

盐湖卤水中锂的高效分离及其同位素比值的精确测定进展

马茹莹^{1,2} 韩凤清¹ 罗重光^{1,2} 闫建平^{1,2} 张燕霞^{1,2}

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘 要: 锂的两个稳定同位素相对质量差较大, 导致了自然界中的锂同位素分馏强烈。卤水中锂同位素作为良好示踪剂, 可用以指示盐湖锂矿床的物质来源和形成机理。现阶段一般用热电离质谱法(TIMS)或多接收器电感耦合等离子质谱法(MC-ICP-MS)测量锂同位素比值, 这两种方法都需要将锂从样品中与其它元素完全分离。在现有的卤水提锂方法中, 吸附法能够得到较高的锂回收率, 减少了锂同位素在提取过程中的分馏效应。本文主要介绍国内外近年来在提取锂和准确测定锂同位素比值方面所取得的进展。

关键词: 锂; 盐湖卤水; 锂同位素比值

中图分类号: P597

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2012)02-0052-07

1 引 言

锂是目前已知的最轻的金属, 目前主要应用在新技术(信息和汽车电池)、民用(核发电、电解铝、玻璃和陶瓷工业)、军工(军用高能燃料、航空、航天)。锂同位素作为地球化学研究中的良好示踪剂, 其研究始于 20 世纪早期, 但由于分析精度的限制, 锂同位素地球化学研究进展缓慢。20 世纪 80 年代以后, 随着热电离质谱和等离子质谱分析技术的进步, 锂同位素分析精度有了很大的提高, 锂同位素在壳幔演化、陆壳风化、盐湖物质来源和污染水体示踪及其它地球化学过程中有广泛的应用, 并取得了重要的研究成果。

1.1 锂在自然界中的存在形式

锂在自然界中主要以固体矿物和液体两种形式存在。现已知的含锂矿物有 150 多种, 其中以锂辉石、锂云母和透锂长石等伟晶岩矿石

为主; 液态锂主要赋存于海水、盐湖卤水、油田水和地下卤水中。

锂有两个稳定同位素⁶Li 和⁷Li, 它们的相对平均丰度分别为 7.42% 和 92.58%。与其它稳定同位素不同, 过去锂同位素组成一般用 $\delta^6\text{Li}$ 值来表示, 后来有研究者提出为了与其它稳定同位素表示相对应, 采用 $\delta^7\text{Li}$ 值来表示锂同位素的组成, 目前国际上一般采用 $\delta^7\text{Li}$ 值的形式。

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

目前, 国际通用的锂同位素标准参考物质有两种, 一是 L-SVEC(美国国家标准与技术研究所提供)碳酸锂标准样品, 其绝对比值为 ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li} = 0.0832 \pm 0.0002$; 二是 IRM-016(欧共体核测定中心局提供)碳酸锂标准样品, 其绝对比值为 ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li} = 0.08137 \pm 0.00034$ 。

由于这两个锂的稳定同位素相对质量差较大(约 17%), 导致了自然界中的锂同位素分馏强烈。锂同位素在自然界的分布与变化如图 1 所示。

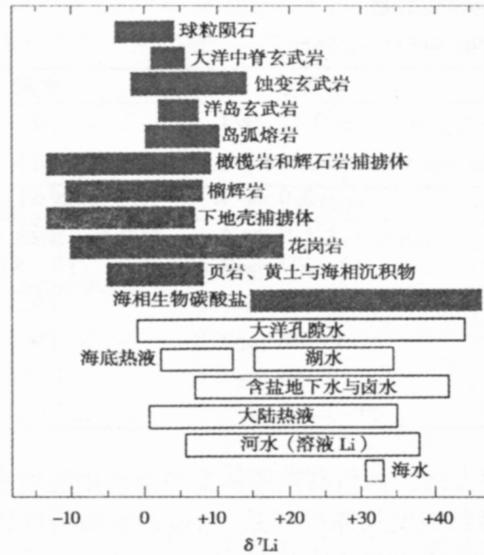
图1 天然样品的Li同位素分布^[1]

