

文章编号: 0254-5357(2015)01-0028-12

DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.2015.01.004

# 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

赵 悅<sup>1</sup>, 侯可军<sup>1</sup>, 田世洪<sup>1</sup>, 杨 丹<sup>1</sup>, 苏媛娜<sup>2</sup>

(1. 中国地质科学院矿产资源研究所, 国土资源部成矿作用与资源评价重点实验室, 北京 100037;  
2. 中国地质科学院水文地质环境地质研究所, 河北 石家庄 050061)

**摘要:** 锂同位素研究是非传统稳定同位素地球化学研究的前沿, 已广泛应用于从地表到地幔的岩石圈及流体等固体地球科学的研究领域。准确测定锂同位素比值是应用该同位素体系的前提。本文报道了国际上7种常用地质标准物质(BHVO-2、JB-2、BCR-2、AGV-2、NKT-1、L-SVEC、IRMM-016)的锂同位素组成数据。分析中采用硝酸-氢氟酸混合酸消解岩石标准样品, 通过3根阳离子交换树脂(AG50W-X8, 200~400目)填充的聚丙烯交换柱和石英交换柱对锂进行分离富集, 利用Neptune型多接收器电感耦合等离子体质谱(MC-ICP-MS)测定锂同位素比值, 使用标准-样品交叉法(SSB)校正仪器的质量分馏。实验得到这7种常用地质标准物质的锂同位素组成与测试精度(2SD)分别为:  $\delta^7\text{Li}_{\text{BHVO-2-L-SVEC}} = 4.7\text{\textperthousand} \pm 1.0\text{\textperthousand}$  ( $n = 53$ ),  $\delta^7\text{Li}_{\text{JB-2-L-SVEC}} = 4.9\text{\textperthousand} \pm 1.0\text{\textperthousand}$  ( $n = 20$ ),  $\delta^7\text{Li}_{\text{BCR-2-L-SVEC}} = 4.4\text{\textperthousand} \pm 0.8\text{\textperthousand}$  ( $n = 8$ ),  $\delta^7\text{Li}_{\text{AGV-2-L-SVEC}} = 6.1\text{\textperthousand} \pm 0.4\text{\textperthousand}$  ( $n = 14$ ),  $\delta^7\text{Li}_{\text{NKT-1-L-SVEC}} = 9.8\text{\textperthousand} \pm 0.2\text{\textperthousand}$  ( $n = 3$ ),  $\delta^7\text{Li}_{\text{L-SVEC-L-SVEC}} = -0.3\text{\textperthousand} \pm 0.3\text{\textperthousand}$  ( $n = 10$ ),  $\delta^7\text{Li}_{\text{IRMM-016-L-SVEC}} = 0.0\text{\textperthousand} \pm 0.5\text{\textperthousand}$  ( $n = 10$ ), 这些数据在误差范围内与国际上已发表的数据一致。Li同位素分析精度可以达到大约0.5‰, 长期的分析精度即外部重现性 $\leq \pm 1.0\text{\textperthousand}$ , 达到了国际同类实验室水平。7种常用地质标准物质的锂同位素组成数据的发表为锂同位素研究提供了统一的标准, 使地质样品的锂同位素数据的质量监控成为可能。在基质效应的研究中, 使用不同量的IRMM-016配制的标准溶液过柱, 深入探讨了样品量对锂同位素测定值的影响, 结果表明, 在现有测试精度下, 只要分析样品的锂含量达到100 μg/L, 且不超过树脂的承载量, 样品的锂同位素组成在误差范围内与真值吻合, 样品量的大小不影响锂同位素测定结果的准确性。

**关键词:** 锂同位素; 标准物质; 样品量; 基质效应; 多接收器电感耦合等离子体质谱法

**中图分类号:** O614.111; O657.63

**文献标识码:** A

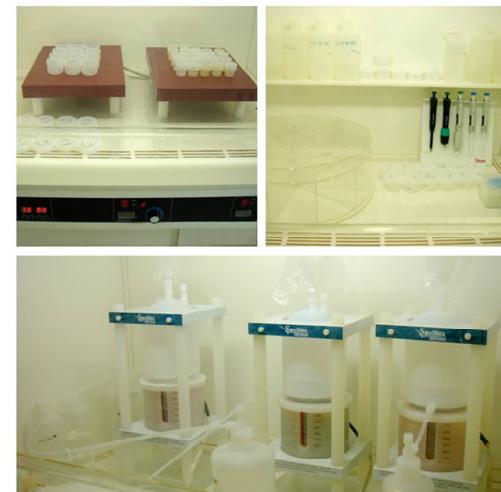
锂同位素研究是非传统稳定同位素地球化学研究的前沿。锂具有诸多独特的地球化学特性, 主要表现在: ①锂是一种碱金属元素, 具有与镁离子相近的离子半径( $r_{\text{Mg}}^{2+} \approx 0.57\text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Li}}^{+} \approx 0.59\text{ \AA}$ ), 在晶格中  $\text{Li}^+$  可以替代  $\text{Mg}^{2+}$ , 即能够与镁发生类质同象替

代<sup>[1~2]</sup>; 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<sup>[2~3]</sup>, 在地幔和地壳中广泛分布; ③锂离子具有高电离电势, 在流体相中可发生强烈的水合作用, 具有强烈的流体活动性<sup>[1~4]</sup>; ④锂不是生物或大气循环过程的重要组成部分(与C、O、N不

收稿日期: 2014-08-28; 修回日期: 2014-12-15; 接受日期: 2015-01-15

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(41373014, 41173003); 国土资源地质大调查项目(12120113016200); 公益性行业科研专项(201011027)

作者简介: 赵悦, 研究实习员, 主要从事锂硼同位素的分析测试及相关研究工作。E-mail: zhaoyue0612@hotmail.com。



同)<sup>[5-6]</sup>;⑤锂的两种稳定同位素<sup>6</sup>Li和<sup>7</sup>Li,同位素丰度分别为7.52%和92.48%,相对质量差达16.7%,在地表发生强烈的同位素分馏作用。这些特性使锂同位素成为一个良好的地球化学示踪工具,其应用领域涵盖了从地表到地幔的流体与矿物之间的相互作用<sup>[7-9]</sup>,可用于示踪地表水地球化学过程<sup>[10-12]</sup>、陆壳风化过程<sup>[13-15]</sup>、洋壳热液活动及蚀变<sup>[4,16-17]</sup>、板块俯冲及壳幔物质循环<sup>[18-20]</sup>、卤水来源与演化<sup>[21-23]</sup>、水体污染<sup>[24-25]</sup>等重要的地质过程。

目前,国内外实验室已开发了多接收器电感耦合等离子体质谱法(MC-ICP-MS)<sup>[5,26-31]</sup>、热电离质谱(TIMS)<sup>[32-36]</sup>、二次离子质谱(SIMS)<sup>[37-40]</sup>等多种锂同位素比值测量方法,在锂同位素地球化学研究方面取得了突破性进展。早期一些学者使用 $\delta^6\text{Li}(\text{\%})$ ,即 $[({}^6\text{Li} / {}^7\text{Li})_{\text{样品}} / ({}^6\text{Li} / {}^7\text{Li})_{\text{标准}} - 1] \times 1000$ 表示锂同位素组成<sup>[34,41]</sup>,为避免混乱,同位素丰度和原子量委员会(简称CIAAW)推荐使用 $\delta^7\text{Li}(\text{\%})$ ,即 $[({}^7\text{Li} / {}^6\text{Li})_{\text{样品}} / ({}^7\text{Li} / {}^6\text{Li})_{\text{标准}} - 1] \times 1000$ ,表示锂同位素组成,并以L-SVEC作为标准( $\delta^7\text{Li}_{\text{L-SVEC}} = 0$ )<sup>[42]</sup>,特别是在2002年Goldschmidt会议后,研究者开始按约定执行。

