

锂同位素地球化学研究进展

卿德林^{1,2}, 马海州¹, 李斌凯¹

(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(⁶Li 和 ⁷Li) 相对质量差较大, 因此锂同位素分馏比较显著。由于分析测量技术的改进和完善, 锂同位素地球化学近年来有了长足的发展。研究表明, 温度是控制锂同位素分馏的一个重要因素。此外, 锂在不同矿物中配位结构和化学键强度的差异也会影响共存相之间的锂同位素分馏。由于锂同位素存在较大的分馏和不同地质体中截然不同的 $\delta^7\text{Li}$ 值, 锂同位素地质应用范围十分广泛。目前, 锂同位素在地表风化、海底热液和洋壳蚀变、板块俯冲、示踪卤水来源和演化等方面的研究中成效显著, 并且开始应用到矿床学中。

关键词: 锂同位素; 分馏机理; 地质应用

中图分类号: P597.2

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2011)04-0064-09

前言

锂在自然界广泛分布于各种岩石、矿物和流体中, 并且在各种地质作用过程中表现活跃。因此, 对锂同位素组成变化的研究能够为揭示各种地质作用提供重要线索和证据。事实上, 对锂同位素的研究可以追溯到 20 世纪 30 年代^[1]。由于分析测量技术上的困难, 分析精度长期达不到要求, 锂同位素地球化学的发展受到很大阻碍。从 20 世纪 80 年代末期开始, 随着热电离质谱(TIMS)、二次离子质谱(SIMS), 尤其是多接受电感耦合等离子体质谱(MC-ICP-MS)的发展和广泛应用, 锂同位素组成的精确测量成为可能^[2-4]。随着高精度锂同位素测量方法的建立^[5-7], 锂同位素进入了实际地质应用阶段, 并取得了重要成果。

1 锂同位素概述

1.1 锂同位素的基本性质

锂是一种碱金属元素, 原子序数为 3, 在稳定同位素家族中属于较轻的元素。锂有两个稳定同位素⁶Li 和 ⁷Li, 它们在自然界的丰度分别为 7.5% 和 92.5%。锂具有一些特殊的地球化学性质。1) 锂离子具有与镁离子($\approx 0.57 \times 10^{-10} \text{ m}$) 相近的离子半径($\approx 0.59 \times 10^{-10} \text{ m}$), 因此, 在矿物晶体结构中 Li^+ 经常以类质同象的方式取代 Mg^{2+} ; 2) 锂在地幔部分熔融和岩浆结晶过程中为中等不相容元素^[8], 因此, 能够在地幔和地壳中广泛分布, 并且在地壳中更为富集; 3) 在许多与流体有关的过程, 如洋壳蚀变和板块俯冲过程中, 锂具有强烈的流体活动性, 并且在这些过程中发生较大的同位素分馏^[9]; 4) 锂的两个同位素⁶Li 和 ⁷Li 具有较大的质量差(约 16.7%), 导致其在各种地质过程中

收稿日期: 2011-07-28; 修回日期: 2011-09-10

基金项目: 国家青年自然科学基金(40903024) 资助

作者简介: 卿德林(1986-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为同位素地球化学。E-mail: qdl6840@163.com。

产生较大的同位素分馏^[10]。这些特性使锂同位素体系成为一个良好的地球化学示踪工具。

1.2 自然界中锂同位素的分布特征

到目前为止,锂同位素组成在各种地质体中的分布还处于数据积累阶段,根据近年来报道的数据,可以大致勾画出自然界中锂同位素组成的总体变化(图 1)。

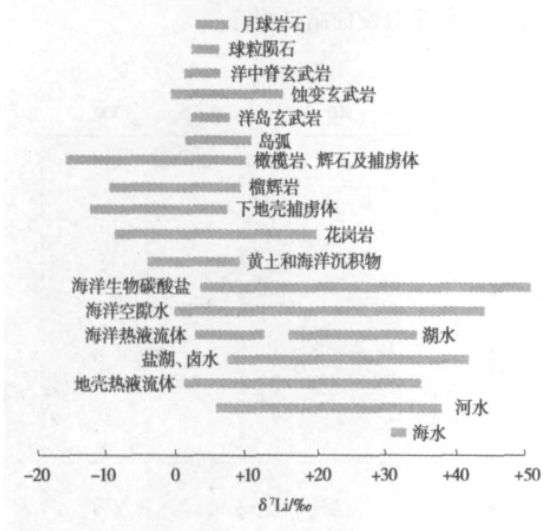


图 1 天然样品的锂同位素分布^[11]

