

文章编号: 1000-4734(2009)04-0507-09

矿物中元素扩散动力学的研究及地质应用

张东亮^{1,2}, 彭建堂^{1,3*}, 胡瑞忠¹, 符亚洲¹

(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, 贵州 贵阳 550002;

2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049; 3. 中南大学 地学与环境工程学院, 湖南 长沙 410083)

摘要: 扩散作用作为元素重要的地球化学行为, 对矿物内部的微量元素及同位素信息有着重要影响, 被越来越多地应用于解决地球化学动力学方面的问题。目前, 对矿物中元素扩散行为的研究以实验模拟扩散过程的方法为主, 同时理论预测的方法也逐渐成为获取扩散数据的一种重要手段。关于这一领域的研究, 国外学者所做的工作较多, 而我国开展的相关研究还非常少。为了促进国内在固体矿物中元素扩散动力学方面的研究及应用, 本文对这一领域的研究现状及方法进行了归纳, 并对扩散作用的研究意义与地质应用等做了阐述。

关键词: 扩散作用; 微量元素; 固体矿物; 研究方法; 地学应用

中图分类号: P574; P579; P595 文献标识码: A

作者简介: 张东亮, 男, 1979年生, 博士研究生, 地球化学专业。E-mail: dlzh04@mails.gucas.ac.cn

扩散作用是一个连续的物质迁移过程, 制约着矿物颗粒与周围介质之间微量元素及其同位素迁移的时间及空间尺度^[1], 对矿物晶体中保存的能够精确反映热历史和生长历史的化学及同位素信息有着重要影响^[2-5], 是定量估计矿物对元素封闭性的基础^[6-9]。近年来, 矿物中元素的扩散作用引起了人们的广泛兴趣: 解释热事件作用过程中共生矿物之间微量元素及其同位素的交换及均一化作用^[10-12], 判断矿物颗粒中的原岩微量元素及同位素特征能否保存^[3], 确定变质及热液体系在冷却过程中化学及同位素交换停止时的封闭温度^[6, 7, 9]及冷却速率^[4, 8, 13], 估计表面年龄是否代表晶体生长年龄^[14-16], 以及揭示晶体中微量元素及其同位素带状分布结构的发育及后期改造^[13, 17, 18]等, 都需要相关的元素在矿物中的扩散数据。

随着技术工艺的日益发展, 不断为获取晶体内部微量元素的分布信息提供新的分析测试方法, 使得通过实验方法研究矿物中元素扩散速率

的工作不断深入, 如锆石^[19, 20]、独居石^[21-24]、榍石^[25]、磷钇矿^[26]中的 Pb; 磷钇矿^[26]、长石^[27]、顽辉石^[28]中的 REE; 云母^[4, 29]、石英^[30]、长石^[31]中的 Ar; 长石^[32, 33]中的 Sr 和 Ba; 独居石中^[34, 35]的 Th 和 O; 方解石^[36]中 Pb 和 Sr 等的扩散数据均已通过实验方法获得。除了以实验模拟的方法获取元素在相关矿物中的扩散数据, 理论计算及经验预测扩散参数也逐渐成为获取扩散数据的重要途径, 前人借助不同的理论预测模型探讨了多种体系扩散参数的取值^[37-44]。

对于元素在矿物中扩散规律的研究, 目前国外学者所做的工作较多, 如 Cherniak^[26-28, 33-35]、Watson 等^[17, 30, 45-47]、Dodson^[6, 7]、Ganguly^[3, 8, 9]等从不同的角度做了大量的工作。然而, 国内学者在该领域的研究还非常少, 只有赵子福、郑永飞等开展了一些工作, 他们用离子空隙度模型探讨了 O、Ar、H、Pb、Sr 和 REE 在不同矿物中的扩散参数^[40, 44, 48, 49]。此外, 我们也在该方面做了一点工作, 建立了预测不同稀土元素在相关矿物中扩散参数的多变量模型^[50], 由此得到的结果与实验测定值在实验误差范围内相当吻合。