稳定同位素测试需要通过与标准物质的对比,确定样品的同位素组成,通过地质标准物质监控化学分析和质谱测试流程,评估分析不确定度和稳定性,以便各个实验室间进行数据比较<sup>[43-45]</sup>。目前国际上通用的锂同位素标准参考物质是欧盟参考物质及测量研究所(IRMM)研制的纯碳酸锂IRMM-016和美国国家标准技术研究院(NIST)研制的纯碳酸锂L-SVEC,两者的锂同位素组成基本一致。本文选用IRMM-016、L-SVEC和玄武岩标样BHVO-2、JB-2和BCR-2,安山岩标样AGV-2和霞石岩标样NKT-1,对这7种常用地质标准物质采用硝酸-氢氟酸混合酸进行消解,通过3根阳离子交换树脂(AG50W-X8,200~400目)填充的聚丙烯交换柱和石英交换柱对锂进行分离富集,利用Neptune型多接收器电感耦合等离子体质谱(MC-ICP-MS)测定各标准物质的锂同位素比值,使用标准-样品交叉法(Standard-Sample-Bracketing,SSB)校正仪器的质量分馏。同时,在基质效应的研究中,使用不同量的IRMM-016配制的标准溶液过柱,深入探讨了样品量对锂同位素测定值的影响,所获得的锂同位素数据与国外发表的数据进行比较,进一步证明本实验室的锂同位素分析方法的可靠性<sup>[46-50]</sup>,也为建立统一的锂同位素分析标准方法奠定基础。

这7种常用地质标准物质(BHVO-2、JB-2、BCR-2、AGV-2、NKT-1、L-SVEC、IRMM-016)锂同位素组成覆盖范围较大(0‰~10‰),属于几种不同的母岩基质,涵盖了火成岩的主要岩石类型,若确定了它们的锂同位素组成,将为今后的研究提供参考基准。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

锂同位素组成测试分析在国土资源部同位素地质重点实验室的Neptune型多接收器电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)上完成。该仪器配置9个法拉第杯和5个离子计数器。8个法拉第杯配置在中心杯两侧,以马达驱动进行精确的位置调节;中心杯后装有1个电子倍增器,最低质量数杯外侧装有4个离子计数器。MC-ICP-MS为双聚焦型(能量聚焦和质量聚焦)质谱仪,采用动态变焦(ZOOM)专利技术,可将质量色散扩大至17%。样品雾化后进入该公司生产的稳定进样系统(Stable Introduction System,SIS),这种稳定进样系统是气旋和斯克特雾化器的结合,可以提供更为稳定的信号并缩短清洗时间<sup>[51]</sup>。

### 1.2 实验室器皿及主要试剂

样品的前处理工作在国土资源部同位素重点实验室的超净实验室完成,实验室洁净度为千级,超净工作台洁净度为百级。

实验流程中所用器皿均为聚丙烯或聚四氟乙烯材料,采用严格的清洗流程,以降低器皿的本底:初次水洗—优级纯硝酸(7 mol/L)浸泡—超纯水清洗、浸泡—优级纯盐酸(6 mol/L)浸泡—超纯水清洗、浸泡—烘干备用。

实验所用超纯水由Millipore纯化制得,电阻率为18.2 MΩ·cm。

主要的化学试剂有盐酸、硝酸、氢氟酸以及无水乙醇,其中盐酸、硝酸、氢氟酸均由MOS级纯酸经过Savillex DST-1000亚沸蒸馏系统二次蒸馏所得;乙醇为MOS级纯试剂,纯度为99.9%。

### 1.3 实验样品及样品准备流程

在样品量大小对锂同位素测定值影响的实验中,选用国际锂标准物质IRMM-016配制的溶液为原始溶液,介质为2%硝酸,浓度为1 μg/mL(1 ppm)。分别取0.1、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、2.0、4.0、8.0、10.0 mL原始溶液放入聚四氟乙烯溶样瓶中,放置在电热板上蒸干。加入浓盐酸转化为盐酸介质后蒸干,加入

4 mol/L 盐酸溶解样品。分别配制成 1 mL 0.1、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、2.0、4.0、6.0、8.0、10.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的 IRMM - 016 溶液, 以备上柱。样品的分离纯化步骤参照苏媛娜等<sup>[49]</sup>及 Tian 等<sup>[50]</sup>的描述。

选用国土资源部同位素地质重点实验室的实验室标准溶液 CAGS - Li (以北京钢铁研究总院制备的 GSBC62001 - 90 单元素锂标准溶液为原始溶液,

介质为 10% 盐酸, 浓度为 1000  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , 取适量的原始溶液蒸干转换为 2% 硝酸介质, 并稀释至 100  $\mu\text{g}/\text{L}$ ) 测定实验精度。

本文涉及的常用地质标准物质 BHVO - 1、BHVO - 2、JB - 2、BCR - 2、AGV - 1、AGV - 2 的相关化学组成见表 1。岩石样品的分解步骤参照苏媛娜等<sup>[49]</sup>及 Tian 等<sup>[50]</sup>的描述。

表 1 BHVO - 1、BHVO - 2、JB - 2、BCR - 2、AGV - 1 和 AGV - 2 标准样品化学成分参考值

Table 1 Reference values of components in standard sample BHVO-1, BHVO-2, JB-2, BCR-2, AGV-1 and AGV-2

标准样品	含量(%)								含量( $\mu\text{g}/\text{g}$ )
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
BHVO - 1	49.94	13.80	11.40	7.23	2.26	0.52	12.23	0.27	2.71
BHVO - 2	49.90	13.50	11.40	7.23	2.22	0.52	12.30	0.27	2.73
JB - 2	53.25	14.64	9.82	4.62	2.04	0.42	14.25	0.10	1.19
BCR - 2	54.10	13.50	7.12	3.59	3.16	1.79	13.80	0.35	2.26
AGV - 1	58.84	17.15	4.94	1.53	4.26	2.92	6.77	0.50	1.05
AGV - 2	59.30	16.91	5.20	1.79	4.19	2.88	6.69	0.48	1.05
									11.00

注: BHVO - 1、BHVO - 2、BCR - 2、AGV - 1 和 AGV - 2 参考值来自于美国地质调查局分析证书 ([http://crustal.usgs.gov/geochemical\\_reference\\_standards/powdered\\_RM.html](http://crustal.usgs.gov/geochemical_reference_standards/powdered_RM.html)) ; JB - 2 参考值来自于 Imai et al. (1995)<sup>[52]</sup>。

## 1.4 锂的分离纯化

分离实验中所用的离子交换柱有 3 组, 第一组和第二组采用 Bio - Rad 公司生产的聚丙烯柱, 第三组为石英柱, 每组为 16 根, 分别填充 1.2、1.5 和 1.0 mL AG50W - X8 阳离子交换树脂 (200 ~ 400 目), 分别除去样品中的主量、微量和钠元素。本方法是在马里兰大学 Rudnick 教授的 Li 同位素化学分离流程的基础上, 将第一根阳离子交换柱的淋洗液浓度略微提高, 并适量提高每根交换柱的阳离子树脂充填量, 从而提高了交换效率。淋洗液体积由 59 mL 减少为 36 mL, 在保证回收率的前提下使得分离流程更短。Li 离子交换分离流程见表 2, 具体步骤参照苏媛娜等<sup>[49]</sup>及 Tian 等<sup>[50]</sup>的描述。

表 2 Li 离子交换分离流程

Table 2 Protocols of ion-exchange chromatographic conditions for Li

离子交换分离步骤	淋洗液	淋洗体积 (mL)
上柱 1	4 mol/L 盐酸	1
淋洗	2.8 mol/L 盐酸	5
收集	-	6
蒸干	-	-
上柱 2	0.15 mol/L 盐酸	2
淋洗	0.15 mol/L 盐酸	21
收集	-	21
蒸干	-	-
上柱 3	0.15 mol/L 盐酸	1
淋洗	0.5 mol/L 盐酸 - 30% 乙醇	9
收集	-	9
蒸干	-	-

## 1.5 流程本底实验

在分离样品时, 同时做了流程本底实验。在相同实验环境下, 使用 AG50W - X8 阳离子交换树脂 (200 ~ 400 目), 按照空白样品全流程淋洗 Li。将所得的接收液, 按照样品处理流程蒸干后转换为 2% 硝酸介质, 用 MC - ICP - MS 的离子计数器采集信号。