Fig.1 Li isotopic composition of various reservoirs

1.3 锂同位素测量方法

锂在地质体中的含量很低,并且锂同位素在各种地质过程中分馏明显,因此准确测定锂同位素组成存在很大的困难。随着锂同位素地球化学的发展,对锂同位素组成测定的精度要求越来越高。目前建立的锂同位素高精度测量方法主要有热电离质谱法(TIMS)^[12-13]、多接受电感耦合等离子体质谱法(MC-ICP-MS)^[14-15]和离子探针法(Ion probe)^[16]3种,其中离子探针法使用较少,主要用于陨石的锂同位素测量。这3种测量方法各有特点,详见表1。

最近几年报道的数据多采用 MC-ICP-MS 法测定。

早期很多学者曾使用 $\delta^6\text{Li}$ 来表示锂同位素组成,1996 年 IUPAC 规定锂同位素数据统一用 $\delta^7\text{Li}$ 表示:

$$\delta^7\text{Li}(\text{‰}) = \left[\left(\frac{{}^7\text{Li}}{{}^6\text{Li}} \right)_{\text{样品}} / \left(\frac{{}^7\text{Li}}{{}^6\text{Li}} \right)_{\text{标准}} - 1 \right] \times 1\,000.$$

目前国际上通用的锂同位素标准物质有两种,一种是美国国家标准局(NIST)的 L-SVEC 碳酸锂^[17],另一种是欧洲共同体联合研究中心核测量中心局(CBNM)的 IRMM-016^[18]。

表 1 不同锂同位素测量方法的比较

Table 1 Comparison of different lithium isotope measurement methods

	优点	缺点	精度
热电离质谱法	分析精度高	对样品的纯度要求苛刻,所需样品量大; 分析时间较长,工作效率较低	可达 0.3‰
多接受电感耦合等离子体质谱法	分析精度较高; 所需样品少(40 ng); 测试速度快(8 min/个)	样品需经过分离纯化过程; 质量歧视效应较大	0.5‰
离子探针法	样品无需经过分离纯化过程	分析精度较差	1.0‰~3.4‰

2 锂同位素分馏机理

锂同位素的分馏机理是讨论锂同位素所有问题的基础。近年来学者们的研究取得了很多重要成果。

研究表明,温度是控制锂同位素分馏的一个关键因素。为了定量研究温度对锂同位素分

馏的控制作用,Wunder 等^[19]对单斜辉石(以锂辉石为代表)与含 Cl^- 和 OH^- 的水溶液之间的锂同位素分馏进行了实验(实验条件:压强 2.0 GPa,温度 500~900℃)。结果发现 ^7Li 总是优先进入流体相,而且锂同位素的分馏具有温度依赖性(图 2),两者之间的关系为

$$\delta^7\text{Li}_{\text{Cpx-fluid}} = -4.61 \times (1\,000/T[\text{K}]) + 2.48(R^2 = 0.86). \quad (1)$$

式(1)比较适用于定量评价水-岩反应过程中锂在八面体配位矿物(如辉石、角闪石、云母和绿泥石)与流体之间的分馏情况。Wunder 等的实验表明,随着温度的升高,锂同位素的分馏程度减小,这一结论与高温体系锂同位素分馏作用不明显是一致的。

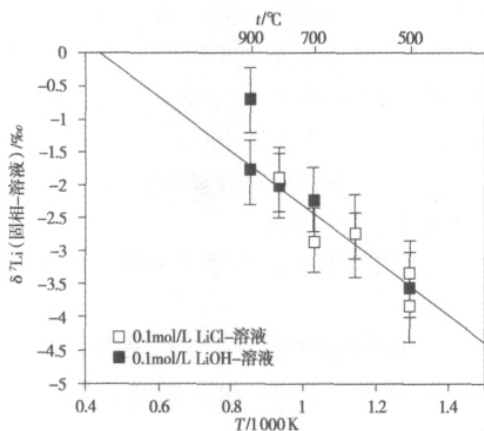


图2 锂辉石与含 Cl^- 和 OH^- 的水溶液在不同温度下的锂同位素分馏^[19]

Fig. 2 Plot of experimentally determined lithium-isotope fractionation versus reciprocal temperature between spodumene and 0.1 mol/L LiCl-fluid and between spodumene and 0.1 mol/L LiOH-fluid

实验显示,在岩浆温度下,矿物和共存流体之间可能会发生锂同位素的扩散分馏^[20]。由于 ^6Li 与 ^7Li 在水-岩作用过程中具有不同的扩散行为(^6Li 的扩散速率是 ^7Li 的1.034倍),所以岩浆过程中的扩散作用会导致锂同位素的较大分馏^[21]。Teng等^[22]发现富含锂的伟晶岩和围岩之间的锂同位素分馏高达30‰左右,他们将这种极端的同位素分馏归因于伟晶岩与围岩之间锂含量以及 ^6Li 与 ^7Li 之间扩散系数的差异。

