严爽, 黄康俊, 付勇,等. 铝土矿中锂同位素分离提纯方法的建立[J]. 岩矿测试,2020,39(1):41 - 52.
YAN Shuang, HUANG Kang - jun, FU Yong, et al. Development of Separating and Purifying Methods for Lithium Isotope Analysis of Bauxite[J]. Rock and Mineral Analysis,2020,39(1):41 - 52. 【DOI: 10.15898/j.cnki.11 - 2131/td.2019081201275】

铝土矿中锂同位素分离提纯方法的建立

严爽[1,2], 黄康俊[3], 付勇[1,2,4*], 包志安[3], 马龙[3], 龙克树[1,2], 叶远谋[1,2], 陈蕤[1,2], 陈满志[1,2]
(1. 贵州大学资源与环境工程学院, 贵州 贵阳 550025;
2. 贵州大学喀斯特地质资源与环境教育部重点实验室, 贵州 贵阳 550025;
3. 西北大学地质学系, 大陆动力学国家重点实验室, 陕西 西安 710069;
4. 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京 100037)

摘要: 铝土矿是极端风化作用的产物,也是锂的重要载体,由于其资源量巨大,对铝土矿中锂的富集机制和分布规律的研究将有利于找矿预测。锂同位素的高效准确分析是深入认识矿物中锂的富集机制和分布规律的基础。铝土矿样品由于化学稳定性较强,溶样过程较为复杂,且 Al、Na、Ca、K 等基体元素含量远高于锂,给锂的纯化增加不少难度。本文采用内径 5mm、柱长 190mm 的聚四氟乙烯离子交换柱和 AG50W - X12 阳离子交换树脂,以 0.5mol/L 硝酸为淋洗液淋洗 34mL,收集最后的 12mL,即可完成对铝土矿中锂的完全纯化回收。该纯化方法减少了淋洗液的使用量,提高了实验效率。采用该方法对国际标样 L - SVEC、RGM - 2、GSP - 2 进行锂的纯化,通过多接收电感耦合等离子体质谱仪(MC - ICP - MS)测试锂同位素组成,得到的 δ^7Li测试值分别为 -0.26‰ ± 0.09‰(2SD, n = 3)、3.19‰ ± 0.37‰(2SD, n = 3)、-0.78‰ ± 0.22‰(2SD, n = 3),与前人报道一致,验证了该方法的可靠性。此外,采用本方案对铝土矿国家标样(GBW07182)进行锂的纯化,δ^7Li 测定值为 10.16‰ ± 0.21‰(2SD, n = 3)。

关键词: 铝土矿; 伴生锂; 分离提纯; 锂同位素; MC - ICP - MS; 标准物质

要点:

(1) 以 0.5mol/L 硝酸为淋洗液,收集 12mL 即可完成对锂的完全纯化回收。

(2) 纯化后的溶液 Na/Li(质量比) <1,Na 对锂同位素测试的干扰可以忽略。

(3) 本研究适用于沉积岩特别是铝土矿的锂同位素分析。

中图分类号: O657.63 **文献标识码:** A

锂(Li)具有^{6}Li、^{7}Li 两种稳定同位素,在自然界中的丰度分别为 7.52% 与 92.48%,两者间 16.7% 的相对质量差导致 Li 在自然界发生强烈的同位素分馏作用[1-2]。前人研究表明,在地表环境中锂同位素组成(δ^7Li)的差别很大(达 35‰),其中海水的 δ^7Li 值为 ~31‰,沉积岩和硅质岩的 δ^7Li 值为 0‰ ~22‰,河流的 δ^7Li 值为 -6.0‰ ~ -32.2‰(跨度超过 26‰),这弥合了岩石的锂同位素值与海水的锂同位素值之间的差距[1-3]。此外,锂在岩浆作用中为轻度不相容,在地壳中分布往往相对均匀,且不是生物或大气循环的关键成分[4-6],使得锂同位素成为良好的地球化学示踪工具。锂同位素在洋壳岩石蚀变及海底热液活动[7-8]、壳幔循环[9-11]、卤水来源与演化[12-14]、行星起源[15-17],尤其是陆壳风化过程[18-21]、地表水地球化学示踪过程[22-25]等研究领域得到了广泛应用。

收稿日期: 2019 - 08 - 12; **修回日期:** 2019 - 09 - 12; **接受日期:** 2019 - 10 - 21
基金项目: 国家重点研发计划深地资源勘查开采专题(2017YFC0602701);中国地质调查局中国矿产地质志项目(DD20160346,DD20190379);贵州省人才基地项目(RCJD2018 - 21)
作者简介: 严爽,硕士研究生,地质学专业。E - mail: yanshuang1031@163.com。
通信作者: 付勇,博士,副教授,主要从事矿床地球化学及相关研究。E - mail: byez1225@126.com。

铝土矿作为锂的重要载体,不但具有高异常富集(根据务—正—道地区大塘向斜铝土矿含矿岩系微量元素实测,铝土矿中锂含量范围为 $21.45\times10^{-6}\sim3521.36\times10^{-6}$,是大陆上地壳中锂含量[26]的 0.7 ~ 115.5 倍),同时锂同位素的构成是示踪铝土矿形成背景、机制的重要手段。尽管目前对铝土矿矿床地质、成矿规律、沉积环境等方面的研究取得丰硕成果,但仍缺乏对其伴生元素(特别是锂)的分布特征、富集规律、赋存状态、控制因素等方面的系统研究[5,27-28]。开展铝土矿中锂资源的系统研究对铝土矿勘查开发提供一定的指导意义。

现有的锂分离提纯方法中,使用离子交换柱分离提纯锂是目前最常用的方法,但各自方案均有其适用范围与局限性。如汪齐连等(2006)[6]提出的分离提纯过程中需要使用 190mL 0.15mol/L 盐酸淋洗液才能完全回收锂,其实验过程耗时长,溶液不易蒸干;Misra 等(2009)[29]建立的方法适用于天然碳酸盐岩或海水样品;苏媛娜等(2011)[30]在分离实验中使用三组离子交换柱,而且需要专门的步骤分离 Li 和 Na,步骤冗长、使用的实验器具多,增加了样品被污染的风险;蔺洁等(2016)[31]采用 1mol/L 硝酸 -80% 甲醇淋洗液配合石英交换柱进行实验,仅收集 15mL 淋洗液就能保证锂的完全回收,但甲醇对人体具有微毒性,石英交换柱易碎不易保存且在淋洗过程中会吸附工作液中的离子。总体上,前人所建立的方法步骤冗长,实验效率较低,适用的样品类型具有一定局限性,且铝土矿具有较强的化学稳定性,样品溶样过程中较难处理[32],Al、Na、Ca、K 等基体元素含量远远高于锂,给锂纯化过程增加了不少难度,在测试过程中由于采用湿法进样,所需的锂上样量较大(约 2μg),限制了部分锂含量较少的样品。本文在锂分离提纯已有研究成果的基础上,构建了适用于铝土矿中锂的分离纯化和测试方案。该方案采用聚四氟乙烯交换柱(内径 5mm,柱长 190mm)、0.5 mol/L硝酸淋洗液和 AG50W - X12 阳离子交换树脂进行铝土矿中锂的分离提纯。随后利用多接收电感耦合等离子体质谱议(MC - ICP - MS)建立了分析方法,对不同类型的标准物质进行锂同位素比值测定,将测定结果与前人测定值进行对比验证方法的可靠性,以期提高锂同位素分析方法的精度和分析效率[30,33-35]。本工作旨在为沉积岩特别是铝土矿锂同位素分析提供可靠手段与技术支撑,对铝土矿综合勘查、合理开发提供一定的理论依据,具有现实的指导意义。

