

多接收电感耦合等离子体质谱法准确测定 天然地质样品中的锂同位素组成

张俊文^{1,2} 孟俊伦^{1,3} 赵志琦^{*4} 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, 贵阳 550081)

²(中国地质大学环境学院, 武汉 430074) ³(中国科学院大学, 北京 100049)

⁴(长安大学地球科学与资源学院, 西安 710054)

摘要 准确测定天然地质样品中 Li 同位素组成是 Li 同位素地球化学研究的基础。本研究采用 AG 50W-X12 (200~400 目, 1.5 mL) 阳离子树脂, 以 0.4 和 1.0 mol/L HCl 作为淋洗介质, 建立了适用于不同类型地质样品, 且简单、高效的化学分离 Li 的方法。分离水样和岩石中的 Li 时, 仅需 8.5 和 14.0 mL 淋洗液, 与前人方法对比 (25~190 mL), 大大降低了淋洗液使用量, 且流程空白信号 (2.4 ± 0.1) mV 与使用的 2% HNO₃ 的信号 (2.3 mV) 几乎一致。在淋洗过程中会发生明显的 Li 同位素分馏, 当 Li 回收不完全时, 测得的 $\delta^7\text{Li}$ 值相差最高达 ~50‰, 而完全回收 Li 可以避免该偏差。测定了部分国际标准物质的 Li 同位素组成: 海水 $\delta^7\text{Li}$ 值为 +31.4‰ \pm 0.7‰ ($n=18$), 安山岩 AGV-2 为 +7.2‰ \pm 0.2‰ ($n=4$), 玄武岩 BCR-2 为 +3.7‰ \pm 0.7‰ ($n=8$), 花岗闪长岩 GSP-2 为 -0.10‰ \pm 0.18‰ ($n=4$), 与已报道的数据吻合, 分析精度优于 0.8‰, 达到国际同类实验室水平。本方法在保证回收率的前提下, 树脂和试剂的使用量减少为文献报道使用量的 50%, 甚至更低, 提高了工作效率, 并降低了流程空白, 可操作性和实用性更强。

关键词 锂同位素组成; 多接收电感耦合等离子质谱; 锂同位素分馏

1 引言

锂 (Li) 有两种稳定同位素 ⁶Li 和 ⁷Li, 其自然丰度分别为 7.52% 和 92.48%^[1]。由于二者之间较大的相对质量差 (16.7%), 使得 Li 同位素在自然界中分馏强烈。在表生地球环境中, $\delta^7\text{Li}$ 值可在 -20‰~+45‰ 之间变化, 几乎涵盖了所有自然储库的 Li 同位素组成变化范围^[2]。Li 只有一种价态 (+1), 因此其同位素分馏不直接受氧化还原环境影响。此外, 与其它非传统同位素 (Mg、Si 和 B 等) 相比, Li 几乎不受生物作用影响^[3]。以上特点使得 Li 同位素在示踪一些关键地球化学过程中起着不可替代的作用。而准确测定不同类型地质样品中 Li 同位素组成是 Li 同位素地球化学研究的基础, 尤其是表生地球环境中的样品类型 (水、岩石和土壤) 差异显著, 因此需建立适用于多种不同类型天然地质样品中 Li 同位素组成的分析方法。

现阶段主要采用多接收电感耦合等离子质谱 (MC-ICP-MS) 法测定天然样品的 Li 同位素比值。该方法分析一次仅需约 8 min, 并且分析精度较高 ($\pm 1\%$), 但上机分析前, 需将样品中的 Li 与其它金属阳离子分离, 否则“基质效应”会造成测定结果出现严重偏差^[4]。常用的 Li 的分离提纯方法为阳离子树脂交换柱分离法, 但不同研究者使用的淋洗介质类型和体积及分离步骤各不相同。有以低浓度的 HCl 或 HNO₃ 作为淋洗液, 也有使用 HCl 或 HNO₃ 与甲醇或乙醇的混合溶液; 淋洗液体积差异也较大, 在 25~190 mL 范围内变化; 收集含 Li 洗脱液的体积为 15~80 mL; 每个样品过分离柱的次数也不同 (1~3 次)^[4-9]。由于不同研究者针对不同类型样品建立了不同的分离方法, 每种方法的应用都有一定的局限性, 因此, 在一定程度上限制了 Li 同位素研究的应用和发展。

理论上, 加大树脂量可以得到不同类型样品统一的分离方法, 然而, 分离方法实际产生的 Li 的空白值是理论计算值的十几倍, 而这些额外的 Li 的空白值主要来自树脂, 树脂量越大, Li 的空白值越高^[10]。同时, 树脂量越大, 所用淋洗液的体积也越大, 在样品蒸干过程中耗时更长, 并且树脂再生也会消耗更

2018-07-05 收稿; 2018-12-28 接受

本文系国家自然科学基金项目 (Nos. 41661144042, 41673124, 41603018) 和长安大学中央高校基本科研业务费项目 (No. 300102278302) 资助

