

Li 同位素在斜顽辉石、镁铝榴石及镁铝尖晶石晶格内扩散与分馏的理论计算研究*

蒋佳俊^{1,2} 梁光明¹ 靳佳冀¹ 张飞武^{1,3,4**}

JIANG JiaJun^{1,2}, LIANG GuangMing¹, JIN JiaJi¹ and ZHANG FeiWu^{1,3,4**}

1. 中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室 贵阳 550002

2. 中国科学院大学 北京 100049

3. 苏州科技大学数理学院 苏州 215009

4. 中国科学院地质与地球物理研究所地球与行星物理重点实验室 北京 100029

1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

3. School of Mathematics and Physics, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China

4. Key Laboratory of Earth and Planetary Physics, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China

2017-11-21 收稿, 2018-05-07 改回.

Jiang JJ, Liang GM, Jin JJ and Zhang FW. 2018. Theoretical study of lithium diffusion and fractionation in the lattice of clinoenstatite, pyrope and spinel. *Acta Petrologica Sinica*, 34(9): 2811–2818

Abstract Clinoenstatite, pyrope and spinel, the important end members of pyroxene, garnet and spinel groups, are major mineral compositions in the upper mantle. Li isotopes are important tracer element in the mantle geochemistry, and its properties of diffusion and fractionation in the major mantle minerals are important for understanding Li isotopes as a tracer element of the mantle geochemistry. By performing the classical force field calculations at the atomic scale, we calculated the activation energies of the Li diffusion in the clinoenstatite, pyrope and spinel lattice via both interstitial and substitution mechanisms under the different pressures and temperatures; meanwhile, we have also calculated the effect of Li isotopes fractionations on various mineral lattice sites. The results suggest that the Li isotopes are migrating through the substitution mechanism in the clinoenstatite, pyrope and spinel lattice. The fractionation calculation of Li isotopes on the different lattice sites indicate that ⁷Li is more likely incorporate on the interstitial sites while ⁶Li prefers to move into Mg vacancies. The temperature is one of the key factors affecting the fractionation, and the corresponding results can be used to explain scientific issues such as Li isotopic composition in the mantle and the isotopic fractionation under the cooling conditions.

Key words Clinoenstatite; Pyrope; Spinel; Li isotopes; Diffusion, fractionation; Simulations

摘要 斜顽辉石、镁铝榴石和镁铝尖晶石作为辉石族、石榴石族以及尖晶石族中的重要端元,是地球上地幔主要组成矿物。Li 同位素是重要的地幔地球化学示踪剂,其在橄榄石、辉石和石榴石等地幔矿物中的扩散分馏的性质对理解 Li 同位素作为地幔地球化学示踪剂非常重要。我们通过经典力场经验势方法,从原子尺度上计算研究了不同温压条件下 Li 同位素在斜顽辉石、镁铝榴石和镁铝尖晶石晶格中分别通过不同的填隙机制和取代空位机制迁移的活化能和其不同晶格位上的分馏效应。我们发现 Li 同位素是通过取代空位机制在斜顽辉石、镁铝榴石和镁铝尖晶石中进行迁移扩散。Li 同位素在不同晶格位上的分馏作用计算表明,在三种矿物中重同位素⁷Li 会更多地进入晶格填隙位中,而⁶Li 则相对更多进入 Mg 位。温度是影响这种分馏作用的一个关键因素,相应的结果可用来解释地幔 Li 同位素组成特征及冷却条件下的同位素分馏等科学问题。

* 本文受中组部“千人计划”青年项目、中国科学院“百人计划”项目、国家自然科学基金项目(41773057)和中国科学院地质与地球物理研究所地球与行星物理重点实验室开放课题项目(DQXX201702)联合资助。

第一作者简介: 蒋佳俊,男,1992年生,博士生,计算矿物学及地球化学专业, E-mail: jiangjiajun@mail.gyig.ac.cn

** 通讯作者: 张飞武,男,1980年生,博士,研究员,从事理论地球化学研究, E-mail: zhangfeiwu@vip.gyig.ac.cn

关键词 斜顽辉石; 镁铝榴石; 镁铝尖晶石; 锂同位素; 扩散分馏; 计算模拟
中图法分类号 P597. 2; P599

在不同的地幔储库中 Li 同位素的组成存在较大的差异,同时 Li 在不同矿物中的储存能力也不相同,锂元素及其同位素(^6Li 和 ^7Li) 因其特殊的地球化学性质,近二十年来作为地球化学示踪剂被广泛的用于研究地幔物质演化和俯冲带壳幔循环的相关问题中(Marschall *et al.*, 2007; Ionov and Seitz, 2008; Magna *et al.*, 2015)。由于 Li 的轻重同位素 ^6Li 和 ^7Li 拥有较大的相对质量差($\sim 17\%$) (Seitz and Woodland, 2000; Woodland *et al.*, 2002; Seitz *et al.*, 2003, 2004; Teng *et al.*, 2006; Trail *et al.*, 2016) 而且具有不同的扩散速率,所以在高温条件下,会发生较大的与质量相关的同位素分馏效应(Gallagher and Elliott, 2009; Pogge von Strandmann *et al.*, 2011)。斜顽辉石($\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$)、镁铝石榴石($\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$) 以及镁铝尖晶石(MgAlO_2) 被认为是地球上地幔圈层的重要组成矿物,从成因上,三者主要是岩浆作用的产物,是基性、超基性岩的主要造岩矿物,常与橄榄石、单斜辉石等矿物共生(Magna *et al.*, 2006; Jeffcoate *et al.*, 2007)。在上地幔和转换带的化学元素组成中 Li 元素是不可分割的一部分,研究发现 Li 可以以取代矿物晶格中 Mg 空位的方式进入辉石、石榴石和尖晶石等地幔矿物中(Lodders, 2003; Grant and Wood, 2010) 并可通过填隙位与取代空位的机制在其中迁移(Richter *et al.*, 2014)。但是对于 Li 在原子水平上是如何在地幔矿物中迁移的,在上地幔共生矿物相中 Li 同位素组成存在差异的原因,这些问题的研究都存在着争议。本文通过经典力场经验势的方法计算模拟了 Li 同位素在上地幔主要矿物 斜顽辉石、镁铝榴石和镁铝尖晶石中原子水平上的扩散机制和矿物内 Li 同位素的分馏情况,从而探讨 Li 同位素在斜顽辉石、镁铝榴石和镁铝尖晶石中由于扩散导致的同位素组成特征以及 Li 同位素在这些上地幔主要矿物中的分布等相关问题。