为了促进国内在矿物中元素扩散行为方面的研究工作, 并将相关研究成果与具体的地学研究更好的结合起来, 本文在综合前人研究的基础上, 结合作者自己的研究, 对矿物中元素扩散行为的

收稿日期: 2009-04-11

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 40673021; 40472053); 国家重点基础研究发展 973 计划(2007CB411402); 贵州省自然科学基金

* 通讯作者, E-mail: jtpeng@126.com

研究方法及现状进行了归纳,并对扩散作用的研究意义及地学研究中常遇的扩散动力学问题等做了阐述。

1 扩散机制

扩散过程是化学梯度驱动热激活的原子及离子在介质中的迁移。固体中的扩散作用以体积扩散(或晶格扩散)、晶界扩散和表面扩散三种方式进行(图1)^[51]。表面扩散在地学研究中涉及的比较少;晶界扩散对于研究一些变质过程(如质量迁移、水岩反应、矿物增生等)涉及的较多;体积扩散能够影响包括矿物成分带状结构的发育、矿物内部的化学及同位素信息等,对于地学和行星科学研究具有重要意义。常见的体积扩散包括:示踪扩散、自扩散、化学扩散以及互扩散等^[51]。

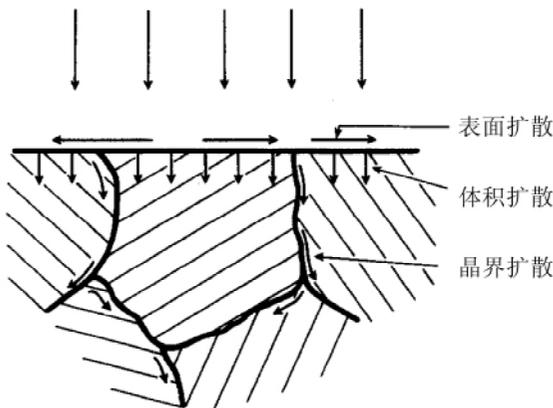


图1 表面扩散、晶界扩散、体积扩散的路径^[51]

Fig. 1. Surface, grain boundary, and volume diffusion paths.

扩散作用过程中,元素的迁移服从 Fick 定律。其中稳态扩散过程符合 Fick 第一定律,即单位时间内通过垂直于扩散方向的某一单位面积截面的扩散物质流量(扩散通量)与浓度梯度成正比,用公式表达为^[51]:

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{eq. 1})$$

其中 J 为扩散通量, D 为扩散系数(cm^2/s), C 为扩散原子(或离子)浓度,负号表示扩散剂向着浓度降低的方向移动;适用条件: $\partial C/\partial t = 0$, $\partial J/\partial x = 0$,即浓度及浓度梯度不随时间改变。

对于非稳态扩散过程,可用 Fick 第二定律来描述:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (\text{eq. 2})$$

Fick 第二定律的表示式是扩散的普遍公式,适用条件为扩散剂浓度随时间变化,即 $\partial C/\partial t \neq 0$, $\partial J/\partial x \neq 0$ ($\partial C/\partial t = -\partial J/\partial x$)。第一定律可看做第二定律的特殊情况。

扩散系数 D 随温度 T 的变化可用阿伦尼乌斯关系式表示^[5,51]:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (\text{eq. 3})$$

式中 D_0 (cm^2/s) 为指数前因子,或初始因子, E (kJ/mol) 为扩散的活化能, T (K) 是热力学温度,摩尔气体常数 $R = 8.3145 \text{ kJ}/(\text{mol} \cdot \text{K})$, E 与 D_0 为扩散参数。此定律的对数形式为:

$$\ln D = \ln D_0 + \left(\frac{-E}{R}\right) \frac{1}{T} \quad (\text{eq. 4})$$

阿伦尼乌斯定律认为 E 与 D_0 由扩散自身决定,是与温度和参与物质浓度无关的常数,即扩散行为在 $\ln D - 1/T$ 图上呈一条直线。

2 扩散数据的获取

扩散参数决定着扩散系数的大小(eq. 3),对扩散作用的研究非常重要。国内外学者在其工作中,使用不同的方法对多种元素在相关矿物中的扩散参数进行了研究,这些方法主要分为2类:①实验测定,即通过实验手段模拟元素在矿物中的扩散行为来获取扩散数据;②理论计算及预测,即以一定的理论为依据,通过理论计算和经验预测的手段获取一些元素在相关矿物中的扩散参数。