* Email: zhaozhiqi@chd.edu.cn

多的酸,这些过程会降低工作效率,并有增加空白值的可能。

针对上述问题,本研究拟建立一套适用于土壤、岩石(玄武岩、安山岩、花岗岩)和水样(海水、盐湖水、河水、热泉)等不同类型地质样品的分离方法,并尽可能地降低树脂量和淋洗液使用量。选用交联度更高的 AG 50W-X12 阳离子树脂,以 0.40 和 1.0 mol/L 的 HCl 作为淋洗液,采用 1 次或 2 次过分离柱的方法,将样品中的 Li 分离纯化。与现有研究^[4,7-9]对比,本研究中的分离方法大大降低了淋洗液使用量,提高了工作效率,并降低流程空白值。采用 MC-ICP-MS(Nu Plasma II)对 Li 同位素组成进行测定,长期精度优于 0.8‰。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

Nu Plasma(II)型多接收等离子体质谱仪(英国 Nu Instruments 公司)。化学分离使用的交换柱(长约 20 cm, PFA 材质, Savillex 公司); Bio-Rad AG 50W-X12 阳离子交换树脂(200~400 目); 固体样品溶解使用 PFA 消解罐(15 mL, 美国 Savillex 公司); 收集含 Li 洗脱液均使用 20 mL Teflon 烧杯。实验所用的 HNO₃、HCl 和 HF 均由工艺超纯(HNO₃、HCl)和优级纯(HF)的原酸经过酸纯化系统(Savillex, DST-1000)二次亚沸蒸馏获得; 超纯水通过 Mili-Q Element 超纯水系统(美国 Millipore 公司)获得,电阻率 18.2 MΩ·cm。配制 0.40 和 1.0 mol/L 的 HCl 淋洗液,并分别稀释 4 倍和 10 倍后,通过酸碱滴定法进行标定。实验中所用的标准物质: 美国国家标准局(NIST)的 L-SVEC(纯碳酸锂)、美国地质调查局(USGS)的玄武岩 BCR-2、安山岩 AGV-2 和花岗闪长岩 GSP-2 以及海水(采自中国南海)。

2.2 样品制备

2.2.1 水样 实验中涉及到的水样包括海水、盐湖水、热泉水和河水。本研究最终上机测定的 Li 浓度为 80 ng/mL,为了保证每个样品至少分析 3 次,所取样品的 Li 总量不少于 160 ng(分析一次约 40 ng)。根据样品中 Li 的浓度,取相应体积的水样转移至 Teflon 烧杯中,在电热板上蒸干(120℃),然后加入 1 mL 浓 HNO₃ 再次蒸干(120℃)。稍微冷却后,加入 1 mL 0.40 mol/L HCl,待下一步化学分离。

2.2.2 岩石和土壤 根据不同样品中 Li 的含量,准确称取相应质量的样品(20~50 mg)至 PFA 消解罐中。溶解样品步骤: ①以 50 mg 样品量为例,将 4 mL 浓 HF-浓 HNO₃(3:1, V/V)混合酸加入消解罐中(根据样品量可按比例适当增减混合酸使用量),加盖密封后,置于电热板上(150℃)加热 24 h; ②开盖蒸干(120℃)后,加入 1 mL 浓 HNO₃,并超声 10 min,再次蒸干(120℃),重复该步骤 2~3 次,直到蒸干后的沉淀由白色转变为棕黄色,且易溶于第③步加入的浓 HNO₃; ③加入 3 mL 浓 HNO₃,于电热板上(120℃)上加热 12 h 后,开盖蒸干(120℃); ④加入 3 mL 浓 HCl,于电热板上(120℃)加热 12 h,直至溶液澄清无杂质后,开盖蒸干(120℃)。最后,加入 1 mL 1.0 mol/L HCl 溶解,待用。

2.3 化学分离方法

2.3.1 水样中 Li 的分离 水样中 Li 的分离采用一次过柱流程: ①交换柱首先用 6 mol/L HCl 和超纯水清洗,将再生后(通过 3 次 2 mL 6 mol/L HCl 和 3 次 2 mL 超纯水交替淋洗完成)的 1.5 mL 阳离子交换树脂,装填进交换柱中,并保证无气泡; ②用 2 mL 0.40 mol/L HCl 平衡树脂; ③将准备好的水样上样; ④样品过柱后,先后加入 0.5、0.5 和 2.5 mL 0.40 mol/L HCl 淋洗液,弃去废液; ⑤加入 5 mL 0.40 mol/L HCl,并使用干净的(酸煮和超纯水清洗的)Teflon 烧杯收集淋洗液(含 Li); ⑥将第⑤步收集的淋洗液蒸干(120℃),稍微冷却后,加入 2 mL 2% HNO₃,并转移至干净的(1 mol/L HCl 和超纯水清洗的)离心管中保存,待测。

2.3.2 岩石和土壤样品中 Li 的分离 岩石和土壤样品中 Li 的分离采用两次过柱流程: 第一次过柱, ①交换柱首先用 6 mol/L HCl 和超纯水清洗,将再生好的 1.5 mL 阳离子交换树脂装填进交换柱中,保证无气泡; ②用 2.0 mL 1.0 mol/L HCl 平衡树脂填充的柱子; ③将准备好的样品上样; ④样品过柱后,先后加入 0.5 和 1.0 mL 1 mol/L HCl 淋洗液,弃去废液; ⑤加入 4.0 mL 1 mol/L HCl,并使用干净的 Teflon 烧杯收集淋洗出的溶液; ⑥将第⑤步收集的溶液(120℃)蒸干,稍微冷却后,加入 1 mL 0.40 mol/L HCl 溶解。第二次过交换柱步骤: 与水样中 Li 的分离方法相同。