1　实验部分

1.1　仪器和主要试剂

本实验在西北大学大陆动力学国家重点实验室完成,其中离子浓度测试采用 Agilent 7900 电感耦合等离子体质谱仪(美国 Agilent 公司)。锂同位素测试采用 Neptune Plus 型多接收电感耦合等离子体质谱仪(美国 ThermoFisher Scientific ™公司)。该仪器配置有 9 个法拉第杯(H1、H2、H3、H4、C、L1、L2、L3、L4)和 5 个离子计数器,进样系统采用约 50μL/min 的微流雾化器(PFA Micro - Flow Nebulizer)和双气旋雾室。仪器工作参数见表 1。

表 1　测量离子浓度和锂同位素的仪器参数

Table 1　Instrument parameters for measuring ion concentration and Li isotope

仪器类型	参数	工作条件
ICP - MS (型号 Agilent 7900)	射频功率	1550W
	采样深度	8.00mm
	雾化气流量	1.10L/min
	雾化室温度	1℃
MC - ICP - MS (型号 Neptune Plus)	射频功率	1200W
	样品冷却气流量	15.00L/min
	样品辅助气流量	0.70L/min
	样品气流量	1.13L/min
	提取电压	-2000V
	仪器质量分辨率	低分辨
	样品锥和截取锥杯	Jet sampler, X skimmer L4,C,H4

实验用水为通过 Milli - Q Element、电阻率大于 18.2MΩ · cm 的高纯水;硝酸、氢氟酸和盐酸是由优级纯试剂经 PFA 亚沸蒸馏器二次亚沸腾蒸馏提纯所得。分离纯化过程中使用的交换柱为规格 5mm(内径) × 190mm(柱长)的聚四氟乙烯柱,树脂为 Bio - Rad AGW50 - X12 阳离子交换树脂,有效体积 4mL。所用工作溶液的基质离子为美国 Alfa Aesar 公司生产的单离子标准溶液,根据实验需要,利用 Li、Na、Mg、Al、K、Ca、Fe、Mn、Ti 等单元素标准溶液配制了两种标准混合溶液(编号为 Y - 1、Y - 2),其中 Y - 1 中各离子浓度均为 1μg/g,Y - 2 则是根据铝土矿天然样品各元素含量而配制。纯化过程中所用的标样有 4 种,分别为:L - SVEC(纯碳酸锂约 100%,美国国家标准技术研究院)、GBW07182(铝土矿)、RGM - 2(流纹岩)、GSP - 2(花岗闪长岩)。利用 MC - ICP - MS 对不同类型的标准物质进行锂同

位素比值测定时,使用了 GBS Li 和 Alfa Li 两种标样。各标样中锂元素含量列于表 2。

表 2　标样中锂元素含量

Table 2　Li element content in standard samples

标样编号	元素组成/成分	元素浓度(μg/g)	来源
Y-1	Li	1	阿法埃莎化学有限公司
	Ag、Al、As、Ba、Cu、Cd、Co、Cs、Fe、Ga、K、Mg、Mn、Na、Rb、Zn、Ni、Se、U、Pb、Sn、V	各元素浓度均为 1	
Y-2	Li	0.4	阿法埃莎化学有限公司
	Na	2.0	
	Al	120.0	
	Mg	5.6	
	K	10.8	
	Ca	24.8	
	Ti	7.6	
	Fe	27.6	
L-SVEC	纯碳酸锂	约 100%	美国国家标准技术研究院
RGM-2	流纹岩	57	美国地质调查局
GSP-2	花岗闪长岩	36	美国地质调查局
GBW07182	铝土矿	147	国家地质实验测试中心
GSB Li	Li	约 100%	国家钢铁材料测试中心
Alfa Li	Li	约 100%	阿法埃莎化学有限公司

1.2　样品溶解

岩石样品的化学消解方法如下所述:①称取 30mg 粉末样品于 15mL Savilex 消解罐中,依次加入 0.5mL 硝酸和 1.5mL 氢氟酸,拧紧盖子将溶液超声 1h 后置于 120℃电热板上加热 48h,先加入硝酸后加入氢氟酸能有效防止生成氟化物沉淀;②溶液中若存在黑色不溶有机物,蒸干后加入 0.5mL 硝酸、1.5mL 盐酸和 5 滴高氯酸,超声 1h 后置于 120℃电热板上加热,直至样品完全溶解;③将样品蒸干后加入 2mL 硝酸并超声 1h,置于电热板上加热 12h 将氟离子赶净;④蒸干后加入 2mL 硝酸待化学分离。

在实际溶样过程中,铝土矿由于化学稳定性较强、分离提纯中锂上样量需求量较大,而铝土矿样品中 Al_2O_3(75.13%)、SiO_2(19.44%)、Fe_2O_3(1.24%)、K_2O(0.17%)、CaO(0.16%)、MgO(0.1%)、Na_2O(0.06%)等成分含量远远高于 Li(147μg/g),在溶样过程中比较难消解,需要提高高氯酸使用量至 1mL。

1.3　化学分离

本研究在锂同位素分离提纯已取得研究成果的基础上,参考不同研究者的实验方案(如表 3 所示),建立了适用于铝土矿锂同位素分析方案。对样品进行锂的分离提纯前,采用 10mL 6mol/L 盐酸和 10mL 高纯水交替清洗树脂数次,随后用 6mL 0.5mol/L硝酸平衡树脂(2mL/次,共 3 次);将溶解好的样品(含 2μg 的锂)蒸干后溶于 1mL 0.5mol/L 硝酸,注入离子交换柱中,单次上样量控制在 1mL,能有效避免因样品体积不一致导致锂洗脱峰开始和结束位置的不确定性,造成锂接收范围发生波动[36];以每 2mL 淋洗液为单位进行收集(0.5mol/L 硝酸,共 50mL)并测试。根据锂和干扰元素的分离情况以及锂的回收率,可以确定收集 22~34mL 区间内的淋洗液,保障锂的完全回收。

2　结果与讨论

2.1　淋洗液类型与上样量对淋洗曲线的影响

在不同浓度盐酸或硝酸环境中,AG50W-X12 阳离子交换树脂对工作液中各元素的吸附程度不同,从而影响元素的分离提纯效果[36],本研究的化学分离流程是建立在以盐酸或硝酸为淋洗液的体系下进行条件实验。选择锂含量约为 400ng 的 L-SVEC、GBW07182、Y-2 以及锂含量约为 800ng 的 Y-1 进行多组对比实验,确定锂的淋洗曲线,并以此为基础建立锂的化学分离流程。

盐酸淋洗液:如淋洗曲线(图 1a)所示。在 0.2mol/L盐酸淋洗液的作用下,L-SVEC 和 Y-1 中锂没有发生分离;当提高酸浓度后,在 0.5mol/L 盐酸淋洗液的作用下,L-SVEC 和 Y-1 中的锂均在 23~31mL 区间内被分离出来,锂回收率分别为 94.42% 和 99.94%,但在淋洗过程中锂并不能完全与 Ca、K、Na 等杂质离子分离(图 2a,b)。