2.1 实验方法获取扩散参数

大多数模拟元素在相关矿物中扩散行为的实验,是在标准大气压和无水条件下进行的^[26,34,45]。由于实际地质过程中元素发生扩散迁移的环境各种各样,少数模拟实验的实验条件也因此有相应的改变,如在热液环境或高压条件下模拟元素在矿物中的扩散过程。前人的研究表明,在水及热液环境下的扩散速率相对较高^[47,52],压力会增大扩散的活化能^[1,53,54]。

在实验进行之前,需要对矿物样品进行一定的处理,具体方法见文献^[11,33,55]。样品抛光后需要进行预退火^[28,30,32],目的是消除抛光及超声波清洗表面残余物等过程中对样品表面可能的损坏(否则元素会通过损坏痕迹进行迁移,使得测得的扩散速率大于真实值^[56]),同时也是为了平衡样品的点缺陷密度,使之具有与扩散实验条件下

的晶体相一致的缺陷状态。

实验方法测定元素在矿物中的扩散参数,需要将扩散元素(扩散剂)引入到样品晶格中进行扩散。前人的研究中,主要采用离子注入法^[57-60]和粉末源引入法^[28,33,52,55]。除此之外,还有表面沉淀法^[8,3,54]、流体源^[4,30,52]、气体源^[61,62]等扩散剂引入方式。

通过持续的扩散退火,浓度梯度驱动扩散元素在矿物晶格中进行扩散,并在样品内部不同深度形成连续的分布。技术工艺的日益发展,不断为获取晶体内部元素分布剖面信息提供新的分析测试方法,前人工作中,进行扩散剖面测试以RBS(Rutherford backscattering spectrum)^[50,55,63]和SIMS^[8,11,64]为主,此外还包括:电子探针^[45]、UV-LAMP(ultra-violet laser ablation microprobe)^[51]、TIMS^[65]、NRA(Nuclear reaction analysis)^[52,66]等方法。

Sneeringer等人^[10]用RBS法测定了Sr在透辉石中的扩散,所得的结果与离子探针测定的结果具有很好的一致性;Cherniak等^[22]分析Pb在独居石中扩散速率的过程中,以SIMS作为辅助测试法对Pb的扩散剖面进行了测定;Tirone^[64]等研究REE在石榴子石中的扩散,使用SIMS对扩散剖面进行了测定,并使用RBS法对SIMS的结果进行验证;Cherniak测定Yb在锆石中的扩散剖面使用了RBS和电子探针两种测试手段^[55]。这些结果均表明,测试方法不同一般不会导致扩散结果的差异。

通过测定样品中扩散元素的深度分布剖面,可获得不同深度上扩散元素的浓度信息,使用相应的计算模式可获得不同温度下扩散系数D的值(具体方法见文献^[26,45,67]),然后采用线性回归的方法拟合出 $\ln D$ 关于温度 $1/T$ 的线性方程(即eq.4),通过对方程系数及截距进行简单的计算即可得出扩散参数 E 与 D_0 的值。

实验模拟元素扩散的过程中,样品内部元素的浓度与实际地质过程中的浓度不一定完全相同,但是扩散组分的细微变化一般不影响D值。前人的研究工作,如REE在锆石中^[55]、Pb在独居石中^[22]、Ar在石英中^[50]、Mn及REE^[59,63]在磷灰

石中等的扩散模拟实验,同时采用了天然矿物样品和合成样品(两者的微量组分及缺陷密度是不同的),所得结果是一致的,因此实验模拟结果对于地质环境中的矿物具有普遍意义。

2.2 理论预测扩散参数

由于实验条件的限制以及较低温度下扩散速率过慢等原因,实验测定扩散速率通常比较困难,国内外学者一直在寻找简单而快速求得扩散参数的方法,尝试着从不同角度探讨扩散体系的晶体化学参数对扩散速率的制约规律。

