

察尔汗首采区卤水中锂同位素组成

肖应凯 祁海平 王蕴慧 刘卫国 金琳 张崇耿**

(中国科学院盐湖研究所, 西宁 810008)

摘要 本文详细研究了察尔汗首采区卤水及其周边水源中的锂同位素组成, 结果表明, 察尔汗首采区平均 $\delta^6\text{Li}$ 值为 -30.5% , 与海水的 $\delta^6\text{Li}$ 值相似. 这样低的 $\delta^6\text{Li}$ 值与首采区卤水中发生的锂同位素分馏有关, 且受具有低 $\delta^6\text{Li}$ 值的周边补给水的影响.

关键词 盐湖 锂 同位素组成

察尔汗达布逊盐湖及其周围干盐滩是一大型固液相并存的钾镁盐矿床产地. 我国西部最大的钾肥厂—青海钾肥厂就建立在达布逊湖的东南岸, 并以该湖区所产卤水为原料生产 KCl. 为促使青海钾肥厂的建设, 给该厂提供卤水开采过程中水动态水化学变化的资料, 我所对察尔汗首采区进行了包括氢氧同位素在内的多学科的综合研究^[1-3], 并拟将锂同位素示踪和稀释技术应用在首采区水动态研究中. 为此本文详细研究了察尔汗首采区及其周围水域中的锂同位素组成, 查明了首采区卤水与各种水源中锂同位素组成的关系与区别, 为锂同位素示踪技术的应用研究提供了锂同位素背景数据.

实 验

1 样品采集

察尔汗首采区位于察尔汗达布逊湖东岸的干盐滩上, 面积约 70km^2 , 是青海钾肥厂一期工程期间卤水采集区. 为给一期工程卤水开采过程中提供水动态水化学变化资料, 我所在“七·五”和“八·五”期间在首采区范围内, 在不同方位, 不同距离进行了观测井的钻探, 本实验采集了部分钻井的晶间卤水样, 采样位置如图 1 所示. 为了研究首采区卤水与其周边水域 Li 同位素组成间的联系, 我们还采集了部分周边水样, 采集位置如图 1、3 所示.

2 样品制备

对于湖水及晶间卤水样品, 可直接取一定量样品(含锂约 $50\mu\text{g}$); 对于锂含量低的补给水样品需事先蒸发浓缩. 以上样品采用离子交换法分离 Li^[4]. 取约 3ml 样品液, 加 1.0g NaCl 和 15ml 1.2M HCl—80% 甲醇溶液, 倾入离子交换柱中, 并用 1.2M HCl—80% 甲醇溶液淋洗 Li, Li 的回收大于 97%, 由此所引起的 Li 同位素分馏可忽略. 样品中 Li 的含量用原子吸收法测定^[5]. 样品制备中均采用石英亚沸蒸馏水和高纯 HCl, 分析纯甲醇可直接应用.

* 本研究系中科院大型仪器功能开发和国家“八·五”支持项目

** 通讯地址: 西安市, 航空航天部 210 所, 非金属材料室

3 同位素测定^[6]

本研究采用 VG354 型热电离质谱计. 用双带法测量. 电离带和样品带材料分别为 Re 和 Ta, 并事先分别在 4.0A 和 3.0A 下加热去气 45min. 涂样时, 首先将 3 μ l 浓度为 1mgB/ml 的硼酸溶液涂在样品带上, 通以 1.2A 电流蒸至近干, 再涂样品液, 涂入 Li 量约为 1 μ g 左右, 继续蒸干, 装入质谱计. 测定时首先在 10min 内将电离带及样品带加热电流升至 2.60A 和 0.60A, 并调节电离带加热电流, 使温度保持为 1400 $^{\circ}$ C, 调节各聚焦参数和样品带加热电流, 使 $^7\text{Li}^+$ 离子流强度达 2×10^{-11} A 左右. 用磁流跳扫方法测量 $^7\text{Li}^+$ 和 $^6\text{Li}^+$ 离子流. 用此方法测得的 NBS-L-SVLC $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{Li}$ 同位素标准样品的 $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ 平均比值为 0.08221 ± 0.00006 , 与 Flesch 等^[7]报告的标准值 0.0832 ± 0.0002 比较, 得仪器校正系数 $K = 0.0832/0.08221 = 1.0120$. 样品的 Li 同位素组成用 $\delta^6\text{Li}(\%)$ 表示, $\delta^6\text{Li}$ 值按下式计算:

$$\delta^6\text{Li}(\%) = \frac{(^6\text{Li}/^7\text{Li})_{\text{样品}} - (^6\text{Li}/^7\text{Li})_{\text{标准}}}{(^6\text{Li}/^7\text{Li})_{\text{标准}}} \times 1000$$

式中 $(^6\text{Li}/^7\text{Li})_{\text{标准}} = 0.0832$.