1 计算方法

在 Li 同位素迁移扩散以及分馏的计算模拟中,我们采用了由 Gale J. D. 教授提供的 General Utility Lattice Program (GULP) 软件包(Gale, 1997)。由于矿物晶体的周期性边界条件,为了避免原胞内缺陷-缺陷间的相互作用,对于所有的 Li 同位素迁移计算和 Li 同位素分馏计算,我们均使用了:斜顽辉石使用了 $2 \times 2 \times 4$ ($19.08 \text{ \AA} \times 17.28 \text{ \AA} \times 21.25 \text{ \AA}$) ,含有 640 个原子; 镁铝石榴石 $2 \times 2 \times 2$ ($22.65 \text{ \AA} \times 22.65 \text{ \AA} \times 22.65 \text{ \AA}$) ,含有 1280 个原子; 镁铝尖晶石 $2 \times 2 \times 2$ ($16.16 \text{ \AA} \times 16.16 \text{ \AA} \times 16.16 \text{ \AA}$) ,含有 448 个原子的 Supercell 来进行模拟计算,其中对于 Li 同位素的分馏计算时,Supercell 中的 Li/Mg 值为 1/128,在建立好的 Supercell 模型的基础上我们模拟计算了 Li 在各矿物中不同位置的点缺陷,包括取代空位和填隙位的

点缺陷,通过计算不同点缺陷体系的能量来确定其稳定性。

本文中完整晶体和缺陷晶体的能量都是在 Born 近似条件下计算得到的。在这种近似下,用下式描述相距为 r 的两离子间的相互作用:

$$U_{ij}(r) = \frac{z_i z_j e^2}{r} A_{ij} \exp\left(\frac{-r}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r^6} \quad (1)$$

(1) 式中的第一项为长程库仑相互作用,后两项是用 Buckingham 势描述的短程原子间相互作用能。其中 Z_i 、 Z_j 分别为原子 i 和 j 的核电荷数 A_{ij} 、 ρ_{ij} 和 C_{ij} 是需要程序拟合的势参数,具有不唯一性和可转移性。由于晶格中存在的缺陷会极化周围的其他离子,因此考虑了离子极化率 α 。离子极化率采用壳模型(shell model) 来处理:把原子或离子分成核(core) 和壳层(shell) 两部分,其中,核具有质量和正电荷 Y ,壳层则没有质量,但有负电荷 $Z-Y$ (Z 为表观电荷)。核和壳通过一个弹性系数 K 相关联。通过壳模型处理方法,由于电子极化而引起的壳层电子相对于核的位移就能通过以下公式得到很好的处理:

$$\alpha = \frac{Y^2}{K} \quad (2)$$

本文选取了 Catlow (1977)、Lewis and Catlow (1985) 对 MgO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 和 Li_2O 拟合的 Buckingham 短程势参数来描述 O 原子与各阳离子间的非共价键相互作用,并用三体项(Harmonic three-body term) 来描述 Si-O 四面体中 O-Si-O 的三体相互作用(Sanders *et al.*, 1984),可表示为: $1/2k(\theta - \theta_0)$ 其中 θ 代表 O-Si-O 的夹角。这组势参数对氧化物的模拟已十分成熟,并成功用来模拟存在多种阳离子的材料的相关性质(Palin *et al.*, 2003, 2005; Zhang and Wright, 2012a)。所选用势参数的详细相关参数值如表 1 所示。

我们对短程相互作用势的最大作用范围(cutoff) 分别选取 10 \AA 和 20 \AA 进行收敛性测试,得到相应的 Supercell 的晶格能的相对误差小于 10^{-5} ,因此可以确认选取的势作用截断半径 cutoff 为 10 \AA 时已经达到收敛。另外所建立的 Supercell 最小边长为 16.16 \AA ,大于相互作用势的截断半径(cutoff) 10 \AA ;故认为所模拟计算的 Supercell 已经足够大,有效避免了晶格中可能存在的缺陷-缺陷间的相互作用。同时,为了考察这组经验势参数是否能够较好的模拟地幔矿物的晶体结构,我们对计算得到的晶格常数与实验值进行了比较,二者之间的误差小于 3%。

2 计算结果

2.1 斜顽辉石、镁铝榴石和镁铝尖晶石中 Li 的点缺陷模拟计算

斜顽辉石($\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$) 晶格中共有两种 Mg 的位置, Mg1

表1 本文用于计算模拟斜顽辉石 (Mg₂Si₂O₆)、镁铝榴石 (Mg₃Al₂(SiO₄)₃) 和镁铝尖晶石 (MgAlO₂) 的经验势参数

Table 1 Empirically derived potential parameters used in clinoenstatite, pyrope and spinel modelling

壳模型参数			
离子	Core	Shell	Core-shell 弹性系数 K(eV/Å ²)
Li ⁺	1.00		
Mg ²⁺	2.00		
Al ³⁺	3.00		
Si ⁴⁺	4.00		
O ²⁻	0.8482	-2.8482	74.90
短程势参数			
相互作用	A(eV)	ρ(nm)	C(eV · Å ⁶)
Li ⁺ -O ²⁻	632.0	0.291	0.0
Mg ²⁺ -O ²⁻	1430.0	0.295	0.0
Al ³⁺ -O ²⁻	1460.0	0.299	0.0
Si ⁴⁺ -O ²⁻	1280.0	0.321	10.70
O ²⁻ -O ²⁻	22800.0	0.149	27.90
三体项参数			
相互作用	k(eV/rad ⁻²)	θ ₀ (degrees)	
O ²⁻ -Al ³⁺ -O ²⁻	2.097	109.47	
O ²⁻ -Si ⁴⁺ -O ²⁻			

