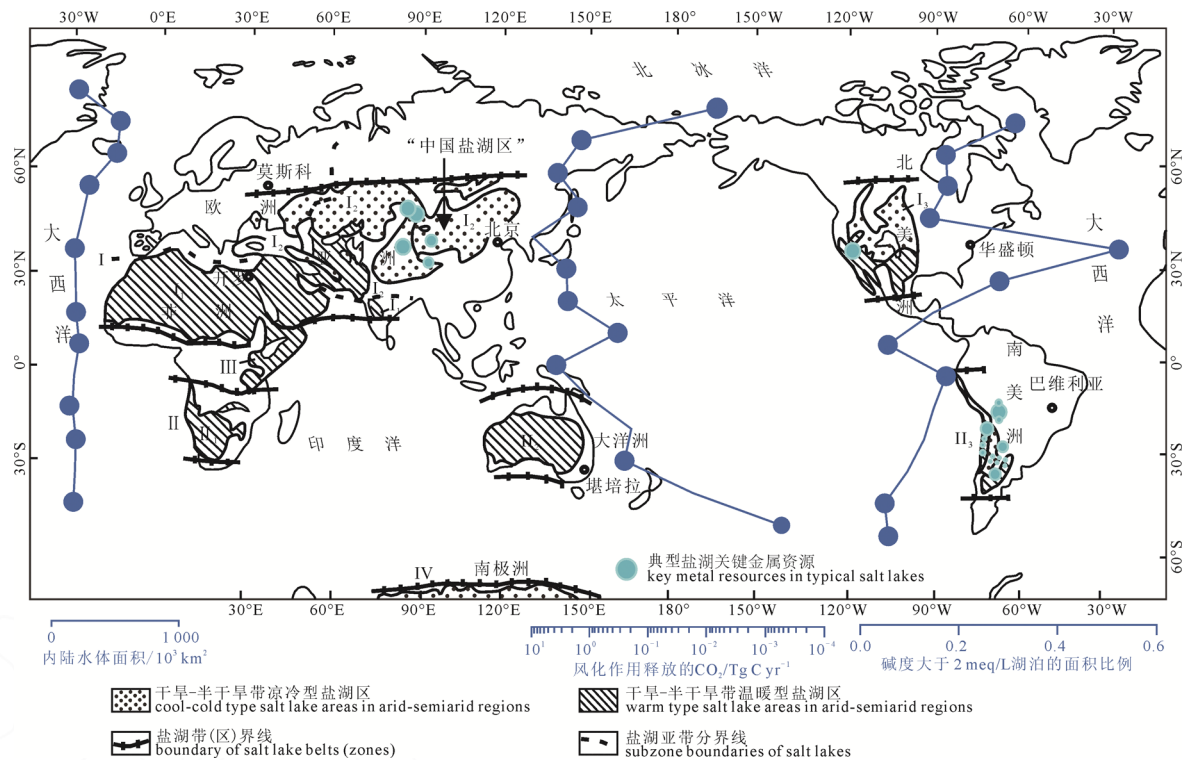
Key words: salt lake; reverse weathering; critical metal elements cycling; carbon cycling; Qinghai-Tibet Plateau

盐湖是全球湖泊的重要类型,是一种集无机盐、有机质和生物综合性的自然资源,是水圈、大气圈、生物圈和岩石圈多圈层共同作用的产物(郑绵平等, 1989, 2016; 郑绵平, 2001a)。盐湖是内陆水体的重要组成,约占地球上湖泊总体积的 44%和总面积的 23%(Messenger et al., 2016)。盐湖矿产资源是固液相动态的综合性矿产资源,不仅赋有常见的膏盐碱硝等盐类矿产,而且蕴含钾、锂、铯、铷、硼和铀等关键元素(郑绵平等, 1989; 郑绵平, 2001b)。此外,盐湖是地球上的重要碳储库,汇集了大量陆地地表水的碳素,盐湖通过湖气 CO_2 交换在调节区域气候、维持区域碳收支和生态系统平衡中起着重要作用(Lerman et al., 1989; 高扬等, 2003; Urban et al., 2005; Li W M et al., 2024)。关键金属元素在盐湖系统多圈层相互作用过程中的循环从宏观和本质上控制盐湖关键元素矿产的分布。盐湖系统的岩石风化淋滤、继承的古代含盐岩系和地热补给是高原盐湖的主要物质来源,其中继承的古代含盐岩系和地热补给亦与物理和化学风化作用密切相关。反风化(reverse weathering, 又称逆风化)是逆向的化学风化作用,通常指硅与可溶性阳离子结合形成自生铝硅酸盐矿物(黏土),同时消耗海洋碱度并释放 CO_2 的过程(图 1; Mackenzie et al., 1966, 1995; Michalopoulos et al., 1995; Li et al., 2013; Isson et al., 2018, 2024; 杨守业等, 2023)。盐湖系统中自生碳酸盐矿物的形成作用比海洋环境更为强烈,对盐湖中关键元素的地球化学循环和碳循环产生了重要影响,因此盐湖环境的反风化作用通常包括硅酸盐和碳酸盐反风化(Von Damm et al., 1984; 郑绵平等, 1987)。

反风化理论发源于海洋,20 世纪 60 年代, Mackenzie et al.(1966)提出了反风化概念,指出河流输入和海洋输出之间存在着元素和碳酸氢根的质量不守恒现象,并强调其可能是海洋某些阳离子消耗的关键机制。然而,由于缺乏直接证据,反风化理论未受到重视。直至 Michalopoulos et al.(1995)在亚马逊河口陆架海域证实了黏土矿物可以快速形成,才初步阐明了反风化在海洋关键元素循环中的重要作用。近年来,全球碳循环模拟等研究发现,反风化作用能调节海水 pH 和海气之间的碳循环,是控制海洋 pH 和气候长期稳定的重要机制(Li et al., 2013; Isson et al., 2018, 2024)。目前的研究主要聚焦于河口和大陆边缘海地区的硅酸盐反风化作用

(Von Damm et al., 1984; Ramos et al., 2018; 赵彬等, 2018; Andrews et al., 2020; Zhang et al., 2022; 杨守业等, 2023; Isson et al., 2024),但硅酸盐和碳酸盐反风化作用亦可发生在盐湖环境(Yuretich et al., 1983; Von Damm et al., 1984; 郑绵平等, 1987)。Yuretich et al.(1983)提出肯尼亚土尔卡纳盐湖湖水与黏土矿物之间的离子交换可能是导致盐湖关键金属元素消耗的主要原因。Von Damm et al.(1984)根据盐湖元素质量守恒计算发现埃塞俄比亚裂谷盐湖普遍存在碱度消耗的现象,认为其中略多于一半的碱度亏损归因于铝硅酸盐矿物形成引起的消耗,由此证实盐湖中存在硅酸盐反风化作用。尽管盐湖中较为普遍的方解石、文石等碳酸盐矿物对钾、锂、铯、铷等关键金属元素的吸附极少,但是含关键元素的独立碳酸盐矿物(如扎布耶石)的形成对盐湖系统锂循环会产生影响;此外,盐湖碳酸盐矿物的形成会消耗湖水中 HCO_3^- ,并向大气释放 CO_2 ,影响盐湖的碳循环过程。近年来,非传统稳定同位素技术的快速发展有利于从同位素地球化学角度揭示反风化作用的存在及其对关键元素循环的重要影响,因此反风化理论愈发受到重视(Ramos et al., 2018; Andrews et al., 2020; Zhang et al., 2022; 杨守业等, 2023)。尤其盐湖作为全球钾、锂、铯、铷等关键元素的富集区,同时是全球碳循环的重要节点,查明反风化作用在盐湖系统的作用过程和影响程度至关重要。

青藏高原是全球最主要的盐湖分布区,全球碱度大于 2 meq/L 的盐湖主要分布在我国青藏高原盐湖区,蕴含丰富的锂、钾、铷、铯等关键金属矿产(图 1; 郑绵平等, 1989, 2016)。同时,青藏高原是内陆生态系统的重要碳库,尽管在全球气候变暖背景下,高原湖泊在近 20 年来已由碳源转变成重要的碳汇,但受碳酸盐风化作用的影响,高原盐湖向大气释放 CO_2 的规模也较大(Marcé et al., 2015; Jia et al., 2022)。青藏高原盐湖通常湖底泥质沉积体系高度发育,但是其湖水通常比海水具有更高含量的金属阳离子和矿化度等,为自生黏土矿物的快速形成提供了必要条件(徐昶, 1985, 1988, 1993; 金章东, 2011)。自生黏土矿物的形成通常会消耗盐湖湖水中的关键金属元素(如 Li, K, Mg 和 Ca 等)和弱酸性的 HCO_3^- 。然而,青藏高原盐湖的水化学类型丰富多样,黏土的种类和形成程度受水化学性质的影响(徐昶, 1993)。此



I—北半球盐湖带; I₁—北非盐湖亚带; I₂—欧亚盐湖亚带; I₃—北美盐湖亚带; II—南半球盐湖带; II₁—南非盐湖亚带; II₂—澳洲盐湖亚带; II₃—南美盐湖亚带; III—赤道-非洲盐湖区; IV—南极盐湖区。

I—Northern Hemisphere salt lake zone; I₁—North African salt lake subzone; I₂—Eurasian salt lake subzone; I₃—North American salt lake subzone; II—Southern Hemisphere salt lake zone; II₁—Southern Africa salt lake subzone; II₂—Australian salt lake subzone; II₃—South American salt lake subzone; III—equatorial-Africa salt lake zone; IV—Antarctic salt lake zone.