## 1.6 锂同位素质谱测定和质量监控

所有样品的锂同位素比值均使用 Neptune 型 MC - ICP - MS 仪器测试, 进样浓度约为 100  $\mu\text{g}/\text{L}$ , 介质为 2% 硝酸。样品通过雾化器引入氩等离子区, <sup>7</sup>Li 的信号为 5 V 左右。<sup>7</sup>Li 和 <sup>6</sup>Li 分别使用法拉第杯 H4 和 L4 同时测量。仪器工作参数为: RF 功率 1200 W, 冷却气约 15 L/min, 辅助气约 0.6 L/min, 载气约 1.15 L/min, 雾化器类型为 Menhard 雾化器 (50  $\mu\text{L}/\text{min}$ ), 分析器真空度  $4 \times 10^{-9} \sim 8 \times 10^{-9}$  Pa<sup>[49]</sup>。工作参数因仪器状态有时会做少许调整, 但一般变化不大。为精确测试, 仪器需要 1 ~ 2 h 才能达到充分稳定。在整个测试过程中, 仪器工作条件和样品信号都比较稳定。在分析过程中, 采用标准 - 样品交叉法 (SSB) 来校正仪器的质量分馏, 标准样品和样品进样溶液的浓度相对偏差控制在 10% 以内。

测定样品之前, 将仪器调至最佳工作状态下, 先测定实验室标准溶液 CAGS - Li 或者国际锂标准物质 IRMM - 016 配制的标准溶液的同位素丰度比值, 待 <sup>7</sup>Li/<sup>6</sup>Li 比值稳定, 实验室标样测定数据稳定在长

期监测范围内或者IRMM-016的同位素比值在误差范围内与真值一致,方可进行样品测试。

样品测定采用自动进样,每组数据采集前需进行20 s的背景测定。测试结果表示为: $\delta^7\text{Li}_{\text{L-SVEC}} = [(R_{\text{SP}}/R_{\text{ST}}) - 1] \times 1000\text{‰} + \delta^7\text{Li}_{\text{IRMM-016-L-SVEC}}$ ,其中 $R_{\text{SP}}$ 为样品 $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ 比值的测定值, $R_{\text{ST}}$ 为与样品相邻的2次标样 $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ 比值测定值的平均。测样时每组收集20个数据,共采集2~4组数据, $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ 测量精度 $\leq \pm 0.2\text{‰}$ (2SD)。样品与标准样品之间用2%硝酸清洗系统约2 min,将信号洗至本底范围内。

## 2 锂同位素组成分析结果与讨论

### 2.1 测定精度

以制备的实验室标准溶液CAGS-Li对标准物质IRMM-016进行测定用来评估 $\delta^7\text{Li}$ 值的外精度。本次实验测定 $\delta^7\text{Li}_{\text{CAGS-Li-L-SVEC}} = 14.9\text{‰} \pm 0.5\text{‰}$ (2SD,  $n=12$ ,图1),各国际常用岩石标准过柱后的长期监测精度(2SD)也均优于1‰(表3)。

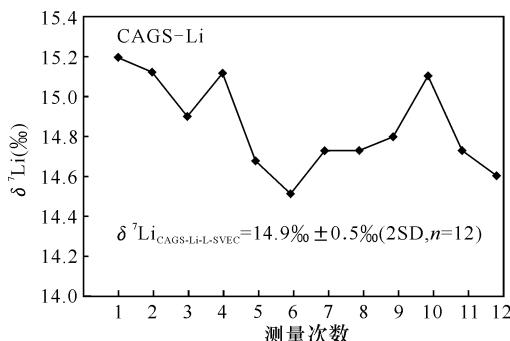


图1 实验室标准溶液CAGS-Li同位素比值测定结果

Fig. 1 Analytical results of Li isotopic ratios of CAGS-Li standard solution

### 2.2 流程本底

标样和样品中Li的浓度均为100 μg/L, $^7\text{Li}$ 的信号强度约为5 V,流程本底的信号强度约0.0050 V,实验测得Li的流程本底为 $1.0 \times 10^{-10}$  g。因此,当Li的样品量为0.1~10.0 μg时,流程本底所占的比例为0.001%~0.1%,可以忽略流程本底对锂同位素组成的影响。

### 2.3 锂同位素组成长期测定结果

锂同位素分析中的样品消解、化学分离、质谱测试等过程,使用的多种试剂和器皿以及分析者的各项操作等环节都有可能导致同位素结果发生改变,因此需要通过标准样品检测判断样品分析流程的可

靠性,进行质量监控。

将7种常用地质标准物质经过消解、化学分离后得到的纯锂接收液加热蒸干后,转化成2%硝酸介质,配制成与标准溶液浓度匹配的测试液(见1.6节),进行锂同位素组成测定。实验得到近3年来BHVO-2、JB-2、BCR-2、AGV-2、NKT-1、L-SVEC、IRMM-016标准样品的锂同位素组成与测试精度(2SD)测定结果分别为(图2和图3): $\delta^7\text{Li}_{\text{BHVO-2-L-SVEC}} = 4.7\text{‰} \pm 1.0\text{‰}$ ( $n=53$ ), $\delta^7\text{Li}_{\text{JB-2-L-SVEC}} = 4.9\text{‰} \pm 1.0\text{‰}$ ( $n=20$ ), $\delta^7\text{Li}_{\text{BCR-2-L-SVEC}} = 4.4\text{‰} \pm 0.8\text{‰}$ ( $n=8$ ), $\delta^7\text{Li}_{\text{AGV-2-L-SVEC}} = 6.1\text{‰} \pm 0.4\text{‰}$ ( $n=14$ ), $\delta^7\text{Li}_{\text{NKT-1-L-SVEC}} = 9.8\text{‰} \pm 0.2\text{‰}$ ( $n=3$ ), $\delta^7\text{Li}_{\text{L-SVEC-L-SVEC}} = 0.2\text{‰} \pm 0.3\text{‰}$ ( $n=16$ ,未过柱); $\delta^7\text{Li}_{\text{L-SVEC-L-SVEC}} = -0.3\text{‰} \pm 0.3\text{‰}$ ( $n=10$ ,过柱), $\delta^7\text{Li}_{\text{IRMM-016-L-SVEC}} = -0.1\text{‰} \pm 0.3\text{‰}$ ( $n=20$ ,未过柱); $\delta^7\text{Li}_{\text{IRMM-016-L-SVEC}} = 0.0\text{‰} \pm 0.5\text{‰}$ ( $n=10$ ,过柱)。

由BHVO-2、JB-2、BCR-2的锂同位素组成可知,不同的玄武岩的锂同位素组成存在一定差异,但差异不大。 $\delta^7\text{Li}_{\text{BHVO-2}}$ 在3.7‰~5.7‰之间变化, $\delta^7\text{Li}_{\text{JB-2}}$ 在4.1‰~5.8‰之间变化, $\delta^7\text{Li}_{\text{BCR-2}}$ 在3.8‰~5.0‰之间变化(图2)。BHVO-2的 $\delta^7\text{Li}$ 值波动较大,BHVO-2在蒸干的过程中稍有不慎蒸得过干,则下一步极难溶解。在样品消解和化学分离过程中需要十分注意:在第一步用浓硝酸和浓氢氟酸消解样品蒸干赶酸的过程中,温度需低于110℃,避免蒸得过干,操作不慎造成损失。在分离流程蒸干时温度也要低于110℃,避免蒸得过干。因为每蒸干一次用于溶解样品和淋洗洗脱的酸浓度就更低,以免出现接收物不完全溶解而造成锂同位素分馏。JB-2和BCR-2较BHVO-2更易溶解,且锂同位素测试结果较BHVO-2更为稳定,本文认为更适合作为玄武岩的锂同位素标准样品。

### 3 锂同位素组成测定结果与国外实验室发表的数据比较

表3汇总了本实验室近3年来测定的7种常用锂同位素标准物质的平均值(具体数据信息见图2)和文献报道的同种标准物质锂同位素组成测定值(表3),它们在误差范围内是相同的。对国际常用锂同位素标准物质的测试结果表明,本实验室建立的Li同位素分析方法是可靠的[本文在进行数据比较时,已将前人发表的 $\delta^6\text{Li}$ 数据统一转化为 $\delta^7\text{Li}$ ( $\delta^7\text{Li} \approx -\delta^6\text{Li}$ )]。

表3 本实验室国际标准样品的锂同位素组成长期测定结果与文献发表数据的对比

Table 3 Comparison of Li isotopic ratio in IMR-CAGS over a three-year period and reported values in literatures