Oi等^[23]指出,除了温度,共存相之间配位数的差异是控制Li同位素分馏的第一要素,较轻的同位素倾向于占据较高的配位点。Schauble^[24]的实验证明了这一结论。Wunder等^[25]在对十字石、云母和水溶液之间进行的锂同位素分馏实验(十字石-水溶液体系实验条件:压强3.5 GPa,温度670~880℃;云母-水溶液体系实验条件:压强2.0 GPa,温度300~500℃)中发现,在云母-水溶液体系中, ^7Li 倾

向于进入液相,锂同位素的分馏符合对温度的依赖性。而在十字石-水溶液体系中, ^7Li 略微倾向于进入十字石(图3)。他们认为这种截然相反的锂同位素分馏行为是Li在不同固相中配位数的差异造成的(Li在云母中为六配位,在十字石中为四配位)。Jahn等^[26]的实验证实锂在液相中的配位数(~4.5)高于锂在十字石中的配位数(4),这一结论与Wunder等的实验中锂同位素分馏的结果相符。

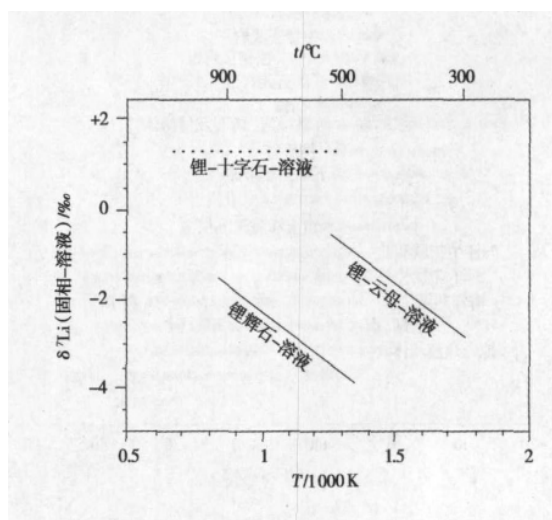


图3 锂辉石-流体、云母-流体和十字石-流体在不同温度下的锂同位素分馏^[25]

Fig. 3 Plot of experimentally determined lithium-isotope fractionation versus reciprocal temperature between spodumene and fluid, Li-mica and fluid, and Li-staurolite and fluid

然而,Wunder等^[27]在实验中发现,尽管锂辉石和云母具有相同的配位数(六配位),锂辉石-水溶液体系和云母-水溶液体系却显示出不同的分馏行为(图3)。这种现象不能简单地用配位理论来解释。他们使用键价模型来解释这种现象,其基本原理为, ^7Li 倾向于进入具有较强化学键即具有较大Li的总键价的矿物多面体。在具有相同配位数的前提下,平均Li-O(H)键较短的矿物多面体具有较大的Li的总键价(表2),因此 ^7Li 倾向于进入平均Li-O(H)键较短的矿物,从而使相应的矿物与流体之间产生较小的Li同位素分馏。平均Li-O(H)较短的云母与水溶液产生的Li同位素分馏小于锂辉石-水溶液体系产生的Li同

位素分馏。图 4 显示了不同矿物的平均 Li-O(H) 键与 $\delta^7\text{Li}_{\text{固相-液相}}$ 之间的关系。利用键价模型可以解释角闪石—水溶液体系比云母—水溶液体系显示更大的锂同位素分馏(锂在角闪石中为五配位,在云母中为六配位)。

表 2 不同矿物平均 Li-O 键长与 Li 的总键价之间的关系
Table 2 Relationship of mean Li-O distances and bond valences of different minerals

	Li 的配位数	平均 Li-O 键长/(10^{-1}nm)	Li 的总键价	数据来源
钾—十字石	4	1.922	1.077	[25]
锂—角闪石	5	2.146	0.865	[28]
锂—云母	6	2.079	1.186	[25]
锂辉石(常压,760℃)	6	2.243	0.836	[29]
锂辉石(常压,300℃)	6	2.222	0.874	[29]
锂辉石(常压,−219℃)	6	2.202	0.914	[30]
锂辉石(3.16GPa,室温)	6	2.190	0.936	[31]
锂辉石(3.34GPa,室温) ^a	6	2.177	0.996	[31]
锂辉石(8.84GPa,室温) ^a	6	2.100	1.144	[31]

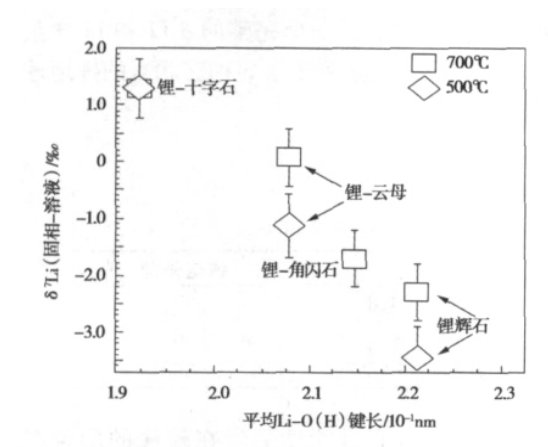


图 4 不同矿物平均 Li-O 键长和 $\delta^7\text{Li}_{\text{固相-溶液}}$ 值之间的关系^[27]
Fig. 4 Experimentally determined $\delta^7\text{Li}_{\text{solid-fluid}}$ values of different solid-fluid systems at 500 and 700 °C versus mean Li-O(H) distances of respective phases from structural investigations at ambient conditions