表2 斜顽辉石 (Mg₂Si₂O₆) Supercell (2 × 2 × 4)、镁铝榴石 (Mg₃Al₂(SiO₄)₃) Supercell (2 × 2 × 2)、镁铝尖晶石 (MgAlO₂) Supercell (2 × 2 × 2) 中不同点缺陷的形成能

Table 2 Formation energies for the defective Supercells of clinoenstatite (2 × 2 × 4), pyrope (2 × 2 × 2), spinel (2 × 2 × 2)

点缺陷类型	各地幔矿物中不同类型点缺陷的形成能(eV)		
	斜顽辉石	镁铝榴石	镁铝尖晶石
V _{Mg1} ^{''}	25.41	25.5	26.05
V _{Mg2} ^{''}	23.81		
Li _{Mg1} [']	16.27	16.22	16.23
Li _{Mg2} [']	15.49		
Li _i [']	-4.23	-4.11	-3.66

和 Mg2, 所以 Li 以空位取代机制存在的可能性有两种——Li_{Mg1}['] 和 Li_{Mg2}['] (用 Kroger-Vink 缺陷表示法表示) 而 Li 在填隙位的点缺陷可表示为: Li_i[']。在 Mg1 和 Mg2 位的空缺表示为: V_{Mg1}^{''} 和 V_{Mg2}^{''}。计算 2 × 2 × 4 的斜顽辉石 Supercell 中各种 Li 的点缺陷的能量得到表 2。我们发现 Li 取代 Mg2 位上的 Mg 所需要的能量比取代 Mg1 位上的 Mg 低 0.78eV, 证明 Li 位于 Mg2 位上时比位于 Mg1 位更为稳定。

镁铝榴石 (Mg₃Al₂(SiO₄)₃) 和镁铝尖晶石 (MgAlO₂) 的晶格中只有一种镁, Mg1, 所以 Li 以空位取代机制存在的可能性只有一种——Li_{Mg1}['], Li 在填隙位的点缺陷可表示为: Li_i[']。Li 在 Mg1 位的空缺表示为: V_{Mg1}^{''}。我们计算得到了镁铝榴石和镁铝尖晶石 Supercell 中各种 Li 的点缺陷的能量(表 2)。

在所有的计算中, 通过经典力场方法计算得到的能量均为矿物体系的吉布斯自由能 G:

$$G = H - TS = U + PV - TS$$

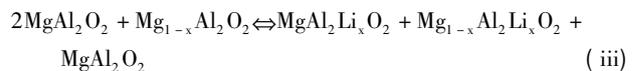
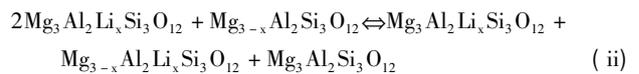
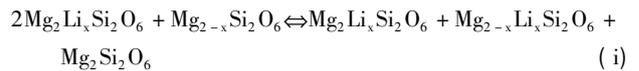
其中 G 为吉布斯自由能, H 为体系的焓, U 为体系的内能, T 为开尔文温度, P、V 分别为压力和体积。

Li 在地幔矿物中可以在填隙位和 Mg 空位存在, 两者均需要进行电荷平衡。在纯净的矿物晶格中 Li 的点缺陷可能的电荷平衡方案有两种

① 2Li_i['] + V_{Mg}^{''}, 两个填隙位 Li + 一个 Mg 空位;

② Li_i['] + Li_{Mg}['], 一个填隙位 Li + 一个取代 Mg 位的 Li

为比较这两种方案哪种更为稳定, 针对斜顽辉石、镁铝榴石和镁铝尖晶石体系我们构造下面三个反应:



其中 (i)、(ii) 和 (iii) 分别代表斜顽辉石、镁铝榴石和镁铝尖晶石体系, 方程左边代表方案①, 方程右边代表方案②。对于斜顽辉石, 考虑到 Li 在 Mg2 位更加稳定, 所以 Li 取代 Mg 空位的点缺陷能量值选用的 Li_{Mg2}['] 数据。根据表 2 中得到的能量值, 我们发现, 在三种矿物体系中, 都是反应式右边 (即方案②) 的能量值相对较低, 证明在不考虑除 Li 以外其他杂质元素的影响时, 方案②为 Li 在斜顽辉石、镁铝榴石和镁铝尖晶石中最可能的电价平衡方式。这与 Zhang and Wright (2012b) 计算的 Li 在镁橄榄石中的电价平衡方式是一致的, 同时也与 Dohmen and Milke (2010) 及 Grant and Wood (2010) 在实验中的假设条件相符。在本次研究中, 我们仅考虑了 Li 在纯净矿物中的存在机制, 但是在自然界的地幔矿物中还有很多其他离子元素及微量元素, 因此有许多不同的电荷平衡方式。前人工作表明三价阳离子, 如 Al³⁺、Fe³⁺、Sc³⁺ 及 REE (Purton *et al.*, 1997; Wood and Blundy, 2001; Grant and Wood, 2010; Zhang and Wright, 2010, 2012a), 或者单价阳离子, 如 Li⁺ 及 H⁺ (Grant and Wood, 2010; Zhang and Wright, 2010) 等都可参与地幔矿物中的电荷平衡过程。在自然界的斜顽辉石晶格中, 由于多种阳离子 (Fe³⁺, Al³⁺ 等) 的存在, 会有多种电价平衡的方式, 这些离子的存在能够平衡更多的 Li 离子, 从而增加辉石对 Li 的吸收 (Grant and Wood, 2010)。

2.2 锂离子在斜顽辉石、镁铝榴石及尖晶石中的微观扩散机制

扩散是引起地幔物质中同位素和化学组成不均一性的一个重要原因, 讨论离子在矿物中的扩散有助于了解元素分配的原因和离子扩散的微观机制等方面的性质。因为 Li 会以点缺陷的形式在矿物晶格中的填隙位和取代空位存在,

