

文章编号:1000-4734(2006)02-0196-07

锂同位素在环境地球化学研究中的新进展

汪齐连^{1,2}, 赵志琦¹, 刘丛强¹

(1. 中国科学院 地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002;

2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039)

摘要: 锂的两个稳定同位素(⁶Li和⁷Li)相对质量差较大, 因此易产生明显的同位素分馏。业已查明, 自然界中 $\delta^7\text{Li}$ 值的变化在-40‰和+50‰之间。其中较小的 $\delta^7\text{Li}$ 值见于海相生物碳酸盐样品, 较大的 $\delta^7\text{Li}$ 值见于某些盐湖卤水以及有孔虫的样品。由于明显的同位素分馏和不同地质体中截然不同的 $\delta^7\text{Li}$ 值, 锂同位素应用十分广泛, 且在壳-幔演化、陆壳风化、卤水和污染水体示踪等研究领域取得显著成效。

关键词: 锂同位素; 地表风化; 卤水; 污染

中图分类号: P597; X142 **文献标识码:** A

作者简介: 汪齐连, 女, 1980年生, 硕士研究生, 主要从事锂同位素地球化学研究。

锂的原子序数为3, 是稳定同位素家族中较轻的元素。锂的两种稳定同位素——⁷Li、⁶Li, 它们的天然丰度分别为92.48%和7.52%。自然界中锂属于微量元素, 地壳中的平均含量为20 μg/g, 土壤中为5~200 μg/g, 玄武岩中平均为10 μg/g, 页岩中平均为60 μg/g, 但一些富锂矿物却含有高达4.7%的锂^[1]。

锂及锂同位素研究始于20世纪30年代^[2], 早期由于分析技术的限制, 发展缓慢, 而且研究对象仅限于盐湖等富锂的地质环境; 进入20世纪80年代以后, 人们开始把锂同位素用于一些地质作用过程的研究, 取得了重要的研究成果, 如海底热液蚀变过程的锂同位素地球化学研究^[3]、陆壳风化过程的锂同位素分馏研究^[4,6]、水体污染示踪研究^[7-8]、盐湖环境锂同位素地球化学研究等^[9-10]。本文主要介绍国外近年来在这方面所取得的一些新进展。

1 锂同位素的表示方法

与其他稳定同位素不同的是, 过去锂同位素组成的表示方法一般用 $\delta^6\text{Li}$ 值来表示, 也有少数研究者为了与其它稳定同位素对应起来, 采用 $\delta^7\text{Li}$ 的形式, 但是目前大家已经倾向于采用 $\delta^7\text{Li}$ 的形式。

$$\delta^7\text{Li} = [({}^7\text{Li}/{}^6\text{Li})_{\text{sample}}/({}^7\text{Li}/{}^6\text{Li})_{\text{Std}} - 1] \times 1000$$

目前国际上通用的锂同位素标准参考物质有两种: 一是L-SVEC, 其绝对比值为 ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li} = 0.0832 \pm 0.0002$ ^[11], 但后来不同学者的测定比值相差较大, 都比0.0832小, 如祁海平的测定值为 0.08215 ± 0.00023 ^[12]; 二是IRM-016, 其绝对比值为 ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li} = 0.08137 \pm 0.00034$ ^[13]。

2 自然界锂同位素的组成特征

锂的两个稳定同位素之间有较大的质量差(16.7%), 导致自然界中的锂同位素分馏强烈, 不同地质体的锂同位素组成变化达100‰^[14-15], 在表生地球环境中就达到了35‰^[4], 见图1。

2.1 岩石中的锂同位素组成

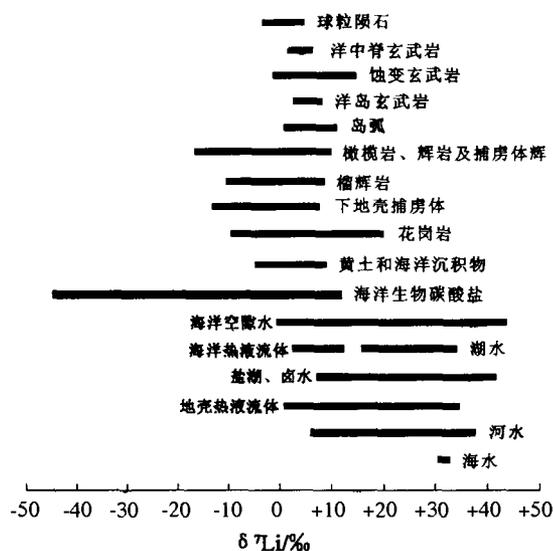
陨石中锂的含量较低, 大约为1.49 μg/g, $\delta^6\text{Li}$ 值在+3.2‰和+4.8‰之间, 平均值为+3.9‰。月岩中锂的含量变化在(3.1~46) μg/g之间, 目前尚无锂同位素组成数据^[16]。