3 锂同位素的地质应用

3.1 地表风化过程中的应用

研究表明,上地壳的平均锂含量为(35 ± 11) × 10⁻⁶,平均 $\delta^7\text{Li}$ 值为 0 ± 2‰^[22]。Huh 等^[32] 在对 Orinoco 盆地主要支流河水及其悬浮物的锂同位素组成进行研究之后发现,全流域悬浮物的 $\delta^7\text{Li}$ 值相近(− 1.9‰ ~ +

6.5‰),而不同地区河水的 $\delta^7\text{Li}$ 值差异明显(地遁区为 + 7.1‰ ~ + 22.5‰,安第斯山区为 + 22.5‰ ~ + 30.9‰)。他们认为风化程度是影响河水锂同位素组成的主要因素,流域岩性是次要因素。Pistiner 和 Henderson^[33] 通过实验模拟了岩石风化过程。他们用水铝矿、天然蒙脱石和氢氧化铁胶体与已知同位素组成的锂溶液反应,观察其表面吸附过程的锂同位素分馏。结果表明,不同矿物在表面吸附过程中的锂同位素分馏差别非常大,水铝矿吸附过程发生显著的锂同位素分馏,分馏系数 $K = 0.986$,氢氧化铁胶体吸附过程中伴随着一定的分馏,而蒙脱石吸附过程几乎不发生锂同位素分馏。

汪齐连等^[34] 对长江流域干流和主要支流的水体和悬浮物开展了锂同位素地球化学的初步研究,发现悬浮物的锂同位素组成比较稳定,变化于 − 4.7‰和 + 0.7‰之间,而且总是低于相应水体的锂同位素组成。水体 Li 摩尔浓度的倒数(1/Li) 和 $\delta^7\text{Li}$ 值之间存在明显的正相关关系(图 5)。因此,他们认为水体中的 Li 来源于两端元物质的混合,其一可能是蒸发盐岩及深部热泉,其二可能是硅酸盐。

3.2 海底热液和洋壳蚀变

热液流体中锂的含量为 370 ~ 1 421 μmol/kg,明显高于海水的锂含量

(26 $\mu\text{mol/kg}$), 热液流体的 $\delta^7\text{Li}$ 值为 +2.6‰ ~ +11.6‰, 高于新鲜玄武岩的 $\delta^7\text{Li}$ 值(+3.4‰ ~ +4.7‰), 低于海水的平均 $\delta^7\text{Li}$ 值(31.5‰)^[35]。

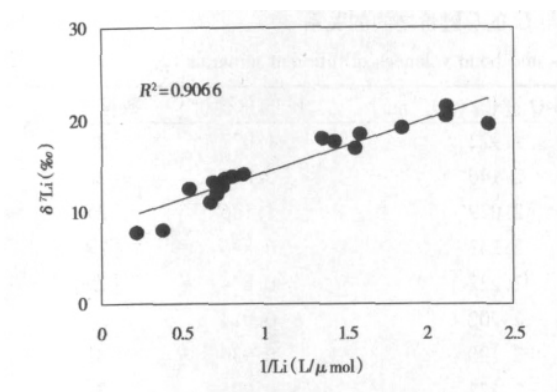


图 5 长江流域水体 Li 与 $\delta^7\text{Li}$ 的相关性^[34]
Fig. 5 Relationship between Li and $\delta^7\text{Li}$ of dissolved load in the Yangtze river main channel

洋壳与海水之间的蚀变在海洋的化学库中

扮演着重要角色,元素及同位素交换的方向及程度决定于温度和流体的渗透性。低温时(<150℃),锂进入到次生矿物相;高温时(200~400℃)锂从玄武岩中淋滤出来^[36]。热液在喷出海底之前会与洋中脊玄武岩发生高温蚀变反应,锂非常活跃地参与了其中的化学交换,从而导致流体的锂含量大大增加,同时导致高温蚀变玄武岩的 $\delta^7\text{Li}$ 值低于新鲜玄武岩。

低温蚀变玄武岩是玄武岩与温度较低的流体发生蚀变后的产物,流体中海水所占比重很大。如前所述,低温蚀变时锂进入次生矿物。因此,蚀变程度越高的玄武岩锂含量就越高。由于海水的高 $\delta^7\text{Li}$ 值,与低温流体发生相平衡的低温蚀变玄武岩的 $\delta^7\text{Li}$ 值高于新鲜玄武岩和高温蚀变玄武岩,从高温蚀变玄武岩到低温蚀变玄武岩构成了一个完整的 $\delta^7\text{Li}$ 和 Li 含量升高的序列。表 3 列出了 3 种玄武岩的锂地球化学特征。