标准物质	标物所属单位	标物属性及产地	Li 含量( $10^{-6}$ ) GeoReM <sup>c</sup> 推荐值	$\delta^7\text{Li}(\text{‰})$ (2SD)	测试方法	参考文献
BHVO - 1	USGS	玄武岩 (夏威夷)	4.6	5.60 $\pm$ 0.55( $n = 5$ )	MC - ICP - MS	Schuessler et al. (2009) <sup>[31]</sup>
				4.68 $\pm$ 0.16( $n = 2$ )	MC - ICP - MS	Rosner et al. (2007) <sup>[30]</sup>
				4.3 $\pm$ 1.0( $n = 1$ )	MC - ICP - MS	Rudnick et al. (2004) <sup>[29]</sup>
				5.31 $\pm$ 0.18( $n = 1$ )	MC - ICP - MS	Magna et al. (2004) <sup>[28]</sup>
				5.0 $\pm$ 1.5( $n = 8$ )	MC - ICP - MS	Bouman et al. (2004) <sup>[53]</sup>
				5.2 $\pm$ 0.5( $n = ?$ )	TIMS - 磷酸锂	Chan and Frey (2003) <sup>[35]</sup>
				5.1 $\pm$ 1.1( $n = 2$ )	MC - ICP - MS	Pistiner and Henderson (2003) <sup>[54]</sup>
				5.8 $\pm$ 1.8( $n = 3$ )	TIMS - 磷酸锂	James and Palmer (2000) <sup>[34]</sup>
				4.0 $\sim$ 5.8( $n = 15$ )	-	来自 GeoReM <sup>c</sup> (georem.mpch-mainz.gwdg.de/)
BHVO - 2	USGS	玄武岩 (夏威夷)	5.0	4.7 $\pm$ 0.2( $n = 26$ )	MC - ICP - MS	Pogge von Strandmann et al. (2011) <sup>[55]</sup>
				4.8 $\pm$ 0.2( $n = 15$ )	MC - ICP - MS	Marschall et al. (2007) <sup>[56]</sup>
				4.43 $\pm$ 0.41( $n = 2$ )	MC - ICP - MS	Magna et al. (2006) <sup>[57]</sup>
				4.7 $\pm$ 0.2( $n = 2$ )	MC - ICP - MS	Kasemann et al. (2005) <sup>[36]</sup>
				4.66 $\pm$ 0.2(2SE, $n = 8$ )	MC - ICP - MS	Jeffcoate et al. (2004) <sup>[58]</sup>
				4.55 $\pm$ 0.29( $n = 9$ )	MC - ICP - MS	Magna et al. (2004) <sup>[28]</sup>
				4.5 $\pm$ 1.0( $n = ?$ )	MC - ICP - MS	Zack et al. (2003) <sup>[17]</sup>
				4.46 $\sim$ 5.5( $n = 36$ )	-	来自 GeoReM <sup>c</sup> (georem.mpch-mainz.gwdg.de/)
BHVO - 2	USGS	玄武岩 (夏威夷)	5.0	4.7 $\pm$ 1.0( $n = 53$ )	MC - ICP - MS	本实验室
JB - 2	GSJ	玄武岩 (日本)	7.8	4.9 $\pm$ 0.3( $n = 24$ )	MC - ICP - MS	Pogge von Strandmann et al. (2011) <sup>[55]</sup>
				5.0 $\pm$ 0.3( $n = 14$ )	MC - ICP - MS	Marschall et al. (2007) <sup>[56]</sup>
				4.31 $\pm$ 0.69( $n = 2$ )	MC - ICP - MS	Rosner et al. (2007) <sup>[30]</sup>
				4.79 $\pm$ 0.29( $n = 4$ )	MC - ICP - MS	Magna et al. (2006) <sup>[57]</sup>
				5.2 $\pm$ ? ( $n = ?$ )	MC - ICP - MS	Seitz et al. (2004) <sup>[59]</sup>
				4.70 $\pm$ 0.29( $n = 10$ )	MC - ICP - MS	Magna et al. (2004) <sup>[28]</sup>
				4.3 $\pm$ 0.3( $n = 8$ )	MC - ICP - MS	Jeffcoate et al. (2004) <sup>[58]</sup>
				4.0 $\pm$ 1.0( $n = 1$ )	MC - ICP - MS	Rudnick et al. (2004) <sup>[29]</sup>
				3.9 $\pm$ 0.4( $n = 1$ )	MC - ICP - MS	Pistiner and Henderson (2003) <sup>[5]</sup>
				4.7 $\pm$ 1.0( $n = ?$ )	MC - ICP - MS	Zack et al. (2003) <sup>[17]</sup>
JB - 2	GSJ	玄武岩 (日本)	7.8	5.1 $\pm$ 0.4( $n = ?$ )	TIMS - 磷酸锂	Chan and Frey (2003) <sup>[35]</sup>
				4.29 $\pm$ 0.34( $n = 5$ )	MC - ICP - MS	Nishio and Nakai (2002) <sup>[27]</sup>
				5.1 $\pm$ 0.4( $n = 7$ )	TIMS - 磷酸锂	Chan et al. (2002) <sup>[41]</sup>
				6.8 $\pm$ 0.3( $n = 3$ )	TIMS - 磷酸锂	James and Palmer (2000) <sup>[34]</sup>
				5.1 $\pm$ 1.1( $n = 4, 13$ data)	MC - ICP - MS	Tomascak et al. (1999) <sup>[26]</sup>
				4.9 $\pm$ 0.7( $n = 5$ )	TIMS - 磷酸锂	Moriguti and Nakamura (1998) <sup>[33]</sup>
JB - 2	GSJ	玄武岩 (日本)	7.8	4.9 $\pm$ 1.0( $n = 20$ )	MC - ICP - MS	本实验室
BCR - 1	USGS	玄武岩	12.9 $\pm$ 2.0	2.0 $\pm$ 0.7( $n = 10$ )	MC - ICP - MS	Teng et al. (2006) <sup>[60]</sup>
				2.38 $\pm$ 0.52( $n = 2$ )	MC - ICP - MS	Magna et al. (2004) <sup>[28]</sup>
				2.7 $\pm$ 1.0( $n = 3$ )	MC - ICP - MS	Rudnick et al. (2004) <sup>[29]</sup>
				2.0 $\sim$ 3.0( $n = 8$ )	-	来自 GeoReM <sup>c</sup> (georem.mpch-mainz.gwdg.de/)
BCR - 2	USGS	玄武岩	9.0 $\pm$ 2.0	2.6 $\pm$ 0.3( $n = 17$ )	MC - ICP - MS	Pogge von Strandmann et al. (2011) <sup>[55]</sup>
				2.87 $\pm$ 0.39( $n = 2$ )	MC - ICP - MS	Rosner et al. (2007) <sup>[30]</sup>
				4.4 $\pm$ 0.3( $n = ?$ )	-	来自 GeoReM <sup>c</sup> 平均值
				2.6 $\sim$ 7.1( $n = 11$ )	-	来自 GeoReM <sup>c</sup> (georem.mpch-mainz.gwdg.de/)
BCR - 2G	USGS	玄武质 玻璃	9.0 $\pm$ 2.0	5.0 $\pm$ 0.8( $n = ?$ )	MC - ICP - MS	le Roux et al. (2010) <sup>[39]</sup>
				4.1 $\pm$ 1.6( $n = ?$ )	SIMS	le Roux et al. (2010) <sup>[39]</sup>
				4.0 $\pm$ 0.6( $n = ?$ )	TIMS - 磷酸锂	le Roux et al. (2010) <sup>[39]</sup>
				4.08 $\pm$ 0.1( $n = ?$ )	MC - ICP - MS	Kasemann et al. (2005) <sup>[36]</sup>
				4.0 $\pm$ 0.8( $n = ?$ )	SIMS	le Roux et al. (2010) <sup>[39]</sup>
				4.5 $\pm$ 0.6( $n = ?$ )	-	来自 GeoReM <sup>c</sup> 平均值
				4.0 $\sim$ 5.0( $n = 7$ )	-	来自 GeoReM <sup>c</sup> (georem.mpch-mainz.gwdg.de/)

(续表3)