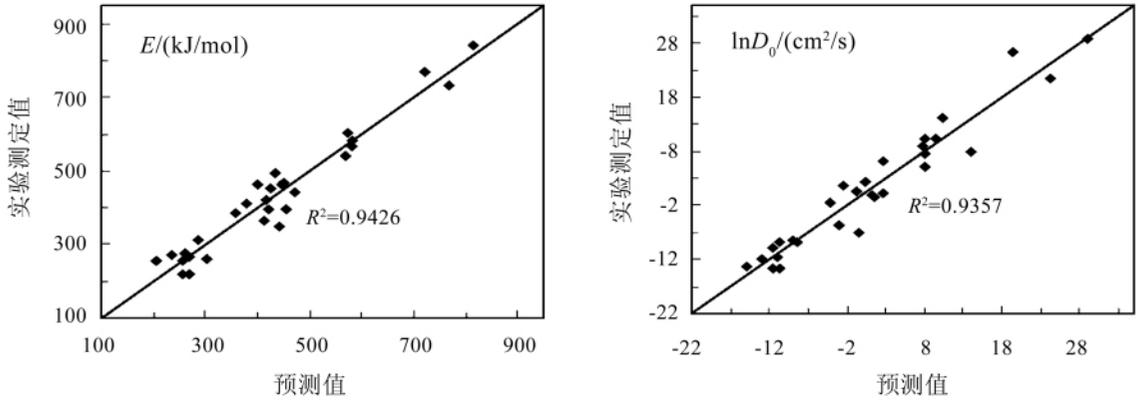
前人经验总结出^[37-40]:元素在不同的矿物中或不同元素在相同及相近矿物中的扩散, E 与 $\ln D_0$ 之间存在线性相关关系,这一现象也被称为补偿效应或等能级效应,可表达为:

$$\ln D_0 = aE + b \quad (\text{eq. 5})$$

式中 a 与 b 为常数。Dowty^[68]指出阴离子空隙度 $Z_A = (1 - V_A/V_C) \cdot 100$ (即矿物晶格内没有被阴离子占据的单位晶胞百分数, V_C 为单位晶胞体积, V_A 为单位晶胞中阴离子体积之和)是矿物晶格中原子堆积密度的直接度量,因而对离子的扩散行为有重要影响。在此基础上,Fortier^[39]使用全离子空隙度(Z_T)对O和Ar在硅酸岩中的扩散活化能 E 的取值做了探讨。赵子福及郑永飞^[40,44,48,49]等认为矿物中元素的扩散迁移要受到晶格结构的控制,并使用离子空隙度模式对O、H、Ar、Sr、Pb等元素在不同矿物中的扩散参数进行了预测。

我们在前期工作中^[50],以晶格结构和离子类型(扩散离子及被替换离子)都影响扩散速率为前提,探讨了扩散体系的晶体化学参数对扩散行为的制约,使用多变量统计分析方法建立了计算扩散参数的多变量模型。在此基础上,对不同稀土元素在相关矿物中的扩散参数进行了预测,所得的不同配位体系(扩散离子占据不同配位位置的扩散体系)的结果与实验测定值在实验误差范围内很好地吻合(图2、图3)。