表 3 3 种玄武岩的锂地球化学特征
Table 3 Lithium geochemical characteristics of three kinds of basalts

	$w(\text{Li})/10^{-6}$	$\delta^7\text{Li}/\text{‰}$	数据来源
高温蚀变玄武岩	0.60 ~ 4.61	-2.1 ~ +4.8	[37]
新鲜玄武岩	5.36 ~ 6.10	+3.4 ~ +4.7	[36]
低温蚀变玄武岩	6.97 ~ 75.5	+7.5 ~ +13.7	[36]

3.3 板块俯冲和壳-幔物质演化

在板块俯冲过程中,俯冲板片首先由于挤压而释放出孔隙水,之后随着进一步的俯冲、温度升高而发生一系列的递进脱水反应。与地表环境相似, ^7Li 在这个过程中倾向于进入流体相,从而导致脱水流体具有高 $\delta^7\text{Li}$ 的特征。脱水流体交代上覆的地幔楔,能够使其发生熔融并引起岛弧岩浆的生成,从而使一些岛弧岩浆岩具有高 $\delta^7\text{Li}$ 的特征。Moriguti 等^[38] 采用的流体-地幔楔二元混合模型(图 6)在一定程度上有效的解释了岛弧岩浆的锂同位素特征。蚀变洋壳和沉积物对流体的贡献大小,直接影响着流体的锂同位素组成,通过调整二者之间的比例,可以使模型值尽可能与真实值一致,IZU 为 95:5,NE Japan 为 90:10。与 NE Japan 相比,IZU 地区俯冲板片的俯冲角度为 50°,而 NE Ja-

pan 为 30°,这有可能使后者在较浅的层位脱水,最终导致较少的锂进入到 NE Japan 的弧下地幔区。

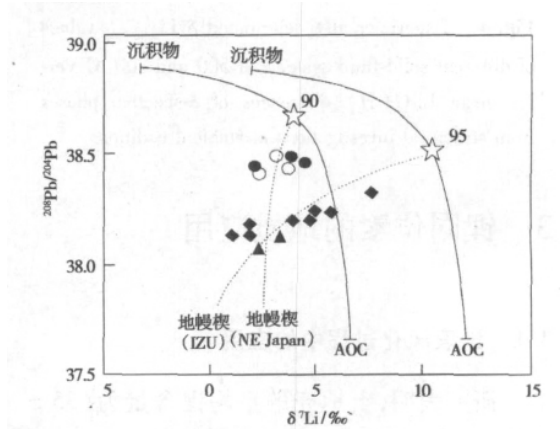


图 6 流体-地幔楔混合组分模拟曲线^[38]
Fig. 6 The mixing components between slab derived fluid and mantle wedge showing variation of $\delta^7\text{Li}$ versus Pb isotope

然而,大部分岛弧岩浆的 $\delta^7\text{Li}$ 值并没有显示出与幔源岩浆的显著差异。Tomascak 等^[39]认为流体在到达岛弧岩浆区之前,与上覆的地幔橄榄岩发生再平衡,改变了原有流体的锂同位素特征,因此 kurile 和 Sunda 地区的岛弧熔岩的 $\delta^7\text{Li}$ 值并没有体现出流体的特征。

随着洋壳的继续俯冲,温度和压力不断升高,板片-流体之间的锂同位素分馏逐渐减弱,加之低温阶段脱水流体带走了大量的⁷Li。因此,深俯冲阶段的板片和流体都产生了低 $\delta^7\text{Li}$ 值的特征。具有轻锂同位素特征的板片继续俯冲至地幔深度并参与地幔的物质再循环,从而使幔源物质的锂同位素组成在一个较大的范围变化。

阿尔卑斯榴辉岩具有非常轻的锂同位素组成,它为俯冲洋壳脱水过程中重锂的损失提供了证据。汤艳杰等^[40]采用了 Zack 等的瑞利蒸馏模型模拟了汉诺坝橄榄岩中的锂同位素分馏。他们认为来自再循环的蚀变洋壳所释放的低 $\delta^7\text{Li}$ 熔体与地幔橄榄岩的相互作用造成了汉诺坝橄榄岩中的锂同位素分馏特征。

3.4 示踪卤水来源和演化

肖应凯等^[41]对大柴达木湖卤水、沉积物和水源进行的锂同位素研究中,发现大柴达木湖卤水的平均 $\delta^7\text{Li}$ 值为 +22.2‰,明显低于海水的 $\delta^7\text{Li}$ 值(31.5‰)。这一结论与由硼同位素得出的结论一致,表明了大柴达木湖的非海相成因;另外,卤水的 $\delta^7\text{Li}$ 值总是高于相应的沉积物,卤水与沉积物之间的锂同位素分馏系数为 1.009,他们认为这是锂被粘土矿物吸附和 Li^+ 与 Mg^{2+} 之间置换的结果。在上述过程