结果与讨论

1 首采区晶间卤水的 Li 同位素组成

首采区晶间卤水的锂同位素组成列于表 1.

表 1 首采区晶间卤水的锂同位素组成

样品号	钻井编号	Li 含量 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	采样深度 (m)	$^6\text{Li}/^7\text{Li}$	$\delta^6\text{Li}(\%)$
1	I ₇	16.5	0.50	0.08051	-32.4
2	O I ₂	11.0	0.50	0.08054	-32.0
3-1	O I ₃₋₁	12.0	0.50	0.08092	-27.4
3-2	O I ₃₋₂	13.0	3.0	0.08106	-25.7
3-3	O I ₃₋₃	14.5	6.0	0.08062	-31.0
3-4	O I ₃₋₄	15.0	9.0	0.08062	-30.9
3-5	O I ₃₋₅	15.0	12.0	0.08046	-33.0
3-6	O I ₃₋₆	14.0	15.0	0.07999	-38.6
4	I ₃	23.0	0.50	0.08086	-28.2
5	I ₉	9.5	0.50	0.08076	-29.3
6	II ₁₆	11.0	0.50	0.08078	-29.0
7	II ₂	14.5	0.50	0.08066	-30.5
8	III ₆	9.5	0.50	0.08056	-31.7
9	III ₈	23.0	0.50	0.08044	-33.2
10	III ₁₀	16.0	0.50	0.08082	-28.6
11	IV ₁	7.5	0.50	0.08093	-27.3
12	IV ₅	13.5	0.50	0.08058	-31.4
13	IV ₈	13.5	0.50	0.08052	-32.2
14	V ₂	21.5	0.50	0.08080	-28.8
15	V ₈	11.0	0.50	0.08064	-30.8
16	VI ₃	21.5	0.50	0.08042	-33.4
17	VII ₁	18.0	0.50	0.08080	-28.8
18	VII ₃	24.0	0.50	0.08068	-30.3
19	O VIII ₁	8.5	0.50	0.08110	-25.2
20	IX ₂	9.5	0.50	0.08054	-31.9
21	X ₂	23.5	0.50	0.08055	-31.9
22	达布逊湖水	11.0	0.50	0.08083	-28.5
23	829 泵站	13.0	0.50	0.08058	-31.5
平均		14.8 ± 4.9		0.08066 ± 0.00022	-30.5 ± 2.7

* 样品号同图 1 中编号

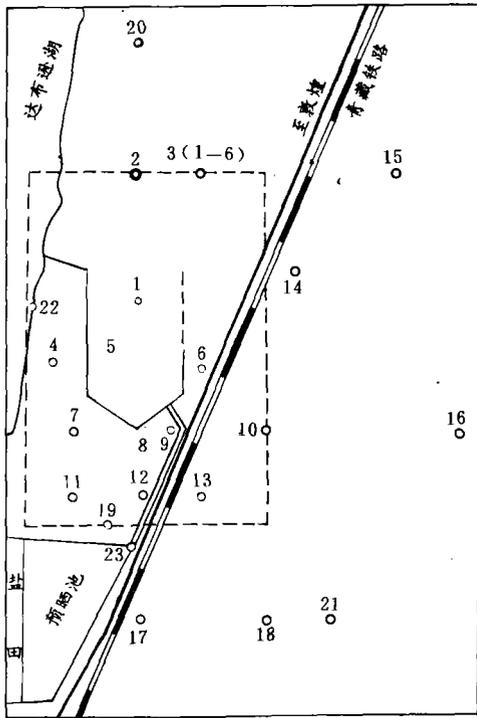


图1 首采区采样位置图

首采区 Li 同位素组成, $\delta^6\text{Li}$ 的变化范围为 $-38.6 \sim -25.2\%$, 平均值为 $-30.5 \pm 2.7\%$, 明显高于大柴达木湖的 $\delta^6\text{Li}$ 值 -21.7% , 并接近于 Chan 测定的海水 $\delta^6\text{Li}$ 值 -32.2% [8-9], 与其所测得的三个盐湖水的 $\delta^6\text{Li}$ 值相近, Chan 认为湖水的 $\delta^6\text{Li}$ 与海水的相似, 除非是湖水的 Li 来自海水, 否则就是与沉积过程有关的 Li 同位素分馏的结果. 对柴达木盆地的研究结果表明 [3], 该地区自海西造山运动以来就已脱离海水, 中生代逐渐形成盆地, 新生代以后出现大量陆相沉积, 进入中、晚更新世时才有大量盐类析出. 由此可见, 察尔汗地区盐湖完全是陆相成因的, B 同位素组成也证明此结论的正确性 [10]. 因此察尔汗首采区低的 $\delta^6\text{Li}$ 值不应与海水有关, 它应是和沉积过程相连的 Li 同位素分馏的结果, 同时还受周围补给河水的 $\delta^6\text{Li}$ 值的控制, 下节将予以详细讨论. 从地区分布上看, 达布逊湖水及首采区西部靠近湖的地区具有较高的 $\delta^6\text{Li}$ 值, 表明西部地区受达布逊湖水的影响. 从图 1 可见, 首采区湖水及晶间卤水由集卤渠汇集, 并由输卤渠送至 829 泵站, 被抽入预晒池. 829 泵站口的 $\delta^6\text{Li}$ 值为 -31.5% , 与首采区平均值 -30.5% 相近, 说明 829 泵站口的卤水是首采