2.4 质谱分析方法

洗脱液样品中的 Li 含量通过电感耦合等离子质谱仪(ICP-MS)测定; Na、K、Ca 和 Mg 等微量元素含量通过电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测定; 样品 Li 同位素组成通过 MC-ICP-MS(Nu Plasma II)测定。分离纯化后的样品以 2% (V/V) HNO₃ 为介质引入仪器, Li 浓度约 80 ng/mL, 测试过程使用两个法拉利杯 H9 和 L6 分别收集⁷Li 和⁶Li 的信号, 仪器运行过程中主要参数见表1。由于 Li 只有两个稳定同位素, 在测试分析过程中无法进行质量分馏的内部校正, 因此在测试过程中遵循以下流程: 空白一标样一空白一样品一空白一标样……。每个样品分析之前使用 2% (V/V) HNO₃ 清洗, 直至⁷Li 的信号值 <10⁻³ V (S/N ≈ 10⁴)。

测试结果以 δ⁷Li 表示, 其计算方法如公式(1)所示:

$$\delta^7\text{Li} = \frac{\left(\frac{{}^7\text{Li}}{{}^6\text{Li}}\right)_{\text{Sample}} - \left(\frac{{}^7\text{Li}}{{}^6\text{Li}}\right)_{\text{Standard}}}{\left(\frac{{}^7\text{Li}}{{}^6\text{Li}}\right)_{\text{Standard}}} \times 1000\text{‰} \quad (1)$$

其中, (⁷Li/⁶Li)_{Standard} 为与样品相邻的两次标样⁷Li/⁶Li 测定值的平均值, Li 同位素标准为 L-SVEC。

上述实验以及样品测试分析均在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完成, 其中样品前处理过程在超净室(100级)完成。

3 结果与讨论

3.1 样品基体与锂的分离

阳离子树脂交换法可以很容易将 Li 与其它金属阳离子分开, 但是很难与 Na 分离^[4]。在周期表中, Li 和 Na 同属第一主族(I A 族), 具有相似的化学性质, 在阳离子树脂和酸性介质之间具有相近的分配系数; 并且, 天然样品中 Na 的含量远大于 Li, 在 Li 的分离纯化过程中, 完全分离 Na 是难点, 因此广受关注^[4,7]。应用该方法若能将 Li 和 Na 有效分离, 则在分离纯化后的 Li 溶液中, 其它金属离子的含量可忽略不计。因此, 在建立不同样品中 Li 的分离方法时, 需重点关注 Li 和 Na 的分离效果。

3.1.1 水样中锂的分离 选择海水、L-SVEC 标准、河水和盐湖水样品, 建立淋洗曲线。由图 1 可见, 淋洗液体积从第 5 mL 开始, Li 被淋洗出, 到第 8 mL 完全淋洗出; 而到第 10 mL, Na 开始被淋洗出, 表明 Li 和 Na 可以完全分离。虽然样品类型差异很大, 但除了盐湖水, 淋洗曲线淋洗出 Li 的范围相同, 因此, 可将 Li 的收集范围设定为 3.5~8.5 mL。为进一步确定 Li 是否全部回收, 将已知 Li 含量的样品上柱后, 收集该范围的淋洗液, 测定 Li 含量, Li 的回收率为 98.6%~102.3%, 平均值为 100.6% (n=30)。同时, 其它几种主要阳离子(K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Fe³⁺、Mn²⁺和 Al³⁺)的含量几乎都低于检出限(<0.01 mg/L)。上述结果表明, 通过一次交换柱可以有效地将水样中的 Li 与其它金属阳离子分离。另外, 使用 MC-ICP-MS 测得整个化学分离的流程空白信号(2.4 ± 0.1) mV 与使用的 2% HNO₃ 的信号(2.3 mV)几乎一致。

3.1.2 岩石及土样中锂的分离 将预处理的样品上柱后, 初步按照水样中 Li 的分离方法进行收集, 但未达到预期的回收率 100%, 有的样品回收率仅约为 50%, 有的样品回收率尽管接近 100%, 但是其中的 Na 含量异常高。可见, 水样中 Li 的分离方法并不适用于直接分离岩石及土样中的 Li。相对于水样, 岩石及土壤样品中化学组成更加复杂, 含有更多基体离子。

有研究者在分离岩石等固体样品中的 Li 时, 采用多次(2~4次)通过不同交换柱的方法, 先后去除不同种类的金属阳离子, 最终获得相对纯净的 Li 溶液^[10,11]。基于此, 本研究分两次过交换柱: 第一次

表1 仪器主要工作参数设置

Table 1 Operating parameters of multi-collector inductively coupled plasmon-mass spectrometry (MC-ICP-MS) for Li isotopic analysis