新鲜大洋中脊玄武岩(MORB)锂含量为3~7 μg/g, $\delta^7\text{Li}$ 值为+3.4‰~+4.7‰^[3]。花岗岩的锂含量一般为6~40 μg/g, 比基性岩的要高^[17-18]。两个花岗岩国际岩石标准G-2和JG-2的锂含量分别为31.8 μg/g和31.8 μg/g, $\delta^7\text{Li}$ 值分别为-1.5‰~-0.9‰和-0.5‰~-0.3‰^[19]。

新生代海相生物成因碳酸盐锂含量为0.32~4 μg/g, 锂同位素组成变化很大, $\delta^7\text{Li}$ 值在-40‰和+9‰之间。深海沉积物锂含量要高得多, 一般

收稿日期: 2005-11-27

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(批准号: 40273010); 中国科学院重要方向项目(KZCX3-SW-140)

图 1 天然样品的 Li 同位素分布^[16]Fig. 1. Lithium isotopic distribution in natural samples^[16].

为 10~100 $\mu\text{g/g}$, $\delta^7\text{Li}$ 值为 +10.4‰~+11.6‰^[20]。沉积物中的锂主要是被吸附在粘土矿物中, 所以沉积物中粘土矿物的种属和含量对锂含量和锂同位素组成起着很重要的作用^[17]。

2.2 天然水体的锂同位素组成

海水锂含量约为 0.18 $\mu\text{g/g}$, 锂同位素组成比较稳定, $\delta^7\text{Li}$ 值为 +31.5‰^[21-22]。与海水相比, 陆相湖泊和盐湖卤水及其沉积物中的锂含量和同位素组成变化比较复杂。各个湖泊或盐湖锂含量及锂同位素组成存在很大的差异, 如青海大柴达木湖卤水中锂含量为 117~227 mg/L , $\delta^7\text{Li}$ 值为 +22.2±1.5‰^[9]; 加拿大耶洛奈夫卤水锂含量为 40~4350 $\mu\text{g/L}$, $\delta^7\text{Li}$ 值为 +33.2‰~+41.8‰^[10], 而坦噶尼喀湖、里海和死海的 $\delta^7\text{Li}$ 值则与海水相似^[22]。

河水锂含量变化很大, 平均为 1.56 $\mu\text{g/L}$, $\delta^7\text{Li}$ 值变化范围很大, 在 +6.0‰和 +33‰之间, 而且流经不同沉积环境的河水 $\delta^7\text{Li}$ 值也明显不同。例如, 流经碳酸盐区的河水的 $\delta^7\text{Li}$ 值为 +27‰~+33‰, 流经黑色页岩区的河水的 $\delta^7\text{Li}$ 值为 +27‰, 流经硅酸盐区的河水的 $\delta^7\text{Li}$ 值为 +6‰~+29‰^[14]。

雨水、雪水的锂含量很低。青海大柴达木湖地区融雪锂含量为 8 $\mu\text{g/L}$, $\delta^7\text{Li}$ 值为 +13.3‰; 雨水锂含量为 1 $\mu\text{g/L}$, $\delta^7\text{Li}$ 值为 +29.4‰; 泉水锂含量为 2~39 $\mu\text{g/L}$, $\delta^7\text{Li}$ 值范围在 +6.7‰~+19.9‰之间^[9]。

3 锂同位素环境地球化学研究

3.1 地表风化研究

锂作为风化过程的示踪剂有它本身的优势: ①在流体相中具有很好的溶解性; ②两个稳定同位素之间有一定的相对质量差; ③它不是生物或大气循环过程的重要组成部分(与 C、O、N 不同); ④自然界中锂同位素分馏强烈。

风化过程会产生明显的锂同位素分馏, 如: 与原岩相比, 腐泥土和红矾土的 $\delta^7\text{Li}$ 值明显偏低^[4-5]; 冰岛玄武岩风化剖面上测得的 $\delta^7\text{Li}$ 值也比未风化玄武岩的低^[5]。风化过程中促使锂同位素产生分馏的两个过程可能是原岩分解过程和次生矿物的表面吸附过程。原岩分解过程产生的锂同位素分馏会导致原岩的 $\delta^7\text{Li}$ 值降低, 但这种分馏仅仅对于火成岩风化具有特殊意义; 而次生矿物吸附产生的锂同位素分馏会导致原岩的 $\delta^7\text{Li}$ 值降低, 主要是因为次生矿物(如水铝矿)优先吸附 ^6Li ^[4]。