Fig. 1 Lithium isotopic distribution in natural samples

硬岩石(花岗岩以上部分)的锂同位素 $\delta^7\text{Li}$ 值比较低, $\delta^7\text{Li}$ 值在 -10 和 $+10$ 之间变化,即其中 ^7Li 和 ^6Li 在硬岩石中分布比较均匀。陆地水、海相水体和海相碳酸盐的 $\delta^7\text{Li}$ 值变化范围大, $\delta^7\text{Li}$ 值在 0 和 $+47$ 之间变化,即 ^7Li 倾向于在水体中富集。海水锂同位素 $\delta^7\text{Li}$ 值很高但变化范围很小, $\delta^7\text{Li}$ 值在 $+30$ 和 $+32$ 之间变化,海水强烈富集 ^7Li 。

1.2 国内外锂资源的分布状况

据2006年统计,全球查明的锂资源主要集中在玻利维亚、智利、阿根廷、中国、巴西、加拿大和澳大利亚等,其中卤水锂资源占全部资源储量的80%以上^[2]。在全球7个国家的19个大型锂矿床中有4个矿床的锂资源量巨大,分别是玻利维亚的乌尤尼盐湖、智利的阿塔卡玛盐湖、阿根廷的翁布雷穆埃尔托盐湖和中国西藏的扎布耶盐湖。

国内固体锂矿资源主要分布在我国新疆、四川、江西、湖北和湖南等地,其中又以四川为首,占有全国固体锂矿资源量的57.4%^[3]。国内液体锂矿资源主要分布在青海和西藏等地盐湖中,我国盐湖卤水中锂资源储量居世界第3位,占国内锂资源总量的79%,其中具有开发价值的卤水锂资源近90%分布在青海和西藏

盐湖中^[3]。

2 盐湖卤水中锂的分离

2.1 卤水中锂的分离对其同位素比值测量的影响

由于锂的两个稳定同位素在自然界中分馏强烈,锂同位素比值能够很好地指示许多地球化学过程和现象,也可应用在盐湖卤水中,用以指示盐湖锂矿床的物质来源和形成机理,反演盐湖的形成和演化过程。

卤水中的锂常以微量形式与大量的碱金属、碱土金属离子共存。在卤水浓缩的过程中,按卤水体系的特点,锂有的被富集在浓缩的卤水中,有的在浓缩过程中随同盐类析出。我国盐湖含锂卤水资源有两个显著的特点,一是锂含量高,卤水中锂的质量浓度高达 $2.2 \sim 3.1 \text{ g/L}$;二是镁/锂高,比国外高数十倍乃至数百倍,东台吉乃尔盐湖卤水镁锂比达到40(美国银峰卤水中该值为2,智利阿塔卡玛盐湖卤水为6)^[4]。另外,由于各个盐湖形成的地理环境不同,气候差异较大,不同的盐湖卤水中各离子的相对含量也不尽相同(表1)。

对于锂同位素比值的测定来说,由于基体效应的影响,样品中的 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 和 Mg^{2+} 等离子的存在,会影响锂离子的发射,对测定结果产生干扰,因此需要将锂从样品中与其它元素完全分离,并经过提纯后才能进行仪器测试工作。

由于卤水组成的特殊性,从中分离锂的主要困难在于以下几点。

1) 钠离子的影响 由于Li和Na同属于碱金属元素,化学性质非常相似,在磺化聚苯乙烯阳离子交换树脂和酸介质之间具有相似的分配系数,而且在地壳中Na的丰度远大于Li,因此在使用有机离子交换树脂法提锂时,若想将Na和Li完全分开,对其淋洗液的酸度和淋洗速度等有较高的要求。