仪器参数 Instrument parameter	运行条件 Operating condition
RF 功率 RF power	1300 W
冷却气 Cool gas	13 L/min
辅助气 Auxiliary gas	0.8 L/min
典型锂强度 Intensity of Li	4 V/(ng/mL)
进样速率 Sample gas	~0.1 mL/min
分析室压力 Pressure of analytical chamber	<1×10 ⁻⁶ Pa

去除大部分阳离子,但是可能会有过量的 Na 和少量其它阳离子残留在 Li 溶液中;再按照水样中 Li 的分离方法去除 Na 等其它阳离子,最终完成 Li 的分离。为了提高工作效率,过第一次交换柱使用 1.0 mol/L HCl 作为淋洗液。结果表明:3 种不同类型的样品(岩石标准:BCR-2;土壤样品:GD-21;纯碳酸锂:L-SVEC)淋洗出 Li 的范围基本一致,均在第 3 mL 开始淋洗出 Li,在第 5 mL 完全淋洗出 Li,且回收率接近 100%(图 2A)。

由于第一次过柱已经去除大部分阳离子,参照水样中 Li 的分离方法建立淋洗曲线。结果表明,这些样品第二次过柱时 Li 的淋洗曲线与水样基本一致:从第 5 mL 开始, Li 淋洗出,到第 8 mL 完全淋洗出;而 Na 从第 11 mL 开始淋洗出(图 2B)。同样,将

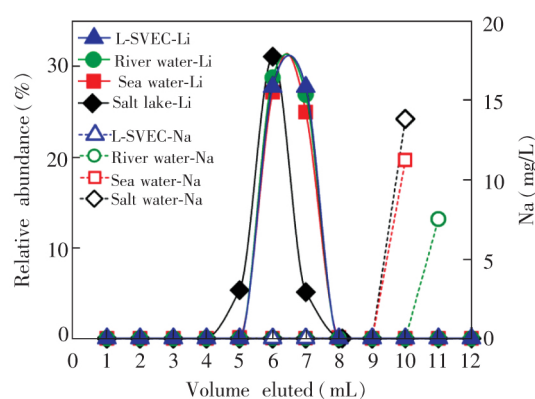
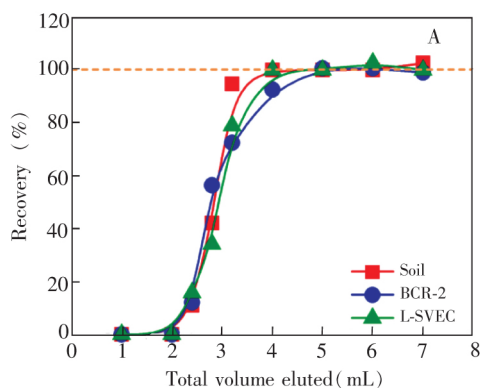
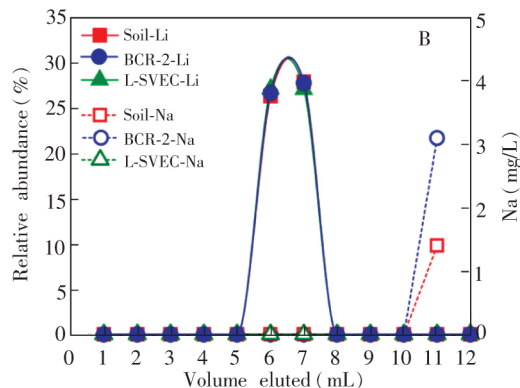


图 1 海水、盐湖水、河水 and L-SVEC 中 Li 的淋洗曲线
Fig.1 Elution profiles of Li in seawater, salt water, river water and L-SVEC

图 2 BCR-2、L-SVEC 和土样的淋洗曲线:(A)第一次过交换柱;(B)第二次过交换柱

Fig.2 Elution profiles of Li for BCR-2, L-SVEC and soil sample:(A) and (B) represent the first and second column, respectively



已知 Li 含量的土样和岩石样品溶样后上柱,过两次交换柱并收集淋洗出的溶液,测定 Li 含量,计算回收率为 98.1%~103.6%,平均值为 100.8% ($n=20$)。同时,测定了其它几种主要阳离子(K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Al^{3+})的含量,除含有微量的 Fe^{3+} 和 Al^{3+} (最多 0.02 mg/L),其它几乎都低于检出限(<0.01 mg/L)。另外,使用 MC-ICP-MS 分析 Li 同位素时,还需将获得的 Li 溶液稀释至 80 ng/mL,因此,最终上机的 Li 溶液中 Fe 和 Al 的含量可以忽略。由此可见,过两次交换柱可以有效地将岩石及土样中的 Li 分离提纯。

3.2 基体效应

天然水体的种类繁多,其化学组成差异很大,且 Na/Li(摩尔比)值也相差几个数量级。天然河水的 Na/Li 值通常为 10^3 ,而海水的 Na/Li 值高达 2×10^4 。在使用 MC-ICP-MS 测定 Li 同位素组成时,如果分离纯化后的样品中 Na 含量过高,将严重影响 Li 同位素分析结果^[4]。据此,本研究在已知 Li 同位素组成的样品(L-SVEC $\delta^7Li=0$)中定量加入 Na,获得 Na/Li 为 1~5(摩尔比)的溶液,然后测定 Li 同位素组成。结果表明,随着 Na/Li 的比值升高,测定的 Li 同位素比值产生略微的负向偏移,当 Na/Li 的比值小于 3 时, Li 同位素比值测定基本不受 Na 的影响(图 3)。