区达布逊湖水与晶间卤水的混合物.

实验中还对 O_2 孔不同深度样品中的锂同位素组成进行了研究. 从总的趋势看, 随样品深度的增加, Li 的浓度逐渐增加, 而 $\delta^6\text{Li}$ 值逐渐降低, 结果绘于图 2, 表明钻孔中 $\delta^6\text{Li}$ 值与深度具有一定的相关性, 这种 $\delta^6\text{Li}$ 随深度增加而逐渐降低的现象与 R. S. Kaufmann [11] 观测到的沉积水中 $\delta^{37}\text{Cl}$ 随深度增加而增加的特性是相似的. Kaufmann 认为这与氯离子的扩散有关. O_2 钻孔中的 Li 浓度也随深度而增加, 有浓度梯度存在, 此时 Li^+ 将从高浓度区向低浓度区扩散. 同一元素的不同同位素的扩散速度与质量有关, 轻同位素具有较大的扩散系数, 因此造成了 ^6Li 在低 Li 浓度溶液区富集. 当然这种相关性只表现在钻孔水中, 在首采区不同孔的 $\delta^6\text{Li}$ 值与 Li 浓度没有明显的相关性, 说明 Li 在横向上的扩散迁移并不重要.

2 首采区某些补给水源的锂同位素组成

首采区的达布逊湖及其晶间卤水区受周边水源的补给, 这些水源主要来自盆地南缘昆仑山的冰雪, 并通过地表河流及地下潜流注入察尔汗. 主要河流有格尔木河, 格尔木西农场河, 托拉海河, 诺木洪河及香日德河, 采样位置如图 3 所示. 它们的 $\delta^6\text{Li}$ 测定值列于表 2, 变化范围为 $-21.5 \sim -11.7\%$, 平均值为 -17.4% , 明显高于首采区卤水的平均 $\delta^6\text{Li}$ 值, -30.5% , 相差达 13.1% , 此结

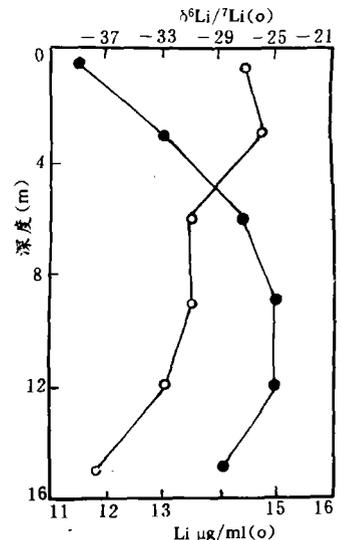


图2 采样深度与 Li 同位素及 Li 含量的关系

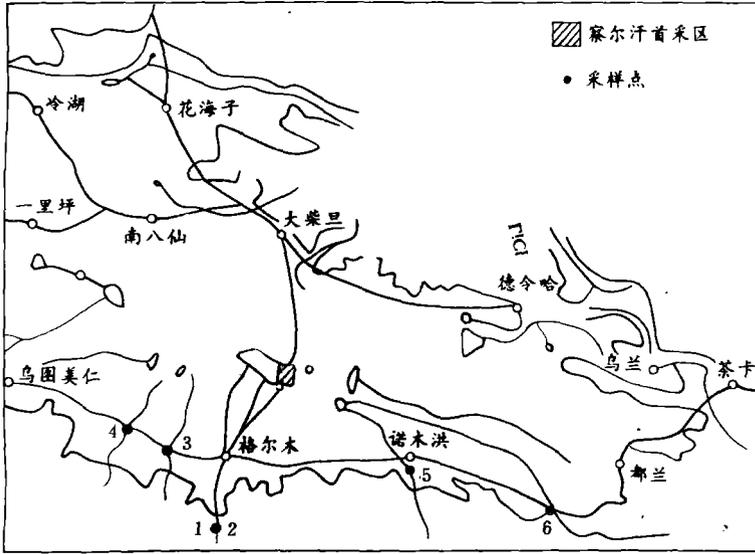


图3 察尔汗地区补给水的采样位置

果表明,相对补给水源,首采区盐湖水及其晶间卤水富集⁷Li,这是卤水中发生了Li同位素分馏的结果.我们对大柴达木湖水及沉积物间的Li同位素分馏研究结果表明^[8],在Li被粘土矿物吸附及进行Li/Mg取代时,⁶Li优先进入固相,平均分馏系数为1.009,分馏系数的大小与Li被粘土矿物吸附的程度有关.对察尔汗盐湖粘土矿物的研究结果表明^[12],沉积物中粘土矿物的含量为20%左右,以伊利石为主,其次为绿泥石,含有少量蒙脱石.沉积物中Li的含量范围