2) 镁离子的影响 锂(Li)位于化学周期表中第二周期、第一主族,属于碱金属元素。根据元素周期表中的对角线关系,锂的大部分性

表 1 盐湖卤水锂含量与海水锂含量
Table 1 Lithium contents in brine and seawater

		锂含量	文献
海水		0.17 mg/L	[5]
国内盐湖卤水	西藏班戈错	68.8 ~ 245.0 mg/L	[6]
	内蒙古吉兰泰盐湖	2.0 mg/L	[6]
	青海斜武担湖	171.0 mg/L	[6]
	青海大柴达木湖	117 ~ 227 mg/L	[7-8]
	新疆罗布泊	2.435 mg/L	[6]
国外盐湖卤水	死海	13 600 $\mu\text{g/L}$	[9]
	智利阿塔卡玛盐湖	1 500 mg/L	[10]
	玻利维亚乌尤尼盐湖	80 ~ 1 500 mg/L	[11]

质与镁相似,锂离子半径(0.78 nm)与镁离子半径(0.72 nm)非常接近,使它在自然界中的行为更像镁。由于它们的化学性质非常相近,镁的克拉克值比锂的克拉克值高百倍,导致了镁锂共存液体矿床中这两种元素分离非常困难,高镁锂比盐湖卤水分离提取锂元素成为世界性难题。

3) 同位素分馏 盐湖卤水中由于粘土矿物对锂的吸附作用或者 Li^+ 和 Mg^{2+} 之间相互置换,使 ^6Li 优先从液相中移除而富集在固相中;随着盐类的析出, ^6Li 优先进入固相,而 ^7Li 更倾向于留在液相中,会产生同位素的分馏,应注意在样品存放期间,没有固体从溶液中析出,以免导致锂同位素的组成发生变化^[7]。同理,锂的分离纯化过程会发生明显的同位素分馏,使用离子交换树脂提锂时,在洗脱的过程中, ^7Li 优先被洗脱, ^6Li 则倾向于保留在树脂中。若没有完全洗脱完毕,在进行同位素比值的测定时,就会得到大于实际值的 $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ 值^[12]。

4) 回收率影响 由于锂同位素的相对质量差在自然界金属元素中最大,其在各类分离过程中分馏效应很大,因此高回收率(>99%)是高精度分析锂同位素的前提条件。

2.2 盐湖卤水中锂的高效分离

目前,国内外从盐湖卤水中分离锂主要有沉淀法、萃取法、离子交换吸附法和电渗析法等。其中对沉淀法、萃取法和离子交换吸附法的研究较为广泛和深入,是从卤水中分离锂的

主要方法。如何高效地从盐湖卤水中提取和分离得到纯度较高的样品,是得到较高精度锂同位素比值测定值的关键。

1) 沉淀法 沉淀法提锂的原理是利用太阳能将卤水蒸发制盐后,通过脱硼、除钙、除镁等分离工序,使锂离子存于老卤中,再用纯碱沉淀,制得碳酸锂产品。钟辉等^[13]提出在高镁锂比盐湖卤水中,采用硼镁共沉淀达到除镁提锂的目的。该法是将盐田析出钾镁混盐后的卤水,加入沉淀剂(如氢氧化物、纯碱等),在一定的温度、压力和 pH 值下使硼镁共沉淀,与锂分离,母液加入 NaOH 进行深度除镁,最后加入 Na_2CO_3 沉淀出碳酸锂,锂回收率为 80% ~ 90%。此法生成的沉淀物多为胶体沉淀, Li^+ 容易附着在胶体上,难于过滤分离。因此,该法主要应用于工业生产,锂回收率低,纯度达不到同位素比值测量的要求。

2) 溶剂萃取法 其原理是在含有溶质的溶液中加入与之不相溶的对溶解质有较大溶解度的第二种液体,利用溶质在两相中的溶解度差异,促使部分溶质通过界面迁入第二液相,达到转相浓缩的目的,此法的关键是要找到合适的萃取剂。对于高镁锂比的盐湖卤水,较为合适的萃取剂为中性含磷萃取剂。美国锂公司曾在 1968 年发明了二异丙酮-磷酸三丁酯从高镁盐湖卤水中萃取锂的工艺,经过七级萃取,锂的回收率在 80% 以上。1979 年中国科学院青海盐湖研究所对 TBP-200# 溶剂煤油萃取体系进行研究,该法锂萃取率达 99.1%。