Tomascak 等^[12]在处理好的海水样品中定量加入 Mg 和 Na,使得样品中的 Na/Li(或 Mg/Li)的比值为 1~5,测得海水样品的 Li 同位素比值并未发生明显变化。汪齐连等^[4]的研究表明,当样品中的 Na/Li 比值低于 5 时,Na 对 Li 同位素比值测定基本不存在影响;而当 Na/Li 比值大于 5 时,会使测定的 Li 同

位素比值产生正向偏移。苏媛娜等^[7]的研究表明,当Na/Li比值小于20时,不会对测定Li同位素比值产生明显的影响。而苟龙飞等^[9]认为Na/Li在50~128(质量比)的范围内也是可行的。采用本研究的分离方法处理水样、岩石及土样后,Na/Li比值基本都小于0.1,因此不会对Li同位素比值的测定产生影响。

3.3 化学分离过程中的锂同位素分馏

将已知同位素比值的L-SVEC($\delta^7\text{Li}=0$)上柱,根据建立的淋洗曲线,收集不同淋洗阶段的Li溶液。对使用1.0 mol/L HCl作为淋洗液的交换柱,分别收集了前2.8、3.2、4.0、5.0、6.0和7.0 mL淋洗出的溶液,然后测定每份溶液中的Li同位素组成。结果表明,前2.8和3.2 mL的 $\delta^7\text{Li}$ 值分别为+16.4‰和+5.8‰,表明在淋洗过程中Li同位素发生明显分馏,并且,优先淋洗出溶液的 $\delta^7\text{Li}$ 值高于过柱前的L-SVEC;而前4.0、5.0、6.0和7.0 mL的 $\delta^7\text{Li}$ 值都接近过柱前的L-SVEC(图4)。对使用0.40 mol/L HCl作为淋洗液的交换柱,单独收集了第5.0、6.0、7.0和8.0 mL淋洗出的溶液,然后测定其同位素组成。由于第5.0和8.0 mL溶液中的Li含量偏低,因此没有获得Li同位素数据。测得第6.0和7.0 mL中的 $\delta^7\text{Li}$ 值分别为+18.5‰和-30.1‰,与1.0 mol/L HCl作为淋洗液的交换柱的结果类似,淋洗过程中Li同位素发生明显分馏,两者之间相差接近50‰,并且优先淋洗出溶液的 $\delta^7\text{Li}$ 值高于过柱前的Li样品L-SVEC,而后淋洗出溶液的 $\delta^7\text{Li}$ 值低于L-SVEC。

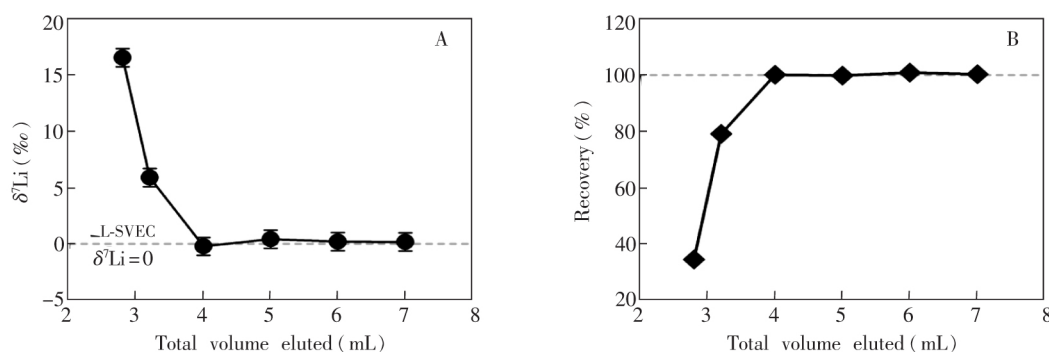


图4 不同淋洗阶段淋洗液的 $\delta^7\text{Li}$ 值(A)和Li回收率(B)

Fig.4 $\delta^7\text{Li}$ value (A) and Li recovery rate (B) of eluent in different leaching stages