BCR - 2	USGS	玄武岩	9.0 $\pm$ 2.0	4.4 $\pm$ 0.8 (n = 8)	MC - ICP - MS	本实验室
AGV - 1	USGS	安山岩	12.0	4.93 $\pm$ 1.0 (n = ?)	MC - ICP - MS	马里兰大学实验室 Tian et al. (2012) <sup>[50]</sup>
				6.74 $\pm$ 0.2 (n = 1)	MC - ICP - MS	Magna et al. (2004) <sup>[28]</sup>
				4.6 $\sim$ 6.74 (n = 2)	-	来自 GeoReM <sup>a</sup> (georem.mpch-mainz.gwdg.de/)
AGV - 2	USGS	安山岩	11.0	5.68 $\pm$ 1.04 (n = 10)	MC - ICP - MS	本实验室, Tian et al. (2012) <sup>[50]</sup>
				8.14 $\pm$ 0.66 (n = 2)	MC - ICP - MS	Magna et al. (2006) <sup>[57]</sup>
				7.94 $\pm$ 0.64 (n = 6)	MC - ICP - MS	Magna et al. (2004) <sup>[28]</sup>
AGV - 2	USGS	安山岩	11.0	6.1 $\pm$ 0.4 (n = 14)	MC - ICP - MS	本实验室
NKT - 1	-	霞石岩	-	8.7 $\pm$ 0.5 (n = 4)	MC - ICP - MS	本实验室, 苏媛娜等 (2011) <sup>[49]</sup>
				9.8 $\pm$ 0.2 (n = 3)	MC - ICP - MS	本实验室
L - SVEC	NIST RM 8545	纯碳酸锂	约 100%	0 $\pm$ 2.4 (n = ?)	-	Carignan et al. (2004) <sup>[61]</sup>
				0.0 $\pm$ 0.03 (2SE, n > 60)	MC - ICP - MS	Jeffcoate et al. (2004) <sup>[58]</sup>
				0.2 $\pm$ 0.82 (n = 2)	MC - ICP - MS	Nishio and Nakai (2002) <sup>[27]</sup>
L - SVEC	NIST	纯碳酸锂	约 100%	0.2 $\pm$ 0.3 (n = 16), 未过柱	MC - ICP - MS	本实验室
				-0.3 $\pm$ 0.3 (n = 10), 过柱	MC - ICP - MS	本实验室
IRMM - 016	IRMM	纯碳酸锂	约 100%	-0.2 $\pm$ 0.5 (n = 38), 未过柱	MC - ICP - MS	Qiu et al. (2009) <sup>[62]</sup>
				0.14 $\pm$ 0.20 (n = 2)	MC - ICP - MS	Kasemann et al. (2005) <sup>[36]</sup>
				-0.50 $\pm$ 0.13 (n = 2)	TIMS - 磷酸锂	Kasemann et al. (2005) <sup>[36]</sup>
				0.14 $\pm$ 0.04 (2SE, n = 34)	MC - ICP - MS	Jeffcoate et al. (2004) <sup>[58]</sup>
				0.2 $\pm$ 0.24 (n = 52)	MC - ICP - MS	Millot et al. (2004) <sup>[63]</sup>
				-0.1 $\pm$ 0.2 (n = 50) 未过柱	MC - ICP - MS	Teng et al. (2004) <sup>[64]</sup> ; Rudnick et al. (2004) <sup>[29]</sup>
				0.15 $\pm$ 1.0 (n = 15)	MC - ICP - MS	Zack et al. (2003) <sup>[17]</sup>
				-0.01 $\pm$ 0.60 (n = ?)	-	来自 GeoReM <sup>a</sup> 平均值
IRMM - 016	IRMM	纯碳酸锂	约 100%	-0.1 $\pm$ 0.3 (n = 20), 未过柱	MC - ICP - MS	本实验室
CAGS - Li 测试中心 钢铁研究总院				0.0 $\pm$ 0.5 (n = 10), 过柱	MC - ICP - MS	本实验室
GSBG2001 - 90 锂标准溶液 (介质 10% 盐酸) 1000 $\mu$ g/mL 14.9 $\pm$ 0.5 (n = 12)				MC - ICP - MS	本实验室	

注:“?”表示参考文献中未注明的测试精度或数据个数;表中未注明的或者参考文献中就未说明的测试精度以 2SD 表示,有些文献中用 2SE 表示测试精度,本文直接引用以 2SE 标注,SD 表示标准偏差,SE 表示标准误差  $SE = SD/\sqrt{n}$ 。

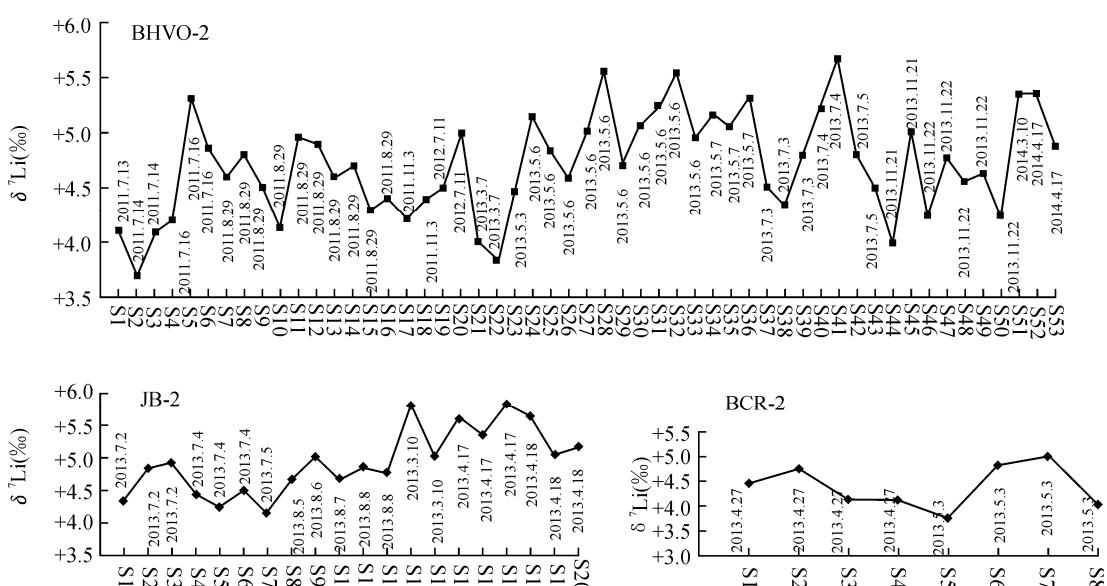


图 2 国际标准物质 BHVO - 2、JB - 2、BCR - 2 的锂同位素组成长期测定结果

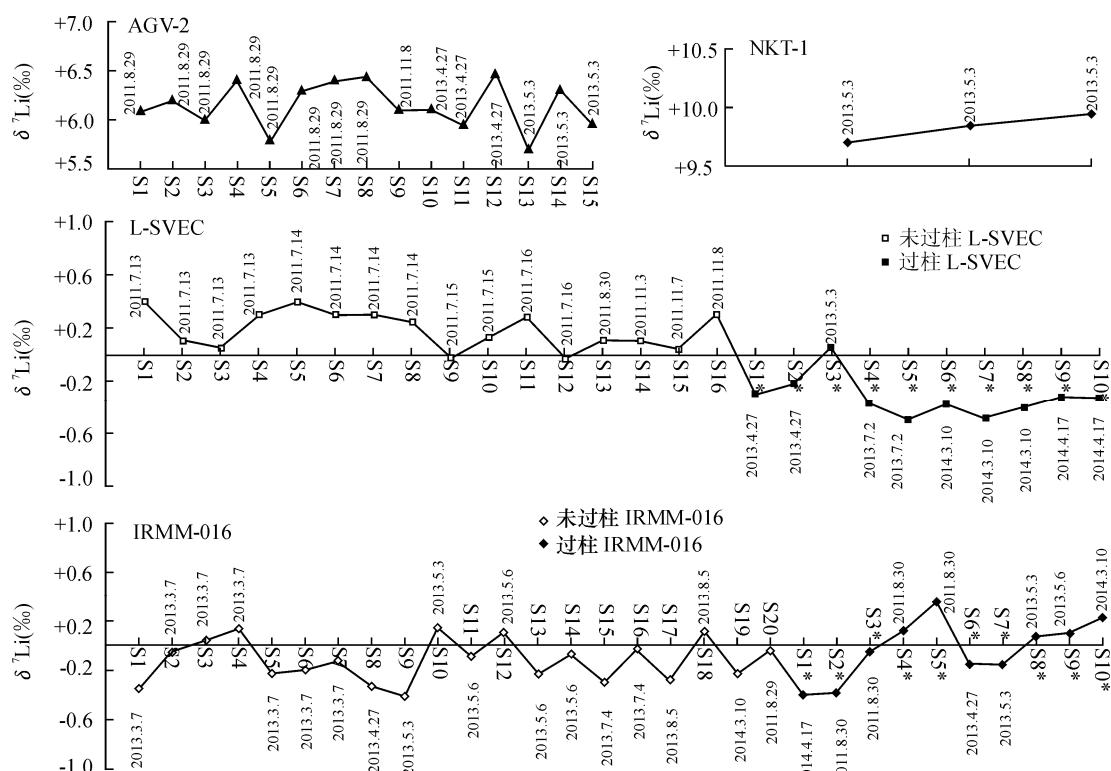
Fig. 2 Analytical results of Li isotopic ratios of BHVO-2, JB-2, BCR-2 in the long-term measurement