3) 离子交换吸附法 吸附法利用对锂离子

有选择性的吸附剂吸附锂离子, 再将锂离子从吸附剂上洗脱下来, 从而达到锂离子与其它杂质离

子相分离的目的。根据吸附剂的性质, 分为有机离子交换吸附法和无机离子交换吸附法。

表 2 不同离子交换树脂及淋洗液的回收率

Table 2 Recoveries of different ion-exchange resin and eluents

树脂	淋洗液	分离次数	锂回收率	文献
上海阳一号树脂	1. 2mol HCl 80% 甲醇	1	>97%	肖应凯, 1994
AG50W-X8	0. 25mol HCl; 0. 75mol HNO ₃	2	(95 ± 2) %	Sarata Kumar Sahoo, Akimasa Masuda, 1998
AG50W-X8	0. 5mol HCl	1	>98%	Chen-Feng You, 1996
AG50W-X12	2. 8mol HCl; 0. 15mol HCl; 0. 15mol HCl 30% 乙醇; 0. 15mol HCl	4	99. 2% ~ 99. 3%	Moriguti and Nakamura, 1998

i. 有机离子交换吸附法 有机离子交换树脂不易亲水, 对锂离子的吸附选择性差, 需在淋洗液中配入一定量的抑制剂(如甲醇、乙醇)以抑制与其它阳离子的交换, 提高对锂离子的选择性。因此淋洗液的选择对分离效果有极大的影响(表 2)^[5-7, 14-15]。

Sahoo 等在从海水中分离锂时, 采用 0. 25 mol HCl 为淋洗液, 锂回收率为 (95 ± 2) %; 汪齐连等使用 0. 15 mol HCl 作为淋洗液, 使用 AG50W-X8 阳离子交换树脂对岩石、土壤、海水和河水等样品中的锂进行分离, 试验结果表明, 这种分离方法可测的样品锂含量为 0. 064 ~ 132 μg/g, 其锂回收率为 96. 3%。

为将锂全部洗脱, 在采用稀无机酸水溶液作为淋洗液时, 所需淋洗液的体积较大(100 mL 以上), 且分离的钠/锂比值仍受到限制。肖应凯等在从盐湖卤水中分离锂时, 在淋洗液中加入了一定量的甲醇, 提高了对锂离子的选择性。使用这种方法在进行大量钠镁中微量锂的定量分离时, 其钠量可不受限制, 而镁/锂比值达 1 300 时仍可实现锂的定量分离, 回收率可达 97% 以上。

Moriguti 等曾使用磺化聚苯乙烯阳离子交换树脂将消解后的岩石样品经过 4 次交换分离作用, 将样品中的锂与其它杂质(主要是钠离子)分离并提纯。此方法能将锂和钠基本完全分离, 且淋洗液体积小, 锂回收率能达到 99. 2% ~ 99. 3%。但由于上柱分离次数多, 且分离时间长, 容易在分离的过程中产生损失。

ii. 无机离子交换吸附法 无机离子吸附剂对锂离子的吸附选择性、吸附容量和回收率均较高, 对环境污染小, 因此研究较深入。

离子筛型氧化物吸附剂是目前使用和研究较多的无机离子吸附剂。其原理是预先在无机化合物中导入目标离子, 目标离子与无机化合物反应生成复合氧化物, 在不改变复合氧化物晶体结构的前提下, 将目标离子再从该复合氧化物晶体中提出, 从而制得具有空隙构造的无机物。这种无机物的空隙具有接受原导入的目的离子而构成最佳结晶构造的趋势, 因此在有多种离子共同存在的环境中, 对原导入目的离子具有很强的记忆能力。目前, 研究较多的是尖晶石型锂锰氧化物。