中,⁶Li 优先从液相中移出而富集在固相中。 $\delta^7\text{Li}$ 值和 Li/Cl 值结合硼同位素特征表明卤水可能来源于雨水和深部水。

Bottomley 等^[42]在研究加拿大耶洛奈夫 Miramar Con 金矿卤水时发现其浅层卤水锂含量为 39 ~ 99 $\mu\text{g/L}$,深层卤水锂含量更是高达 4.3 mg/L。卤水的 $\delta^7\text{Li}$ 值在 +33.3‰和 +41.8‰之间,Li/Br 值为 0.025 4 ~ 0.032 5。综合锂、硼同位素和主要离子特征,他们认为该卤水起源于海水。该卤水的锂同位素组成相对于海水略微富集⁷Li,可能是由于次生矿物优先吸附⁶Li 而引起同位素分馏所造成的。

3.5 在矿床学中的应用

Chan 等^[43]通过对全球海洋锰铁矿床的锂同位素研究发现,在 Fe-Mn 矿床中,水成型结壳的 Li 含量为 $0.6 \times 10^{-6} \sim 10 \times 10^{-6}$,热液型结壳的 Li 含量为 $148 \times 10^{-6} \sim 1188 \times 10^{-6}$,而水成-热液和水成-成岩型结壳的 Li 含量中等为 $2.4 \times 10^{-6} \sim 62 \times 10^{-6}$ 。通过分析锰铁矿床表层吸附物和矿物晶格内吸附物的锂同位素组成,他们得出如下结论。1) 相对于水成结壳,Li 主要赋存于热液矿床中,通过锂含量可以提供相应矿床的来源信息;2) 锰铁矿床中 Li 主要是以水合离子形式($\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4^+$)赋存于 MnO_2 表面,结壳中 Mn 和 Fe 的绝对和相对含量可以控制矿床中 Li 的含量;3) Fe-Mn 结壳原始的同位素特征经过沉积后与海水发生交换而完全改变,因此结壳中的 $\delta^7\text{Li}$ 值不能作为判断海水 Li 同位素组成长期变化的证据;4) Mn-Fe 氧化物-氢氧化物晶格内层在吸附 Li 形成络合物的过程中优先吸附⁶Li。

表 4 四川甲基卡锂多金属矿床锂辉石和黑云母的锂质量分数和同位素组成^[44]
Table 4 Lithium concentrations and isotope compositions of spodumene and biotite from the Jiajika lithium polymetallic deposit, Sichuan Province

样号	样品描述	$w(\text{Li})/10^{-6}$	$\delta^7\text{Li}/\text{‰}$
308	伟晶岩中锂辉石	34 264	-0.4
134-4	伟晶岩中锂辉石	33 592	-0.6
JY-4	二云母花岗岩中黑云母	7 350	+0.79 / +0.49

苏媛娜等^[44]在对四川甲基卡伟晶岩型锂多金属矿床的研究中发现,锂辉石和二云母花岗岩(二云母花岗岩中黑云母的锂同位素特征可以代表其寄主花岗岩的特征)的锂同位素组

成在误差范围内具有非常好的一致性(表 4), 证明锂辉石来源于二云母花岗岩。这一结论与前人在包裹体、同位素地球化学和年代学方面的证据相一致。

4 结 语

锂同位素的特性使其成为一个良好的地球化学示踪工具。如前所述, 锂同位素地球化学在地表风化、海底热液和洋壳蚀变、板块俯冲和壳-幔物质演化、示踪卤水来源和演化等方面取得了大量成果, 并且开始应用到矿床学的研究。通过对锂同位素尤其是锂同位素分馏机理的进一步研究, 锂同位素地球化学将在地球科学中得到更广泛的应用。

参考文献:

- [1] 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 (8) : 429 - 438.
- [2] Tomascak P B, Carlson R W, Shirey S B. Accurate and precise determination of Li isotopic compositions by multi-collector sector ICP - MS [J]. Chemical Geology, 1999, 158 (1 - 2) : 145 - 154.
- [3] Brooker R A, James R H, Blumdy J D. Trace elements and Li isotope systematics in Zabargad peridotites: evidence of ancient subduction processes in the Red Sea mantle [J]. Chemical Geology, 2004, 212 (1 - 2) : 179 - 204.
- [4] Bell D R, Hervig R L, Buseck P R, *et al.* Lithium isotope analysis of olivine by SIMS: Calibration of a matrix effect and application to magmatic phenocrysts [J]. Chemical Geology, 2009, 258 (1 - 2) : 5 - 16.
- [5] Chan L H. Lithium isotope analysis by thermal ionization mass spectrometry of lithium tetraborate [J]. Analytica Chimica Acta, 1987, 59 (22) : 2662 - 2665.
- [6] Xian Y K and Beary E S. High-precision isotopic measurement of lithium by thermal ionization mass spectrometry [J]. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 1989, 94 (1 - 2) : 101 - 114.
- [7] You C F, Chan L H. Precise determination of lithium isotopic composition in low concentration natural samples [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1996, 60: 909 - 915.
- [8] Ryan J G, Langmuir C H. The systematics of lithium abundances in young volcanic rocks [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1987, 51 (6) : 1727 - 1741.
- [9] Branan J M, Ryerson F J, Shaw, H F. The role of aqueous fluids in the slab-to-mantle transfer of boron, beryllium, and lithium during subduction: Experiments and models [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1998, 62 (19 - 20) : 3337 - 3347.
- [10] Huh Y, Chan L H, Zhang L B, *et al.* Lithium and its isotopes in major rivers: Implications for weathering and the oceanic budget [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1998, 62 (12) : 2039 - 2051.
- [11] Tomascak P B. Developments in the understanding and application of lithium isotopes in the earth and planetary sciences [C] // Johnson C, Beard B, Albarede F, eds. Geochemistry of non-traditional isotopes systems • Minneapolis: American Mineralogical Society and American geochemical society, 2004, 55: 153 - 195.
- [12] 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 (2 - 3) : 215 - 220.
- [13] 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.
- [14] Tomascak P B, Tera F, Helz R T, *et al.* The absence of lithium isotope fractionation during basalt differentiation: New measurements by multi-collector sector ICP-MS [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1999, 63 (6) : 907 - 910.
- [15] Tomascak P B, Ryan J G, Defant M J. Lithium isotope evidence for light element decoupling in the Panama subarc mantle [J]. Geology, 2000, 28 (6) : 507 - 510.
- [16] Chaussidon M, Robert F. $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ and $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ variations in chondrites from the Semarkona unequilibrated chondrite [J]. Earth and Planetary Science Letters, 1998, 164 (3 - 4) : 577 - 589.
- [17] Flesch G D, Anderson A J, Svec H J. A secondary isotopic standard for $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ determinations [J]. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 1973 (12) : 265 - 272.
- [18] Michels E and Bivrey 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 (2) : 265 - 274.
- [19] Wunder B, Meixner A, Romer RL, *et al.* Temperature-dependent isotopic fractionation of lithium between clinopyroxene and high-pressure hydrous fluids [J]. Contrib Mineral Petrol, 2006, 151 (1) : 112 - 120.
- [20] Lynton S L, Walker R J, Candela P A. Lithium isotopes in the system Qz-Ms-fluid: an experimental study [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 2005, 69 (13) : 3337 - 3347.
- [21] Richter F M, Davis A M, Depaolo D J, *et al.* Isotope frac-