图1 全球现代盐湖分布略图(郑绵平等, 2016)及全球碱性盐湖(碱度大于2 meq/L)和风化作用释放CO₂的纬度分布图(Marcé et al., 2015)

Fig. 1 Distribution of modern salt lakes worldwide (ZHENG et al., 2016) and the latitude distribution of alkaline salt lakes (alkalinity greater than 2 meq/L) and CO₂ emissions from weathering (Marcé et al., 2015)

外, 青藏高原广泛沉积碳酸盐矿物。因此, 青藏高原盐湖反风化作用程度的量化、限制因子解析、对盐湖关键元素损耗及对盐湖碳循环的影响是盐湖地学研究领域的关键科学问题。本文在前人研究的基础上, 对盐湖系统反风化作用的机理和研究进展进行了分析和总结, 以期更好地理解反风化作用对青藏高原盐湖关键元素地球化学循环的影响。

1 青藏高原盐湖与关键矿产成矿作用

地球上的第四纪盐湖分布广泛, 主要分布于第四纪早期干旱和半干旱气候带, 全球盐湖分布区大致可以划分为二带二区(图1; 郑绵平等, 1989, 2016)。中国是个盐湖资源极其丰富的国家, 我国盐湖区大致分布在北纬28°—52°和东经75°—122°之间, 位于北半球盐湖带东西走向的欧亚盐湖亚带东段(郑绵平等, 1989)。其中, 第四纪盐湖主要分布于我国西部和东北部。青藏高原不仅是全球最主要的盐湖分布区, 也是地球上海拔最高的盐湖区, 位于北半球盐湖带东段, 地处中国西部北纬29°—39°之间, 西起喀喇昆仑—喜马拉雅山西段, 东部大致到青海湖—羊卓雍错一线(郑绵平等, 1989)。青藏高原现代盐

湖分布众多, 据不完全统计, 面积大于0.5 km²的湖泊有1700余个(Yan et al., 2015), 并且盐湖水化学类型齐全, 成分复杂, 除赋存有巨量石盐、芒硝、镁盐和天然碱的“普通盐湖”外, 还以“钾镁盐湖”(如察尔汗盐湖)和富硼、锂、铯等的“特种盐湖”(如扎布耶)而闻名。青藏高原盐湖锂、钾、铷、铯等矿床主要分布在西藏羌塘高原和青海柴达木盆地, 全区产大、中型钾镁盐湖6个, 特种盐湖80余个(郑绵平等, 1989; 郑绵平, 2010)。其中柴达木盆地的盐湖以钾镁盐湖为主, 主要富含钾、镁、硼、锂、钠, 以察尔汗、大浪滩、昆特依和马海等为典型代表; 而西藏特种盐湖以贫钾、富硼、锂、铯等为特点, 例如扎布耶、扎仓茶卡、麻米错等。总体来看, 西藏盐湖钾的资源潜力较小, 但锂、硼、铷、铯等资源潜力巨大。因此, 青藏高原是我国外生锂、钾、铷、铯矿最有远景的地区。

青藏高原盐湖的形成和分布受高原上的断裂构造控制, 呈带状集中分布; 盐湖的成盐模式以及锂、钾、铷、铯等关键元素的成矿过程复杂多样, 其成盐模式可以概括为两种模式: 多级盐湖次盆地和孤单成盐盆地(图2; 郑绵平等, 1989, 2023)。目前,

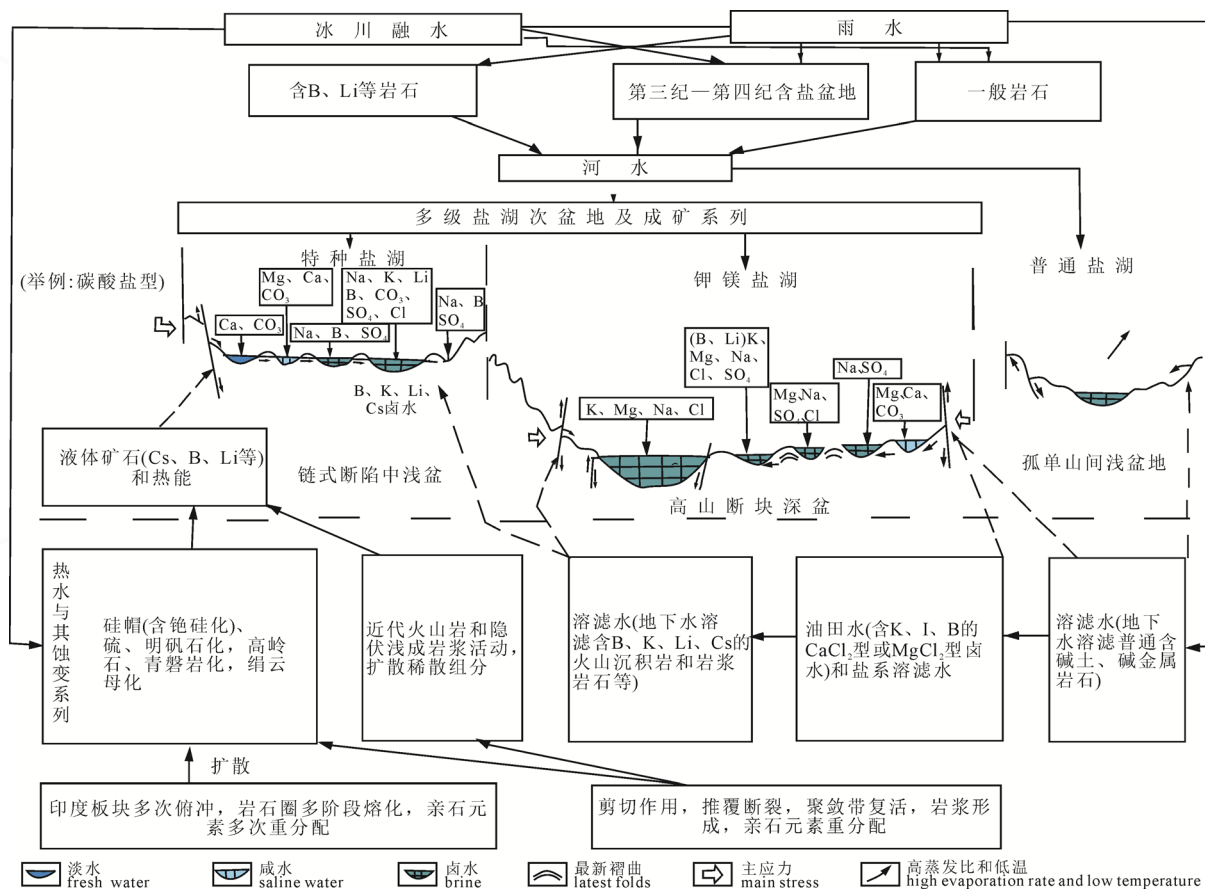


图2 青藏高原盐湖成矿作用图解(郑绵平等, 1989)

Fig. 2 Diagram of mineralization for saline lakes on the Qinghai-Tibet Plateau (ZHENG et al., 1989)

已发现的特种盐湖的成矿模式主要为多级盐湖次盆地模式, 富含钾、锂、铷、铯等特种盐湖的成矿物质主要来源于与深部重熔岩浆形成岩石水岩作用的地热水和地表岩石的化学风化, 关键元素在重力场和化学分异作用下, 由高阶湖向低阶湖迁移, 并在收缩的多级盐湖次盆地富集成矿(郑绵平等, 1989; 刘喜方等, 2007; 余俊清等, 2018; Li et al., 2023; Xue et al., 2024)。孤单成盐盆地模式由于缺乏大量深部补给, 故主要盐类矿物为石盐、芒硝等普通盐, 锂、钾、铷、铯等含量较低(郑绵平等, 1989)。然而, 在多级盐湖次级盆地中, 关键元素的迁移能力不仅受到重力场影响, 还与介质环境、水化学类型和酸碱度等因素密切相关, 因此盐湖在离子富集程度上有所差异(郑绵平等, 1989)。特种盐湖除了卤水中关键元素富集以外, 在特定条件下盐湖沉积物(盐类矿物或黏土矿物)中锂、铷、铯等关键元素也超常富集(郑绵平等, 1987; 徐昶, 1993; 李庆宽等, 2023; 潘彤等, 2023; 李明慧等, 2023; Xue et al., 2024)。郑绵平等(1987)在西藏扎布耶盐湖湖底沉积物中首次发现含锂的碳酸盐独立矿物扎布耶石(Li_2CO_3)。徐昶(1993)报道了西藏某些盐湖湖底沉积物中黏土锂超常富集, 其中班戈湖湖底黏土中锂含量高达0.1%。李庆

宽等(2023)提出西藏拉果错等5个盐湖湖底沉积物中铷、铯超常富集, 认为主要赋存于黏土矿物伊利石中。潘彤等(2023)报道了柴达木盆地马海次级盆地黏土层中锂、铷、铯超常富集, 且与液体、固体盐矿共生。在黏土矿物形成过程中, 盐湖水中的碱性阳离子会被吸收并富集在黏土矿物中, 因此关键元素锂、铷、铯等在盐湖湖底沉积物(主要为黏土矿物)中超常富集或可成为潜在的新资源类型。

2 青藏高原盐湖水化学类型和黏土矿物专属性

青藏高原盐湖水化学类型齐全, 西藏盐湖从南至北可分为碳酸盐型、硫酸钠亚型、硫酸镁亚型和氯化物型, 而柴达木盐湖以硫酸镁亚型和氯化物型为主; 不同的水化学类型决定了其中所含的盐湖矿物组合的专属性(郑绵平, 2010)。黏土矿物是盐湖沉积物的重要组成部分, 在不同的水化学条件下具有特定的黏土矿物专属性。据前人统计我国300个盐湖黏土分析结果, 盐湖碎屑沉积物中黏土矿物含量变化范围很大, 介于百分之几到80%之间, 但是多数集中在5%~20%(徐昶, 1985, 1988, 1993)。盐湖碎屑物中黏土含量的分布特征除了受湖周缘岩性、物

质来源、风化程度、搬运距离远近和水动力大小制约外,盐湖演化各阶段的水化学组分差异(pH、盐度等)对黏土矿物含量及分布也有重要影响(徐昶, 1993)。一般而言,盐湖早期未成盐阶段碎屑层中黏土矿物含量较多,质量分数大于 40%,甚至构成黏土层,盐湖黏土矿物以伊利石-绿泥石-高岭石为主(徐昶, 1993)。而在晚期成盐阶段中的黏土含量显著减少,质量分数小于 20%(图 3a);黏土以伊利石-绿泥石为主,含少量蒙脱石,缺少高岭石(徐昶, 1993)。

在盐湖卤水从碳酸盐型向硫酸盐型再到氯化物型的演化过程中, pH 逐渐降低, 碱度减少, 而矿化度和盐度增加(郑绵平, 2010; Golan et al., 2016)。盐湖早期水体较高的 pH 值和相对低的离子浓度, 使得黏土矿物在湖水中的溶解度较低而能够大量沉淀; 随着盐湖的演化, 如 pH 值降低和盐度增加, 黏土矿物的稳定性逐渐减弱, 其含量也随之减少(Harder, 1974; Köhler et al., 2003; Lowson et al., 2005)。高岭石一般在盐湖未成盐阶段较多, 这与盐湖的水化学类型和黏土矿物形成条件密切相关(徐昶, 1993)。虽然高岭石主要在酸性条件下形成(pH 小于 6), 是铝质硅酸盐矿物(如长石等)的风化产物, 酸性环境促进了这些矿物的溶解和高岭石的沉淀(图 3b; Ganor et al., 1995; Hedenquist et al., 2000), 然而在晚期成盐阶段, 由于酸性条件减弱和其他矿物的竞争, 高岭石的形成条件逐渐被抑制。伊利石通常在稍微酸性至中性的 pH 条件下形成(pH 为 4~8), 需要丰富的 K 和 Al 等离子的供给, 在富含 K 的卤水中也易使部分蒙脱石转化为伊利石(Harder, 1974; Köhler et al., 2003), 因此在晚期成盐阶段亦可沉淀。绿泥石的形成通常发生在中性到碱性的环境中(pH 大约为 7 到