尖晶石型锂锰氧化物可由锰化合物 (MnO₂、MnCO₃ 等) 和锂化合物 (Li₂CO₃、LiOH·H₂O 等) 反应生成前驱体, 再经酸洗制得。其前驱体的制备多以固相法(马弗炉高温焙烧)合成, 但是固相法存在原料混合不均匀和焙烧易造成晶体生长均匀性差、杂质含量高等缺陷。因制备的方法和条件的不同, 如反应物原料、Li/Mn 物质的量之比、反应温度和时间不同, 会造成吸附剂的结构和吸附性能的差异。使用软化学方法(如溶胶-凝胶法和水热法)能够较为有效弥补固相法的缺陷。这种吸附剂中的锂几乎可以被完全定量提取出, 并且其尖晶石的结构能在很宽的组成范围之内保持稳定, 因此具有较大的吸附量。

袁俊生等^[16]以 Li_2CO_3 和 MnCO_3 为反应物,使用固相烧结法在 800°C 下反应 5 h,得到锂离子筛前驱体 LiMn_2O_4 。通过试验发现,当原料 Li/Mn 物质的量之比为 0.5 时,产物中杂质最少,均一性较好,吸附量大。Zhang 等^[17]通过水热法将 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、 LiOH 和 H_2O_2 在 383 K 下反应 5 ~ 10 h,得到纳米级尖晶石型锂离子筛前驱体 LiMn_2O_4 ,酸洗后能够完全除去其中的 Li^+ ,获得锂离子筛。与传统的高温固相合成法相比,此法更易控制产物的晶型和孔隙分布,得到产物具有更高的比表面积,对 Li^+ 的选择性更强(分配系数是传统方法的 2.12 倍),提锂率为 99.6%,平均吸附量为 5.51 m mol/g (38.24 mg/g)。

如上所述,前人对吸附法提锂的研究,主要集中在如何提高吸附容量上面,对锂的回收率关注程度还较低。要获得精确的锂同位素比值,必须要保证在锂的提取和分离过程中尽量能将锂完全从其它杂质离子中分离出来。对吸附法来说,就是要达到尽可能高的提取率和洗脱率。罗丽等^[18]曾对固相法合成二氧化锰离子筛(合成原料为 MnO_2 和 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$)对锂的提取率以及洗脱率做过较为详细的研究。其试验表明,在最佳的合成条件(灼烧温度 600°C ,灼烧时间 3 h)下,该离子筛的锂交换率能达到 99% 以上且稳定;用 1.00 mol/L HCl 脱附时,洗涤 5 ~ 6 次,洗脱率在 98% 以上。

除了以上单独使用有机树脂交换剂、尖晶石型锂锰氧化物吸附剂或萃取剂等方法能够得到较好的提取分离锂的效果之外,前人也曾结合其中的某几种方法,以期达到分离卤水中锂的目的。Boryta 等^[19]在卤水中加入沉淀剂 CaO 和 Na_2CO_3 沉淀 Mg^{2+} ,再将过滤纯化后的

卤水通过离子交换柱,除去所有的二价和三价阳离子,最后通过结晶器分离出氯化锂。Epstein 等^[20]曾将 AlCl_3 作为原料加到卤水中,用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 调节 pH 值到 6.8 ~ 7.0,形成的氢氧化铝沉淀,其中含有大量的锂离子。 $\text{Li}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的量比为 1:5,将此沉淀分离,并水洗后溶解在 36% 的盐酸中,再用有机溶剂(如甲基异丙酮)萃取锂。但这些方法操作环节较多,过程繁琐,并且在分离过程中锂的损失几率增大,达不到完全提取锂的目的。