- tionation by chemical diffusion between molten basalts and rhyolite [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2003, 67(20): 3905–3923.
- [22] Teng F Z, McDonough W F, Rudnick R L, *et al.* Diffusion-driven extreme lithium isotopic fractionation in country rocks of the Tin Mountain pegmatite [J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2006, 243(3–4): 701–710.
- [23] Oi T, Nomura M, Musashi M, *et al.* Boron isotopic compositions of some boron minerals [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1989, 53(12): 3189–3195.
- [24] Schauble E A. Applying stable isotope fractionation theory to new systems [C] // Johnson C M, Bcard B I, Aibaredo F, eds. *Geochemistry of non-traditional stable isotopes*. Washington: Rev. Mineral. Geochem., 2004, 55: 65–111.
- [25] Bernd W, Anette M, Roy R, *et al.* Lithium isotope fractionation between Li-bearing staurolite, Li-mica and aqueous fluids: An experimental study [J]. *Chemical Geology*, 2007, 238(3–4): 277–290.
- [26] Jahn S, Wunder B. Lithium speciation in aqueous fluids at high P and T studied by ab initio molecular dynamics and consequences for Li-isotope fractionation between minerals and fluids [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2009, 73(18): 5428–5434.
- [27] Bernd W, Anette M, Roy R, *et al.* Li-isotope fractionation between silicates and fluids: Pressure dependence and influence of the bonding environment [J]. *European Journal of Mineralogy*, 2011, 23(3): 333–342.
- [28] Iruata M C, Whittaker E J W. A three-dimensional refinement of the structure of holmquistite [J]. *Acta Cryst.*, 1975, 31(15): 145–150.
- [29] Cameron M, Sueno S, Prewitt C T, *et al.* High-temperature crystal chemistry of acmite, diopside, hedenbergite, jadeite, spodumene, and ureyite [J]. *Am. Miner.*, 1973, 58(7–8): 594–618.
- [30] Tribaudino M, Nestola F, Prencipe M, *et al.* A single-crystal neutron diffraction investigation of spodumene at 54K [J]. *Chem. Miner.*, 2003, 41: 521–527.
- [31] Artl T, Angel R J. Displacive phase transitions in C-centred clinopyroxenes: spodumene, $\text{LiScSi}_2\text{O}_6$ and ZnSiO_3 [J]. *Chem. Miner.*, 2000, 27(10): 719–731.
- [32] Huh Y, Chan L H, Edmond J M. Lithium isotopes as a probe of weathering processes: Orinoco River [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2001, 194(1–2): 189–199.
- [33] Pistiner J S, Henderson G M. Lithium-isotope fractionation during continental weathering processes [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2003, 214(1–2): 327–339.
- [34] 汪齐连, 刘从强, 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.
- [35] Nakals N Y. Accurate and precise isotopic determination of igneous rock samples using multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2002, 456(2): 271–281.
- [36] Chen L H, Edmond J M, Thompson G, *et al.* Lithium isotope composition of submarine basalts: implications for the lithium cycle in the oceans [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1992, 108: 151–160.
- [37] Macenheimer A J, Spivack J, Alt J C, *et al.* Borehole fluid chemistry in Hole 504B, Leg 137 Formation water or in-situ reaction? [J]. *Proceeding of the Ocean Drilling Program, Scientific results*, 1995, 137/140: 141–152.
- [38] Takuya M, Tomoyuki S, Eizo N. Lithium, boron and lead isotope and trace element systematics of Quaternary basaltic volcanic rocks in northern Japan: mineralogical controls on slab derived fluid composition [J]. *Chemical Geology*, 2004, 212(1–2): 81–100.
- [39] Tomascak P B, Widom E, Benton L D, *et al.* The control of lithium budgets in island arcs [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2002, 196(3–4): 227–238.
- [40] 汤艳杰, 张宏福, 英基丰. 锂同位素分馏机制讨论 [J]. *地球科学-中国地质大学学报*, 2009, 34(1): 43–55.
- [41] 肖应凯, 祁海平, 王慧慈, 等. 青海大柴达木湖卤水、沉积物和水源中锂同位素组成 [J]. *地球化学*, 1994, 23(4): 329–338.
- [42] 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.
- [43] Chart L H, Hein J R. Lithium contents and isotopic compositions of ferro-manganese deposits from the global ocean [J]. *Deep - Sea Research*, 2007, 54(11–13): 1147–1162.
- [44] 苏媛娜, 田世洪, 侯增谦, 等. 锂同位素及其在四川甲基卡伟晶岩型锂多金属矿床研究中的应用 [J]. *现代地质*, 2011, 25(2): 236–242.

Lithium Isotope Geochemical Research Progress

QING De-lin^{1,2}, MA Hai-zhou¹, LI Bin-kai¹

- (1. *Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;*
2. *Graduate University of Chinese Academy of Science, Beijing, 100039, China*)

Abstract: Lithium has two stable isotopes(⁶Li and ⁷Li) with great mass difference. Hence, Lithium isotope fractionation is significant. Due to the improvement of analysing and measuring technology, lithium isotope geochemistry has been developing rapidly. Researches have shown that temperature is a key factor which control lithium isotope fractionation. In addition, The difference of lithium coordination in different minerals and bond strength can also affect lithium isotope fractionation. Larger isotope fractionation and different lithium isotopic values in geological reservoirs make lithium isotope geological application very extensive. Up to now, lithium isotope research has made great achievements in continental weathering, submarine hydrothermal solution and oceanic crust altering, plates subduction and brine origin and evolution tracing. Furthermore, lithium isotope has been applied to deposit research.

Key words: Lithium isotope; Fractionation mechanism; Geological application

(上接第 57 页)

Influence of Mg²⁺ Doping on the Structure and Electrochemical Performances of LiFePO₄/C Cathode Material

WANG Li-na

- (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: Mg²⁺ doped LiFePO₄/C cathode material was synthesized from LiOH•H₂O, Fe(NO₃)₃•9H₂O, and NH₄H₂PO₄ by an aqueous solution method with magnesium acetate as magnesium source. Influence of Mg²⁺ doping on the structure, morphology and electrochemical properties of LiFePO₄/C cathode material were tested by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Cyclic voltammetry (CV), EIS and galvanostatic charge-discharge test. The results showed Mg²⁺ doping didn't change olivine structure of LiFePO₄. At 0.1 C (1 C = 170 mAh/g) rate, a initial discharge capacity of Mg²⁺ doped material is 159 mAh/g, but that of undoped material is 153 mAh/g. After 20 cycles, the capacity of Mg²⁺ doped material is almost no fading. Impedance R_{ct} of the Mg²⁺ doped material is 322.8 Ω. while that of the undoped material is 463.1 Ω.

Key words: Magnesium acetate; Doping; LiFePO₄/C; Lithium-ion battery