9 之间), 在该条件下硅酸盐类矿物(如长石、云母等)经过风化和溶解释放出 K 和 Al 离子, 这些离子与 Mg、Fe 等离子结合形成绿泥石的晶格结构, 而碱性条件有利于矿物的稳定和长期存在(Lowson et al., 2005)。因此, 盐湖黏土矿物的形成受盐湖水化学演化的影响和控制, 不同的水化学条件下形成的黏土矿物含量和类型有所差异。

盐湖沉积物中的黏土矿物分为碎屑黏土矿物和自生黏土矿物, 碎屑黏土矿物来自沉积物的物源区, 而自生黏土矿物则是通过盐湖中的化学沉淀作用形成的新生黏土矿物, 后者是先前存在的层状硅酸盐矿物的蚀变产物(Jones et al., 1983; Darragi et al., 1987; 金章东, 2011)。盐湖通常具有较高的矿化度, 高盐度, 富含氧化硅、有机碳和碱性金属离子等特征, 为自生黏土矿物的快速形成提供了必要条件(徐昶, 1982, 1993; Jones et al., 1983; Darragi et al., 1987)。因此, 青藏高原盐湖湖底沉积物中自生黏土矿物广泛发育(徐昶, 1993; 金章东, 2011; Li et al., 2018)。为研究盐湖自生黏土矿物形成理论的可能性, 本文在前人发表的青藏高原不同水化学类型的盐湖湖水化学组成数据的基础上进行水化学模拟(郑绵平等, 1989), 计算主要黏土矿物的饱和指数和离子的化学活性; 由于前人报道的水化学数据大多缺乏湖水硅酸盐含量, 我们根据已有高原湖水硅酸盐含量数据设置湖水硅酸盐含量参数为 0.04 mmol/L、0.12 mmol/L 和 0.2 mmol/L(Lin et al., 2023)。水化学模拟结果显示盐湖水普遍对伊利石和高岭石过饱和(图 4)。在 25 °C 条件下 $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O-HCl$ 体系的 $\log(aK^+/aH^+)-\log aSiO_2$ 相图中, 大多数湖水数据落在伊利石和三水铝石区域, 尽管大多数湖水

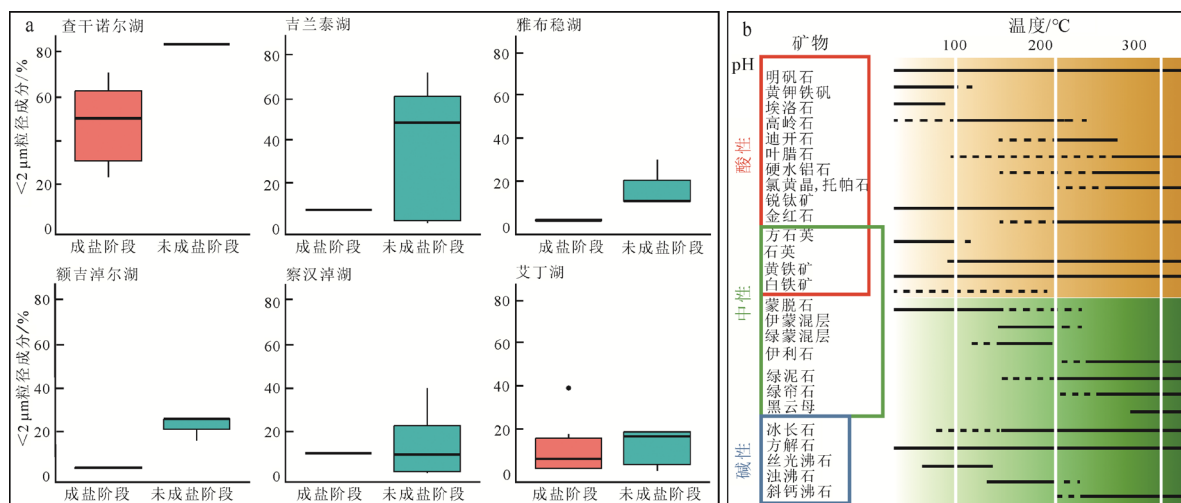
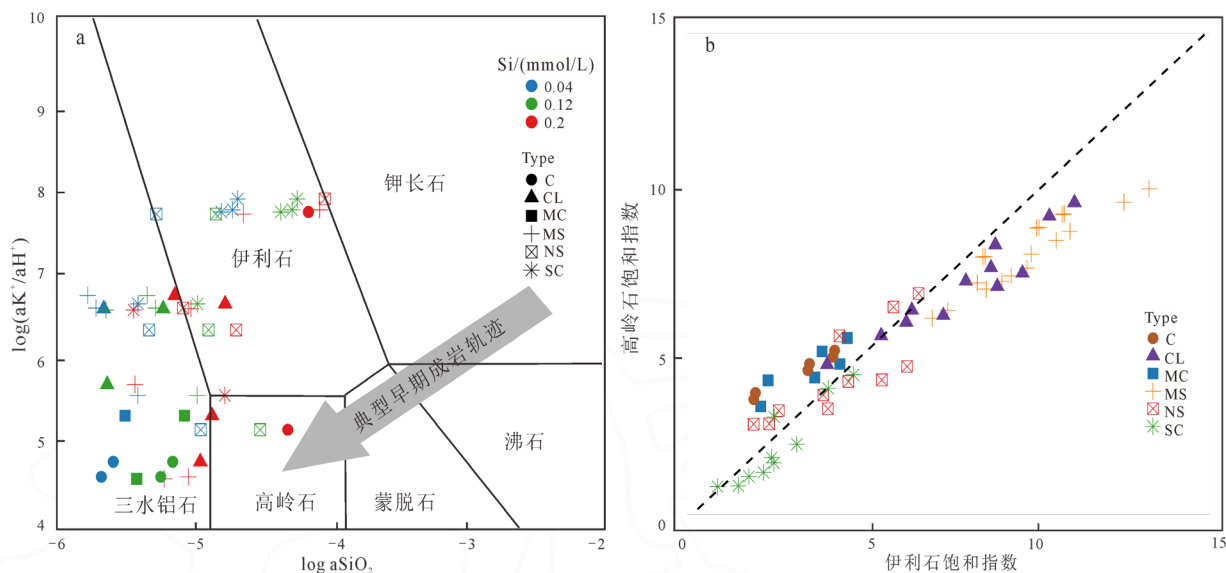


图 3 盐湖成盐阶段与未成盐阶段黏土矿物(<2 μm)含量的差异(a, 数据引自徐昶, 1993)与黏土矿物形成的温度和 pH 值范围图解(b, 改自 Hedenquist et al., 2000; Hidayah et al., 2022)

Fig. 3 Difference in clay mineral (<2 μm) content between salt lake formation stages and non-salt formation stages (a, data from XU, 1993), and temperature and pH ranges for clay mineral formation (b, modified from Hedenquist et al., 2000; Hidayah et al., 2022)



a 表示物种的化学活性; C—碳酸盐型; SC—强度碳酸盐型; MC—中度碳酸盐型; NS—硫酸钠亚型; MS—硫酸镁亚型; CL—氯化物型。

a represents chemical activity species; C—carbonate type; SC—strong carbonate type; MC—moderate carbonate type; NS—sulfate-sodium type; MS—sulfate-magnesium type; CL—chloride type.

图 4 25 °C 条件下 $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O-HCl$ 体系的 $\log(aK^+/aH^+)-\log aSiO_2$ 相图(a, 相图改自 Garrels et al., 1971; 数据引自郑绵平等, 1989)和相关代表性盐湖的伊利石和高岭石饱和指数(b, 郑绵平等, 1989)

Fig. 4 $\log(aK^+/aH^+)-\log aSiO_2$ phase diagram of $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O-HCl$ system at 25 °C (a, diagram modified from Garrels et al., 1971; data from ZHENG et al., 1989) and saturation indices of illite and kaolinite in representative salt lakes (ZHENG et al., 1989)

对高岭石过饱和, 但仅有个别数据落于高岭石区域(图 4a)。此外, 盐湖湖水对伊利石和高岭石的饱和指数明显受到盐湖化学类型的控制, 其中强度碳酸盐型盐湖饱和指数最低, 而硫酸镁亚型和氯化物型饱和指数较高, 且硫酸镁亚型和氯化物型盐湖的伊利石饱和指数普遍高于高岭石(图 4b)。

3 反风化作用与盐湖关键金属元素循环

尽管海洋和湖泊在环境等方面有显著的差异, 但关键元素在海洋和湖泊的地球化学循环有相似之处(图 5; Tomascak et al., 2003; Kondratyev et al., 2018)。反风化作用在海洋和湖泊中存在已是学界共识, 但自生黏土矿物的形成过程对海洋体系锂循环的影响相对较为明确。对于海洋来说, 河流($\delta^7Li=23\text{‰}$)和洋中脊高温热液端元($\delta^7Li=6\text{‰}\sim 8\text{‰}$)是海洋锂的主要输入源, 但较高的海水锂同位素组成($\delta^7Li=31\text{‰}$)表明存在其他重要的锂输出端元(Chan et al., 1992; Huh et al., 1998)。现代大洋钻探研究发现, 随着孔隙水锂含量的降低, 孔隙水的 7Li 值会相应升高, 因此, 提出自生黏土矿物的形成富集 6Li , 反风化作用可能是海水锂输出的重要端元(Zhang et al., 1998; You et al., 2003)。Andrews et al.(2020)则通过锂同位素模型计算, 提出现代大洋自生黏土矿物形成所吸收的锂通量与化学风化带入海的锂通量在同一数量级上, 突显了硅酸盐反风化

作用控制海洋锂元素循环的关键作用。尽管碳酸盐及其他常见盐类矿物(如石盐)的沉淀会造成锂同位素分馏, 但对海水锂同位素储库变化的影响极小(Misra et al., 2012; Day et al., 2021; Lin et al., 2024)。盐湖的反风化作用包括碳酸盐反风化和硅酸盐反风化, 由于碳酸盐矿物对关键元素的吸附量极少, 除非形成含关键元素的独立矿物(如扎布耶石; 郑绵平等, 1987; Day et al., 2021), 因此, 本文着重讨论硅酸盐反风化对盐湖体系钾、锂、铷、铯等关键金属元素地球化学循环的影响。