硝酸淋洗液:如淋洗曲线(图 1b)所示。在 0.2mol/L硝酸淋洗液的作用下,L-SVEC 和 Y-1 中锂没有发生分离;当提高酸浓度后,在0.5mol/L硝酸淋洗液的作用下,L-SVEC 和 Y-1 中的锂均在 25~33mL 区间内分离出来,回收率均为 100%,且 Mg、Fe、K、Ca 等杂质离子浓度均低于检出限,Na 离子成为唯一的可能干扰因素(图 2c,d)。但汪齐连(2006)等[6]认为,当 Na/Li(质量比)>5 时,Na 才会对锂同位素比值的测定产生干扰。综合考虑不同浓度盐酸或硝酸作为淋洗液的情况下锂的分离提纯效果与回收率,本实验选取 0.5mol/L 硝酸作为淋洗液。

表 3　不同锂分离提纯方法的对比

Table 3　Comparison of Li separation and purification methods

方法编号	分离提纯实验步骤	交换柱	参考文献
1	①用 6mL 0.5mol/L 硝酸平衡树脂(2mL/次)。 ②将样品蒸干后溶于 1mL 0.5mol/L 硝酸,注入柱子中。 ③用 0.5mol/L 硝酸淋洗,收集 22 ~ 34mL 区间内的淋洗液。	聚四氟乙烯交换柱 (内径 5mm,柱长 190mm)	本文
2	①用 3 倍于柱子体积的 0.5mol/L 盐酸平衡树脂。 ②将样品蒸干后溶于 200μL 0.5mol/L 盐酸,注入柱子中。 ③用 0.5mol/L 盐酸淋洗,收集 6 ~ 11mL 区间内的淋洗液。	聚四氟乙烯交换柱 (内径 3.2mm,柱长 250mm)	[29]
3	①用 20mL 0.15mol/L 盐酸分两次平衡柱子。 ②将样品蒸干后溶于 0.15mol/L 盐酸,注入柱子中。 ③用 190mL 0.15mol/L 盐酸淋洗,收集后面 80mL 淋洗液。	石英交换柱 (内径 8mm,柱长 300mm)	[6]
4	①用 1mL 4mol/L 盐酸平衡柱子。 ②将样品蒸干后溶于 1mL 4mol/L 盐酸,注入柱 1。 ③用 5mL 2.8mol/L 盐酸洗脱,收集 1mL 工作液和 5mL 淋洗液。	聚丙烯交换柱 (填充 1.2mL 树脂)	[30]
	④将经柱 1 处理的淋洗液蒸干,溶于 2mL 0.15mol/L 盐酸,注入柱 2。 ⑤用 21mL 0.15mol/L 盐酸洗脱,收集加入的 21mL 淋洗液。	聚丙烯交换柱 (填充 1.5mL 树脂)	
	⑥将经过柱 2 处理的 1mL 工作液注入柱 3。 ⑦用 8mL 0.5mol/L 盐酸和 30% 乙醇洗脱,收集并蒸干。	石英交换柱 (填充 1mL 树脂)	
5	①用 2mL 0.67mol/L 硝酸和 30% 甲醇混合溶液平衡树脂。 ②将 1mL 样品溶液注入柱子中(200μL/次)。 ③用 1mol/L 硝酸和 80% 甲醇混合液淋洗,收集 10 ~ 25mL 区间内的淋洗液。	石英交换柱 (内径 6mm,柱长 215mm)	[31]

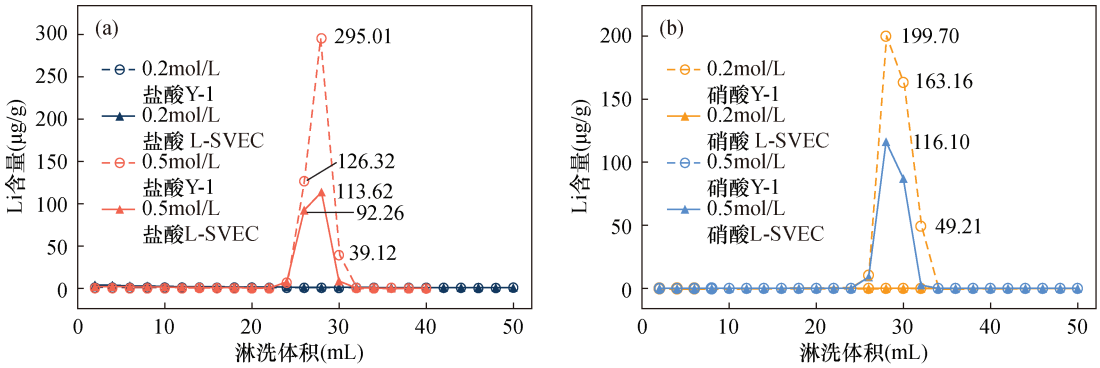


图 1　不同淋洗介质下标准物质中锂的淋洗曲线

Fig. 1　Leaching curves of Li in standard reference material under different eluents

为了检验上述淋洗流程的实用性,本研究选用根据铝土矿天然样品各元素含量配制的混合标准溶液Y－2和 GBW07182 重复进行淋洗实验进行验证。考虑到天然岩石样品的成分往往比较复杂,故对 GBW07182 进行二次分离提纯,以避免基体效应和同质异位素对测定的干扰(为区分样品是否进行二次分离,本文采用柱 1、柱 2 的表述进行区别,其中柱 1 表示样品仅经过一次纯化,柱 2 表示样品经过二次纯化)。由淋洗曲线(图 2g,f,e)可知,Y－2、GBW07182－柱 1 和 GBW07182－柱 2 中的锂均在 25 ~ 33 mL 区间内分离出来,回收率分别为 100%、99.30%、99.98%,表明此方法适用于铝土矿天然样品。淋洗结果表明,经过二次纯化后,GBW07182－柱 2 中 Mg、Fe、K、Ca 等杂质离子的浓度相比 GBW07182－柱 1 明显降低(表 4)。

表 4　GBW07182 一次/二次纯化效果对比

Table 4　Comparison of primary/secondary purification effect for GBW07182

元素	元素含量(ng/g)	
	GBW07182－柱 1	GBW07182－柱 2
Li	212.95	196.01
Na	518.22	325.66
Mg	8.38	0.00
Al	1251.65	0.51
K	126.51	21.34
Ca	111.83	52.40
Fe	51.36	0.00