夏威夷火山岩基底土壤剖面的锂含量和 $\delta^7\text{Li}$ 值与新鲜玄武岩相比变化不大, 其原因为风化过程中丢失的 ^7Li 大部分得到了雨水的补偿(雨水的 $\delta^7\text{Li}$ 值为 +10.2‰)^[6]。印度 Bidar 红土剖面上新鲜玄武岩和红土的 $\delta^7\text{Li}$ 值与 1/Li 比值具有良好的线性相关, 见图 2。质量平衡计算证实土壤剖面中的锂至少有 50% 是来自于高锂含量、低 $\delta^7\text{Li}$ 值的风蚀物质^[7]。因此在某些特殊的环境里, 大气锂(包括灰尘和悬浮物)对于风化过程的锂计算是不可忽略的。

Rudnick^[6]对卡罗莱纳州南部气候温和、潮湿的腐泥土层进行研究, 发现辉绿岩基底上的腐泥土有较明显的锂同位素分馏($\delta^7\text{Li}$ 值在 -6.7‰和 -20‰之间), 具体分馏特征取决于样品相对于古水面的位置。古水面以上腐泥土亏损锂, $\delta^7\text{Li}$ 值较低; 古水面以下, 腐泥土 Li/Al 比值比玄武岩的大, $\delta^7\text{Li}$ 值变化也大(-14‰~-6‰), 而且锂含量与 $\delta^7\text{Li}$ 值之间存在明显的负相关关系, 因此认为可能是腐泥土($\delta^7\text{Li}$ 值约为 -15‰)和地下水混合的结果。

奥里诺科盆地的分析数据显示, 流经该盆地不同地区的支流中, 锂同位素组成有着明显的差异。流经安第斯地区支流的 $\delta^7\text{Li}$ 值在 +31.0‰和 +37.5‰之间, 而流经古老克拉通地质地区支流的 $\delta^7\text{Li}$ 值在 +13.5‰和 +22.8‰之间, 见图 3。河流的锂同位素特征与该地区岩石没有明显关系,

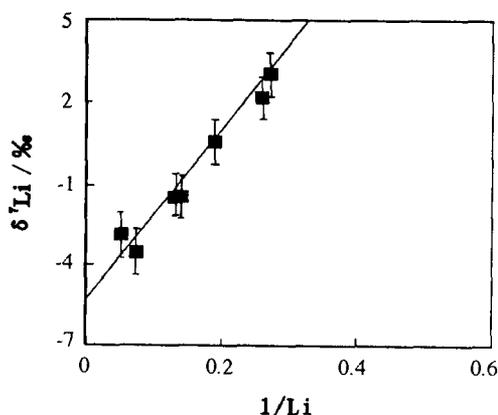


图2 1/Li 与 δ⁷Li 的变化关系^[7]

Fig. 2. the relationship between 1/Li and δ⁷Li^[7].

主要取决于风化的程度。在风化有限的安第斯山脉,动力学同位素分馏导致流体相富集⁷Li;在风化比较完全的古老克拉通地盾区,瑞利分馏使得悬浮物不断从溶液中提取⁷Li,从而使河流的 δ⁷Li 值越来越接近悬浮物的 δ⁷Li 值^[23]。Iceland 河流也呈现出河流溶解性物质(δ⁷Li 值在 +17.1‰和 +23.9‰之间)与当地岩石(δ⁷Li 值为 +4‰)之间强烈差异,但河流溶解性物质的锂含量和 δ⁷Li 值存在明显正相关关系,可能是原岩和地表水混合的结果^[24]

研究表明原岩风化过程中都伴随着外来物质的参与,如雨水、尘土和古流水等,从而导致复杂的分馏现象。因此,土壤、河水、雨水等的锂及锂同位素综合研究可以反应原岩所经历的风化过程和古环境。

3.2 示踪卤水来源与演化

水体的锂同位素组成变化范围在 +1.0‰和 +41.8‰之间,不同水体具有不同的锂含量和锂同位素比值,如海水、河水、雨水、地下水和热液等,具体分布见表1,因此可以通过锂同位素组成和含量来示踪卤水来源和演化过程。