3 锂同位素比值的高精确测定

随着锂同位素地球化学研究的发展,对锂同位素组成测定的精度以及准确度的要求越来越高。早期用原子吸收光谱(AAS)、电感耦合等离子质谱(ICP-MS)、二次离子质谱法(SIMS)、离子探针(Ion-probe)等方法来测定 Li 同位素组成,但精度都比较差。现阶段使用 TIMS(热电离质谱法)和 MC-ICP-MS(多接收器电感耦合等离子质谱法)两种方法测定锂同位素比值的较多。TIMS 相对于 MC-ICP-MS 来说,其测量精度高,但是需要高含量、纯度高的锂样品(约为 250 ng Li),电离带的温度较高($>1000^\circ\text{C}$),测定所需时间长;MC-ICP-MS 能够对样品进行快速测定,使用样品量少(约 40 ng Li),对样品的纯度要求不像 TIMS 那么高,而且对锂和其它离子的记忆效应也较小,但是若样品中 Na 离子含量过高,易引起同位素分馏现象,相对于 TIMS 来说,测量精度较低(表 3)。

因此,若要获得精度较高的锂同位素比值,TIMS 是首选方法。选择 TIMS 法测量,测量带的选用和涂样形式对测量结果也有很大的影响。

表 3 锂同位素测量方法比较^[21]

Table 3 Comparison of different methods for lithium isotope analysis

测量方法	分析精度 /%	方法特点
AAS	5.8 ~ 9.2	
SIMS	1.0 ~ 3.4	样品无需通过复杂的化学提纯过程
Ion probe	1.0 ~ 3.4	主要用于陨石的同位素组成测量
TIMS	0.3	对样品纯度要求较高
MC-ICP-MS	1.1	可分析含锂少的样品

3.1 TIMS 法样品测量带

早期用 TIMS 法测量锂同位素比值时使用的是单带涂样技术,但是在测量 Li、K 等轻元素时,随着测量时间的推移,样品带温度逐渐上升,锂同位素比值逐渐变大,产生漂移的趋势,直至样品完全耗尽。使用双带和三带涂样技术,使锂同位素比值的精度和准确度都有了很大的提高。但采用多带涂样时,使用电离带加热,锂可能沉积在电离带上或在样品带上以中

性原子或分子的形式直接挥发,这样锂的挥发对温度要求较高,且在一定程度上,分馏现象仍然存在。肖应凯等^[8]建议在采用三带技术时使用 Ta Re Ta 三带组合形式,在控制电离带温度的情况下,测定精度可优于 0.023%。

3.2 涂样形式

在锂同位素比值测定过程中,大多数采用 Li^+ 作为检测对象,也有采用锂的复合离子作为检测对象的(表 4)。

表 4 涂样形式和样品测量带对标准物质同位素分析精度的影响^[14-15,24]

Table 4 Influence of sample load and filament on analysis accuracy of isotopic ratio of standard substance

测量带	涂样形式	测定比值($R_{7\text{Li}/6\text{Li}}$)	分析精度	
双带	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$	$12.163\ 674 \pm 0.000\ 019$	0.023%	肖应凯
双带	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$	$12.074\ 38 \pm 0.000\ 10$	0.12%	Chan
三带	Li_3PO_4	$12.464\ 0 \pm 0.000\ 2$	—	Sarata Kumar Sahoo
—	Li_2SO_4	11.12 ± 0.05	0.45%	D. Krankowsky
双带	Li_3PO_4	$12.116\ 3 \pm 0.009\ 8$	0.04%	Takuya Moriguti
双带	LiNO_3	$12.214 \pm 0.02^*$	0.17%	肖应凯

* 使用标准物质为 NBS-SVEC Li_2CO_3

采用 Li^+ 作为检测对象时,使用的涂样形式较多(LiI 、 LiCl 、 Li_2SO_4 、 LiNO_3 、 LiOH 、 LiF 、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 等),不同的涂样形式,测得锂同位素比值的精度也有所不同。肖应凯等人曾用 7 种锂的化合物作为涂样形式对锂同位素比值测定的影响进行研究,认为 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 可作为锂同位素比值测定的最佳涂样形式,使用其它涂样形式会产生以下问题。随着测试温度的升高,同位素比值测量值产生轻微偏移或所产生的离子流不稳定。该研究还指出高温下,使用多带测定锂同位素比值,样品带上的同位素分馏大大降低。Moriguti 等^[15]则认为,使用 Li_3PO_4 作为涂样形式,相较于其它涂样形式,具有以下优点。涂样量少,样品的化学制备简单,在离子源中,涂样量的消耗小,较其它涂样形式,能获得更稳定的离子流。