钾、锂、铷、铯同属元素周期表中第一主族碱金属元素, 均是重要的战略性矿产资源。青藏高原弧地壳加厚对弧岩浆有显著的锂富集效应, 而富锂的弧岩石经地表水或地下水淋滤为盐湖提供了重要的锂来源(Chen et al., 2020; 陈晨等, 2024); 弧地壳的加厚也有显著的钾、铷、铯富集效应(图 6a, b)。通常认为, 西藏盐湖中的锂、铷、铯的富集与区域强烈活动的热泉补给密切相关(郑喜玉等, 1988; 郑绵平等, 1989; 锥洋冰等, 2017)。青藏高原特种盐湖卤水中普遍富含钾、锂、铷、铯资源(郑绵平等, 1989), 而西藏热泉也普遍具有较高的锂、铷、铯含量, 据《西藏温泉志》中不完全统计数据, 平均含量大约分别为 4.72 mg/L、0.4 mg/L 和 2.03 mg/L, 热泉中锂、铯含量接近, 且显著高于铷(图 6; 佟伟等, 2000)。如前所述, 特种盐湖通常经过多级盐湖次盆

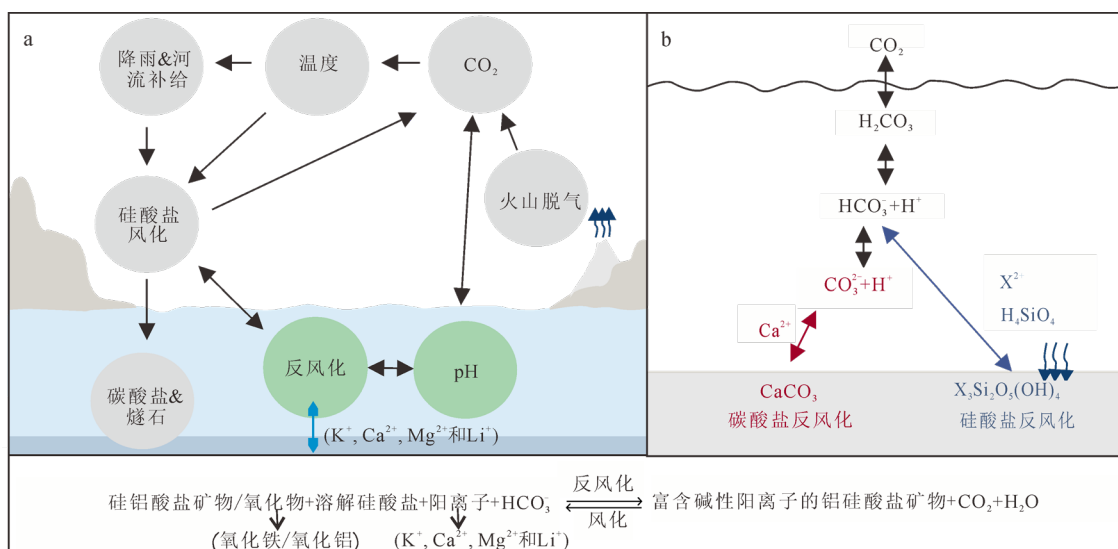


图5 反风化作用与关键元素循环(a)和反风化化学反应路径(b)(改自 Isson et al., 2018)

Fig. 5 Reverse weathering processes and the cycling of key elements (a), and chemical reaction pathways of reverse weathering (b) (modified from Isson et al., 2018)

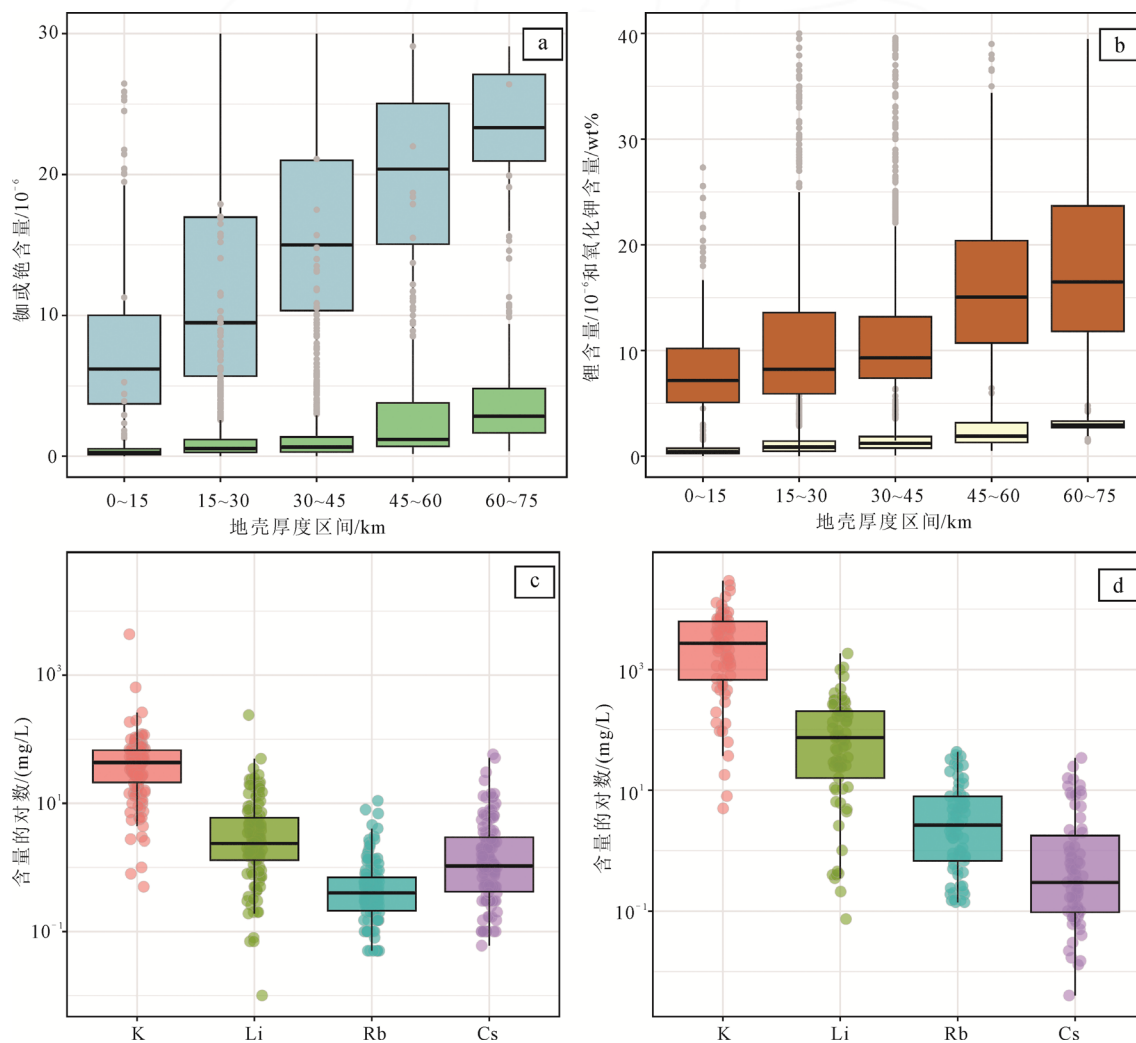


图6 全球地壳厚度与火成岩铷钫(a, 钫: 蓝色, 铷: 绿色)、钾锂(b, 钾: 棕色, 锂: 浅黄)含量的关系图(数据引自 Georock 数据库: <http://georoc.mpch-mainz.gwdg.de/georoc/>, Chen et al., 2020)及青藏高原地热(c, 佟伟等, 2000)、盐湖(d, 郑绵平等, 1989)K、Li、Cs、Rb 的含量图

Fig. 6 Relationship between global Earth's crust thickness and rubidium (Rb, green), cesium (Cs, blue), potassium (K, brown), lithium (Li, light yellow) contents of igneous rock(a, b) (data cited from Georock database: <http://georoc.mpch-mainz.gwdg.de/georoc/>, Chen et al., 2020), and content figure of K, Li, Cs, Rb in geothermal samples (c, TONG et al., 2000) and salt lake samples (d, ZHENG et al., 1989) from the Qinghai-Tibet Plateau

地的成矿模式形成,钾、锂、铷、铯等关键元素向低阶湖迁移后在特定的湖盆中富集,然而关键元素在湖盆中的富集还受内部地球化学循环的影响。与地热水相反,西藏盐湖卤水中铷含量显著高于铯含量,且锂含量显著高于铷含量(图 6c, d),表明铷、铯可能被盐湖沉积物中的细粒黏土矿物吸附而发生损耗(Berger et al., 1988; Cornell, 1993)。李庆宽等(2023)对拉果错、聂尔错、依布茶卡、当穹错和扎布耶的富锂、铷、铯盐湖沉积物进行分相提取实验,查明铷、铯的赋存状态以酸不溶物为主,并发现盐湖中锂、铷、铯元素的补给量与湖水中的资源量之间存在巨大的差别,推测在盐湖演化过程中,大量的锂、铷、铯可能被湖底黏土矿物吸附而消耗。李明慧等(2023)也提出西藏郭扎错沉积物中 90%的锂赋存于硅酸盐矿物,如黏土矿物,而 8.5%的锂赋存于碳酸盐矿物,孔隙水中锂仅占 1.5%。由此可见,黏土矿物是盐湖沉积物中关键元素最主要的载体。自生黏土矿物的形成过程会消耗湖水或孔隙水中大量金属元素(Tomascak et al., 2003; 吴雅琴等, 2011; 赵越等, 2022)。