大柴达木湖卤水的 δ⁷Li 值为 +22.2‰,卤水与沉积物间的锂同位素分馏系数为 1.009。产生这种分馏的原因是锂被粘土矿物吸附或者 Li⁺ 和 Mg²⁺ 之间相互置换的结果。在上述作用过程中,⁶Li 优先从液相中移出而富集在固相中。δ⁷Li 值和 Li/Cl 值结合硼同位素特征显示该卤水可能来源于雨水和深部水。大柴达木湖雨水的 δ⁷Li 值为 +29.4‰,表明雨水中的部分锂可能来自海洋。附近高山冰雪融水和雨水的 δ⁷Li 值分别为 +13.4‰和 +16.8‰,均比雨水低,可能由于水在

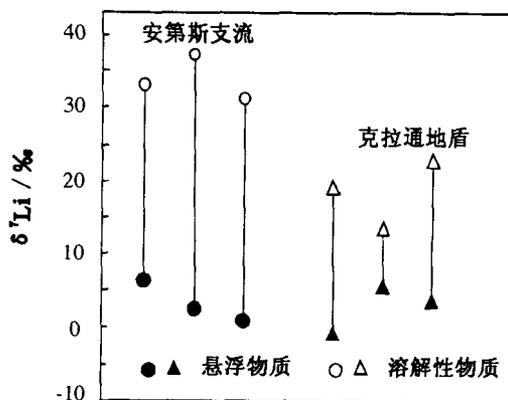


图3 奥里诺科河的锂同位素特征^[23]

Fig. 3. Li isotope character of Orinoco River^[23].

流动过程中溶解了岩石中具有低 δ⁷Li 值的锂^[9]。

加拿大西北部耶洛奈夫 Miramar Con 金矿浅层卤水(地表以下700 m)锂含量为 39 ~ 99 μg/L,深层卤水(地表以下1000 m)锂含量更高达到了 4.3 mg/L。卤水锂同位素组成十分接近,δ⁷Li 值在 +33.3‰和 +41.8‰之间;Li/Br 比值为 0.0254 ~ 0.0325。综合铯、锂同位素和主要离子特征认为该卤水起源于海水,该卤水组成相对于海水略微富集⁷Li,可能是由于次生蚀变矿物优先吸附⁶Li 而引起同位素分馏所造成的^[10]。

油田卤水也具有较高的锂含量。以色列 Heletz-Kokhav 油田卤水富集锂(1.0 ~ 2.3 mg/L),δ⁷Li 值在 +18.2‰和 +30.8‰之间。由锂同位素及其他数据认为该卤水可能是海水经水-岩作用、蒸发和稀释等过程形成^[30]。

根据文献资料,来源于海水的大柴达木盐湖、耶洛奈夫卤水和 Heletz-Kokhav 油田卤水具有不同锂同位素特征是由于分馏机制不同造成:一是流体从次生矿物中提取⁷Li,从而使流体的 δ⁷Li 值升高;二是流体从沉积物中提取⁶Li,从而使流体的 δ⁷Li 值降低。

3.3 示踪污染水体

锂及其同位素作为有效指示剂用于示踪污染水体的主要依据在于:①在污染的地下水中锂含量较高,很多人为污染的水体(包括垃圾渗滤水,飞尘,农业污染水和石油产品)都具有较高锂含量,在 100 μg/L 和 500 μg/L 之间^[35-36];②不同源区具有不同的锂同位素特征,因为工业过程产生的锂通常与核工业中⁶Li 的转移有关,导致了相当低的⁶Li/⁷Li 同位素特征^[37];③锂只有单一的价态,在自然界中不发生氧化还原反应^[38]。