上述实验结果表明,使用阳离子树脂分离Li的过程中会发生明显的同位素分馏,并且优先淋洗出的 $\delta^7\text{Li}$ 值偏正,即 ^7Li 优先被淋洗出来。此现象与文献^[13]研究结果一致,即Li从固相淋洗出到液相的过程中,Li同位素会发生明显分馏,其中 ^7Li 优先被淋洗出来,而 ^6Li 倾向于保留在固相中^[13]。因此,在阳离子树脂分离Li的过程中,如果Li没有完全回收,会产生 $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ 与实际值的偏离,从而导致最终获得错误的 $\delta^7\text{Li}$ 值。对使用1.0 mol/L HCl作为淋洗液的交换柱,收集的前4.0、5.0、6.0和7.0 mL淋洗出的溶液的 $\delta^7\text{Li}$ 值都接近过柱前的L-SVEC,未出现同位素分馏现象。这是由于收集前4.0、5.0、6.0和7.0 mL溶液,Li几乎全部回收,尽管在分离过程中会发生Li同位素分馏,但先后淋洗出的溶液混合在一起,与过柱前L-SVEC的 $\delta^7\text{Li}$ 值一致。此结果与之前建立Li的淋洗曲线范围也一致,从前4.0 mL开始,淋洗出Li的回收率接近100%。Moriguti等^[10]对Li分离纯化过程中的Li同位素分馏做了细致研究,收集不完全回收的Li的样品并测定其同位素比值发现,淋洗过程中Li同位素发生严重分馏,先淋洗出的样品 $\delta^7\text{Li}$ 值高而后淋洗出的 $\delta^7\text{Li}$ 低,两者相差最大(~200‰)。

目前,已报道的自然储库中 $\delta^7\text{Li}$ 值相差约70‰,因此在Li的化学分离过程中,如果其回收率过低,

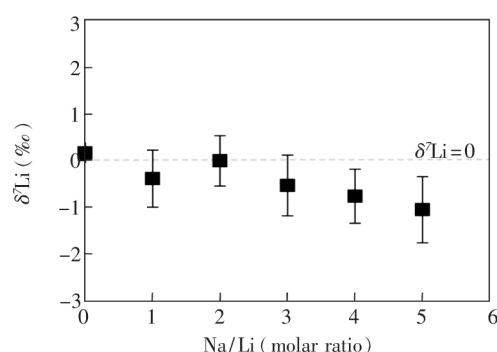


图3 Na对Li同位素测定的影响

Fig.3 Effect of Na concentrations on determination of Li isotope

测得的 Li 同位素比值会产生严重偏差, 而通过保证回收率可以降低此偏差。

3.4 浓度匹配

以不同浓度 L-SVEC 作为样品, 测得样品/标样浓度比值在 0.5~2.5 范围内, 样品的 $\delta^7\text{Li}$ 值在 $-0.4\text{‰} \sim +0.2\text{‰}$ 之间变化(图 5), 平均值 $-0.1\text{‰} \pm 0.9\text{‰}$ (2σ $n=13$)。结果表明, 这些样品的 $\delta^7\text{Li}$ 值在测试误差范围内变化($0 \pm 0.8\text{‰}$), 因此本研究样品与标样浓度不匹配对测得样品的 $\delta^7\text{Li}$ 值无显著影响。然而, 此现象与文献[7, 9, 14]的研究结果不一致, 他们观察到 MC-ICP-MS 测定 Li 同位素比值过程中, 若样品和标样 Li 浓度不匹配, 仪器质量歧视效应会导致不同程度的测量误差。本研究使用 Nu Plasma II, 而后者多使用 Neptune 测定。针对 Li 同位素分析过程中的质量歧视效应, 有研究者使用 5% NaCl 溶液消除 Li 的记忆效应, 降低浓度不匹配对测定结果的影响^[14], 也有研究者通过将样品/标样浓度比值控制在 0.9~1.1, 减小测试误差^[9]。尽管本研究中浓度不匹配对 Li 同位素测试结果无显著影响, 但在测试过程中仍将样品和标样的 Li 浓度匹配控制在 10% 误差范围内。

3.5 国际标准物质和天然样品锂同位素测定结果

为了进一步验证上述 Li 同位素组成分析方法的可靠性, 本研究测定了部分天然样品(河水、盐湖、热泉水和土壤)及国际标准物质中的 Li 同位素组成, 得到海水的 $\delta^7\text{Li}$ 值为 $+31.4\text{‰} \pm 0.7\text{‰}$ ($n=18$), 安山岩 AGV-2 为 $+7.23\text{‰} \pm 0.16\text{‰}$ ($n=4$), 玄武岩 BCR-2 为 $+3.7\text{‰} \pm 0.7\text{‰}$ ($n=8$), 花岗闪长岩 GSP-2 为 $-0.10\text{‰} \pm 0.18\text{‰}$ ($n=4$)。这些结果与文献报道的数据完全吻合(表 2), 并且重复测定的分析精度优于 0.8‰, 与国际同类实验室水平相当, 表明本研究对 Li 同位素测定的准确度和分析精度可靠。

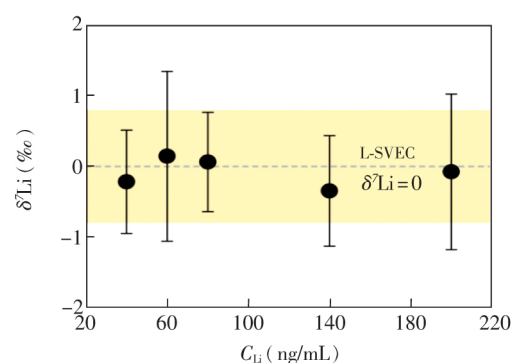


图 5 样品 $\delta^7\text{Li}_{\text{L-SVEC}}$ 值随不同 Li 浓度匹配的变化

Fig. 5 Change of $\delta^7\text{Li}$ value of L-SVEC with different concentrations of Li

表 2 国际标准物质和天然样品 Li 同位素组成分析结果

Table 2 Standards and samples used for lithium isotopic determination in this experiment.