BHVO-2、BCR-2、AGV-2 分别是在 BHVO-1、BCR-1、AGV-1 售罄后推出的,前后二者是同一物质,只是分装先后不同,其化学成分基本相同(表1),同位素组成在误差范围内也基本相同(表3)。在3种玄武岩标样 BHVO-2、JB-2 和 BCR-2 中,本实验室分析最多的是 BHVO-2。

对于玄武岩标样 BHVO-2,本实验室测定的 $\delta^7\text{Li}$ 值波动较大,在3.7‰~5.7‰之间变化(图2),国外实验室已发表的 BHVO-1 数据差异也大,如GeoReM<sup>c</sup> 数据库统计数据 $\delta^7\text{Li}_{\text{BHVO-1}}$ 在4.0‰~5.8‰之间变化(表3),表明本实验室数据波动范围和测定平均值均与已发表数据相符(表3)。本实验室在分析精度上(2SD),近3年来全流程分析(包括消解、分离和MC-ICP-MS测试)的53个BHVO-2样品的锂同位素组成与测试精度(2SD)为: $\delta^7\text{Li}_{\text{BHVO-2-L-SVEC}} = 4.7\text{\%} \pm 1.0\text{\%}(n=53)$ ,在2011年8月29日和2013年5月6日分别进行了两批(每批10个)BHVO-2样品的锂同位素分析(图2),锂同位素组成与测试精度(2SD)分别为 $\delta^7\text{Li}_{\text{BHVO-2-L-SVEC}} = 4.6\text{\%} \pm 0.5\text{\%}(n=10)$ 和 $\delta^7\text{Li}_{\text{BHVO-2-L-SVEC}} = 5.0\text{\%} \pm 0.6\text{\%}(n=10)$ ,因此目前溶液进样MC-ICP-MS测定的锂同位素分析精

度可以达到大约0.5‰,长期的分析精度即外部重现性可达大约1‰。已发表的 BCR-2 的 $\delta^7\text{Li}$ 值数据较少,然而数据差异最大,在2.0‰~7.1‰之间变化(表3)。本实验室测定 BCR-2 的 $\delta^7\text{Li}$ 值在3.8‰~5.0‰之间变化,平均值4.4‰,与 le Roux 等(2010)测定的 $\delta^7\text{Li}$ 值和GeoReM<sup>c</sup>数据库统计数据的平均值一致。BCR-2 的 $\delta^7\text{Li}$ 值需要更多实验室进一步测试比对。因此,在实验后期选用了JB-2 进行相关地质样品的监测,JB-2较 BHVO-2 更易溶解,且锂同位素测试结果较 BHVO-2 和 BCR-2 更为稳定,推荐作为各个实验室的首选玄武岩锂同位素标样。

鞍山岩标样 AGV-2 已发表的数据也很少,而且全流程重复测量的数据个数很有限(1~6个不等),本实验室发表的数据 $\delta^7\text{Li}_{\text{AGV-2}}$ 值在5.7‰~6.5‰之间变化(图3),平均值6.1‰,测试精度(2SD)为0.4‰(n=14),获得的全流程分析数据更多,测试精度更高(表3)。对于霞石岩标样 NKT-1,目前只有本实验室发表了数据,由于数据测试间隔2年,化学分离流程更新了树脂,操作人员不同、仪器状态不同等因素造成 $\delta^7\text{Li}_{\text{NKT-1}}$ 较先前发表值更高,不过它们在误差范围内是相同的(表3)。



## 4 样品量的大小对锂同位素测定值的影响

已有的研究表明,在给定的工作条件下,如果样品与标样基质成分不同,包括化学成分、样品浓度、进样介质的酸度等因素都可能导致 MC-ICP-MS 同位素比值测定结果的变化,即基质效应<sup>[46-47]</sup>。一些研究还发现样品量的绝对量大小也可对同位素测定结果产生影响,认为是所用试剂和离子交换树脂的杂质组分产生的基质效应。若实验流程带入的杂质组分的量一定,则样品量小,杂质的相对含量就高,杂质组分的影响就显著<sup>[48]</sup>。在进行 MC-ICP-MS 同位素测定时基质效应是不容忽视的问题,但国内外锂同位素基质效应的研究中大都关注于分离提纯中最不易去除的 Na 离子导致的基质效应<sup>[27-28,30,58,65]</sup>。

本文采用的锂同位素分离提纯方法对石英柱子 3 进行二次分离以去除 Na 离子,结果显示在  $\text{Na: Li} \leq 20$  时,排除了 Na 离子导致的基质效应,二次分离的样品不受基质效应的影响,详见苏媛娜等<sup>[49]</sup>及 Tian 等<sup>[50]</sup>的描述。但由此增加的实验流程是否引入更多杂质组分,虽然二次分离排除了 Na 离子的影响,而流程中杂质组分的影响未知,样品量的大小是否对锂同位素测定值产生影响,以下通过实验进行考察。

由于在测试流体包裹体水等地质样品的锂同位素组成时,样品量很有限,锂含量仅能达到上机测试浓度即进样浓度(100  $\mu\text{g/L}$ ),为了确保实验数据可靠,本文设计配制了不同量的 IRMM-016 标准溶液,并按实际地质样品的分离纯化流程进行处理,利用 MC-ICP-MS 进行锂同位素测定,检验测定值与“真值”的差异,进而评估样品量对锂同位素测定值的影响,结果见表 4。

表 4 不同样品量的 IRMM-016 溶液的锂同位素测定比值

Table 4 Measured Li isotopic ratios of IRMM-016 with different sample sizes

IRMM-016 溶液中 Li 含量( $\mu\text{g}$ )	$\delta^7\text{Li}(\text{\textperthousand})$	IRMM-016 溶液中 Li 含量( $\mu\text{g}$ )	$\delta^7\text{Li}(\text{\textperthousand})$
0.1	0.4	0.8	0.6
0.1	0.4	0.8	-0.1
0.2	0.6	1.0	0.5
0.2	0.5	2.0	0.1
0.4	0.5	4.0	0.6
0.4	0.5	8.0	0.4
0.6	0.5	10.0	-0.1
0.6	0.5	平均值	$0.4 \pm 0.5$ ( $2\text{SD}, n=15$ )

按不同样品量间  $\delta^7\text{Li}$  测定值的平均值作图(图 4),结果表明:只要 Li 的样品量达到 100  $\mu\text{g/L}$ , $\delta^7\text{Li}$  测量值与样品量的大小(Li 量)无明显关系。当 Li 含量为 0.1 ~ 10  $\mu\text{g}$  时,  $\delta^7\text{Li}_{\text{IRMM-016-L-SVEC}}$  为  $-0.1\text{\textperthousand} \sim 0.6\text{\textperthousand}$ (表 4),在误差范围内与真值一致。可能是由于锂同位素测试精度的制约,造成  $\delta^7\text{Li}$  测定值与锂样品量大小的关系不显著。因此,在现有测试精度下,只要分析样品的锂含量达到 100  $\mu\text{g/L}$ ,当然同时不超过树脂的承载量,样品的锂同位素组成在误差范围内与真值吻合,样品量的大小不影响锂同位素测定结果的准确性。

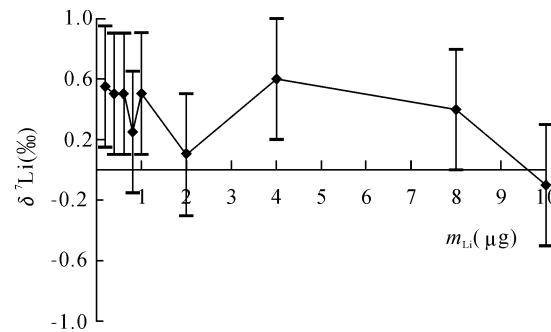


图 4  $\delta^7\text{Li}$  测定值与锂的样品量大小的关系,延长线为测试精度( $2\text{SD}$ )