表 1 天然水体的 Li 同位素组成变化

Table 1. Variation in lithium isotopic composition of natural fluids

样品类型	样品来源	$\rho(\text{Li})/(\mu\text{g/L})$	$\delta^7\text{Li}/\text{‰}$	[文献]
海水	太平洋	175	$+31.8 \pm 1.9$	[10]
	Sargasso	180	$+32.4 \pm 1.0$	[21]
	Mariana Trough		$+30.0 \pm 0.7$	[15]
	日本海		$+29.6 \pm 0.2$	[25]
河水	夏威夷	0.062	$+21.9$	[14]
	Orinoco	0.37	$+13.5 \sim +37.5$	[23]
	冰岛		$+17.1 \sim +23.9$	[24]
	Amzon	0.67	22.1	[14]
	Yellowknife	1.8	$+23.5$	[10]
	密西西比河	5.6	$+16.7$	[14]
雪水	阿尔卑斯山	0.005 ~ 0.007		[26]
	大柴达木	8	$+13.3$	[9]
	南极	≤ 0.05		[27]
雨水	大柴达木	1	$+29.4$	[9]
	夏威夷	0.075	$+14.3$	[4]
泉水	Mono 温泉	292 ~ 560	$+8.0 \sim +17.1$	[28]
	Mono 泉水	12 ~ 145	$+7.4 \sim +30.6$	[28]
	大柴达木温泉	3250	$+2.3$	[9]
	大柴达木泉水	2 ~ 80	$+6.7 \sim +19.9$	[9]
盐湖卤水	Mono	10100 ~ 12400	$+18.8 \sim +20.3$	[28]
	死海	13600	$+34.4$	[22]
	大柴达木湖	117000 ~ 227000	$+22.2 \pm 1.5$	[9]
	贝加尔湖	2000	$+28.7 \sim +33.4$	[29]
	Yellowknife	40 ~ 4350	$+33.2 \sim +41.8$	[10]
	Heletz-Kokhav 油田	1000 ~ 2300	$+18.2 \sim +30.8$	[30]
热液	Sudbury	-	$+28.8$	[31]
	Yellowstone	270 ~ 6500	$+1.0 \sim +6.5$	[32]
	Escanaba 海槽	8613 ~ 8849	$+6.6 \sim +8.1$	[33]
	Guaymas	4622	$+2.6 \sim +10.3$	[34]

Gellenbeck^[38] 通过比较地下水 ($\delta^7\text{Li}$ 约为 -21‰) 和养殖场垃圾渗滤液 ($\delta^7\text{Li}$ 约为 $+19\text{‰}$), 找出了亚利桑那州地下水污染的可能污染源。Bullen^[48] 利用锂同位素研究地下水流动过程中的化学演化特征, 认为 $\delta^7\text{Li}$ 值的变化是蓄水层某部分海相矿物的溶解 (使 $\delta^7\text{Li}$ 值变高) 和蓄水层离子交换 (使 $\delta^7\text{Li}$ 值变低) 的结果。马里兰西部河流在暴风雨前后和暴风雨时的锂同位素组成有着明显的变化, 是 $\delta^7\text{Li}$ 值较大的暴雨会使河流水位上涨, 从而与附近农田中的人为锂快速混合的结果^[33-34]。

在纽约 Fresh Kills 填埋场的地下水研究中, Hogan^[7] 分析了几个不同端元水体的锂和硼含量及同位素组成 (包括垃圾渗滤水、海水和淡水), 发现海水、垃圾渗滤水都有较高的硼含量, 但是海水中的锂含量高, 垃圾渗滤水中锂的含量低、 $\delta^7\text{Li}$ 值在 $+22.0\text{‰}$ 和 $+53.9\text{‰}$ 之间, 因此使用这些地球化学参数可以很好地区分这几个端元, 见图 4。

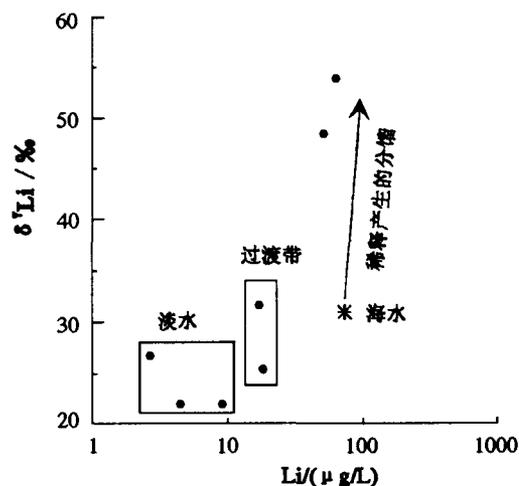


图 4 锂的含量与 $\delta^7\text{Li}$ 的关系图^[7]

Fig. 4. the relationship between the content of Li and $\delta^7\text{Li}$ ^[7].