尽管盐湖反风化作用确实存在,然而盐湖反风化作用对湖水钾、锂、铷、铯元素的消耗程度尚存在争议(Tomascak et al., 2003; Weynell et al., 2017; 吕苑苑, 2024)。锂同位素已被成功广泛运用于衡量硅酸盐风化和反风化作用强度(Misra et al., 2012; Li et al., 2021; Cao et al., 2022)。锂同位素在低温条件下易发生较大分馏,次生黏土矿物的生成是影响锂同位素分馏的重要因素之一(Pistiner et al., 2003; 汪齐连等, 2006; 苟龙飞等, 2017; Li Z Y et al., 2024)。一般而言, ^6Li 会随着溶液中的自生黏土矿物生成而在固相矿物中较大程度富集(Chan et al., 1992; Andrews et al., 2020)。前人对黏土矿物和水溶液之间的锂同位素分馏系数开展了系列实验研究,提出锂同位素分馏系数($\Delta^7\text{Li}_{\text{structural-aq}}$)虽然不尽相同,分别为 -19.4‰ (Millot et al., 2010), -21.5‰ (Hindshaw et al., 2019), -23.0‰ (Pogge von Strandmann et al., 2019), -20.0‰ (Zhang et al., 2021), -21.6‰ (Pogge von Strandmann et al., 2022),但均显示有较大的锂同位素分馏。肖应凯等(1994)率先对我国大柴旦盐湖开展锂同位素研究,发现湖底沉积物(主要为黏土矿物)富集锂元素,而湖水和补给水存在显著锂同位素分馏。Tomascak et al.(2003)通过对美国典型盐湖 Mono Lake 的锂循环研究指出,盐湖内部的锂同位素分馏主要受控于自生黏土矿物的形成和湖水与碎屑黏土矿物之间的离子交换。Weynell et al.(2017)通过对西藏冬给措纳湖流域锂循环的研究提出,湖底伊利石吸附锂造成湖水 $\delta^7\text{Li}$ 显著升高。Xue et

al.(2024)对西藏拉果错锂循环过程做了系统研究,发现拉果错湖底黏土矿物含有较高的锂、铷、铯含量,分别为 $145.98 \mu\text{g/g}$, $44.41 \mu\text{g/g}$ 和 $101.75 \mu\text{g/g}$;根据水化学和氢氧同位素计算提出湖水 91%的锂来自补给河流水,并认为湖水($\delta^7\text{Li} \sim 5.45\text{‰}$)和补给河流水($\delta^7\text{Li} \sim 0.55\text{‰}$)之间的锂同位素分馏高达 $\sim 5\text{‰}$ 是由于湖底黏土矿物或其他含锂矿物(如扎布耶石)的吸附造成的。

在前人扎实的工作基础上,假设拉果错湖水和河流水之间的锂同位素分馏是由黏土矿物吸附湖水中的锂造成的,我们运用瑞利分馏模型和当前已测得的黏土矿物锂同位素分馏系数计算(Millot et al., 2010; Pogge von Strandmann et al., 2019),发现当拉果错盐湖湖水中的锂元素被吸附 $\sim 20\%$ 即可产生约 $\sim 5\text{‰}$ 的分馏(图 7a)。然而,在盐湖系统中关键元素从湖水向湖底沉积物扩散的通量较难确定。菲克第一定律(Fick's First Law)被广泛运用于估算海洋或湖泊沉积物-水界面元素交换通量(Azcue et al., 1996; Andrews et al., 2020)。本文运用菲克第一定律来计算锂从拉果错湖水中往沉积物中扩散的锂通量发现,锂从湖水中向沉积物中扩散的最大通量约为 39.6 t/a ,与补给河流和地下水入湖的 74.98 t/a 相比处于同一数量级(图 7b; Xue et al., 2024)。因此,从理论上来说湖水中的锂元素向湖底沉积物中扩散可以造成现今许多盐湖观察到的湖水锂同位素分馏现象(肖应凯等, 1994; Tomascak et al., 2003; Weynell et al., 2017; Xue et al., 2024)。

黏土矿物吸附锂对湖水锂同位素的影响程度除了取决于锂同位素分馏系数,还与黏土矿物的吸附能力密切相关。自 Way(1852)发现土壤可以从土壤溶液中吸附 K^+ 离子并释放等量电荷的 Ca^{2+} 或 Mg^{2+} 到土壤溶液以来,关于黏土与溶液进行阳离子交换的研究至今广受关注。黏土吸附不同阳离子的数量,主要由离子在黏土和溶液之间的分配系数决定,而这种分配系数则取决于离子的水合能力(Gast, 1972; Teppen et al., 2006; Rahromostaqim et al., 2019)。对于碱金属阳离子而言,高价态离子会先于低价态离子被黏土矿物吸附;同一离子价态时,吸附亲和力随水合离子半径减小而增大,水合能力较弱的阳离子更容易保留在黏土层间(Teppen et al., 2006)。因此,根据霍夫迈斯特序列($\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Li}^+$),黏土矿物对锂的吸附能力最弱,而对铯的吸附能力最强(Teppen et al., 2006)。此外,黏土矿物对 Li^+ 的吸附能力的顺序为蒙脱石>伊利石>高岭石;而低固液比、低矿化度、高 Li^+ 浓度和偏碱性的水质环境有利于锂在黏土矿物中富集(赵越等, 2022)。青藏高原

盐湖通常具有较低固液比、高 Li^+ 浓度和偏碱性的水化学环境, 十分有利于锂在伊利石等黏土矿物中富集。

4 反风化作用与盐湖碳循环

近年来, 全球碳循环模拟等研究发现, 硅酸盐反风化过程能够调节海水 pH 值与海气之间的碳循环, 是控制海洋 pH 和气候长期稳定的重要机制(图 8a; Li et al., 2013; Isson et al., 2018, 2024)。盐湖通过湖气 CO_2 交换在调节区域气候、维持区域碳收支和生态系统平衡中也起着重要作用(Lerman et al., 1989;

高扬等, 2003; Urban et al., 2005; Marcé et al., 2015; Li W M et al., 2024)。青藏高原具有世界上面积最大的内陆湖泊群, 这些湖泊在全球碳循环中通过沉积物埋藏和湖气 CO_2 交换影响全球碳循环过程(Marcé et al., 2015; Li W M et al., 2024; Liao et al., 2024)。通常认为, 湖泊水体无机碳主要来源于地表径流、 CO_2 的水-气交换、土壤有机质的矿化分解和碳酸盐分解。陆地岩石的风化作用会吸收大量大气 CO_2 , 并将其转化为 HCO_3^- 随河流进入湖泊; 而大气中的 CO_2 同样也会溶解在湖水中, 作为弱酸的 HCO_3^- 的积累会导致湖水 pH 降低(Bisogni Jr et al., 1991; Urban et al., 2005;

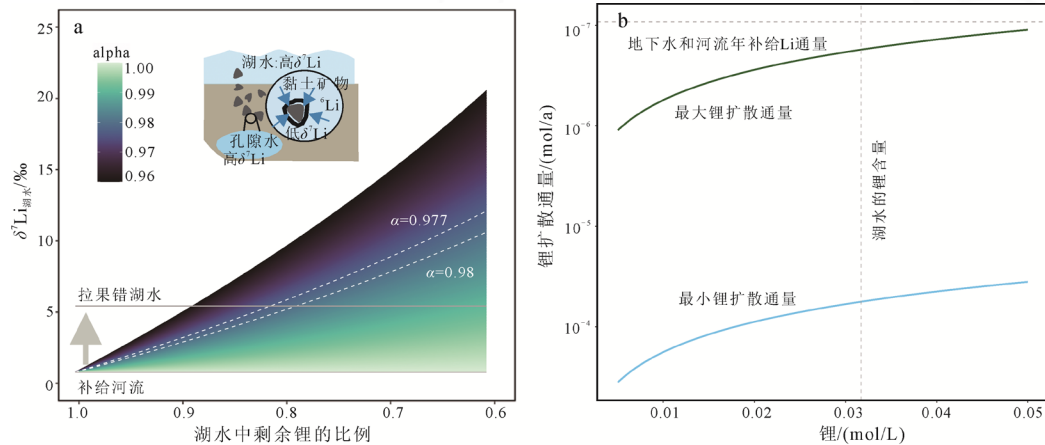
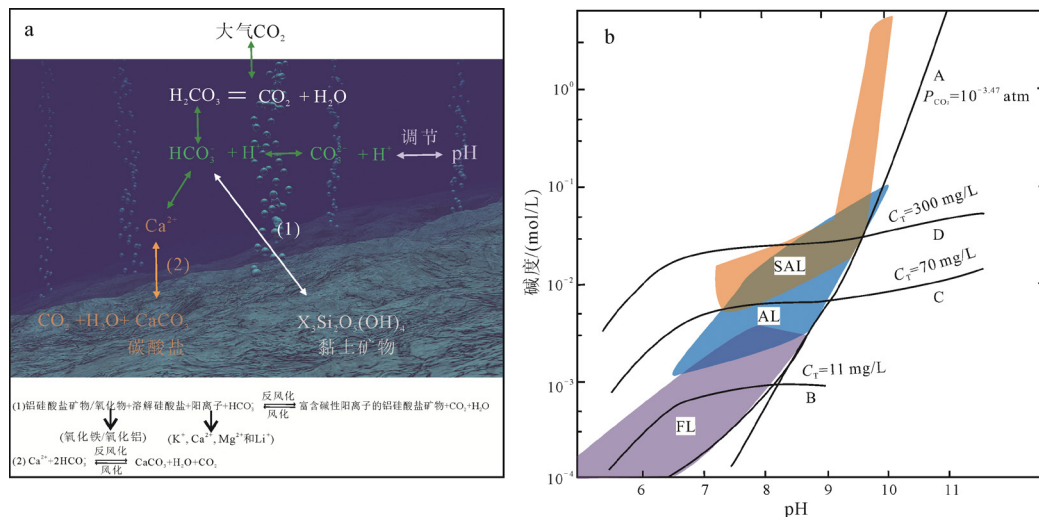


图 7 西藏拉果错湖底沉积物中黏土吸附锂过程中的锂同位素变化趋势(a); 运用菲克第一定律模拟的锂扩散通量(图中 y 轴为对数坐标)与湖水锂含量的关系(b, 数据引自 Xue et al., 2024)

Fig. 7 Clay adsorption of lithium in lake sediments at the bottom of Lake Laguoco, Tibet, causing changes in lithium isotope composition in lake water (a); relationship between simulated lithium diffusion flux and lithium content in lake water using Fick's first law (b, data from Xue et al., 2024)



FL—淡水湖泊; AL—西伯利亚西部的小型碱性盐湖(Bazilevich et al., 1970); SAL—卤水和碱性盐湖(Eugster et al., 1978); 曲线 A—湖水与大气二氧化碳平衡; 曲线 B, C, D—湖水与大气隔离, 并且溶解的无机碳浓度(C_T)分别为 11、70 和 300 mg C/L(Lerman et al., 1989); P_{CO_2} —二氧化碳的分压。

FL—freshwater lakes; AL—small alkaline salt lakes in western Siberia (Bazilevich et al., 1970); SAL—saline brine and alkaline lakes (Eugster et al., 1978); curve A—lake water at equilibrium with atmospheric CO_2 ; curves B, C, and D—lake water isolated from the atmosphere containing dissolved inorganic carbon concentrations (C_T) of 11, 70, and 300 mg C/L, respectively (Lerman et al., 1989), P_{CO_2} —partial pressure of carbon dioxide.