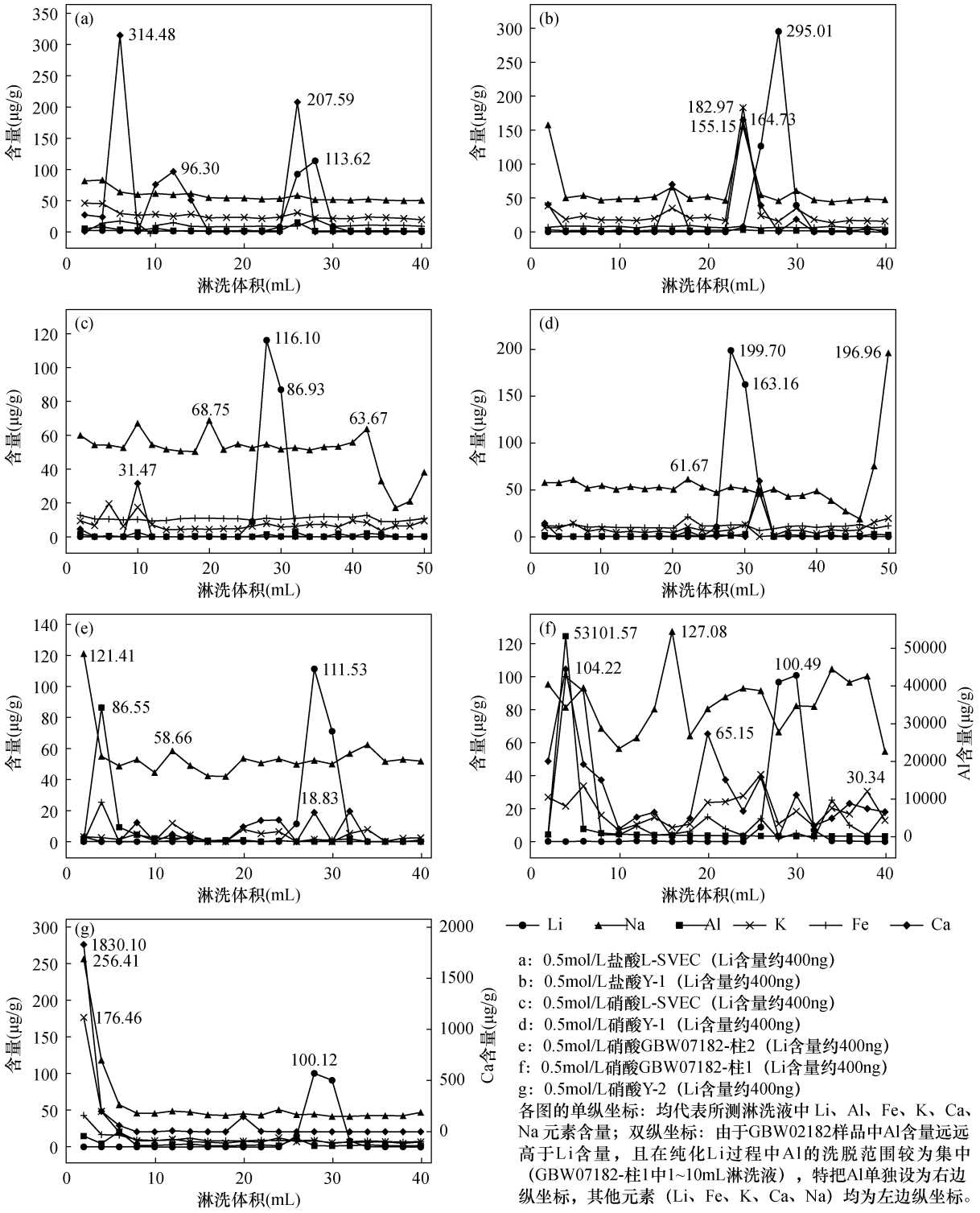


图 2　盐酸/硝酸淋洗液下锂、铝、铁、钾、钙、钠、镁的淋洗曲线

Fig. 2　Leaching curves of Li, Al, Fe, K, Ca, Na and Mg under hydrochloric acid/nitric acid leaching

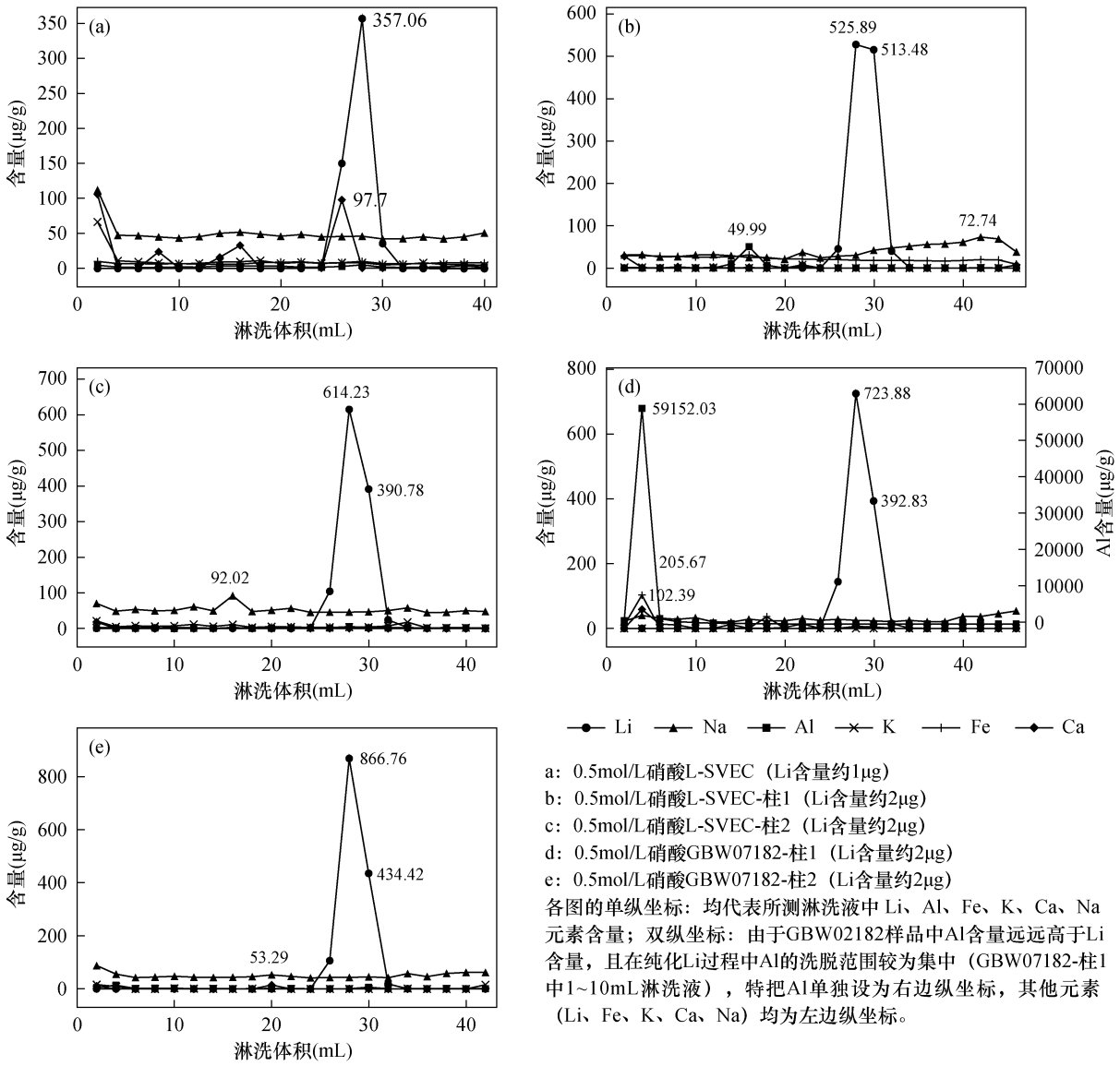
MC－ICP－MS 同位素测定过程可采用干法进样和湿法进样两种进样方式。干法进样通过将样品溶液引入膜去溶系统去除溶剂、雾化后进入 ICP 进行后续分析;湿法进样由玻璃雾化器(50μL/min)、双通道旋流雾室将样品溶液引入等离子体炬管内。干法进样可分析有机溶剂及具腐蚀性样品,能有效降低氧化物和氢氧化物的干扰,提高测试灵敏度;湿法进样的稳定性比干法进样好[37－38],但所需分析样品用量较大(约为 2μg),限制了锂含量较少的样品的测试,如 BCR－2(玄武岩)、海水。为了探讨不同

上样量对锂分离纯化的影响,本研究设计了上样量分别为 1μg 和 2μg 的锂淋洗实验。当上样量提高至 1μg 的锂时,锂在 23 ~31mL 区间内被分离出来,回收率为 100%(图 3a;表 5);当上样量提高到 2μg 的锂时,L - SVEC - 柱 1、L - SVEC - 柱 2、GBW07182 - 柱 1、GBW07182 - 柱 2 中的锂均在 25 ~33mL 区间内被分离出来,且回收率分别为 100.0%、99.83%、100%、99.91%(图 3b,c,d,e;表 5)。由于不同类型岩石样品中锂峰形及淋洗范围存在细微差异[29,39],为避免在此过程中由于锂的不完全回收而引起同位素分馏,特将收集的淋洗液区间扩大到 22 ~34mL。