Gabler^[8] 把锂和硼结合起来成功示踪了德国哈尔茨山脉北部地区排入地表水和地下水的人为污染物来源、污染范围和程度。通过追踪河流上、中、下游及河流附近的污水厂和周边地区地下水中硼

同位素和锂含量,发现锂在河流上游含量较低($29 \mu\text{g/L}$),经过污水处理厂后锂的含量突然增加至 $1880 \mu\text{g/L}$,由此认为该区域的锂主要是人为释放产生的。

前人研究表明锂同位素可以有效示踪水污染,但是目前的研究基本上是对已知污染源的水污染进行定性判别和示踪,或仅仅是将污染与天然地球化学过程相区分,但在污染源的准确判定上存在很大的不足。

3.4 海洋锂同位素循环

海洋中的锂含量和锂同位素组成基本保持稳定,这对于研究海洋锂同位素循环十分有利。通过锂的地球化学循环可以理解全球环境变化过程。

Hoefs^[20]对海洋锂平衡做了初步计算:洋壳蚀变过程中,低温热液锂的输出范围在 $3 \times 10^{10} \text{g/a}$

和 $14 \times 10^{10} \text{g/a}$ 之间,高温热液锂的输入范围在 $10 \times 10^{10} \text{g/a}$ 和 $20 \times 10^{10} \text{g/a}$ 之间;陆壳物质和河流的锂输入在 $9 \times 10^{10} \text{g/a}$ 和 $11 \times 10^{10} \text{g/a}$ 之间;生物碳酸盐的生成过程中,从海水中提取锂的量在 $0.2 \times 10^{10} \text{g/a} \sim 0.6 \times 10^{10} \text{g/a}$ 之间;生物蛋白石和燧石的生成过程会有 $2 \times 10^{10} \text{g/a}$ 的锂输出;粘土矿物的成岩和自生矿物的形成可能造成锂的输出为 $5 \times 10^{10} \text{g/a}$ 。锂的大范围变化($+10.7 \times 10^{10} \text{g/a}$ 和 $-6.3 \times 10^{10} \text{g/a}$)说明全球锂质量平衡计算还需要进一步考虑可能的锂输入与输出。

地质过程存在着不同程度的锂同位素分馏,见图5。玄武岩蚀变过程的同位素分馏,主要是因为化学键由溶液中的水合离子态转变为粘土矿物中的八面体配位所引起的^[22];海洋沉积物对溶解锂的提取,是锂与层状硅酸盐八面体位置中的 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 置换的结果^[40]。总的来说,目前锂同位素的分馏机制还不十分明确。

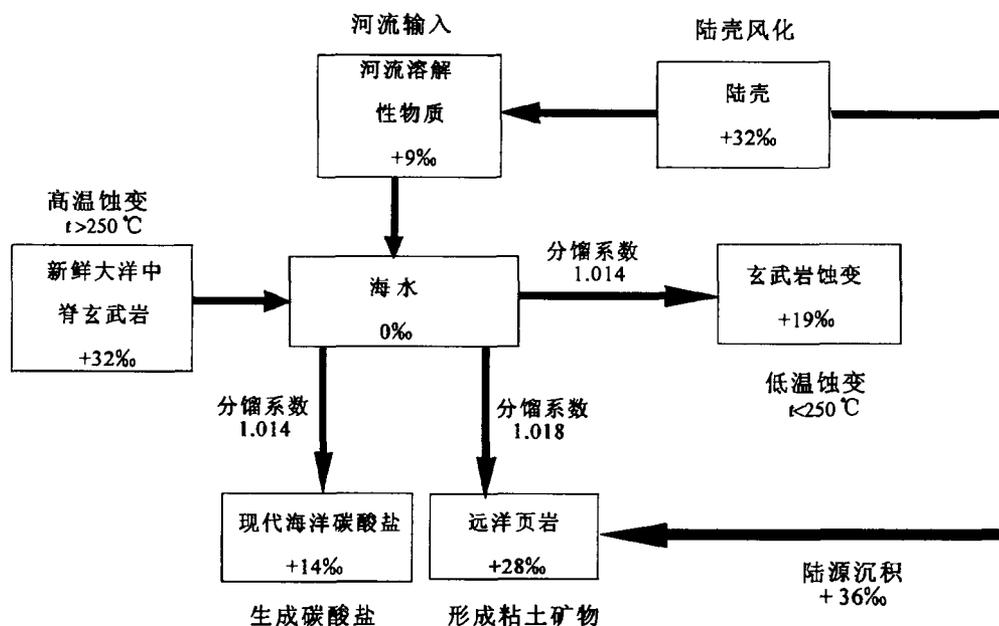


图5 海洋锂同位素平衡和预测的锂同位素分馏系数^[20]

Fig. 5. Lithium isotope balance of ocean water and estimated lithium isotope fraction factors^[20].