锂只有两个稳定同位素,所以其质量分馏不能在质谱分析过程中得到自校正,可以通过两种方法来解决此问题。其一是合成含有锂的重分子离子进行涂样。由于锂的同位素离子质量数比较小,容易引起同位素分馏现象,使用

复合离子能够获得较大的离子流,尽量减少测定过程中的同位素分馏现象。但有些锂的化合物(如 LiF)作为涂样形式相对来说有精度较差,离子流强度不稳定等缺点^[20]。同时,使用复合离子作为涂样形式得到的是相对离子强度,需要据其求出锂同位素比值,有些复合离子(如 Li_2BO_2^+)还需校正复合离子中其它同位素的比值,易造成测定过程复杂化和精度的降低^[14,22-23]。其二是减少对电离温度的敏感性。由于锂同位素分馏对温度非常敏感,因此要严格控制测量时带的温度。

4 结 语

1) 综合卤水组成特点和锂的分离效率等因素,在现有卤水提锂方法中,吸附法能够得到较高的锂回收率,最大程度地减少锂同位素在提取过程中的分馏。

2) 相较于 MC-ICP-MS 来说,TIMS 虽能够获得更高精度的锂同位素比值测量值,但比 MC-ICP-MS 需要更高含量、更高纯度的测试样

品,并且一次测定所需样品量大。使用 TIMS 法测量时,为防止在测量过程中产生锂同位素的分馏,建议采用 Ta Re Ta 三带组合形式;为获得稳定的测定值,减少记忆效应,采用 Li_3PO_4 或 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 的涂样形式。

参考文献:

- [1] Tomascak P B. Developments in the understanding and application of Lithium isotopes in the earth and planetary sciences [J]. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 2004, 55: 153 - 195.
- [2] 申军 戴斌联. 盐湖卤水锂矿资源开发利用及其展望 [J]. *化工矿物与加工*, 2009(4): 1 - 4.
- [3] 孟广寿. 矿石提锂与盐湖卤水提锂将并存发展 [J]. *世界有色金属*, 2008(02): 67 - 69.
- [4] 陈婷 闫书一 康自华. 我国盐湖卤水提锂的研究进展 [J]. *盐业与化工*, 2006, 36(2): 19 - 21.
- [5] You C F, Chan L H. Precise determination of lithium isotopic composition in low concentration natural samples [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60(5): 909 - 915.
- [6] 郑喜玉 张明刚 徐昶, 等. 中国盐湖志 [M]. 北京: 科学出版社, 2002.
- [7] 肖应凯 祁海平 王蕴慧, 等. 青海柴达木湖卤水、沉积物和水源中的锂同位素组成 [J]. *地球化学*, 1994, 23(4): 329 - 338.
- [8] 肖应凯 刘卫国 祁海平, 等. 元素同位素质谱测定型方法及其应用研究 [J]. *盐湖研究*, 1998, 6(2-3): 73 - 85.
- [9] 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.
- [10] 余集良. 从阿塔卡玛看锂工业发展趋势 [J]. *中国有色金属冶金*, 1984, 11: 46 - 48.
- [11] Erickson G E, Vine J D, Ballou A R. Chemical composition and distribution of lithium-rich brines in salar de Uyuni and nearby salars in southwestern Bolivia [J]. *Energy*, 1978, 3(3): 355 - 363.
- [12] 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]. *分析化学研究报告*, 2006, 34(6): 764 - 768.
- [13] 钟辉 杨建元 张芑. 高镁锂比盐湖卤水中制取碳酸锂的方法 [P]. CN 1335 262A 2002 - 02 - 13.
- [14] 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*, 1998, 370(2-3): 215 - 220.
- [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(1-2): 91 - 104.
- [16] 袁俊生 孟兴智 纪志永. 尖晶石型锂离子筛吸附剂前驱体的合成研究 [J]. *海湖盐与化工*, 2004, 34(1): 6 - 9.
- [17] Zhang Q H, Li S P, Sun S Y, et al. LiMn_2O_4 spinel direct synthesis and lithium ion selective adsorption [J]. *Chemical Engineering Science*, 2010, 65(1): 169 - 173.
- [18] 罗丽 程温莹 杨建元, 等. 二氧化锰离子筛分离并测定卤水中的锂 [J]. *海湖盐与化工*, 1997, 26(6): 35 - 38.
- [19] Boryta D A, Kullberg T F, Thurston A M, et al. Production of lithium compounds directly from lithium containing brines [P]. US 6921522 2005 - 07 - 26.
- [20] Epstein J A, Feist E M, Zmora J. Extraction of Lithium from the Dead Sea [J]. *Hydrometallurgy*, 1981, 6(3-4): 269 - 275.
- [21] 赵葵东 蒋少涌. 锂同位素及其地质应用研究进展 [J]. *高校地质学报*, 2001, 7(4): 390 - 398.
- [22] Green L W, Lepplnen J J, Elliot N L. Isotopic analysis of lithium as thermal dilithium fluoride ions [J]. *Anal. Chem.*, 1988, 60(1): 34 - 37.
- [23] Chan L. Lithium isotope analysis by thermal ionization mass spectrometry of lithium tetraborate [J]. *Anal. Chem.*, 1987, 59(2): 2662 - 2665.
- [24] Xiao Y K, Beary E S. High-precision isotopic measurement of lithium by thermal ionization mass spectrometry [J]. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Process*, 1989, 94(1-2): 101 - 114.