表 5　纯化过程中标样锂回收率统计

Table 5　Statistics of recovery rate of Li in standard samples purification process

样品编号	锂上样量 (ng)	锂接收量 (ng)	锂回收率 (%)	淋洗区间 (mL)
L - SVEC - 柱 1	429.38	429.38	100.0	25 ~33
Y - 1 - 柱 1	844.86	844.86	100.0	25 ~33
GBW07182 - 柱 1	428.92	425.90	99.30	25 ~33
GBW07182 - 柱 2	392.11	392.03	99.98	25 ~33
Y - 2 - 柱 1	425.25	425.25	100.0	25 ~33
L - SVEC - 柱 1	1086.98	1086.98	100.0	23 ~31
L - SVEC - 柱 1	2251.11	2251.11	100.0	25 ~33
L - SVEC - 柱 2	2279.03	2275.08	99.83	25 ~33
GBW07182 - 柱 1	2557.13	2557.13	100.0	25 ~33
GBW07182 - 柱 2	2856.76	2854.17	99.91	25 ~33



a: 0.5mol/L硝酸L-SVEC (Li含量约1μg)
b: 0.5mol/L硝酸L-SVEC-柱1 (Li含量约2μg)
c: 0.5mol/L硝酸L-SVEC-柱2 (Li含量约2μg)
d: 0.5mol/L硝酸GBW07182-柱1 (Li含量约2μg)
e: 0.5mol/L硝酸GBW07182-柱2 (Li含量约2μg)
各图的单纵坐标: 均代表所测淋洗液中 Li、Al、Fe、K、Ca、Na 元素含量; 双纵坐标: 由于GBW02182样品中Al含量远远高于Li含量, 且在纯化Li过程中Al的洗脱范围较为集中 (GBW07182-柱1中1~10mL淋洗液), 特把Al单独设为右边纵坐标, 其他元素 (Li、Fe、K、Ca、Na) 均为左边纵坐标。

图 3　不同上样量条件下锂、铝、铁、钾、钙、钠、镁的淋洗曲线

Fig. 3　Illustration of eluting curves of Li, Al, Fe, K, Ca, Na and Mg in differen loading amount

2.2　锂的回收率和本底对化学分离过程的影响

除样品回收率(99.30% ~100.0%,表 5)的影响外,在实验过程中锂的本底也是影响锂同位素组成测定的一个不可忽视的因素。本底的影响常来自实验室环境、试剂、器皿及流程操作等[40-43]。本研究依照样品的分离提纯方案进行了流程空白实验,利用 ICP-MS 测定其锂含量。结果显示,化学分离和质谱测定过程中空白锂的含量约为 0.408ng,相较于 400ng ~2μg 的锂上样量,对样品锂同位素的测定可忽略不计。

在整个锂分离提纯过程中,^{7}Li 被优先淋滤出来进入液相,而^{6}Li 则倾向于保留在树脂中,若锂不能完全回收,将造成^{7}Li/^{6}Li 值比实际值更大[2,9]。为了评估分离纯化过程中是否产生同位素分馏,对未过柱的 L-SVEC 和已过柱的 L-SVEC 分别进行锂同位素比值测试,δ^{7}Li 值测试结果分别为 0‰ ± 0.25‰(2SD, n = 3)、-0.27‰ ± 0.09‰(2SD, n = 3)。测试数据表明,由本研究建立的分离提纯方法导致的锂同位素分馏在误差范围内一致。

2.3　MC-ICP-MS 测定锂同位素组分

2.3.1　浓度匹配

在测试中,如果样品和标样中锂的浓度相差较大,仪器差别可引起不同程度的测量误差。本实验采用样品-标准交叉法(Standard-Sample Bracketing Method, SSB)校正仪器的质量歧视[31,44-46]。选取浓度为 200ng/g 的 GSB Li 作为标样,测试浓度相同的 Alfa Li 和 L-SVEC 的 δ^{7}Li 值,结果分别为 Alfa Li-1:101.07‰ ± 0.45‰(2SD, n = 3),Alfa Li-2:100.49‰ ± 1.98‰(2SD, n = 3),L-SVEC-1:0.19‰ ± 0.14‰(2SD, n = 3),L-SVEC-2:0.21‰ ± 0.21‰(2SD, n = 3),数据具有良好的重现性。

2.3.2　基质效应

使用 MC-ICP-MS 测定同位素比值过程中,易受到杂质离子的干扰,从而导致基质效应的产生[6,46-48]。淋滤曲线显示,收集的淋洗液中 Li 离子与杂质离子(Al、K、Ca、Mg、Fe 等)彻底分离,Na 离子成为唯一可能的干扰因素,若由 Na 离子导致的锂同位素质量歧视大于仪器测试误差,则必须在测定锂同位素比值前将 Na 离子的浓度降至可控范围内。为明确 Na 离子对锂同位素测定过程中产生的干扰程度,用 Na 和 Li 的单元素标准溶液分别配制了 Na/Li(质量比)为 1∶9、2∶8、3∶7、4∶6、5∶5、2∶1、3∶1、4∶1 的工作溶液,测定其锂同位素比值。由图 4 可知,当 Na/Li <3 时,Na 离子对锂同位素比值测定的影响在 0.1‰以内,而当 Na/Li >3 时,Na 离子会造成锂同位素比值的偏移。按本实验流程处理的溶液其 Na/Li <1,因此,本实验方法中 Na 对锂同位素测试的干扰可以忽略。

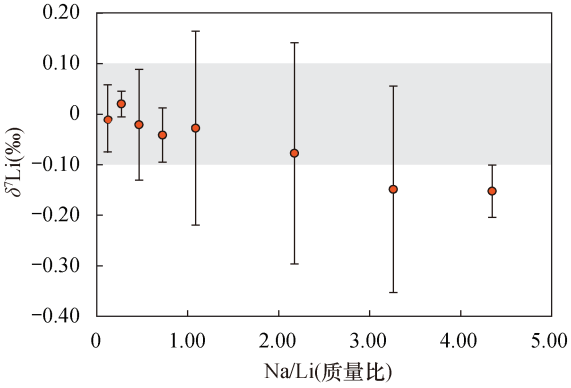


图 4　Na 对锂同位素测定的影响

Fig. 4　Effect of sodium on lithium isotope analysis

2.3.3　标准样品的锂同位素数据对比

为了检测方法的实用性,本次实验测定了 3 种不同岩性的天然岩石样品(RGM-2、GSP-2、GBW07182)和一种碳酸锂标样(L-SVEC)的 δ^{7}Li 值(表 6)。将文献报道的 δ^{6}Li 值统一转换为 δ^{7}Li 值,实验结果显示它们在误差范围内数据是一致的。进一步说明,本实验建立的流程方法能有效分离提纯岩石样品中的锂,并能准确测定 δ^{7}Li 值。此外,也揭示了 GBW07182[δ^{7}Li = 10.16‰ ± 0.21‰(2SD, n = 3)]具有相对均一的锂同位素组成,可作为铝土矿分离提纯锂同位素的参考样品(图 5)。