样品名称 Sample name	$\delta^7\text{Li}$ (Mean \pm 2SD, ‰)	参考文献 Ref.	样品名称 Sample name	$\delta^7\text{Li}$ (Mean \pm 2SD, ‰)	参考文献 Ref.
海水 Sea water	+30.0 \pm 0.7	[10]	AGV-2	+5.13 \pm 0.94	[7]
	+31.8 \pm 1.9	[12]		+7.92 \pm 0.34	[19]
	+29.3 \pm 0.9	[15]		+6.1 \pm 0.4	[23]
	+32.0 \pm 0.2	[16]		+6.85 \pm 0.2	[14]
	+31.1 \pm 0.2	[17]		+6.83 \pm 0.75	[9]
	+31.6 \pm 1.0	[4]		+7.23 \pm 0.16 ($n=4$)	本研究 This study
	+31.2 \pm 0.3	[18]	BCR-2	+4.08 \pm 1	[24]
	+30.55 \pm 0.45	[19]		+2.6 \pm 0.3	[18]
	+30.91 \pm 0.26	[20]		+2.7 \pm 1.3	[3]
	+30.87 \pm 0.15	[14]		+3.5 \pm 0.2	[25]
	+31.3 \pm 0.6	[21]		+3.7 \pm 0.7 ($n=8$)	本研究 This study
	+31.1 \pm 0.7	[22]	热泉 Hot spring	+3.92 \pm 0.56 ($n=3$)	本研究 This study
	+31.4 \pm 0.7 ($n=18$)	本研究 This study	盐湖 Salt lake water	+18.54 \pm 0.47 ($n=3$)	本研究 This study
GSP-2	-0.78 \pm 0.25	[14]	河水 River water	+8.83 \pm 0.32 ($n=3$)	本研究 This study
	-0.10 \pm 0.18 ($n=4$)	本研究 This study	土壤 Soil sample	-1.89 \pm 0.64 ($n=3$)	本研究 This study

4 结论

使用 AG 50W-X12(200~400 目)阳离子树脂,以 HCl 作为淋洗介质,建立了适用于水样和岩石等多种类型地质样品,且简单、高效的 Li 的化学分离方法。与文献方法相比,大大降低了淋洗液使用量,提高了工作效率,并降低了流程空白。研究表明,在淋洗过程中会发生明显的 Li 同位素分馏,⁷Li 倾向于优先淋洗出,因此化学分离过程必须保证 Li 全部回收。利用此分离纯化方法并结合 MC-ICP-MS,能够准确测定水样和岩石等多种类型地质样品的 Li 同位素组成。部分国际标准物质的测定结果与已报道的数据吻合,分析精度达到国际同类实验室水平,采用此方法获得的天然样品中 Li 同位素组成的数据准确可靠。