图 8 盐湖硅酸盐和碳酸盐反风化对湖泊碳循环影响的示意图(a)和湖泊碱度和 pH 的关系图解(b)

Fig. 8 Schematic diagram illustrating the impact of silicate and carbonate reverse weathering on lake carbon cycling of saline lakes (a), and relationship between lake alkalinity and pH (b)

Liao et al., 2024), 尤其是盐湖流域中碳酸盐风化会为湖水提供丰富的 HCO_3^- , 促进盐湖内部碳酸盐的沉淀和 CO_2 的释放。Marcé et al.(2015)发现全球碱度大于 1 meq/L 的盐湖中碳酸盐的过饱和与流域的碳酸盐风化强度紧密相关。Liao et al.(2024)通过博斯腾湖的研究提出盐湖的矿化度是决定盐湖是碳源或碳汇的重要因素; 博斯腾湖水电导率的增加导致碳酸盐的沉淀, 从而导致 CO_2 扩散排放的增加。此外, 盐湖湖水的碱度和 pH 的变化趋势通常是一致的(图 8b; Lerman et al., 1989), 例如, 从 pH=6 的酸性盐湖演化到 pH=8.5 的碱性盐湖, 湖水的碱度会提高 1~1.5 mmol/L, 这将导致溶解碳酸盐浓度增加 15~20 mg C/L。

对于盐湖而言, 硅酸盐和碳酸盐反风化作用均会对盐湖碳循环产生显著影响。湖泊中的部分 HCO_3^- 会与 K、Ca、Mg、Fe 等离子生成铝硅酸盐矿物和碳酸盐矿物埋藏在沉积物中, 造成碱度的消耗, 影响湖水的碱度和 pH(图 8)。Von Damm et al.(1984)通过质量守恒计算发现埃塞俄比亚裂谷盐湖普遍存在碱度不足, 其中略多于一半的碱度亏损归因于自生黏土矿物的形成。碳酸盐和黏土矿物的形成消耗了水体中的 HCO_3^- , 减少了其作为碳源的可用性, 然而释放的 CO_2 增加了水体向大气释放碳的潜力。通常来说, 碳酸盐和黏土矿物的生成既消耗 HCO_3^- 又导致盐湖向大气释放 CO_2 , 是控制盐湖系统碳循环的重要机制(Von Damm et al., 1984; Barkan et al., 2001; Marcé et al., 2015; Liao et al., 2024)。例如, 生物活动很低的死海, 大量的文石沉淀是导致湖水中 CO_2 过饱和的主要原因(Barkan et al., 2001)。

5 总结与展望

青藏高原盐湖是世界盐湖的主要分布区, 其中蕴藏着丰富的锂、钾、铷、铯等关键元素, 对全球资源供应具有重要战略意义。反风化作用是控制盐湖关键元素地球化学循环的重要机制。青藏高原盐湖湖水化学类型丰富多样, 不同的水化学类型决定了盐类矿物和黏土矿物的形成机制和种类, 进而影响了关键元素如锂、钾、铷、铯等的地球化学循环。本文在前人工作的基础上, 总结了青藏高原盐湖中硅酸盐和碳酸盐反风化作用的研究进展, 阐述了盐湖锂、钾、铷、铯等关键元素的成矿富集机理, 以及关键元素在盐湖内部的地球化学循环。通常来说, 自生黏土矿物的形成是消耗盐湖卤水中关键元素的主要机制, 尤其是对锂、钾、铷、铯等元素的损耗较为显著。盐湖碳酸盐反风化对盐湖碳循环会产生重要的影响。然而, 当前盐湖反风化作用的深度量化、

限制因子的厘定以及其对关键元素消耗的影响成为盐湖资源研究的热点难题。此外, 精确衡量碳酸盐和硅酸盐反风化作用对盐湖碳循环的影响至关重要。

然而, 由于湖泊沉积环境受陆源碎屑黏土矿物影响较为显著, 对盐湖反风化作用进行直接观测研究和定量衡量其对关键元素循环的影响程度较难。目前, 反风化研究的主要手段包括自生矿物(硅酸盐或碳酸盐)的直接观测(Michalopoulos et al., 1995, 2000)、实验模拟和模型研究(Li et al., 2013; Yao et al., 2014; Isson et al., 2018, 2024), 孔隙水与沉积物的化学分析(Michalopoulos et al., 1995; Ramos et al., 2018; Du et al., 2022)等。非传统稳定同位素(Li、Mg、K 等)技术的发展为盐湖反风化作用的定量研究提供了新的机遇。然而, 由于在反风化定量研究过程中, 沉积物孔隙水会受到溶质扩散和平流运输等影响, 通常需要借助早期成岩模型去除传输过程对溶质剖面的扰动等(Hammond, 2001; Sulpis et al., 2022), 并结合同位素质量守恒模型和分馏模型的方法准确计算不同元素的消耗速率。

反风化理论提出至今已逾半个世纪, 近年来更掀起了新的研究热潮。然而, 其作用过程、机制和资源环境效应, 仍存在巨大的争议。目前, 反风化作用的研究主要集中在大陆边缘海和河口区域, 而青藏高原盐湖凭借其独特的自然条件, 也为研究反风化作用提供了天然的实验室。我们建议聚焦目前国际上反风化作用研究的关键科学问题, 结合青藏高原盐湖的地质环境背景及其环境资源潜力, 研究盐湖碳酸盐和硅酸盐反风化作用的控制因素和在碳酸盐型盐湖中何种反风化作用占主导地位等关键科学问题。在此基础上, 评估硅酸盐反风化作用对盐湖关键金属元素地球化学循环的影响以及碳酸盐和硅酸盐反风化作用对盐湖碳循环的影响。这对深入理解青藏高原盐湖的碳循环过程和盐湖关键金属元素成矿作用具有重要意义。

致谢: 笔者在柴达木盆地钾盐资源钻探野外项目部工作期间, 克服野外艰难, 遂成论文。然因行文仓促, 难免疏漏, 以求抛砖引玉, 恳请批评指正。论文写作过程中, 笔者承蒙中国科学院青海盐湖研究所张西营研究员和樊启顺研究员, 及河海大学薛飞博士等的宝贵建议, 尤感郑绵平院士多年来对笔者从事盐湖研究的悉心指导与栽培。师恩似海, 难以言表, 谨以此文祝贺郑绵平院士九十华诞暨从事地质工作七十周年。

Acknowledgements:

This study was supported by National Natural Science Foundation of China (No. 42102115), and

National Key Research and Development Program of China (No. 2023YFC2906501).

参考文献:

- 陈晨, 闫庆贺, 章荣清, 等, 2024. 锂的圈层循环与资源富集过程: 从高原盐湖到造山带伟晶岩[J]. 岩石学报, 40(2): 591-604.
- 高扬, 罗飏, 沈迪, 等, 2023. 青藏高原水体碳源汇过程的重新认知与挑战[J]. 湖泊科学, 35(6): 1853-1865.
- 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[J]. 地球环境学报, 8(2): 89-102.
- 金章东, 2011. 湖泊沉积物的矿物组成、成因、环境指示及研究进展[J]. 地球科学与环境学报, 33(1): 34-44, 77.
- 李明慧, 朱立平, 王晓晓, 等, 2023. 青藏高原湖泊中影响锂元素迁移和富集的矿物、元素及环境因素——以西藏郭扎错钻孔沉积物为例[J]. 中国无机分析化学, 13(7): 714-722.
- 李庆宽, 王建萍, 樊启顺, 等, 2023. 西藏盐湖沉积物: 一种潜在的铷、铯资源[J]. 地质学报, 97(10): 3410-3420.
- 刘喜方, 郑绵平, 齐文, 2007. 西藏扎布耶盐湖超大型 B、Li 矿床成矿物质来源研究[J]. 地质学报, 81(12): 1709-1715.
- 雒洋洋, 郑绵平, 任雅琼, 2017. 青藏高原特种盐湖与深部火山-地热水的相关性[J]. 科技导报, 35(12): 44-48.
- 吕苑苑, 2024. 青藏高原盐湖硼、锂同位素变化规律及其对当雄错盐湖资源评价应用[J]. 地质力学学报, 30(1): 107-128.
- 潘彤, 陈建洲, 丁成旺, 等, 2023. 柴达木盆地盐湖黏土中铷、铯超常富集及其开发潜力[J]. 中国地质, 50(6): 1925-1927.
- 佟伟, 廖志杰, 刘时彬, 等, 2000. 西藏温泉志[M]. 北京: 科学出版社.
- 汪齐连, 赵志琦, 刘丛强, 2006. 锂同位素在环境地球化学研究中的新进展[J]. 矿物学报, 26(2): 196-202.
- 吴雅琴, 赵志琦, 2011. 高岭石和蒙脱石吸附 Li^+ 的实验研究[J]. 矿物学报, 31(2): 291-295.
- 肖应凯, 祁海平, 王慧慧, 等, 1994. 青海大柴达木湖卤水、沉积物和水源水中的锂同位素组成[J]. 地球化学, 23(4): 329-338.
- 徐昶, 1982. 柴达木盆地盐湖沉积物中的粘土矿物[J]. 矿物学报, 2(3): 226-230.
- 徐昶, 1985. 青藏盐湖沉积物中粘土矿物的初步研究[J]. 地质科学, 20(1): 87-96.
- 徐昶, 1988. 中国一些盐湖粘土矿物的初步研究[J]. 海洋与湖泊, 19(3): 278-285.
- 徐昶, 1993. 中国盐湖粘土矿物研究[M]. 北京: 科学出版社.
- 杨守业, 贾琦, 许心宁, 等, 2023. 海底反风化作用与关键元素循环[J]. 海洋地质与第四纪地质, 43(3): 26-34.
- 余俊清, 洪荣昌, 高春亮, 等, 2018. 柴达木盆地盐湖锂矿床成矿过程及分布规律[J]. 盐湖研究, 26(1): 7-14.
- 赵彬, 姚鹏, 杨作升, 等, 2018. 大河影响下的边缘海反风化作用[J]. 地球科学进展, 33(1): 42-51.
- 赵越, 马万平, 杨洋, 等, 2022. 黏土矿物对 Li^+ 的吸附实验研究——对黏土型锂矿成矿启示[J]. 矿物学报, 42(2): 141-153.
- 郑绵平, 刘文高, 1987. 新的锂矿物——扎布耶石(Zabuyelite)[J]. 地质论评, 33(4): 365-368.
- 郑绵平, 向军, 魏新俊, 1989. 青藏高原盐湖[M]. 北京: 科学出版社.
- 郑绵平, 邢恩袁, 张雪飞, 等, 2023. 全球锂矿床的分类、外生锂矿成矿作用与提取技术[J]. 中国地质, 50(6): 1599-1620.
- 郑绵平, 张永生, 刘喜方, 等, 2016. 中国盐湖科学技术研究的若干进展与展望[J]. 地质学报, 90(9): 2123-2166.
- 郑绵平, 2001a. 论中国盐湖[J]. 矿床地质, 20(2): 181-189, 128.
- 郑绵平, 2001b. 青藏高原盐湖资源研究的新进展[J]. 地球学报, 22(2): 97-102.
- 郑绵平, 2010. 中国盐湖资源与生态环境[J]. 地质学报, 84(11): 1613-1622.
- 郑喜玉, 唐渊, 徐昶, 等, 1988. 西藏盐湖[M]. 北京: 科学出版社.