所以对于斜顽辉石,我们考虑了Li在斜顽辉石晶格中Mg空位间的迁移路径;对于镁铝榴石和尖晶石,我们考虑了Li在矿物晶格中Mg空位以及填隙位间的迁移路径。并计算出Li沿这些可能的路径迁移时的活化能,以此来衡量沿着该路径Li的迁移能力的大小,从而确定在能量趋向上,Li更倾向以哪条路径进行迁移。

我们用Li取代Mg的位置代表取代空位机制的点缺陷,将Li放置在晶格间隙中代表填隙位机制的点缺陷。对于填隙位点缺陷的模拟,我们将Li放在多个填隙位位置上分别进行晶格结构优化,计算得到相应的能量值,以能量最小值的方法确定Li在晶格中最稳定的填隙位位置,并将其作为Li在矿物晶格中以填隙位点缺陷存在的形式。我们所模拟的Li在矿物中沿扩散路径的迁移是从一个稳定的低能量位置迁移若干步后到另一个等价的低能量位置,这里的低能量位置可以是填隙位,也可以是空缺取代位。Li沿迁移路径迁移的每一步,我们都固定Li原子平行于迁移路径的空间方向,同时对所有原子进行弛豫。我们将Li迁移的每一步的能量作图得到Li沿该路径迁移时能量的变化,并将最大和最小能量值的差值作为Li沿该路径迁移时所需的迁移活化能。

对于斜顽辉石,Li以空位机制迁移的路径有3条:A(Mg1-Mg2),B(Mg1-Mg1),C(Mg2-Mg2)。这三条路径大致沿c轴方向分布,如图1。计算发现,Li以空缺取代机制迁移,当沿路径A(Mg1-Mg2)迁移时,可得到最低的迁移活化能(1.05eV)。Li沿这三条路径迁移的活化能值及晶格能变化如表3,图2所示。通过计算我们发现Li在斜顽辉石中的迁移具有方向性,均沿c轴方向。对于空位机制,路径A(Mg1-Mg2)的迁移路径具有最低的迁移活化能,路径B(Mg1-Mg1)路径次之,而路径C(Mg2-Mg2)的迁移活化能则最高(图2),因此Li难以沿该路径进行迁移。

对于镁铝榴石及镁铝尖晶石,由于两种矿物中的Mg位仅有一种,再加上镁铝尖晶石结构对称性较高,Li在其中的迁移路径较为简单。我们模拟计算了镁铝榴石和镁铝尖晶石中的可能的空位机制(A)和填隙机制(B)迁移路径(如图3所示)。Li在各矿物中沿不同路径迁移的活化能值(表4)表明,在镁铝尖晶石中,空位机制(A)和填隙机制(B)的迁移活化能分别为0.493eV和1.445eV,后者迁移方向沿矿物几

Table 3 Li diffusion activation energies in the clinoenstatite lattices along various possible paths viewed in Fig. 1

可能的迁移路径	Li沿该路径迁移的活化能(eV)
空缺机制	
A	1.052
B	1.273
C	3.055

表4 Li在镁铝榴石和镁铝尖晶石晶格内沿着图3中可能的扩散路径迁移时的活化能

Table 4 Li diffusion activation energies in the pyrope and spinel lattices along various possible paths viewed in Fig. 3

可能的迁移路径	Li沿该路径迁移的活化能(eV)	
	镁铝榴石	镁铝尖晶石
A(空位机制)	0.896	0.493
B(填隙机制)	1.659	1.445

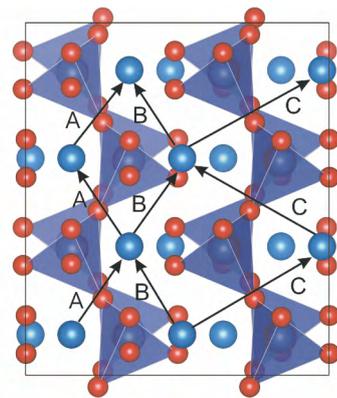


图1 计算的Li在斜顽辉石晶格中可能的迁移路径

A代表路径A(Mg1-Mg2);B代表路径B(Mg1-Mg1);C代表路径C(Mg2-Mg2)

Fig. 1 The calculated possible diffusion paths in clinoenstatite lattice

A represents path A (Mg1-Mg2); B represents path B (Mg1-Mg1); C represents path C (Mg2-Mg2)

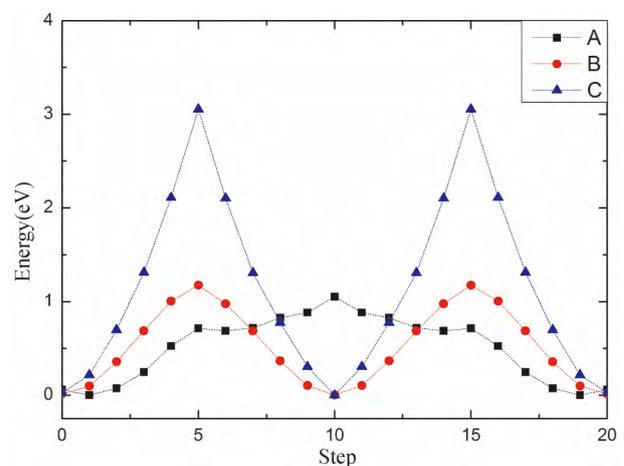


图2 锂在斜顽辉石晶格中沿着A、B、C三条可能路径扩散的能量变化情况

Fig. 2 Energy profiles for lithium diffusion along several possible paths (A, B, C) in the clinoenstatite lattice