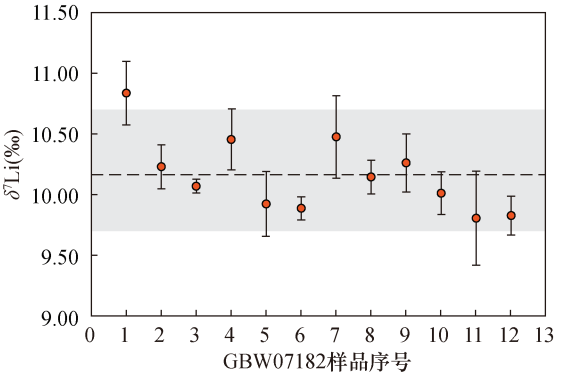


图 5　GBW07182 测试长期稳定性

Fig. 5　Measurement stability of GBW07182

表 6　本实验标准样品的锂同位素组成测定结果与文献报道值的对比

Table 6　Comparison of Li isotopic ratio in this experiment and reported values in literatures

标准样品编号	δ^7Li 测定值 (2SD,‰)	数据来源
L－SVEC（纯碳酸锂）	0 ±2.4	[49]
	0.0 ±0.03	[50]
	0.2 ±0.82	[39]
	0.2 ±0.3(未过柱)	[51]
	－0.3 ±0.3(过柱)	[51]
	－0.26 ±0.09(n=3)(2 遍柱)	本实验
	－0.31 ±0.34(n=3)(2 遍柱)	本实验
RGM－2（流纹岩）	2.75 ±0.15	[31]
	3.19 ±0.37(n=3)(2 遍柱)	本实验
	2.26 ±0.14(n=3)(2 遍柱)	本实验
	2.44 ±0.85(n=3)(2 遍柱)	本实验
	2.22 ±1.02(n=3)(2 遍柱)	本实验
GSP－2（花岗闪长岩）	－0.86 ±0.26	[51]
	－0.75 ±0.21	[51]
	－0.8 ±0.3	[52]
	－0.78 ±0.25	[31]
	－0.64 ±0.19(n=3)(2 遍柱)	本实验
	－0.78 ±0.22(n=3)(2 遍柱)	本实验
GBW07182（铝土矿）	10.84 ±0.26(n=3)(2 遍柱)	本实验
	10.23 ±0.18(n=3)(2 遍柱)	
	10.07 ±0.06(n=3)(2 遍柱)	
	10.46 ±0.25(n=3)(2 遍柱)	
	9.93 ±0.27(n=3)(2 遍柱)	
	9.89 ±0.10(n=3)(2 遍柱)	
	10.48 ±0.34(n=3)(2 遍柱)	
	10.15 ±0.14(n=3)(2 遍柱)	
	10.26 ±0.24(n=3)(2 遍柱)	
	10.01 ±0.18(n=3)(2 遍柱)	
	9.81 ±0.39(n=3)(2 遍柱)	
	9.83 ±0.16(n=3)(2 遍柱)	

3　结论

本研究建立了采用聚四氟乙烯交换柱、AG50W－X12 阳离子交换树脂和 0.5mol/L 硝酸的锂分离提纯方案，在保证锂完全分离回收的情况下，可忽略 Na 对锂同位素测试的干扰（Na/Li <1），实验过程大幅度减少了所需淋洗液体积，具有操作方便、步骤简单的特点。

利用 MC－ICP－MS 对常用的锂同位素地质标准物质 L－SVEC（碳酸锂）、RGM－2（流纹岩）、GSP－2（花岗闪长岩）的 δ^7Li 值进行测定，测定结果与文献报道的 δ^7Li 值在误差范围内一致，证实了本研究建立的锂同位素分离提纯方案的可靠性，数据分析测试精度较高、重现性好。实验结果显示 GBW07182 具有相对均一的锂同位素组成，可作为铝土矿分离提纯锂同位素的参考样品。

本研究为沉积岩特别是铝土矿锂同位素分析提供了可靠手段与技术支撑，为解决精确示踪物质来源与过程、进一步揭示矿区稀有金属的成矿机制和矿区地质找矿提供了基础资料，对铝土矿综合勘查、合理开发具有现实的指导意义。

4　参考文献

[1] Pistiner J S, Henderson G M. Lithium－isotope fractionation during continental weathering processes [J]. Earth & Planetary Science Letters, 2003, 214(1): 327－339.

[2] Tomascak, Magna P, Dohmen T, et al. Advances in Lithium Isotope Geochemistry [M]. Berlin: Springer－Verlag, 2016.

[3] Huh Y, Chan L H, Zhang L, et al. Lithium and its isotopes in major world rivers: Implications for weathering and the oceanic budget [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1998, 62(12): 2039－2051.

[4] Lemarchand E, Chabaux F, Vigier N, et al. Lithium isotope systematics in a forested granitic catchment (Strengbach, Vosges Mountains, France) [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2010, 74(16): 4612－4628.

[5] Liu X M, Rudnick R L, Mcdonough W F, et al. Influence of chemical weathering on the composition of the continental crust: Insights from Li and Nd isotopes in bauxite profiles developed on Columbia River Basalts [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2013, 115(5): 73－91.

[6] 汪齐连，赵志琦，刘丛强，等. 天然样品中锂的分离及其同位素比值的测定[J]. 分析化学，2006，34(6)：764－768.
Wang Q L, Zhao Z Q, Liu C Q, et al. Separation and isotopic determination of lithium in natural samples[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2006, 34(6): 764－768.

[7] Zack T, Tomascak P B, Rudnick R L, et al. Extremely light Li in orogenic eclogites: The role of isotope fractionation during dehydration in subducted oceanic crust[J]. Earth & Planetary Science Letters, 2003, 208(3): 279－290.

[8] Brant C, Coogan L A, Gillis K M, et al. Lithium and Li－isotopes in young altered upper oceanic crust from the East Pacific Rise [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2012, 96(none): 272－293.

[9] Chan L H, Lassiter J C, Hauri E H, et al. Lithium isotope systematics of lavas from the Cook－Austral Islands: Constraints on the origin of HIMU mantle[J]. Earth and

Planetary Science Letters,2009,277(3 – 4):433 – 442.

[10] Tang Y J,Zhang H F,Deloule E,et al. Slab – derived lithium isotopic signatures in mantle xenoliths from Northeastern North China Craton[J]. Lithos,2012,149(1):79 – 90.

[11] Cullen J T,Hurwitz S,Barnes J D,et al. Temperature – dependent variations in mineralogy, major element chemistry and the stable isotopes of boron, lithium and chlorine resulting from hydration of rhyolite: Constraints from hydrothermal experiments at 150 to 350℃ and 25MPa[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta,2019,261:269 – 287.

[12] 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(3 – 4):295 – 320.

[13] Orberger B,Rojas W,Millot R,et al. Stable isotopes (Li, O, H) combined with brine chemistry: Powerful tracers for Li origins in Salar deposits from the Puna Region, Argentina [J]. Procedia Earth and Planetary Science,2015,13:307 – 311.

[14] 李建森,凌智永,山发寿,等. 东昆仑山南、北两侧富锂盐湖成因的氢、氧和锶同位素指示[J]. 湿地科学,2019,17(4):391 – 398.
Li J S,Ling Z Y,Shan F S,et al. Hydrogen,oxygen and strontium isotopes indication on origin of lithium – rich salt lakes in Eastern Kunlun mountains[J]. Wetland Science,2019,17(4):391 – 398.

[15] Magna T,Wiechert U,Halliday A N. New constraints on the lithium isotope compositions of the Moon and terrestrial planets [J]. Earth and Planetary Science Letters,2006,243(3 – 4):336 – 353.