References:

- ANDREWS E, POGGE VON STRANDMANN P A E, FANTLE M S, 2020. Exploring the importance of authigenic clay formation in the global Li cycle[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 289: 47-68.
- AZCUE J M, ROSA F, MUDROCH A, 1996. Distribution of major and trace elements in sediments and pore water of Lake Erie[J]. *Journal of Great Lakes Research*, 22(2): 389-402.
- BARKAN E, LUZ B, LAZAR B, 2001. Dynamics of the carbon dioxide system in the Dead Sea[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(3): 355-368.
- BAZILEVICH N I, KOVDA V A, KANER N, et al., 1970. The Geochemistry of Soda Soils (translated from Russian)[M]. Springfield: National Technical Information Service.
- BERGER G, SCHOTT J, GUY C, 1988. Behavior of Li, Rb and Cs during basalt glass and olivine dissolution and chlorite, smectite and zeolite precipitation from seawater: Experimental investigations and modelization between 50° and 300 °C[J]. *Chemical Geology*, 71(4): 297-312.
- BISOGLI JR J J, ARROYO S L, 1991. The effect of carbon dioxide equilibrium on pH in dilute lakes[J]. *Water research*, 25(2): 185-190.
- CAO Cheng, BATAILLE C P, SONG Haijun, et al., 2022. Persistent Late Permian to Early Triassic warmth linked to enhanced reverse weathering[J]. *Nature Geoscience*, 15(10): 832-838.
- 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[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 108(1-3): 151-160.
- CHEN Chen, LEE C T A, TANG Ming, et al., 2020. Lithium systematics in global arc magmas and the importance of crustal thickening for lithium enrichment[J]. *Nature Communications*, 11(1): 5313.
- CHEN Chen, YAN Qinghe, ZHANG Rongqing, et al., 2024. Lithium mineralization in plateau brines and orogen pegmatites: A lithium cycling perspective[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 40(2): 591-604(in Chinese with English abstract).
- CORNELL R M, 1993. Adsorption of cesium on minerals: A review[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 171(2): 483-500.
- DARRAGI F, TARDY Y, 1987. Authigenic trioctahedral smectites controlling pH, alkalinity, silica and magnesium concentrations in alkaline lakes[J]. *Chemical Geology*, 63(1-2): 59-72.
- DAY C C, POGGE VON STRANDMANN P A E, MASON A J, 2021. Lithium isotopes and partition coefficients in inorganic carbonates: Proxy calibration for weathering reconstruction[J].

- Geochimica et Cosmochimica Acta, 305: 243-262.
- DU Jianghui, HALEY B A, MIX A C, et al., 2022. Reactive-transport modeling of neodymium and its radiogenic isotope in deep-sea sediments: The roles of authigenesis, marine silicate weathering and reverse weathering[J]. Earth and Planetary Science Letters, 596: 117792.
- EUGSTER H P, HARDIE L A, 1978. Saline lakes[M]//Lakes: chemistry, geology, physics. New York: Springer 237-293.
- GANOR J, MOGOLLÓN J L, LASAGA A C, 1995. The effect of pH on kaolinite dissolution rates and on activation energy[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 59(6): 1037-1052.
- GAO Yang, LUO Biao, SHEN Di, et al., 2023. Recognition and challenges of the inland water carbon source and sink processes on the Qinghai-Tibet Plateau[J]. Journal of Lake Sciences, 35(6): 1853-1865(in Chinese with English abstract).
- GARRELS R M, MACKENZIE F T, 1971. Evolution of sedimentary rocks[M]. New York: W W Norton & Company Ltd.
- GAST R G, 1972. Alkali metal cation exchange on chambers montmorillonite[J]. Soil Science Society of America Journal, 36(1): 14-19.
- GOLAN R, GAVRIELI I, GANOR J, et al., 2016. Controls on the pH of hyper-saline lakes—A lesson from the Dead Sea[J]. Earth and Planetary Science Letters, 434: 289-297.
- GOU Longfei, JIN Zhangdong, HE Maoyong, 2017. Using lithium isotopes traces continental weathering: Progresses and challenges[J]. Journal of Earth Environment, 8(2): 89-102(in Chinese with English abstract).
- HAMMOND D, 2001. Pore water chemistry[M]//Encyclopedia of Ocean Sciences. Amsterdam: Elsevier: 2263-2271.
- HARDER H, 1974. Illite mineral synthesis at surface temperatures[J]. Chemical Geology, 14(4): 241-253.
- HEDENQUIST J W, ARRIBAS A, GONZALEZ-URIEN E, 2000. Exploration for epithermal gold deposits[M]//HAGEMANN S G, BROWN P E. Gold in 2000: Reviews in Economic Geology. Littleton: Society of Economic Geologists: 245-277.
- HIDAYAH R A, ADI PRASETIYA I G N, DZAKIYA N A, 2022. Alteration Characteristics and Precious Metal Availability in Gunung Gembes & Surroundings, Jeruk Village, Pacitan Regency, East Java Province[J]. Journal of Applied Geospatial Information, 6(1): 565-568.
- HINDSHAW R S, TOSCA R, GOÛT T L, et al., 2019. Experimental constraints on Li isotope fractionation during clay formation[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 250: 219-237.
- HUH Y, CHAN L H, ZHANG Libo, et al., 1998. Lithium and its isotopes in major world rivers: Implications for weathering and the oceanic budget[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 62(12): 2039-2051.
- ISSON T T, PLANAVSKY N J, 2018. Reverse weathering as a long-term stabilizer of marine pH and planetary climate[J]. Nature, 560(7719): 471-475.
- ISSON T, RAUZI S, 2024. Oxygen isotope ensemble reveals Earth's seawater, temperature, and carbon cycle history[J]. Science, 383(6683): 666-670.
- JIA Junjie, SUN Kun, LÜ Sidan, et al., 2022. Determining whether Qinghai-Tibet Plateau waterbodies have acted like carbon sinks or sources over the past 20 years[J]. Science Bulletin, 67(22): 2345-2357.
- JING Zhangdong, 2011. Composition, origin and environmental interpretation of minerals in lake sediments and recent progress[J]. Journal of Earth Sciences and Environment, 33(1): 34-44, 77(in Chinese with English abstract).
- JONES B F, WEIR A H, 1983. Clay minerals of lake abert, an alkaline, saline lake[J]. Clays and Clay Minerals, 31(3): 161-172.
- KÖHLER S J, DUFAUD F, OELKERS E H, 2003. An experimental study of illite dissolution kinetics as a function of pH from 1.4 to 12.4 and temperature from 5 to 50 °C[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 67(19): 3583-3594.
- KONDRATYEV K Y, ADAMENKO V N, VLASOV V P, et al., 2018. Using large lakes as analogues for oceanographic studies[M]//Modeling Marine Systems. Boca Raton: CRC Press: 299-344.
- LERMAN A, STUMM W, 1989. CO₂ storage and alkalinity trends in lakes[J]. Water Research, 23(2): 139-146.
- LI Fangbing, PENMAN D, PLANAVSKY N, et al., 2021. Reverse weathering may amplify post-Snowball atmospheric carbon dioxide levels[J]. Precambrian Research, 364: 106279.
- LI Gaojun, ELDERFIELD H, 2013. Evolution of carbon cycle over the past 100 million years[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 103: 11-25.
- LI Minghui, SUN Shurui, FANG Xiaomin, et al., 2018. Clay minerals and isotopes of Pleistocene lacustrine sediments from the western Qaidam Basin, NE Tibetan Plateau[J]. Applied Clay Science, 162: 382-390.
- LI Minghui, ZHU Liping, WANG Xiaoxiao, et al., 2023. Minerals, Elements and Environmental Factors Affecting the Migration and Enrichment of Lithium in the Qinghai-Tibet Plateau Lakes: A Case Study of Sediments in Gozha Co Borehole, Tibet[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 13(7): 714-722(in Chinese with English abstract).
- LI Qingkuan, WANG Jianping, FAN Qishun, et al., 2023. Rubidium and cesium enrichment in lacustrine sediments from Tibetan salt lakes: A potential resource[J]. Acta Geologica Sinica, 97(10): 3410-3420(in Chinese with English abstract).
- LI Weimo, WANG Binbin, MA Yaoming, 2024. Quantifying the CO₂ sink intensity of large and small saline lakes on the Tibetan Plateau[J]. Science of the Total Environment, 938: 173408.
- LI Yulong, MIAO Weiliang, HE Maoyong, et al., 2023. Origin of lithium-rich salt lakes on the western Kunlun Mountains of the Tibetan Plateau: Evidence from hydrogeochemistry and lithium isotopes[J]. Ore Geology Reviews, 155: 105356.
- LI Zhengyan, HE Maoyong, LI Binkai, et al., 2024. Multi-isotopic composition (Li and B isotopes) and Hydrochemistry characterization of the Lakko Co Li-Rich Salt Lake in Tibet, China: Origin and Hydrological Processes[J]. Journal of Hydrology, 630: 130714.
- LIAO Yuanshan, XIAO Qitao, LI Yimin, et al., 2024. Salinity is an important factor in carbon emissions from an inland lake in arid region[J]. Science of the Total Environment, 906: 167721.
- LIN Yongjie, KNAPP W J, LI Weiqiang, et al., 2023. Magnesium