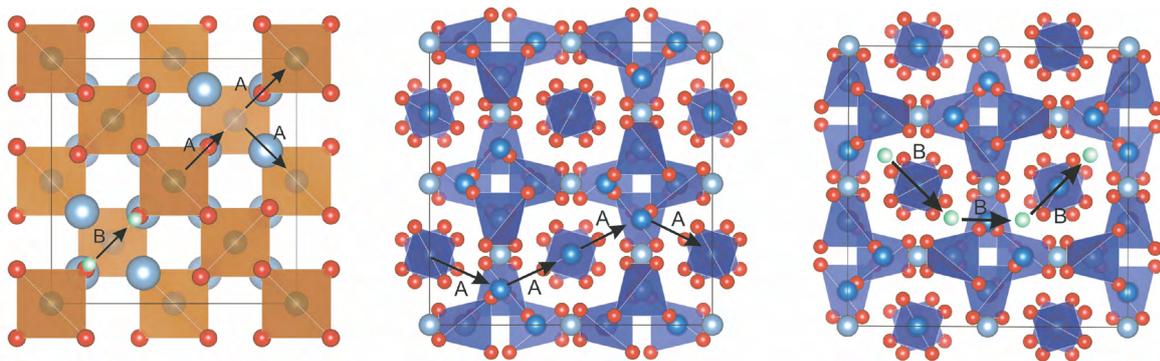


图3 计算的 Li 在镁铝尖晶石(左)和镁铝榴石(中,右)晶格中可能的迁移路径

左图与中图方向沿[100]方向,右图沿[010]方向

Fig. 3 The calculated possible diffusion paths in spinel (left) and pyrope (middle and right)

The left and middle are along [100] direction, the right is along [010] direction

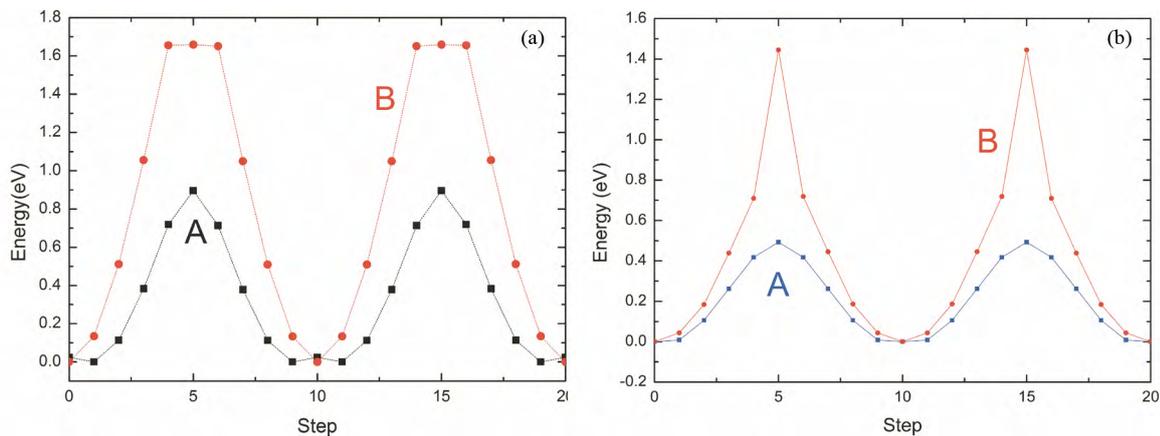


图4 锂在镁铝石榴石(a)及镁铝尖晶石(b)中沿各可能路径的迁移时的能量变化情况

Fig. 4 Energy profiles for Lithium diffusion by several possible paths in the pyrope (a) and spinel (b)

何对角线方向[111]方向。而在镁铝石榴石中空位机制迁移路径(A)迁移活化能为0.896eV,迁移方向为沿着[100]方向,填隙机制迁移路径(B)迁移活化能为1.655eV,迁移方向为沿着[010]方向。Li在镁铝石榴石和镁铝尖晶石中沿各路径迁移活化能的变化如图4所示。

我们发现Li在镁铝尖晶石中的最稳定的填隙位位于两个Mg位之间,而在镁铝石榴石中则位于三个Mg位所组成的等边三角形中心。且以空位机制进行迁移时具有较低的迁移活化能。

2.3 锂同位素在斜顽辉石和镁铝榴石以及镁铝尖晶石中不同晶格位上的分馏作用

Li同位素在斜顽辉石和镁铝榴石矿物晶格内填隙位和空缺取代位间的分馏系数将用公式(3)进行计算:

$$\alpha_{\text{interstitial-vacancy}} = \frac{[{}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}]_{\text{interstitial}}}{[{}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}]_{\text{vacancy}}} = \frac{\beta_{\text{interstitial}}}{\beta_{\text{vacancy}}} \quad (3)$$

其中 $\alpha_{\text{interstitial-vacancy}}$ 代表Li同位素在不同晶格位间的分

馏系数 β 代表与质量相关的同位素配分函数比,可表示为:

$$\beta = Q[{}^7\text{Li}]/Q[{}^6\text{Li}] \quad (4)$$

$$G = -kB \cdot T \ln Q \Rightarrow Q = \exp\left(-\frac{G}{kB \cdot T}\right) \quad (5)$$

那么,

$$\beta = \exp\left(-\frac{\Delta G}{kB \cdot T}\right) = \exp\left(-\frac{G[{}^7\text{Li}] - G[{}^6\text{Li}]}{kB \cdot T}\right) \quad (6)$$

公式(6)中,G代表Li的两个同位素于特定温度压力条件下,在不同晶格位上存在时的吉布斯自由能,Q代表两个同位素在某一种晶格位上的配分函数。 kB 代表玻尔兹曼常数, T 代表开尔文温度。通过以上公式,我们就可以通过得到相应的吉布斯自由能的值来计算Li同位素的分馏系数 $\alpha_{\text{interstitial-vacancy}}$ 。

对于斜顽辉石,我们选取300K、1000K、1500K三个温度和4GPa、10GPa两个压力条件进行了相应的分馏系数的计算,计算结果见表5。我们的结果发现,在10GPa条件下,当温度从300K升高到1500K,分馏系数从1.0882(88.2%)迅

表5 经典力场方法结合相关经验势参数计 Li 同位素在斜顽辉石晶格中的填隙位和空缺取代位间的分馏作用

Table 5 The force-field modelling combined relevant empirical potentials calculated fractionations between isotope Li species incorporated in the enstatite structure via the interstitial and vacancy substitution mechanisms