References

- 1 Huh Y, Chan L H, Zhang L, Edmond J M. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1998**, 62(12): 2039-2051
- 2 Penniston-Dorland S, Liu X M, Rudnick R L. *Rev. Mineral. Geochem.*, **2017**, 82(1): 165-217
- 3 Liu X M, Rudnick R L, McDonough W F, Cummings M L. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2013**, 115: 73-91
- 4 WANG Qi-Lian, ZHAO Zhi-Qi, LIU Cong-Qiang, LING Hong-Wen. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2006**, 34(6): 764-768
汪齐连, 赵志琦, 刘丛强, 凌宏文. *分析化学*, **2006**, 34(6): 764-768
- 5 Pistiner J S, Henderson G M. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **2003**, 214(1): 327-339
- 6 Teng F Z, McDonough W F, Rudnick R L, Dalpé C, Tomascak P B, Chappell B W, Gao S. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2004**, 68(20): 4167-4178
- 7 SU Ai-Na, TIAN Shi-Hong, LI Zhen-Zhen, HOU Zeng-Qian, HOU Ke-Jun, HU Wen-Jie, GAO Yan-Guang, YANG Dan, LI Yan-He, YANG Zhu-Sen. *Earth Science Frontiers*, **2011**, 18(2): 304-314
苏媛媛, 田世洪, 李真真, 侯增谦, 侯克军, 胡文洁, 高延光, 杨丹, 李延河, 杨竹森. *地学前缘*, **2011**, 18(2): 304-314
- 8 LIN Jie, LIU Yong-Sheng, HU Zhao-Chu, CHENG Kang, CHEN Hai-Hong, ZONG Ke-Qing, GAO Shan. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, **2016**, (3): 458-464, 400-401
蔺洁, 刘勇胜, 胡兆初, 陈康, 陈海红, 宗克清, 高山. *矿物岩石地球化学通报*, **2016**, (3): 458-464, 400-401
- 9 GOU Long-Fei, JIN Zhang-Dong, DENG Li, SUN He, YU Hui-Min, ZHANG Fei. *Geochimica*, **2017**, 46(06): 528-537
苟龙飞, 金章东, 邓丽, 孙贺, 于慧敏, 张飞. *地球化学*, **2017**, 46(06): 528-537
- 10 Moriguti T, Nakamura E. *Chem. Geol.*, **1998**, 145(1-2): 91-104
- 11 Rudnick R L, Tomascak P B, Njo H B, Gardner L R. *Chem. Geol.*, **2004**, 212(1): 45-57
- 12 Tomascak P B, Carlson R W, Shirey S B. *Chem. Geol.*, **1999**, 158(1-2): 145-154
- 13 Taylor T I, Urey H C. *J. Chem. Phys.*, **1938**, 6(8): 429-438
- 14 Lin J, Liu Y, Hu Z, Yang L, Chen K, Chen H, Zong K, Gao S. *J. Anal. At. Spectrom.*, **2016**, 31(2): 390-397
- 15 Nishio Y, Nakai S. *Anal. Chim. Acta*, **2002**, 456(2): 271-281
- 16 Bryant C J, McCulloch M T, Bennett V C. *J. Anal. At. Spectrom.*, **2003**, 18(7): 734-737
- 17 Jeffcoate A B, Elliott T, Thomas A, Bouman C. *Geostand. Geoanal. Res.*, **2004**, 28(1): 161-172
- 18 Pogge von Strandmann P A, Opfergelt S, Lai Y J, Sigfússon B, Gislason S R, Burton K W. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **2012**, 339: 11-23
- 19 Choi M S, Ryu J S, Park H Y, Lee K S, Kil Y, Shin H S. *J. Anal. At. Spectrom.*, **2013**, 28(4): 505-509
- 20 Dellinger M, Gaillardet J, Bouchez J, Calmels D, Louvat P, Dossato A, Gorge C, Alanoca L, Maurice L. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2015**, 164: 71-93
- 21 Pogge von Strandmann P A, Frings P J, Murphy M J. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2017**, 198: 17-31
- 22 Weynell M, Wiechert U, Schuessler J A. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2017**, 213: 155-177
- 23 ZHAO Yue, HOU Ke-Jun, TIAN Shi-Hong, YANG Dan, SU Ai-Na. *Rock and Mineral Analysis*, **2015**, 34(1): 28-39
赵悦, 侯可军, 田世洪, 杨丹, 苏媛媛. *岩矿测试*, **2015**, 34(1): 28-39
- 24 Kasemann S A, Jeffcoate A B, Elliott T. *Anal. Chem.*, **2005**, 77(16): 5251-5257
- 25 Ryu J S, Vigier N, Lee S W, Lee K S, Chadwick O A. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2014**, 145: 103-115

Accurate Determination of Lithium Isotopic Compositions in Geological Samples by Multi-collector Inductively Coupled Plasmon-Mass Spectrometry

ZHANG Jun-Wen^{1,2}, MENG Jun-Lun^{1,3}, ZHAO Zhi-Qi^{*4}, LIU Cong-Qiang¹

¹(State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry,
Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China)

²(School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan 430071, China)

³(University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

⁴(School of Earth Science and Resources, Chang'an University, Xi'an 710054, China)

Abstract Accurate determination of Li isotopic composition in natural geological samples is the basis for Li isotope geochemical studies. In this study, a method was presented for the preparation of geological materials (water and rock) and accurate determination of Li isotopic composition was set up. Separating Li from water and rock samples was implemented by a single column containing 1.5 mL Bio-Rad AG 50W-X12 (200~400 mesh) resin, and 0.40 mol/L HCl and 1.0 mol/L HCl were used as the eluents. Only 8.5 mL and 14 mL of eluent were used to separate Li from water and rock samples for this method, respectively. Blank signal of the operation procedure was 2.4 ± 0.1 mV, which was almost same as the 2.3 mV of the 2% HNO₃ signal used in this study. Results from experiments showed that significant Li isotopic fractionation during leaching process and the difference in $\delta^7\text{Li}$ values in samples with incompletely recovered Li reach up to ~50‰. Lithium isotopic ratios were determined by multi-collector ICP-MS (Nu Plasma II) using the sample standard bracketing (SSB) method. L-SVEC standard with similar Li concentration to samples (~80 ng/mL) was used in this study. The external precision (2σ) of this technique, determined by repeated measurement of pure Li standard solutions and seawater was $< \pm 0.8\%$. The measured $\delta^7\text{Li}$ values of seawater and rock standards AGV-2, BCR-2 and GSP-2 were $+31.4\% \pm 0.7\%$ ($n=18$), $+7.2\% \pm 0.2\%$ ($n=4$), $+3.7\% \pm 0.7\%$ ($n=8$) and $-0.10\% \pm 0.18\%$ ($n=4$), respectively, similar to previously published values. This method can be used to accurately determine Li isotopic composition of various types of geological samples such as waters and rocks. The advantage of this method was that the amount of resin and reagent is reduced to 50% or less of the previous studies, thereby significantly improving the work efficiency and reducing the operation procedure blank.

Keywords Lithium isotopic composition; Multi-collector inductively coupled plasmon-mass spectrometry; Lithium isotopic fractionation

(Received 5 July 2018; accepted 28 December 2018)

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 41661144042, 41673124, 41603018) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities of Chang'an University (No. 300102278302).