4 结 语

锂同位素作为地球化学研究中的良好示踪剂,也已广泛应用于解决地球化学过程中的许多问题,并在壳-幔演化、陆壳风化、卤水和污染水体示踪等研究领域取得了一定的成果。但目前对锂及其同位素的研究还有很多的不足:锂同位素分

馏机制不够健全,不能用来解释已经发现的同位素分馏特征;已经开始用于环境污染示踪,但仅仅是将污染与天然地球化学过程相区分,在污染源的准确判定上还存在很大的不足等。相信通过进一步的研究,锂及其同位素地球化学将会在更多方面得到的应用。

参 考 文 献:

- [1] Meier A L. Determination of lithium isotopes at natural abundance levels by atomic absorption spectrometry [J]. *Analytical Chemistry*, 1982, 54: 2158-2161.
- [2] Taylor T I, Urey H C. Fractionation of the lithium and potassium isotopes by chemical exchange with zeolites [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1938, 6: 429-438.
- [3] Chan L H, Edmond J M, Thompson G, et al. Lithium isotopic composition of submarine basalts: implications for the lithium cycle in the oceans [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1992, 108: 151-160.
- [4] Pistiner J S, Henderson G M. Lithium-isotope fraction during continental weathering processes [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2003, 214: 327-339.
- [5] Basak K I sakürek, Widdowson M, James R H. Behaviour of Li isotopes during continental weathering: the Bidar laterite profile, India [J]. *Chemical Geology*, 2004, 212: 27-44.
- [6] Rudnick R L, Tomasack P B, Njo H B, et al. Extreme lithium isotopic fractionation during continental weathering revealed in saprolites from South Carolina [J]. *Chemical Geology*, 2004, 212: 45-57.
- [7] Hogan J F, Blum O D. Boron and lithium isotopes as groundwater tracers: a study at the Fresh Kills Landfill, State Island, New York, USA [J]. *Applied Geochemistry*, 2003, 18: 615-627.
- [8] Gäbler H E, Bahr A. Boron isotope ratio measurements with a double-focusing magnetic sector ICP mass spectrometer for tracing anthropogenic input into surface and ground water [J]. *Chemical Geology*, 1999, 156: 323-330.
- [9] 肖应凯, 祁海平, 王蕴慧等. 青海柴达木湖卤水、沉积物和水源中锂同位素组成 [J], 地球化学, 1994, 4: 329-338.
- [10] Bottomley D J, Katz A, Chan L H, et al. The origin and evolution of Canadian Shield brines: Evaporation or freezing of seawater? New lithium isotope and geochemical evidence from the Slave craton [J]. *Chemical Geology*, 1999, 155: 295-320.
- [11] Fleshm G D, Anderson A R, Svec H J. A secondary isotopic standard for ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$ determinations [J]. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics*, 1973(12): 265-272.
- [12] Qi Hai Ping, Taylor P D P, Berglund M, et al. Calibrated measurements of the isotopic composition and atomic weight of natural Li isotopic reference material IRMM-016 [J]. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics*, 1997, 171: 263-268.
- [13] Michils E, Bi vre P D. Absolute isotopic composition and the atomic weight of a natural sample of lithium [J]. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics*, 1983, 49: 264-274.
- [14] Huh Y, Chan L H, Zhang Li bo, et al. Lithium and its isotopes in major world rivers: Implications for weathering and the oceanic budget [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, 12, : 2039-2051.
- [15] Moriguti T, Nakamura E. High-yield lithium separation and the precise isotopic analysis for natural rock and aqueous samples [J]. *Chemical Geology*, 1998, 145: 91-104.
- [16] Tomasack P B. Developments in the understanding and application of lithium isotopes in the earth and planetary sciences [A]. Johnson C M, et al. *Geochemistry Of Non-Traditional Stable Isotopes* [M]. America: Mineralogical Society of America geochemical society, 2004: 153-195.
- [17] Heier K S. Lithium [A]. Billings G K. *Handbook of Geochemistry* [M]. New York: Springer-Verlag, 1978: 3A-3Q.
- [18] Chan L H, Leeman W P, You C F. Lithium isotopic composition of Central American Volcanic Arc lavas: implications for modification of subarc mantle by slab derived fluids [J]. *Chemical Geology*, 1999, 160: 255-280.
- [19] James R H, Palmer M R. The lithium isotope composition of international rock standards [J]. *Chemical Geology*, 2000, 166: 319-326.
- [20] Hoefs J, Sywall M. Lithium isotope composition of Quaternary and Tertiary biogene carbonates and a global lithium isotope balance [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61, : 2679-2690.
- [21] You C F, Chan L H. Precise lithium isotopic composition in low concentration natural samples [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60: 909-915.
- [22] Chan L H, Edmond J M. Variation of lithium isotope composition in the marine environment: A preliminary report [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1988, 52: 1711-1717.
- [23] Huh Y, Chan L H, Edmond J M. Lithium isotopes as a probe of weathering processes: Orinoco River [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2001, 194: 189-199.
- [24] Vigier N, Burton K W, Gislason S R, et al. Constraints on basalt erosion from Li isotopes and U-series nuclides measured in Iceland rivers [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002, 66: A806.
- [25] Sahoo S K, Masuda A. Precise determination of lithium isotopic composition by thermal ionization mass spectrometry in natural samples such as seawater [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1998, 370: 215-220.
- [26] Bensimon M, Bourquin J, Parriaux A. Determination of ultra-trace elements in snow samples by inductively-coupled plasma source sector field mass spectrometry using ultrasonic nebulization [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2000, 15: 731-734.
- [27] Ikegawa M, Kimura M, Honda K, et al. Geographical variations of major and trace elements in East Antarctica [J]. *Atmospheric Environment*,