压力(GPa)	温度(K)	质量相关的同位素配分函数比		同位素分馏系数	$\Delta_{\text{inter-vac}} (\text{‰})$
		$\beta_{\text{interstitial}}$	β_{vacancy}	$\alpha_{\text{inter-vac}}$	
4	300	1.42814	1.36117	1.0492	49.2
	1000	1.27544	1.26882	1.0052	5.2
	1500	1.26645	1.26353	1.0023	2.3
10	300	1.48799	1.36738	1.0882	88.2
	1000	1.28099	1.26934	1.0092	9.2
	1500	1.26885	1.26376	1.0040	4.0

表6 经典力场方法结合相关经验势参数计算 Li 同位素在镁铝榴石晶格中的填隙位和空缺取代位间的分馏作用

Table 6 The force-field modelling combined relevant empirical potentials calculated fractionations between isotope Li species incorporated in the pyrope structure via the interstitial and vacancy substitution mechanisms

压力(GPa)	温度(K)	质量相关的同位素配分函数比		同位素分馏系数	$\Delta_{\text{inter-vac}} (\text{‰})$
		$\beta_{\text{interstitial}}$	β_{vacancy}	$\alpha_{\text{inter-vac}}$	
4	1000	1.27891	1.26788	1.0087	8.7
	1400	1.26896	1.26353	1.0043	4.3
	1700	1.26569	1.26214	1.0028	2.8
10	1000	1.28076	1.26884	1.0094	9.4
	1400	1.26999	1.26399	1.0047	4.7
	1700	1.26635	1.26245	1.0031	3.1
13	1000	1.28170	1.26934	1.0097	9.7
	1400	1.27042	1.26427	1.0049	4.9
	1700	1.26670	1.26256	1.0033	3.3

表7 经典力场方法结合相关经验势参数计算 Li 同位素在镁铝尖晶石晶格中的填隙位和空缺取代位间的分馏作用

Table 7 The force-field modelling combined relevant empirical potentials calculated fractionations between isotope Li species incorporated in the spinel structure via the interstitial and vacancy substitution mechanisms

压力(GPa)	温度(K)	质量相关的同位素配分函数比		同位素分馏系数	$\Delta_{\text{inter-vac}} (\text{‰})$
		$\beta_{\text{interstitial}}$	β_{vacancy}	$\alpha_{\text{inter-vac}}$	
0	300	1.41372	1.36490	1.0358	35.8
	1000	1.27426	1.26879	1.0043	4.3
	1500	1.26585	1.26339	1.0019	1.9
4	300	1.42021	1.37277	1.0346	34.6
	1000	1.27490	1.26955	1.0042	4.2
	1500	1.26614	1.26373	1.0019	1.9
10	300	1.42972	1.38447	1.0327	32.7
	1000	1.27587	1.27072	1.0040	4.0
	1500	1.26660	1.26423	1.0018	1.8

速降低到 1.0040 (4.0‰), 该趋势在 4GPa 压力条件下也符合, 这表明温度是 Li 同位素在斜顽辉石晶格中不同晶格位上的分馏作用的一个重要的影响因素。而且比较同一温度不同压力的分馏程度我们发现, 例如, 在 300K 条件下, 斜顽辉石中 Li 同位素在 4GPa 和 10GPa 两个压力下的分馏程度相差达到了 ~39‰, 这表明 Li 同位素在高压环境下的斜顽辉石中分馏程度更高。而且从表 5 的数据我们同样可以看出, Li 的重同位素更倾向于以填隙位的方式存在于斜顽辉石晶格中, 相反的轻同位素则更易以 Mg 空位的形式存在。

对于镁铝榴石, 我们选取 1000K、1400K、1700K 三个温

度点和 4GPa、10GPa、13GPa 三个压力点, 并在这些条件下计算了 Li 同位素在镁铝榴石中相应的分馏系数值(表 6)。通过计算发现, 当压力为 4GPa, 温度从 1000K 升高至 1700K 时, Li 同位素的分馏系数由 1.0087 (8.7‰) 降低为 1.0028 (2.8‰), 分馏程度随着温度的升高而减弱, 减弱程度与斜顽辉石相比较小, 这种趋势在压力为 10GPa 和 13GPa 时同样存在。比较同一温度下不同压力对于 Li 同位素分馏程度的影响, 我们发现, 压力作用对 Li 同位素的分馏影响较为明显, 以 1000K 为例, 当压力从 4GPa 升高到 13GPa 时, 分馏程度从 8.7‰ 升高到 9.7‰(表 6), 这说明在镁铝榴石中, 压力升高

使得 Li 同位素的分馏程度升高。同时我们还发现,与斜顽辉石类似,由于分馏系数均大于 1,可以得到 ^7Li 更倾向进入镁铝石榴石中的填隙位, ^6Li 则更容易进入 Mg 空位这个结论。

对于镁铝尖晶石,我们选择了 300K、1000K、1500K 三个温度点在 0GPa、4GPa、10GPa 的压力条件下计算了 Li 同位素在镁铝尖晶石中相关的分馏情况,见表 7。

我们的计算结果表明,在压力为 0GPa 时,当温度从 300K 升高到 1500K, Li 同位素的分馏系数从 1.0358 (35.8‰) 迅速降低至 1.0019 (1.9‰),随着温度的升高,分馏系数减小,分馏程度减弱,在 4GPa 和 10GPa 的压力条件下,同样也出现了这样的趋势,这种趋势和斜顽辉石以及镁铝石榴石中分馏系数变化趋势相同。在镁铝尖晶石中,与温度对分馏程度的影响相比,压力的影响较弱,例如在温度同为 300K 时,压力从 0GPa 升高到 10GPa, Li 同位素的分馏系数仅从 1.0358 (35.8‰) 降低到了 1.0327 (32.7‰) (表 7)。此外我们还发现,在镁铝尖晶石中, Li 同位素的分馏系数均大于 1 (表 7),这说明 ^7Li 更倾向于以填隙位的方式存在于镁铝尖晶石中,而 ^6Li 则倾向于以 Mg 空位的方式存在于镁铝尖晶石中。