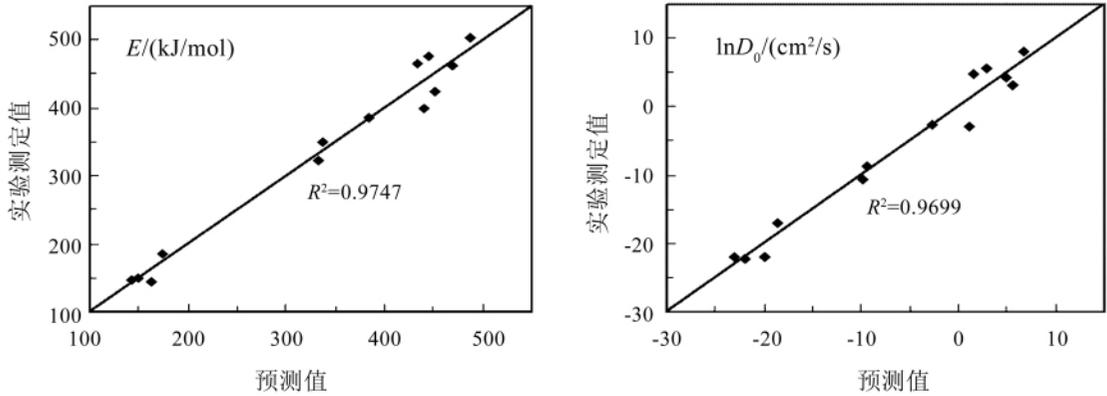
除上述两类主要的获取扩散数据的方法之外,根据各种地质资料进行推测^[72]以及通过计算机模拟^[73]获取扩散数据等方法也被前人所使用。



采用数据为 1atm 干环境下不同稀土元素在萤石^[69]、锆石^[55]、磷钇矿^[26]、石榴子石^[8, 54, 64]、钇铝石榴子石^[70]、透辉石^[10, 11]等矿物中的扩散参数

图 2 八次配位体系中扩散参数的实验测定值与理论预测值之间的相关关系

Fig. 2. Experimental and theoretical predicted results of the diffusion system of 8-coordination.



采用数据为 1atm 干环境下各稀土元素在顽辉石^[28]、方解石^[71]、长石^[27]等矿物中的扩散参数

图 3 六次配位体系中扩散参数的实验测定值与理论预测值之间的相关关系

Fig. 3. Experimental and theoretical predicted results of the diffusion system of 6-coordination.

3 地学研究中的扩散动力学问题

岩石的副矿物(如锆石、磷灰石、独居石、榍石等)含有重要的地质年代学和地球化学信息,为恢复详细的地质热历史提供了重要的工具^[4, 12, 47, 51, 74]。在熔融作用、变质作用等地质演化的热力学过程中,微量元素及其同位素会发生迁移,并在矿物颗粒与周围介质之间重新分布^[4],使其记录的原始地质信息发生变化甚至丢失^[2, 75],这种重新分布的扰动范围不仅取决于受热时间及程度,还取决于相关元素在矿物中的扩散速率^[32, 57, 76]。因此,可通过扩散性质来分析岩石矿物对其内部微量元素的封闭性及微量信息受扩散作用的改造。

3.1 封闭温度

矿物冷却过程中,化学及同位素组成何时固定通常很重要。估计表面年龄是否代表晶体生长年龄,或者当时矿物内部的微量元素及其同位素组分已经固定,就需要定量的确定矿物对元素保持有效封闭的温度。封闭温度(T_C , closure temperature)指矿物与周围介质之间某一元素的扩散交换行为有效停止(即在矿物中的浓度被有效固定)时刻的温度,此时刻所给出的年龄与表面年龄所反映的时间是一致的^[6, 73]。

在缓慢冷却体系中,封闭温度可以用 Dodson 公式计算^[6, 7]:

$$T_c = \frac{E/R}{\ln \left[-\frac{A R T_c^2 D_0 / \alpha^2}{E(dT/dt)} \right]} \quad (\text{eq. 6})$$

式中 A 是几何常数, 一般的对于球形几何体、柱形体、平板体分别等于 55、27、8.7; dT/dt 为体系的冷却速率; α 为有效扩散半径; E 、 D_0 、 R 与阿伦尼乌斯方程中的定义相同。

由 Dodson 公式可得, 封闭温度与扩散半径之间具有函数关系, 粒径减小会降低封闭温度。如对于薄片状正长石, 粒度减小 10 μm 封闭温度降 200 $^\circ\text{C}$ [76]。此外, 经历出溶作用或形成双晶时, 会导致有效扩散半径减小, 从而降低体系的封闭温度, 如长石对 Sr 的封闭温度 [76]。