为10—80 $\mu\text{gLi/g}$ ^[3].以前,我们对大柴达木湖水及其沉积物间Li同位素分馏机理进行了详细讨论^[8],察尔汗盐湖的Li同位素分馏特征应该与此相似,即在卤水中,部分Li被粘土矿物吸附,另一部分则发生Li/Mg取代,在这些过程中,⁶Li均优先进入固相而造成在卤水中的贫化.

表2 水源中的Li同位素组成

编号	样品名称	Li含量 ($\mu\text{g/ml}$)	⁶ Li/ ⁷ Li	$\delta^6\text{Li}(\text{‰})$
1	格尔木河水	0.31	0.08222	-11.7
2	格尔木南山地下水	0.49	0.08142	-21.5
3	格尔木西农场河水	0.47	0.08170	-18.0
4	托拉海河水	0.50	0.08173	-17.7
5	诺木洪河水	0.38	0.08142	-21.5
6	香日德河水	0.47	0.08204	-13.9
平均			0.08176	-17.4

* 编号同图3中编号

对大柴达木湖补给水源中Li同位素组成研究结果表明,具有降雨来源的补给水源具有较低的 $\delta^6\text{Li}$ 值^[8].本研究测定的察尔汗各补给河水的 $\delta^6\text{Li}$ 平均值为-17.4‰,与大柴达木湖具有降雨来源的补给水的 $\delta^6\text{Li}$ 值很接近,说明这些补给河水均来自降雨.事实上,察尔汗地区南部的河流均来自昆仑山,与冰雪融化密切相关,这些河水具有低的 $\delta^6\text{Li}$ 值,是造成察尔汗首采区卤水具有低的 $\delta^6\text{Li}$ 值的重要原因.

结 论

首采区Li同位素组成 $\delta^6\text{Li}$ 值与海水的相近似,且明显低于大柴达木湖的 $\delta^6\text{Li}$ 值,这除了与卤水中所发生的Li同位素分馏有关以外,主要还受到周边具有较低 $\delta^6\text{Li}$ 值的补给水的影响.周边补

给水均具有低的 $\delta^6\text{Li}$ 值,表明这些补给水均主要来自降雨.

参 考 文 献

- 1 梁青生,盐湖研究,1990,(3):1-5
- 2 张明刚等,盐湖研究,1990,(1):2-8
- 3 张彭熹,柴达木盆地盐湖,北京:科学出版社,1987,32-175
- 4 肖应凯等,理化检验,化学分册,1983,19(6):41-43
- 5 中国科学院青海盐湖研究所,卤水和盐的分析方法,北京:科学出版社,1988,176
- 6 Xiao Y. K. and Beary E. S., Int. J. Mass spectrom. Ion processes, 1989, 94:101-114
- 7 Flesch G. D., Anderson A. R. JR and Svec H. J., Int J. Mass spectrom. Ion phys, 1973, 12:265-272
- 8 肖应凯等,盐湖研究,1991,(4):13-18
- 9 Chan L. H. and Edmond J. M., Geochim. et Cosmochim. Acta, 1988, 52:1711-1717
- 10 祁海平等,科学通报,1993,38:634-637
- 11 Kaufmann R., Long A., Bentley H. and Davis S., Nature, 1984, 309:338
- 12 徐昶,中国盐湖粘土矿物研究,北京:科学出版社,1993,89

The Investigation for Isotopic Compositions of Lithium in First Exploitation Area in Chaerhan

Xiao Yingkai, Qi Haiping, Wan Yunhui, Liu Weiguo, Jin Lin and Zhang Chonggeng
(Institute of Salt Lakes, Academia Sinica, Xining 810008)

ABSTRACT

The lithium isotopic compositions of brine and source water in the first exploitation area in Chaerhan have been studied. The results show that the average $\delta^6\text{Li}$ value for this area is -30.5% , which is similar to that of sea water. The low $\delta^6\text{Li}$ value is relative to isotopic fractionation of lithium associated with lithium incorporation into clay minerals and isomorphous substitution between lithium and magnesium and affected by source water which has low $\delta^6\text{Li}$ values.

Keywords Salt lake, Lithium, Isotopes composition