3 讨论与结论

斜顽辉石中 Li 同位素的分馏效应不仅对温度敏感,对压力也十分敏感,从计算数据中可看出,随着温度的增加, Li 在辉石晶格中的分馏程度降低,温度对 Li 同位素分馏程度的这种影响,可能是由于温度升高后粒子运动速率加快,化学不均一性减弱所造成。当体系的压力升高时,与体系温度升高对矿物晶格具有相反的影响,故当压力增加时, Li 同位素在辉石晶格中的分馏程度与温度效应相反,即随着压力升高, Li 同位素的分馏系数增加。这与 McDade *et al.* (2003) 讨论的压力对 Li 元素的分配及同位素的分馏效应的影响相一致。在低温条件下 Li 的重同位素 ^7Li 在斜顽辉石晶格中会被固定在填隙位上,从而使 ^6Li 更易扩散出矿物。Xu *et al.* (2013) 发现在辉石晶体的边缘 $\delta^7\text{Li}$ 值呈极负值,这可能是由于 ^6Li 的迁出矿物而 ^7Li 则滞留在矿物内,使得观察到矿物边缘比矿物内部具有更低的 ^7Li 值。

对比同一压力条件下温度对 Li 同位素分馏效应的影响程度,我们发现:在高压条件下,与镁铝石榴石相比,斜顽辉石的这种影响程度更大。如压力为 10GPa 时,对于镁铝石榴石,温度由 1000K 升高到 1400K,分馏效应由 9.4‰ 减小到 4.7‰,变化了 4.7‰,而对于斜顽辉石,温度由 1000K 升高到 1500K:分馏效应由 9.2‰ 减小到 4.0‰,变化了 5.2‰;而在低压条件下,镁铝石榴石的这种影响则变得较大,斜顽辉石相对较小,如压力为 4GPa 时,对于镁铝石榴石,温度由 1000K 升高到 1400K,分馏效应由 8.7‰ 减小到 4.3‰,变化了 4.4‰,对于斜顽辉石,温度由 1000K 升高到 1500K:分馏效

应由 5.2‰ 减小到 2.3‰,变化了 2.9‰。

同样的,当温度一致时,压力升高对 Li 同位素在地幔矿物中的分馏效应的影响程度表现为:斜顽辉石中最强,镁铝石榴石次之。如 1000K 温度下,压力从 4GPa 升至 10GPa,斜顽辉石中分馏效应由 5.2‰ 升高到 9.2‰,变化了 4.0‰。而在镁铝石榴石中, Li 同位素的分馏效应由 8.7‰ 升高到 9.4‰,变化了 0.7‰。与斜顽辉石和镁铝石榴石不同,在镁铝尖晶石中,压力与 Li 同位素的分馏程度为反相关关系,但是压力对于尖晶石中 Li 同位素分馏的影响非常小。1000K 时,压力从 4GPa 升高到 10GPa, Li 同位素的分馏效应由 4.2‰ 减小到 4.0‰,变化了 0.2‰,1500K 时,压力由 4GPa 升高到 10GPa,同位素的分馏效应由 1.91‰ 减小到 1.87‰,变化了 0.04‰。

在相同的温度压力条件下,斜顽辉石、镁铝石榴石以及镁铝尖晶石中 Li 同位素的分馏效应存在明显的差异,镁铝石榴石具有最强的分馏效应,斜顽辉石次之,镁铝尖晶石则最弱,斜顽辉石中的 Li 同位素分馏效应对压力很敏感,若在高压条件下,分馏程度可与镁铝石榴石近似,而在低压条件下,分馏程度则小于镁铝石榴石,反观镁铝尖晶石, Li 同位素的分馏对于压力的响应并不明显,而温度成为影响尖晶石中 Li 同位素分馏的重要因素。

对于同一温度下,压力升高对不同矿物中 Li 同位素分馏效应的影响程度是不同的,在斜顽辉石中最强,镁铝石榴石次之,即压力升高,斜顽辉石中的 Li 同位素分馏效应升高的幅度最大,镁铝石榴石中则较低。但是,镁铝尖晶石中则出现相反的趋势,压力的升高,使得尖晶石中 Li 同位素的分馏程度减弱,我们认为,这是由于镁铝尖晶石、镁铝石榴石、斜顽辉石不同矿物之间不同的化学成分所造成。对于同一压力下,温度升高对不同矿物中 Li 同位素分馏效应的影响程度表现为:高压下,斜顽辉石中 Li 同位素分馏效应降低的幅度较大,镁铝尖晶石中次之,镁铝石榴石中的 Li 同位素分馏效应降低的幅度最小;低压下同样也是斜顽辉石减小程度最大,镁铝尖晶石次之,镁铝石榴石最小。

我们的计算发现 Li 在斜顽辉石中取代空位机制的路径进行迁移时,更倾向于以路径 A (Mg1-Mg2) 进行迁移,迁移方向为 c 轴方向。在镁铝石榴石和镁铝尖晶石中与填隙位机制相比, Li 更倾向于以空位机制来进行迁移。Li 以取代空位机制迁移时一定程度上与 Li-Mg 交换速度, Mg 空位浓度有关。Li 同位素在不同晶格位上的分馏作用计算表明, ^7Li 会更多的存在于晶格的填隙位上, ^6Li 则会相对更多的进入 Mg 空位中。Li 同位素这样的分馏行为,是共生矿物相间存在 Li 同位素的组成差异的微观机理。

在低温条件下, ^7Li 会被固定在填隙位上,当温度升高时,其移动性逐渐变强,而 ^6Li 的迁移速率一定程度上会受控于 Mg 空位的浓度。我们认为这种 Li 在地幔矿物晶体内部不同晶格位上分馏的行为是绝大多数幔源物质中 Li 同位素分馏的主要原因,可用于解释浅部幔源岩石中低 $\delta^7\text{Li}$ 的特征

(Nishio *et al.*, 2004) 及冷却驱动的同位素分馏作用模型等科学问题。

致谢 感谢 Julian Gale 教授提供最新版本的 GULP 软件包。计算资源由中国科学院地质与地球物理研究所计算机模拟实验室(Computer Simulation Lab, IGGCAS) 及国家超算深圳中心提供。感谢二位匿名审稿人对本文提出的宝贵修改意见。