[16] Liu M C,McKeegan K D,Goswami J N,et al. Isotopic records in CM hibonites: Implications for timescales of mixing of isotope reservoirs in the Solar nebula[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2009, 73 (17): 5051 – 5079.

[17] Kunihiro K,Ota T,Nakamura E. Lithium and oxygen isotope compositions of chondrule constituents in the Allende Meteorite [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta,2019,252:107 – 125.

[18] Rudnick R L,Tomascak 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(1 – 2):45 – 57.

[19] Ushikubo T,Kita N T,Cavosie A J,et al. Lithium in Jack Hills zircons: Evidence for extensive weathering of Earth's earliest crust[J]. Earth & Planetary Science Letters,2008,272(3):666 – 676.

[20] Sun H,Xiao Y,Gao Y,et al. Rapid enhancement of chemical weathering recorded by extremely light seawater lithium isotopes at the Permia – Triassic boundary[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences,2018,115(15):3782 – 3787.

[21] Weynell M,Wiechert U,Schuessler J A. Lithium isotopes and implications on chemical weathering in the catchment of Lake Donggi Cona, Northeastern Tibetan Plateau[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta,2017,213:155 – 177.

[22] Kısakürek B,James R H,Harris N B W. Li and δ^7Li in Himalayan rivers: Proxies for silicate weathering? [J]. Earth and Planetary Science Letters,2005,237(3 – 4):387 – 401.

[23] 汪齐连,刘丛强,赵志琦,等. 长江流域河水和悬浮物的锂同位素地球化学研究[J]. 地球科学进展,2008,23(9):952 – 958.
Wang Q L,Liu C Q,Zhao Z Q,et al. Lithium isotopic composition of the dissolved and suspended loads of the Yangtze River, China[J]. Advances in Earth Science,2008,23(9):952 – 958.

[24] Murphy M J,Porcelli D,Strandmann P,et al. Tracing silicate weathering processes in the permafrost – dominated Lena River watershed using lithium isotopes [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2019, 245: 154 – 171.

[25] Qi H H,Ma C,He Z K,et al. Lithium and its isotopes as tracers of groundwater salinization: A study in the southern coastal plain of Laizhou Bay,China[J]. Science of the Total Environment,2019,650:878 – 890.

[26] 张俊文. 花岗岩风化过程锂同位素行为及其环境指示意义[D]. 武汉:中国地质大学(武汉),2018.
Zhang J W. Behavior of Lithium Isotopes and Environmental Indications during Granite Weathering [D]. Wuhan: China University of Geosciences (Wuhan),2018.

[27] 叶霖,潘自平,程增涛. 贵州修文小山坝铝土矿中镓等伴生元素分布规律研究[J]. 矿物学报,2008,28(2):105 – 111.
Ye L,Pan Z P,Cheng Z T. The regularities of distribution of associated elements in Xiaoshanba bauxite deposit, Guizhou[J]. Acta Mineralogica Sinica,2008,28(2):105 – 111.

[28] 于飒,王登红,于扬,等. 国内外主要沉积型锂矿分布及勘查开发现状[J]. 岩矿测试,2019,38(3):354 – 364.

Yu F, Wang D H, Yu Y, et al. The distribution and exploration status of domestic and foreign sedimentary - type lithium deposits[J]. Rock and Mineral Analysis, 2019,38(3):354 - 364.

[29] Misra S, Froelich P N. Measurement of lithium isotope ratios by quadrupole - ICP - MS: Application to seawater and natural carbonates[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry,2009,24(11):1524 - 1533.

[30] 苏媛娜,田世洪,李真真,等. MC - ICP - MS 高精度测定 Li 同位素分析方法[J]. 地学前缘,2011,18(2):304 - 314.

Su A N, Tian S H, Li Z Z, et al. High - precision measurement of lithium isotopes using MC - ICP - MS [J]. Earth Science Frontiers,2011,18(2):304 - 314.

[31] 蔺洁,刘勇胜,胡兆初,等. MC - ICP - MS 准确测定地质样品中锂同位素组成[J]. 矿物岩石地球化学通报,2016,35(3):458 - 464.

Lin J, Liu Y S, Hu Z C, et al. Accurate analysis of lithium isotopic composition of geological samples by MC - ICP - MS [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry,2016,35(3):458 - 464.

[32] 王琰,孙洛新,张帆,等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定含刚玉的铝土矿中硅铝铁钛[J]. 岩矿测试,2013,32(5):719 - 723.

Wang Y, Sun L X, Zhang F, et al. Determination of Si, Al, Fe and Ti in bauxite by inductively coupled plasma - atomic emission spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis,2013,32(5):719 - 723.

[33] 赵悦,侯可军,田世洪,等. 常用锂同位素地质标准物质的多接收器电感耦合等离子体质谱分析研究[J]. 岩矿测试,2015,34(1):28 - 39.

Zhao Y, Hou K J, Tian S H, et al. Study on measurements of lithium isotopic compositions for common standard reference materials using multi - collector inductively coupled plasma - mass spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis,2015,34(1):28 - 39.

[34] Huang K F, You C F, Liu Y H, et al. Low - memory, small sample size, accurate and high - precision determinations of lithium isotopic ratios in natural materials by MC - ICP - MS[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry,2010,25(7):1019.

[35] 袁永海,杨锋,余红霞,等. 微波消解 - 多接收电感耦合等离子体质谱高精度测定锶钕同位素组成[J]. 岩矿测试,2018,37(4):356 - 363.

Yuan Y H, Yang F, Yu H X, et al. High - precision measurement of strontium and neodymium isotopic composition by multi - collector inductively coupled plasma - mass spectrometry with microwave digestion [J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37 (4): 356 - 363.

[36] Hoecke K V, Belza J, Croymans T, et al. Single - step chromatographic isolation of lithium from whole rock carbonate and clay for isotopic analysis with multi - collector ICP - mass spectrometry [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry,2015,30(12):2 - 26.

[37] 程琤. 溶液法大型多接收等离子质谱准确分析地质样品中的 Si 同位素组成研究[D]. 西安:西北大学,2016.

Cheng C. Determination of Si Isotopic Compositions of Geological Samples Using Solution Nebulization High Resolution Multi - collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry [D]. Xi'an: Northweat University, 2016.

[38] Zambardi T, Poitrasson F. Precise determination of silicon isotopes in silicate rock reference materials by MC - ICP - MS[J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 2010,35(1):89 - 99.

[39] Nishio Y, Nakai S. Accurate and precise lithium isotopic determinations of igneous rock samples using multi - collector inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Analytica Chimica Acta,2002,456(2):271 - 281.

[40] 刘峪菲. 钙镁同位素分析方法的改进完善和对西藏拉萨地块中新世火成岩的岩浆源区示踪[D]. 北京:中国科学院大学,2017.

Liu Y F. The Improvements of Calcium and Magesum Isotope Analytical Methods and Their Implications for Tracing the Magma Source of Miocene Magmatic Rocks in the Lhasa Terrane, South Tibet [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences,2017.

[41] 张路远,陈宁,侯小琳,等. 大气 ^{129}I 水平对超低 ^{129}I 含量地质样品分析中流程空白的影响[J]. 地球环境学报,2016,7(5):529 - 536.

Zhang L Y, Chen N, Hou X L, et al. Influence of atmospheric ^{129}I level on procedural blanks in analysis of ultra - low ^{129}I geological samples[J]. Journal of Earth Environment,2016,7(5):529 - 536.