从晶粒表面向内不同深度封闭温度是不同的, 因此用 Dodson 公式计算出来的是矿物不同部分封闭温度的加权平均值, 对于粒径为数毫米级别晶体颗粒, 在冷却速率 dT/dt 为 1 ~ 10 $^\circ\text{C}/\text{Ma}$ 的环境中, 除了非常窄的外表层外, 其它部分的封闭温度与平均封闭温度之间相差在数十度以内 [26, 27]。

3.2 同位素及化学再平衡

在地质演化的热力学过程中, 微量元素及其同位素会在矿物晶粒与周围介质之间发生迁移, 这种再平衡过程主要通过扩散作用的方式进行, 因此其扰动范围与扩散作用直接相关 [4, 32, 77]。再平衡程度与持续时间之间的关系可以用参数 Dt/α^2 (把矿物颗粒看作半径为 α 的球体颗粒, D 为扩散系数, t 为时间) 来衡量 [78], $Dt/\alpha^2 = 0.03$ 为晶粒核心处的元素信息不受该过程影响的临界条件: 当 $Dt/\alpha^2 \leq 0.03$ 时, 晶粒核心浓度不变; 当 $Dt/\alpha^2 > 0.03$ 时, 晶粒核心的浓度将被影响。

因此, 可以用扩散数据来估计地质演化过程中, 化学组分处于均匀状态的矿物颗粒与所处的外部环境之间元素及同位素再平衡的进程, 定量处在热环境中的矿物颗粒(如部分熔融过程中的残留矿物颗粒)中原岩的微量元素信息及同位素特征保存的时间, 以判断矿物颗粒中含有的信息记录是否变化。

3.3 带状结构的保存

晶体中的带状结构含有反映矿物岩石热历史的信息 [12, 25, 69], 能为研究结晶历史、岩浆混合过程及岩浆体系的地球化学演化提供判据 [27, 79], 是揭

示岩石热历史的重要工具 [13, 74]。微量元素及其同位素在载体矿物中呈带状结构分布的报道很多, 如 Nd 在长石中 [27], Pb 在方解石中 [36], REE 在锆石 [55] 和方解石 [71] 中, Ba 在长石斑晶中 [33], Sr 及 REE 在萤石中 [69] 等都有可能出现这种现象。

带状结构的形成过程中成带元素的变化依赖于该元素在矿物晶格中的扩散速率 D 及矿物晶体体积生长速率 v [36, 55, 80]。即相对于所处的温度、压力等形成条件下晶体的生长速率, 如果扩散速率足够小, 就能使矿物保存其生长及反应历史证据 [81]。Watson 与 Liang [17] 提出用参数 vl/D (l 为富集表面生长层的厚度) 作为环带结构 (sector zoning) 能否发育的判据: 当这个参数值大于 0.5 ~ 3 时, 在晶体的生长过程中就会不可避免的出现扇形环带, 具体表现为该元素在特定的生长面上出现选择性富集。

后期的地质热事件过程中, 受到扩散作用改造的带状结构内部微量元素信息能否保存, 可以用这样一个简单的模型来判断 [12, 26], 假定带状区呈平板状几何体, 其厚度为 l 且与周围相邻面位之间存在扩散剂浓度梯度, 带状区内各点的初始浓度是一致的, 当在界面的交接处发生等温扩散时(一般只考虑垂直于接触面的扩散), 带状区元素组成的改变有两种可能的方式 [78]: ① 当带状区的中心有 10% 的原组分改变, 就可以认为带状区丢失 (disappearance); ② 当带状区中有相当于组分 10% 发生交换, 称之为污染 (blurring), 这两种情况的出现是随机的、相互独立的 [36]。参数 Dt/l^2 的值在第一种情况下为 0.033, 在第二种情况下为 0.0018 [26, 78]。

在地质研究中, 涉及的扩散动力学问题远不止以上提到的几个方面, 前人的工作还包括: 研究同位素分馏 [52, 81, 82]、分析扩散作用对晶体中熔体包裹体成分的影响 [83]、解释地质压力计和温度计 [5, 10]、探讨表面放射性核素及相关放射性污染物的吸收及迁移 [84, 85]、研究重金属污染物的迁移 [36] 等, 这些都涉及到元素在不同矿物中的扩散行为。