- Isotope Constraints on the Holocene Hydromagnesite Formation in Alkaline Lake Dujiali, Central Qinghai-Tibetan Plateau[J]. *Journal of Geophysical Research: Earth Surface*, 128(3): e2022JF006907.
- LIN Yongjie, MERLI M, CENSI P, et al., 2024. Experimental and theoretical constraints on lithium isotope fractionation during brine evaporation and halite precipitation[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 374: 250-263.
- LIU Xifang, ZHENG Mianping, QI Wen, 2007. Sources of Ore-Forming Materials of the Superlarge B and Li Deposit in Zabuye Salt Lake, Tibet, China[J]. *Acta Geologica Sinica*, 81(12): 1709-1715(in Chinese).
- LOWSON R T, COMARMOND M C J, RAJARATNAM G, et al., 2005. The kinetics of the dissolution of chlorite as a function of pH and at 25 °C[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(7): 1687-1699.
- LUO Yangbing, ZHENG Mianping, REN Yaqiong, 2017. Metallogenic correlation of special salt lake and hydrotherm, Qinghai-Tibet Plateau, China[J]. *Science & Technology Review*, 35(12): 44-48(in Chinese with English abstract).
- LÜ Yuanyuan, 2024. Variation patterns of boron and lithium isotopes in salt lakes on the Qinghai-Tibetan Plateau and their application in evaluating resources in the Damxung Co salt lake[J]. *Journal of Geomechanics*, 30(1): 107-128(in Chinese with English abstract).
- MACKENZIE F T, GARRELS R M, 1966. Chemical mass balance between rivers and oceans[J]. *American Journal of Science*, 264(7): 507-525.
- MACKENZIE F T, KUMP L R, 1995. Reverse weathering, clay mineral formation, and oceanic element cycles[J]. *Science*, 270(5236): 586.
- MARCÉ R, OBRADOR B, MORGUÍ J A, et al., 2015. Carbonate weathering as a driver of CO₂ supersaturation in lakes[J]. *Nature Geoscience*, 8: 107-111.
- MESSAGER M L, LEHNER B, GRILL G, et al., 2016. Estimating the volume and age of water stored in global lakes using a geo-statistical approach[J]. *Nature Communications*, 7: 13603.
- MICHALOPOULOS P, ALLER R C, REEDER R J, 2000. Conversion of diatoms to clays during early diagenesis in tropical, continental shelf muds[J]. *Geology*, 28(12): 1095-1098.
- MICHALOPOULOS P, ALLER R C, 1995. Rapid clay mineral formation in Amazon Delta sediments: Reverse weathering and oceanic elemental cycles[J]. *Science*, 270(5236): 614-617.
- 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(6): 1852-1871.
- MISRA S, FROELICH P N, 2012. Lithium isotope history of Cenozoic seawater: Changes in silicate weathering and reverse weathering[J]. *Science*, 335(6070): 818-823.
- PAN Tong, CHEN Jianzhou, DING Chengwang, et al., 2023. Supernormal enrichment of lithium, rubidium and cesium and its development potential in the clay of Salt Lake of Qaidam Basin[J]. *Geology in China*, 50(6): 1925-1927(in Chinese with English abstract).
- PISTINER J S, HENDERSON G M, 2003. Lithium-isotope fractionation during continental weathering processes[J]. *Earth Planetary Science Letters*, 214(1-2): 327-339.
- POGGE VON STRANDMANN P A E, FRASER W T, HAMMOND S J, et al., 2019. Experimental determination of Li isotope behaviour during basalt weathering[J]. *Chemical Geology*, 517: 34-43.
- POGGE VON STRANDMANN P A E, LIU Xianyi, LIU Chunyao, et al., 2022. Lithium isotope behaviour during basalt weathering experiments amended with organic acids[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 328: 37-57.
- RAHROMOSTAQIM M, SAHIMI M, 2019. Molecular dynamics simulation of hydration and swelling of mixed-layer clays in the presence of carbon dioxide[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(7): 4243-4255.
- RAMOS D P S, MORGAN L E, LLOYD N S, et al., 2018. Reverse weathering in marine sediments and the geochemical cycle of potassium in seawater: Insights from the K isotopic composition (41K/39K) of deep-sea pore-fluids[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 236: 99-120.
- SULPIS O, HUMPHREYS M P, WILHELMUS M M, et al., 2022. RADIV1: A non-steady-state early diagenetic model for ocean sediments in Julia and MATLAB/GNU Octave[J]. *Geoscientific Model Development*, 15(5): 2105-2131.
- TEPPEN B J, MILLER D M, 2006. Hydration energy determines isovalent cation exchange selectivity by clay minerals[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 70(1): 31-40.
- TOMASCAK P B, HEMMING N G, HEMMING S R, 2003. The lithium isotopic composition of waters of the Mono Basin, California[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(4): 601-611.
- TONG Wei, LIAO Zhijie, LIU Shibin, et al, 2000. Tibetan Hot Springs[M]. Beijing: Science Press(in Chinese).
- URBAN N R, AUER M T, GREEN S A, et al., 2005. Carbon cycling in lake superior[J]. *Journal of Geophysical Research (Oceans)*, 110: C06S90.
- VON DAMM K L, EDMOND J M, 1984. Reverse weathering in the closed-basin lakes of the Ethiopian Rift[J]. *American Journal of Science*, 284(7): 835-862.
- WAY J T, 1852. On the power of soils to absorb manure[J]. *Journal of the Royal Agricultural Society of England*, 13: 123-143.
- WEYNELL M, WIECHERT U, SCHUESSLER J A, 2017. Lithium isotopes and implications on chemical weathering in the catchment of Lake Donggi Cona, northeastern Tibetan Plateau[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 213: 155-177.
- WU Yaqin, ZHAO Zhiqi, 2011. Experimental study on the adsorption of Li⁺ on kaolinite and montmorillonite[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 31(2): 291-295(in Chinese with English abstract).
- XIAO Yingkai, QI Haiping, WANG Yunhui, et al., 1994. Lithium isotopic compositions of brine sediments and source water in Da Qaidam Lake, Qinghai, China[J]. *Geochimica*, 23(4): 329-338(in Chinese with English abstract).
- XU Chang, 1982. Clay minerals in salt lake sediments of the Qaidam basin[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2(3): 226-230(in Chinese with English abstract).
- XU Chang, 1985. Primary study of clay minerals and its significance in salt lake sediments of the Qinghai- Tibet[J].

- Scientia Geologica Sinica, 20(1): 87-96(in Chinese with English abstract).
- XU Chang, 1988. Study of clay minerals in some salt lakes of China[J]. Oceanologia et Limnologia Sinica, 19(3): 278-285(in Chinese with English abstract).
- XU Chang, 1993. Advance of Clay Minerals Research in Salt Lakes of China[M]. Beijing: Science Press(in Chinese).
- XUE Fei, TAN Hongbing, ZHANG Xiyang, et al., 2024. Contrasting sources and enrichment mechanisms in lithium-rich salt lakes: A Li-H-O isotopic and geochemical study from northern Tibetan Plateau[J]. Geoscience Frontiers, 15(2): 101768.
- YAN Lijuan, ZHENG Mianping, 2015. The response of lake variations to climate change in the past forty years: A case study of the northeastern Tibetan Plateau and adjacent areas, China[J]. Quaternary International, 371: 31-48.
- YANG Shouye, JIA Qi, XU Xinning, et al., 2023. Submarine reverse weathering and its effect on oceanic elements cycling[J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 43(3): 26-34(in Chinese with English abstract).
- YAO Peng, ZHAO Bin, BIANCHI T S, et al., 2014. Remineralization of sedimentary organic carbon in mud deposits of the Changjiang Estuary and adjacent shelf: Implications for carbon preservation and authigenic mineral formation[J]. Continental Shelf Research, 91: 1-11.
- YOU Chenfeng, CHAN L H, GIESKES J M, et al., 2003. Seawater intrusion through the oceanic crust and carbonate sediment in the Equatorial Pacific: Lithium abundance and isotopic evidence[J]. Geophysical Research Letters, 30(21): 2120.
- YU Junqing, HONG Rongchang, GAO Chunliang, et al., 2018. Lithium brine deposits in Qaidam Basin: Constraints on formation processes and distribution pattern[J]. Journal of Salt Lake Research, 26(1): 7-14(in Chinese with English abstract).
- YURETICH R F, CERLING T E, 1983. Hydrogeochemistry of Lake Turkana, Kenya: Mass balance and mineral reactions in an alkaline lake[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 47(6): 1099-1109.
- ZHANG Libo, CHAN L H, GIESKES J M, 1998. Lithium isotope geochemistry of pore waters from Ocean Drilling Program Sites 918 and 919, Irminger Basin[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 62(14): 2437-2450.
- ZHANG X Y, GAILLARDET J, BARRIER L, et al., 2022. Li and Si isotopes reveal authigenic clay formation in a palaeo-delta[J]. Earth and Planetary Science Letters, 578: 117339.
- ZHANG X Y, SALDI G D, SCHOTT J, et al., 2021. Experimental constraints on Li isotope fractionation during the interaction between kaolinite and seawater[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 292: 333-347.
- ZHAO Bin, YAO Peng, YANG Zuosheng, et al., 2018. Reverse weathering in river-dominated marginal seas[J]. Advances in Earth Science, 33(1): 42-51(in Chinese with English abstract).
- ZHAO Yue, MA Wanping, YANG Yang, et al., 2022. Experimental study on the adsorption of Li⁺ by clay minerals—implications for the mineralization of clay-type lithium deposit[J]. Acta Mineralogica Sinica, 42(2): 141-153(in Chinese with English abstract).
- ZHENG Mianping, LIU Wengao, 1987. Zabuyelite, a new lithium mineral[J]. Geological Review, 33(4): 365-368(in Chinese with English abstract).
- ZHENG Mianping, XIANG Jun, WEI Xinjun, 1989. Saline lakes on the qinghai-xizang(tibet)plateau[M]. Beijing: Science Press(in Chinese).
- ZHENG Mianping, XING Enyuan, ZHANG Xuefei, et al., 2023. Classification and mineralization of global lithium deposits and lithium extraction technologies for exogenetic lithium deposits[J]. Geology in China, 50(6): 1599-1620(in Chinese with English abstract).
- ZHENG Mianping, ZHANG Yongsheng, LIU Xifang, et al., 2016. Progress and Prospects of Salt Lake Research in China[J]. Acta Geologica Sinica, 90(9): 2123-2166(in Chinese with English abstract).
- ZHENG Mianping, 2001a. On saline lakes of China[J]. Mineral Deposits, 20(2): 181-189, 128(in Chinese with English abstract).
- ZHENG Mianping, 2001b. Study Advances in Saline Lake Resources on the Qinghai-Tibet Plateau[J]. Acta Geoscientia Sinica, 22(2): 97-102(in Chinese with English abstract).
- ZHENG Mianping, 2010. Salt Lake Resources and Eco-environment in China[J]. Acta Geologica Sinica, 84(11): 1613-1622(in Chinese with English abstract).
- ZHENG Xiyu, TANG Yuan, XU Chang, et al., 1988. Xizang Salt Lakes[M]. Beijing: Science Press(in Chinese).