

# 矿物中原子扩散的同位素效应

李雪芳, 刘 耘

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

## 1 研究背景

在晶体矿物中, 如果环境温度较高, 或者时间足够长, 那么可能会因为扩散作用, 造成矿物内部同位素的重新分布和分馏。由于质量不同, 轻同位素扩散更快, 所以产生同位素扩散动力学分馏效应。最近, 随着空间分辨率更高的质谱仪的逐渐普及, 研究单矿物的同位素分布变化已经成为热点, 相关实验数据正在快速积累。通过对这些数据的解译, 能够得到矿物经历的热历史和一些宝贵的过程信息。

地学领域较早一些矿物的同位素扩散分馏工作集中在 Li 同位素体系上。前人发现, 在上地幔、接触性变质带和岩浆体系中, Li 同位素的分馏与 Li 在这些体系中的扩散有关。Fe 和 Ni 在铁陨石的矿物冷却过程中也会发生扩散导致的同位素分馏。一些橄榄石中 Fe 和 Mg 同位素组成也会在岩浆分异过程中发生变化。

## 2 理论研究现状

对这类过程的基础理论研究, 早在 20 世纪五六十年代已经开展起来。Schoen 首先研究了空位扩散机制下, 原子在一个面心立方晶格的矿物晶体中扩散的同位素效应, Tharmalingam 和 Lidiard 也研究了空位扩散机制的同位素效应, 这些研究都暗示同位素效应会随着扩散过程偏离纯的随机步的程度而降低。1961 年, Mullen 提出了固相中原子“jump”时, 频率之间的耦合性应该被考虑。综合以上, 定义了一个衡量同位素效应强度的公式:

$$\left( \frac{D(m_\beta)/D(m_\alpha)-1}{(m_\alpha/m_\beta)^{1/2}-1} \right) = fK \quad (1)$$

其中:  $D$  为扩散系数;  $m$  为质量;  $\alpha$  和  $\beta$  表示不同同位素;  $f$  叫做相关系数, 用来衡量扩散过程偏离纯的随机步的程度;  $K$  叫做耦合系数, 用来衡量“jump”原子与剩余其他原子之间频率的相关性。

上述理论虽然综合; 但是,  $f$  和  $K$  的求解对于不同体系、不同扩散机制有不同的表达式, 而且参数要求多, 有时只能做近似处理。而对于同位素之间微观能量的差别, 这些处理显得可操作性就很差。

## 3 计算例子

我们从不同扩散机制(空位或晶体间隙)的原子扩散系数  $D$  的微观表达式出发, 推导了不同同位素之间扩散系数之比 ( $D_\alpha/D_\beta$ )。对于同位素, 有些项可以消去, 这大大简化了计算的复杂性。

最后, 公式中的参数, 我们用从头计算的量子化学方法来得到。其中活化能的计算使微动弹性带(Nudged elastic band) (NEB)方法。这是一种固体中寻找过渡态的方法, 从已知反应物和产物寻找鞍点和最小能量路径(MEP)。由一系列相互作用的 image 组成的类似弹性带, 每一个 image 包含真实力的垂直元和弹性力的平行元。具体矿物计算实例在会议上进行汇报。