References

- Catlow CRA. 1977. Oxygen incorporation in the alkaline earth fluorides. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 38(10): 1131–1136
- Dohmen R and Milke R. 2010. Diffusion in polycrystalline materials: Grain boundaries, mathematical models, and experimental data. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 72(1): 921–970
- Gale JD. 1997. GULP: A computer program for the symmetry-adapted simulation of solids. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 93(4): 629–637
- Gallagher K and Elliott T. 2009. Fractionation of lithium isotopes in magmatic systems as a natural consequence of cooling. *Earth and Planetary Science Letters*, 278(3–4): 286–296
- Grant KJ and Wood BJ. 2010. Experimental study of the incorporation of Li, Sc, Al and other trace elements into olivine. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(8): 2412–2428
- Ionov DA and Seitz HM. 2008. Lithium abundances and isotopic compositions in mantle xenoliths from subduction and intra-plate settings: Mantle sources vs. eruption histories. *Earth and Planetary Science Letters*, 266(3–4): 316–331
- Jeffcoate AB, Elliott T, Kasemann SA, Ionov D, Cooper K and Brooker R. 2007. Li isotope fractionation in peridotites and mafic melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(1): 202–218
- Lewis GV and Catlow CRA. 1985. Potential models for ionic oxides. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 18(6): 1149–1161
- Lodders K. 2003. Solar system abundances and condensation temperatures of the elements. *The Astrophysical Journal*, 591(2): 1220–1247
- Magna T, Wiechert U and Halliday AN. 2006. New constraints on the lithium isotope compositions of the Moon and terrestrial planets. *Earth and Planetary Science Letters*, 243(3–4): 336–353
- Magna T, Day JMD, Mezger K, Fehr MA, Dohmen R, Aoudjehane HC and Agee CB. 2015. Lithium isotope constraints on crust-mantle interactions and surface processes on Mars. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 162: 46–65
- Marschall HR, Pogge von Strandmann PAE, Seitz HM, Elliott T and Niu YL. 2007. The lithium isotopic composition of orogenic eclogites and deep subducted slabs. *Earth and Planetary Science Letters*, 262(3–4): 563–580
- McDade P, Blundy JD and Wood BJ. 2003. Trace element partitioning on the Tinaquillo Lherzolite solidus at 1.5 GPa. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 139(1–2): 129–147
- Nishio Y, Nakai S, Yamamoto J, Sumino H, Matsumoto T, Prikhod'ko VS and Arai S. 2004. Lithium isotopic systematics of the mantle-derived ultramafic xenoliths: implications for EMI origin. *Earth and Planetary Science Letters*, 217(3–4): 245–261
- Palin EJ, Guiton BS, Craig MS, Welch MD, Dove MT and Redfern SAT. 2003. Computer simulation of Al-Mg ordering in glaucophane and a comparison with infrared spectroscopy. *European Journal of Mineralogy*, 15(5): 893–901
- Palin EJ, Dove MT, Welch MD and Redfern SAT. 2005. Computational investigation of Al/Si and Al/Mg ordering in aluminous tremolite amphiboles. *Mineralogical Magazine*, 69(1): 1–20
- Pogge von Strandmann PAE, Elliott T, Marschall HR, Coath C, Lai YJ, Jeffcoate AB and Ionov DA. 2011. Variations of Li and Mg isotope ratios in bulk chondrites and mantle xenoliths. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(18): 5247–5268
- Purton JA, Allan NL and Blundy JD. 1997. Calculated solution energies of heterovalent cations in forsterite and diopside: Implications for trace element partitioning. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(18): 3927–3936
- Richter F, Watson B, Chaussidon M, Mendybaev R and Ruscitto D. 2014. Lithium isotope fractionation by diffusion in minerals. Part I: Pyroxenes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 126: 352–370
- Sanders MJ, Leslie M and Catlow CRA. 1984. Interatomic potentials for SiO₂. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (19): 1271–1273
- Seitz HM and Woodland AB. 2000. The distribution of lithium in peridotitic and pyroxenitic mantle lithologies: An indicator of magmatic and metasomatic processes. *Chemical Geology*, 166(1–2): 47–64
- Seitz HM, Brey GP, Stachel T and Harris JW. 2003. Li abundances in inclusions in diamonds from the upper and lower mantle. *Chemical Geology*, 201(3–4): 307–318
- Seitz HM, Brey GP, Lahaye Y, Durali S and Weyer S. 2004. Lithium isotopic signatures of peridotite xenoliths and isotopic fractionation at high temperature between olivine and pyroxenes. *Chemical Geology*, 212(1–2): 163–177
- Teng FZ, McDonough WF, Rudnick RL, Walker RJ and Sirbescu MLC. 2006. Lithium isotopic systematics of granites and pegmatites from the Black Hills, South Dakota. *American Mineralogist*, 91(10): 1488–1498
- Trail D, Cherniak DJ, Watson EB, Harrison TM, Weiss BP and Szumila I. 2016. Li zoning in zircon as a potential geospeedometer and peak temperature indicator. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 171: 25
- Wood BJ and Blundy JD. 2001. The effect of cation charge on crystal-melt partitioning of trace elements. *Earth and Planetary Science Letters*, 188(1–2): 59–71
- Woodland AB, Seitz HM, Altherr R, Marschall H, Olker B and Ludwig T. 2002. Li abundances in eclogite minerals: A clue to a crustal or mantle origin? *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 143(5): 587–601
- Xu R, Liu YS, Tong XR, Hu ZC, Zong KQ and Gao S. 2013. In-situ trace elements and Li and Sr isotopes in peridotite xenoliths from Kuandian, North China Craton: Insights into Pacific slab subduction-related mantle modification. *Chemical Geology*, 354: 107–123
- Zhang FW and Wright K. 2010. Coupled (H⁺, M³⁺) substitutions in forsterite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(20): 5958–5965
- Zhang FW and Wright K. 2012a. Coupled (Li⁺, Al³⁺) substitutions in hydrous forsterite. *American Mineralogist*, 97(2–3): 425–429
- Zhang FW and Wright K. 2012b. Lithium defects and diffusivity in forsterite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 91: 32–39