[42] 吕彩芬,何红蓼,周肇茹,等. 镍镍试金 - 等离子体质谱法测定地球化学勘探样品中的铂族元素和金 Ⅱ. 分析流程空白的降低[J]. 岩矿测试,2002,21(1):7 - 11.

Lü C F, He H L, Zhou Z R, et al. Determination of platinum group elements and gold in geochemical exploration samples by nickel sulfide fire assay - ICP - MS. Ⅱ. Reduction of reagent blank [J]. Rock and Mineral Analysis,2002,21(1):7 - 11.

[43] Bryant C J, McCulloch M T, Bennett V. Impact of matrix

effects on the accurate measurement of Li isotope ratios by inductively coupled plasma mass spectrometry (MC – ICP – MS) under "cold" plasma conditions[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry,2003,18:734 – 737.

[44] 苟龙飞,金章东,邓丽,等. 高效分离 Li 及其同位素的 MC – ICP – MS 精确测定[J]. 地球化学,2017,46(6):528 – 537.
Gou L F,Jin Z D,Deng L,et al. Efficient purification for Li and high – precision and accuracy determination of Li isotopic compositions by MC – ICP – MS [J]. Geochimica,2017,46(6):528 – 537.

[45] 史凯,朱建明,吴广亮,等. 地质样品中高精度铬同位素分析纯化技术研究进展[J]. 岩矿测试,2019,38(3):341 – 353.
Shi K,Zhu J M,Wu G L,et al. A review on the progress of purification techniques for high precision determination of Cr isotopes in geological samples [J]. Rock and Mineral Analysis,2019,38(3):341 – 353.

[46] Rosner M,Ball L,Ehrenbrink B P,et al. A simplified, accurate and fast method for lithium isotope analysis of rocks and fluids, and δ^7 Li values of seawater and rock reference materials[J]. Geostandards and Geoanalytical Research,2007,31(2):77 – 88.

[47] Seitz H M,Brey G P,Lahaye Y,et al. Lithium isotopic signatures of peridotite xenoliths and isotopic fractionation at high temperature between olivine and pyroxenes[J]. Chemical Geology,2004,212(1 – 2):0 – 177.

[48] Macpherson G L,Phan T T,Stewart B W. Direct determination (without chromatographic separation) of lithium isotopes in saline fluids using MC – ICP – MS: Establishing limits on water chemistry [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry,2015,30(7):1673 – 1678.

[49] Carignan J,Cardinal D,Eisenhauer A,et al. A reflection on Mg, Cd, Ca, Li and Si isotopic measurements and related reference materials [J]. Geostandards & Geoanalytical Research,2010,28(1):139 – 148.

[50] Jeffcoate A B,Elliott T,Thomas A,et al. Precise/small sample size determinations of lithium isotopic compositions of geological reference materials and modern seawater by MC – ICP – MS[J]. Geostandards & Geoanalytical Research,2010,28(1):161 – 172.

[51] Simons K K,Harlow G E,Brueckner H K,et al. Lithium isotopes in Guatemalan and Franciscan HP – LT rocks: Insights into the role of sediment – derived fluids during subduction [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2010,74(12):3621 – 3641.

[52] Sun H,Gao Y,Xiao Y,et al. Lithium isotope fractionation during incongruent melting: Constraints from post – collisional leucogranite and residual enclaves from Bengbu Uplift,China[J]. Chemical Geology,2016,439: 71 – 82.

Development of Separating and Purifying Methods for Lithium Isotope Analysis of Bauxite

YAN Shuang[1,2], *HUANG Kang – jun*[3], *FU Yong*[1,2,4*], *BAO Zhi – an*[3], *MA Long*[3], *LONG Ke – shu*[1,2], *YE Yuan – mou*[1,2], *CHEN Rui*[1,2], *CHEN Man – zhi*[1,2]

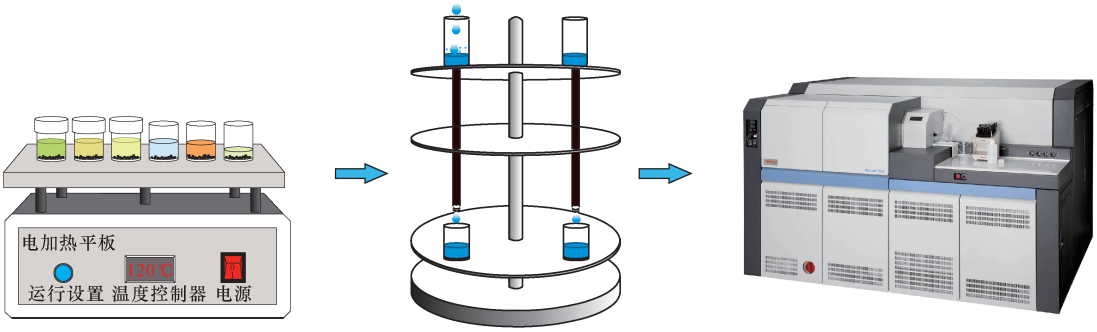
(1. College of Resource and Environmental Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China;
2. Key Laboratory of Karst Georesources and Environment, Ministry of Education, Guizhou University, Guiyang 550025, China;
3. State Key Laboratory of Continental Dynamics, Department of Geology, Northwest University, Xi'an 710069, China;
4. Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China)

HIGHLIGHTS

(1) 12mL 0.5mol/L nitric acid as eluent can reach complete purification and recovery of Li.

(2) Na/Li (mass ratio) < 1 after purification and the interference of Na on the analysis of Li isotopes can be ignored.

(3) The proposed method was applicable to Li isotope analysis of sedimentary rocks, especially bauxite.



Sample dissolution　　Separation and purification of lithium　　Sample measured by MC-ICP-MS

ABSTRACT

BACKGROUND: Bauxite is a product from extreme weathering, an important carrier of lithium. Due to its huge resources, the study on the mechanism and distribution of lithium in bauxite will be beneficial to the prospecting and prediction of bauxite deposits. Efficient and accurate analysis of lithium isotopes is the basis for deep understanding of the lithium enrichment mechanism and distribution driplines in the ores. The bauxite samples are more chemically stable and the sample dissolution process is more complicated. The content of matrix elements such as Al, Na, Ca and K is much higher than that of Li, which makes it difficult to purify Li.

OBJECTIVES: To establish a method for separating and purifying lithium in bauxite for Li isotope analysis.

METHODS: On the basis of previous studies, the separation, purification, and measurement scheme of Li in bauxite were investigated by leaching experiment.

RESULTS: In this scheme, polytetrafluoroethylene exchange column with an inner diameter of 5mm and a column length of 190mm, and AG50W－X12 cation exchange resin were used. 34mL of 0.5mol/L nitric acid was used as the eluent and the final solution was 12mL, resulting in complete purification and recovery of Li in bauxite. At the same time, the method was used to purify the Li in international standard samples, L－SVEC, RGM－2 and GSP－2, and the values of δ^7Li were measured by MC－ICP－MS, which were －0.26‰ ± 0.09‰ (2SD, n = 3), 3.19‰ ± 0.37‰ (2SD, n = 3), －0.78‰ ± 0.22‰ (2SD, n = 3). The analytical results were consistent with the previous results obtained by other methods, verifying the reliability of this method. The proposed method was used to purify bauxite standard sample, GBW07182, which yielded δ^7Li of 10.16‰ ± 0.21‰ (2SD, n = 3).

CONCLUSIONS: The purification method reduces the amount of eluent used and improves experimental efficiency.

KEY WORDS: bauxite; associated lithium; separation and purification; Li isotope; MC－ICP－MS; standard materials