(下转第 72 页)

Introduction to Basic Principles and Applications of Isochron $^{26}\text{Al}/^{10}\text{Be}$ Burial Dating Method

SUN Zheng^{1,3}, SHEN Guan-jun², LAI Zhong-ping¹

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China;

2. College of Geographical Sciences, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China;

3. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: This paper introduces the basic principles of isochron $^{26}\text{Al}/^{10}\text{Be}$ burial dating. The $^{26}\text{Al}-^{10}\text{Be}$ concentrations of a set of coeval quartz samples may be grouped into a straight line by using least squares fitting. Then the samples' burial age can be calculated from the slope of the obtained isochron. In the following two cases, the isochron burial dating can address the issues where unknown parameters outnumber constraint equations: 1. the dating of paleosol formation in a sequence of intercalated tills and paleosols to circumvent the presence of unknown $^{26}\text{Al}/^{10}\text{Be}$ inherited from past exposure. 2. the dating of samples with posteriorly produced cosmogenic nuclides due to insufficient shielding. Besides, according to the result of linear fit, whether or not the samples conform to the "simple steady-state erosion model" can be verified. The establishment of isochron method broadens the application range of burial dating. Moreover, this approach can provide an effective means to check the reliability of burial ages.

Key words: $^{26}\text{Al}/^{10}\text{Be}$ burial dating; Isochron; Inherited nuclide; Depth profile

(上接第 58 页)

Efficient Separation and Accurate Isotopic Determination of Lithium in Brine

MA Ru-ying^{1,2}, HAN Feng-qing¹, LUO Chong-guang^{1,2}, YAN Jian-ping^{1,2}, ZHANG Yan-xia^{1,2}

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;

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

Abstract: The significant relative mass difference between the two stable isotopes of lithium makes a great lithium isotopic fractionation in nature materials. Lithium isotopes, as a tracer, have been used to indicate the material source and formation mechanism of lithium deposit. At present, the lithium isotope ratio was measured by thermal ionization mass spectrometry (TIMS) or the multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS). Both methods require the lithium completely separated from other elements. The adsorption method, in all the lithium extractive technique, could produce higher recovery rate and minimize isotopic fractionation. This paper mainly introduced the progress of the separation and accurate isotopic determination of lithium in brine at home and abroad in recent years.

Key words: Lithium; Brine; Lithium isotope ratio