Fig. 4 Relationship between  $\delta^7\text{Li}$  value and sample size, extension parts indicate 2 times standard deviation

## 5 结语

对于锂同位素分析,制备合适的实验室标样有利于判断分析过程中出现的问题。本研究选择的 BHVO-2、JB-2、BCR-2、AGV-2、NKT-1、L-SVEC、IRMM-016 都是比较容易获得的国际常用标准物质,作为检验锂同位素组成分析过程的标准样品比较适宜。尤其是日本的玄武岩标准物质 JB-2,样品溶解过程、分离纯化及测试分析过程中表现比较稳定,易于操作,推荐作为各个实验室的首选玄武岩锂同位素标样。实验室标准溶液 CAGS-Li 的使用既可以保证数据质量,节约国际标样,也起到了长期监测的目的。

本文报道的常用锂同位素地质标准物质的测定结果与国际上已发表的数据一致,表明本实验室的锂同位素分析方法是可靠的,数据分析测试的长期稳定性也较好,实验室和仪器状态良好,数据的长期分析精度达到了国际水平。相关锂同位素标准物质分析结果的报道将为已经和计划开展锂同位素研究的实验室提供对比标准,便于检验化学和质谱测试

过程以及实验室之间的横向比对。对于本研究的深入探索,期望今后进一步改进分离纯化流程,提高化学处理效率,为开展锂同位素在地质中的应用研究提供更高质量的数据支持。

## 6 参考文献

- [1] Hoefs J, Sywall M. Lithium Isotope Composition of Quaternary and Tertiary Biogene Carbonates and a Global Lithium Isotope Balance[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61(13): 2679–2690.
- [2] Seitz H M, Woodland A B. The Distribution of Lithium in Peridotitic and Pyroxenitic Mantle Lithologies—An Indicator of Magmatic and Metasomatic Processes [J]. *Chemical Geology*, 2000, 166(1–2): 47–64.
- [3] 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.
- [4] Chan L H, Edmond J M, Thompson G, et al. Lithium Isotopic Composition of Submarine Basalts: Implications for the Lithium Cycle in the Oceans [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1992, 108(1–3): 151–160.
- [5] Pistiner J S, Henderson G M. Lithium Isotope Fractionation during Continental Weathering Processes [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2003, 214(1–2): 327–339.
- [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] Su B X, Zhang H F, Deloule E, et al. Distinguishing Silicate and Carbonatite Mantle Metasomatism by Using Lithium and Its Isotopes [J]. *Chemical Geology*, 2014, 381: 67–77.
- [8] Wunder B, Meixner A, Romer R L, 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.
- [9] Richter F, Watson B, Chaussidon M, et al. Lithium Isotope Fractionation by Diffusion in Minerals. Part 1: Pyroxenens [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 126: 352–370.
- [10] Liu C Q, Wang Q L, Zhao Z Q, et al. Lithium Isotope Composition of the Dissolved and Suspended Loads of the Changjiang River [C]//Goldschmidt Conference Abstracts, 2010; A609.
- [11] Kisakürek B, James R H, Harris N B W. Li and  $\delta^7\text{Li}$  in Himalayan Rivers: Proxies for Silicate Weathering[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2005, 237(3–4): 387–401.
- [12] 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):952–959.  
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): 952–959.
- [13] Huh Y S, Chan L H, Edmond J M. Lithium Isotopes as a Probe of Weathering Processes: Orinoco River[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2001, 194: 189–199.
- [14] Rudnick R L, Tomasack 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.
- [15] Teng F Z, Li W Y, Rudnick R L, et al. Contrasting Lithium and Magnesium Isotope Fractionation during Continental Weathering[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2010, 300(1–2): 63–71.
- [16] Chan L H, Edmond J M, Thompson G. A Lithium Isotope Study of Hot Springs and Metabasalts from Midocean Ridge Hydrothermal Systems[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1993, 98(B6): 9653–9659.
- [17] 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 and Planetary Science Letters*, 2003, 208(3–4): 279–290.
- [18] Aulbach S, Rudnick R L, McDonough W F. Li-Sr-Nd Isotope Signatures of the Plume and Cratonic Lithospheric Mantle Beneath the Margin of the Rifted Tanzanian Craton (Labait) [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2008, 155: 79–92.
- [19] 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.
- [20] 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: 79–90.
- [21] 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.
- [22] 肖应凯,祁海平,王蕴慧,等.察尔汗首采区卤水中锂同位素组成[J].*盐湖研究*,1993,1(3):52–56.  
Xiao Y K, Qi H P, Wang Y H, et al. The Investigation for Isotopic Compositions of Lithium in First Exploitation Area in Chaerhan [J]. *Journal of Salt Lake Science*,

- 1993,1(3):52–56.
- [23] 肖应凯,祁海平,王蕴慧,等.青海大柴达木湖卤水、沉积物和水源水中的锂同位素组成[J].地球化学,1994,23(4):329–338.
- Xiao Y K, Qi H P, Wang Y H, et al. Lithium Isotopic Compositions of Brine, Sediments and Source Water in Da Qaidam Lake, Qinghai, China [J]. *Geochimica*, 1994,23(4):329–338.
- [24] Hogan J F, Blum O D. Boron and Lithium Isotopes as Groundwater Tracers: A Study at the Fresh Kills Landfill, State Island, NewYork, USA [J]. *Applied Geochemistry*,2003,18(4):615–627.
- [25] Gellenbeck D J. Chemical and Isotopic Characterization of Ground Water from the Western Part of the Salt River Valley, Arizona [D]. Department of Hydrology and Water Resources, University of Arizona, 1992;97–102.
- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] Magna T, Wiechert U H, Halliday A N. Low-blank Isotope Ratio Measurement of Small Samples of Lithium Using Multiple-collector ICPMS [J]. *International Journal of Mass Spectrometry*,2004,239(1):67–76.
- [29] 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.
- [30] Rosner M, Ball L, Peucker-Ehrenbrink B, et al. A Simplified, Accurate and Fast Method for Lithium Isotope Analysis of Rocks and Fluids, and  $\delta^7\text{Li}$  Values of Seawater and Rock Reference Materials [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*,2007,31(2):77–88.
- [31] Schuessler J A, Schoenberg R, Sigmarsson O. Iron and Lithium Isotope Systematics of the Hekla Volcano, Iceland-evidence for Fe Isotope Fractionation during Magma Differentiation[J]. *Chemical Geology*,2009,258 (1–2):78–91.
- [32] Chan L H. Lithium Isotope Analysis by Thermal Ionization Mass Spectrometry of Lithium Tetraborate [J]. *Analytic Achimica Acta*,1987,59(22):2662–2665.
- [33] 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.
- [34] James R H, Palmer M R. The Lithium Isotope Composition of International Rock Standards [J]. *Chemical Geology*,2000,166(3–4):319–326.
- [35] Chan L H, Frey F A. Lithium Isotope Geochemistry of the Hawaiian Plume: Results from the Hawaii Scientific Drilling Project and Koolau Volcano [J]. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 2003, 4 (3): 8707, doi: 10.1029/2002GC000365.
- [36] Kasemann S A, Jeffcoate A B, Elliott T. Lithium Isotope Composition of Basalt Glass Reference Material [J]. *Analytical Chemistry*,2005,77(16):5251–5257.
- [37] 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.
- [38] Jeffcoate A B, Elliott T, Kasemann S A, et al. Li Isotope Fractionation in Peridotites and Mafic Melts[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*,2007,71(1):202–218.
- [39] le Roux P J. Lithium Isotope Analysis of Natural and Synthetic Glass by Laser Ablation MC-ICP-MS [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2010, 25 (7):1033–1038.
- [40] Li X H, Li Q L, Liu Y, et al. Further Chara-cterization of M257 Zircon Standard: A Working Reference for SIMS Analysis of Li Isotopes[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*,2011,26(2):352–358.
- [41] Chan L H , Leeman W P, You C F. Lithium Isotopic Composition of Central American Volcanic Arc Lavas: Implications for Modification of Subarc Mantle by Slab-derived Fluids: Correction[J]. *Chemical Geology*,2002, 182(2–4):293–300.
- [42] Brand W A, Coplen T B, Vogl J, et al. Assessment of International Reference Materials for Isotope-ratio Analysis ( IUPAC Technical Report ) [J]. *Pure and Applied Chemistry*,2014,86(3):425–467.
- [43] 丁悌平. 稳定同位素测试技术与参考物质研究现状及发展趋势[J]. 岩矿测试,2002,21(4):291–300.
- Ding T P. Present Status and Prospect of Analytical Techniques and Reference Materials for Stable Isotopes [J]. *Rock and Mineral Analysis*,2002,21(4):291–300.
- [44] 唐索寒,闫斌,朱祥坤,等.玄武岩标准样品铁铜锌同位素组成[J]. 岩矿测试,2012,31(2):218–224.
- Tang S H, Yan B, Zhu X K, et al. Iron, Copper and Zinc Isotopic Compositions of Basaltic Standard Reference Materials [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2012,31(2):218–224.
- [45] 唐索寒,李津,王进辉,等.钛同位素标准溶液研制[J]. 岩矿测试,2013,32(3):377–382.
- Tang S H, Li J, Wang J H, et al. Preparation and Certification of a Titanium Isotopic Standard Solution[J].