- 1999,33;1457-1467.
- [28] Tomascak P B, Hemming N G, Hemming S R. The lithium isotopic composition of waters from the Mono Basin, California [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003,67:601-611.
- [29] Falkner K K, Church M, Measures C I, et al. Minor and trace element chemistry of Lake Baikal, its tributaries, and surrounding hot springs [J]. *Limnology and Oceanography*, 1997,42:329-345.
- [30] Chan L H, Starinsky A, Katz A. The behavior of lithium and its isotopes in oilfield brines: Evidence from the Heletz-Kokhav field, Israel [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002,66:615-623.
- [31] Bottomley D J, Chan L H, Katz A, et al. Lithium isotope geochemistry and origin of Canadian Shield brines [J]. *Groundwater*, 2003,41:847-856.
- [32] Sturchio N C, Chan L H. Lithium isotope geochemistry of the Yellowstone hydrothermal system [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta Supplement*, 2003,18:450.
- [33] Chan L H, Edmond J M, Thompson G. A lithium isotope study of hot springs and metabasalts from midocean ridge hydrothermal systems [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1993,98:9653-9659.
- [34] Chan L H, Gieskes J M, You C F, et al. Lithium isotope geochemistry of sediments and hydrothermal fluids of the Guaymas Basin, Gulf of California [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994 (58): 4443-4454.
- [35] Davidson C I, Jaffrezo J L, Small M J, et al. Trajectory analysis of source regions influencing the south Greenland Ice Sheet during the Dye Gas and Aerosol Sampling Program [J]. *Atmospheric Environment*, 1993,27: 2739-2749.
- [36] Vengosh A, Rosenthal E. Saline groundwater in Israel: its bearing on the water crisis in the country [J]. *Journal of Hydrology*, 1994,156: 389-430.
- [37] Bullen T D, Senior L A. Lithogenic Sr and anthropogenic Li in an urbanized stream basin: isotopic tracers of surface water-groundwater interaction [J]. *EOS Trans, Am Geophys Union*, 1992,73:F130.
- [38] Gellenbeck D J, Bullen T D. Isotopic characterization of strontium and lithium in potential sources of ground-water contamination in central Arizona [J]. *EOS Trans, Am Geophys Union*, 1991,72:178.
- [39] Bullen T D, McMahon P E. Evolution of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and $\delta^7\text{Li}$ in groundwater from the Black Creek Aquifer: confirmation of a model for the origin of $\text{Na}^+ - \text{HCO}_3^-$ waters in clastic aquifers [J]. *EOS Trans, Am Geophys Union*, 1992,73:1719.
- [40] Stoffyn-Egli P, Mackenzie F T. Mass balance of dissolved lithium in the oceans [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1984,48: 859-872.

NEW PROGRESS IN LITHIUM ISOTOPE ENVIRONMENTAL GEOCHEMISTRY

WANG Qi-lian^{1,2}, ZHAO Zhi-qi¹, LIU Cong-qiang¹

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;

2. Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: Relatively great mass difference between two stable isotopes of lithium results in distinct isotope fractionation. Due to the improvement of analytical technology, rapid progress has been made in the study of lithium isotope geochemistry. The $\delta^7\text{Li}$ values of natural samples vary from -40‰ to +50‰. Saline water and foraminifer are enriched in ^7Li , and marine biogenetic carbonates are depleted in ^7Li . Larger isotope fractionation and different lithium isotopic values in geological reservoirs make Li find extensive applications in environmental geochemistry, such as upper continental crust weathering, brine and polluted water tracing, etc.

Key words: lithium isotope; tracing; weathering; brine; pollution