- Rock and Mineral Analysis,2013,32(3):377–382.
- [46] Eiler J M, Graham C, Valley J W. SIMS Analysis of Oxygen Isotopes:Matrix Effects in Complex Minerals and Glasses[J]. Chemical Geology,1997,138(3–4):221–244.
- [47] Zhu X K, Makishima A, Guo Y, et al. High Precision Measurement of Titanium Isotope Ratios by Plasma Source Mass Spectrometry[J]. International Journal of Mass Spectrometry,2002,220(1):21–29.
- [48] 闫斌,朱祥坤,陈岳龙.样品量的大小对铜锌同位素测定值的影响[J].岩矿测试,2011,30(4):400–405.  
Yan B, Zhu X K, Ch Y L. Effects of Sample Size on Cu and Zn Isotope Ratio Measurements [J]. Rock and Mineral Analysis,2011,30(4):400–405.
- [49] 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.
- [50] Tian S H, Hou Z Q, Su A N, et al. Separation and Precise Measurement of Lithium Isotopes in Three Reference Materials Using Multi Collector-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry[J]. Acta Geologica Sinica,2012,86(5):1297–1305.
- [51] 侯可军,秦燕,李延河.Fe同位素的MC-ICP-MS测试方法[J].地球学报,2012,33(6):885–892.  
Hou K J, Qin Y, Li Y H. High-precision Measurements of Fe Isotopes Using MC-ICP-MS [J]. Acta Geologica Sinica,2012,33(6):885–892.
- [52] Imai N, Terashima S, Itoh S, et al. 1994 Compilation of Analytical Data for Minor and Trace Elements in Seventeen CSJ Geochemical Reference Samples, ‘Igneous Rock Series’. Geostandards Newsletter,1995,19:135–213(<http://www.aist.go.jp/RIODB/geostand/welcome.html>).
- [53] Bouman C, Elliott T, Vroon P Z. Lithium Inputs to Subduction Zones[J]. Chemical Geology,2004,212(1–2):59–79.
- [54] Pistiner J S, Henderson G M. Lithium-isotope Fractionation during Continental Weathering Processes [J]. Earth and Planetary Science Letters,2003,214(1–2):327–339.
- [55] Pogge von Strandmann P A E, Elliott T, Marschall H R, et al. Variations of Li and Mg Isotope Ratios in Bulk Chondrites and Mantle Xenoliths [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta,2011,75(18):5247–5268.
- [56] Marschall H R, Pogge von Strandmann P A E, Seitz H M, et al. The Lithium Isotopic Composition of Orogenic Eclogites and Deep Subducted Slabs [J]. Earth and Planetary Science Letters,2007,262(3–4):563–580.
- [57] Magna T, Wiechert U, Grove T L, et al. Lithium Isotope Fractionation in the Southern Cascadia Subduction Zone [J]. Earth and Planetary Science Letters,2006,250(3–4):428–443.
- [58] 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 and Geoanalytical Research,2004,28(1):161–172.
- [59] Seitz H M, Brey G P, Lahaye Y. Lithium Isotopic Signatures of Peridotite Xenoliths and Isotopic Fractionation at High Temperature between Olivine and Pyroxenes [J]. Chemical Geology,2004,212(1–2):163–177.
- [60] Teng F Z, McDonough W F, Rudnick R L, et al. Lithium Isotopic Systematics of Granites and Pegmatites from the Black Hills, South Dakota [J]. American Mineralogist,2006,91(10):1488–1498.
- [61] 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 and Geoanalytical Research,2004,28(1):139–148.
- [62] Qiu L, Rudnick R L, McDonough W F, et al. Li and  $^{7}\text{Li}$  in Mudrocks from the British Caledonides: Metamorphism and Source Influences[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta,2009,73(24):7325–7340.
- [63] Millot R, Guerrot C, Vigier N. Accurate and High-precision Measurement of Lithium Isotopes in Two Reference Materials by MC-ICP-MS [J]. Geostandards and Geoanalytical Research,2004,28(1):153–159.
- [64] Teng F Z, McDonough W F, Rudnick R L, et al. Lithium Isotopic Composition and Concentration of the Upper Continental Crust [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta,2004,68(20):4167–4178.
- [65] Bryant C J, McCulloch M T, Bennett V C. 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(7):734–737.

# Study on Measurements of Lithium Isotopic Compositions for Common Standard Reference Materials Using Multi-Collector Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry

ZHAO Yue<sup>1</sup>, HOU Ke-jun<sup>1</sup>, TIAN Shi-hong<sup>1</sup>, YANG Dan<sup>1</sup>, SU Ai-na<sup>2</sup>

(1. Key Laboratory of Metallogeny and Mineral Assessment, Ministry of Land and Resources, Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China;

2. Institute of Hydrogeology and Environmental Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Shijiazhuang 050803, China)

**Abstract:** Non-traditional lithium isotope is a frontier in isotope geochemistry and has been applied to the studies of Solid Earth Sciences, such as the lithosphere and fluids from the Earth's surface to the mantle. Lithium isotopic compositions of 7 standard reference materials BHVO-2, JB-2, BCR-2, AGV-2, NKT-1, L-SVEC and IRMM-016 are reported in this paper. The rock standards were digested with  $\text{HNO}_3$ -HF mixed acids. Cation exchange resin AG50W-X8 was used for the separation of Li from other elements. Li isotope ratios were determined by Multi-Collector-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (MC-ICP-MS), and isotopic mass fractionation was calibrated by standard-sample bracketing. The Li isotopic compositions and the analytical uncertainties (reported in 2SD) of analyzed standard reference materials were:  ${}^7\text{Li}_{\text{BHVO-2-L-SVEC}} = 4.7\% \pm 1.0\% (n = 53)$ ,  ${}^7\text{Li}_{\text{JB-2-L-SVEC}} = 4.9\% \pm 1.0\% (n = 20)$ ,  ${}^7\text{Li}_{\text{BCR-2-L-SVEC}} = 4.4\% \pm 0.8\% (n = 8)$ ,  ${}^7\text{Li}_{\text{AGV-2-L-SVEC}} = 6.1\% \pm 0.4\% (n = 14)$ ,  ${}^7\text{Li}_{\text{NKT-1-L-SVEC}} = 9.8\% \pm 0.2\% (n = 3)$ ,  ${}^7\text{Li}_{\text{L-SVEC-L-SVEC}} = -0.3\% \pm 0.3\% (n = 10)$ ,  ${}^7\text{Li}_{\text{IRMM-016-L-SVEC}} = 0.0\% \pm 0.5\% (n = 10)$ . The results were in good agreement with published data within analytical uncertainties. The accuracy of this method is about  $\pm 0.5\%$  and the long-term external precision (2SD) of replicate analyses including the entire pretreatment procedure is less than  $\pm 1.0\%$ , and is similar to the state of the art method. The reported data of 7 standard reference materials provided a new standard framework for Li isotope research, and enabled the evaluation of the quality of data retrieved from geological samples. The influence of sample size was also assessed by loading different amounts of separated IRMM-016 solutions. The results show that when the lithium concentration has reached 100  $\mu\text{g/L}$ , the measured lithium isotopic compositions are in coincidence with the accepted value within uncertainty, and the sample size does not affect the accuracy of measurements.

**Key words:** lithium isotopes; standard reference materials; sample size; matrix effects; Multi-collector Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (MC-ICP-MS)