4 结 语

扩散作用伴随着地质演化中的物质迁移过程, 从以上介绍可以看出, 在地质研究中考虑扩散作用的影响具有重要意义, 该领域在岩石矿物及

矿床学研究(甚至行星科学研究)中都具有极为广泛的应用前景。通过实验模拟研究扩散行为的方法已经成熟,前人在这方面做了大量工作并已获得很多数据。同时,理论预测矿物中元素扩散参数的方法也在不断完善,逐渐成为获取扩散数据的重要手段。然而,关于元素在矿物中扩散行

为的研究及应用,国外学者所做的工作较多,我国开展的相关研究还非常少,因此应该加强,为解决地球化学动力学及地质演化中的关键问题提供新的资料。可以相信,随着人们对固体扩散的不断重视,扩散作用的研究在解决地学问题方面会获得更广泛的应用。

参 考 文 献:

- [1] Chakraborty S. Diffusion modeling as a tool for constraining timescales of evolution of metamorphic rocks [J]. *Mineral Petrol*, 2006, 88: 7-27.
- [2] Westcott M R. Loss of argon from biotite in athermal metamorphism [J]. *Nature*, 1966, 210: 83-84.
- [3] Ganguly J. Diffusion kinetics in minerals: Principles and applications to tectono-metamorphic processes [J]. *EMU Notes in Mineralogy*, 2002, 4: 271-309.
- [4] Farver J R, Giletti B J. Oxygen and strontium diffusion kinetics in apatite and potential applications to thermal history determinations [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1989, 53: 1621-1631.
- [5] Giletti B J. Diffusion effects on oxygen isotope temperatures of slowly cooled igneous and metamorphic rocks [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1986, 77: 218-228.
- [6] Dodson M H. Closure temperature in cooling geochronological and petrological systems [J]. *Contrib Mineral Petrol*, 1973, 40: 259-274.
- [7] Dodson M H. Closure profiles in cooling systems [J]. *Materials Science Forum*, 1986, 7: 145-154.
- [8] Ganguly J, Tirone M, Hervig R L. Diffusion kinetics of samarium and neodymium in garnet, and a method for determining cooling rates of rocks [J]. *Science*, 1998, 281: 805-807.
- [9] Ganguly J, Tirone M. Diffusion closure temperature and age of a mineral with arbitrary extent of diffusion: Theoretical formulation and applications [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1999, 170: 131-140.
- [10] Sneeinger M, Hart S R, Shimizu N. Strontium and Samarium diffusion in diopside [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1984, 48: 1589-1608.
- [11] Van Orman J A, Grove T L, Shimizu N. Rare-earth element diffusion in diopside: Influence of temperature, pressure and ionic radius and an elastic model for diffusion in silicates [J]. *Contrib Mineral Petrol*, 2001, 141: 687-703.
- [12] Cherniak D J. Sr and Nd diffusion in titanite [J]. *Chem Geol*, 1995, 125: 219-232.
- [13] Chakraborty S, Ganguly J. Cation diffusion in aluminosilicate garnets: Experimental determination in spessartine-almandine of effective binary diffusion coefficients, and applications [J]. *Contrib Mineral Petrol*, 1992, 111: 74-86.
- [14] Giletti B J, Tullis J. Studies in diffusion: IV. Pressure dependence of Ar diffusion in phlogopite mica [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1977, 35: 180-183.
- [15] Evernden J F, Curtis G H, Kistler R W, et al. Argon diffusion in glauconite, microcline, sanidine, leucite and phlogopite [J]. *Am J Sci*, 1960, 258: 583-604.
- [16] Mussett A E. Diffusion measurements and the potassium-argon method of dating [J]. *Geophys J R Astron Soc*. 1969, 18: 257-303.
- [17] Watson E B, Liang Y. A simple model for sector zoning in slowly grown crystals: Implications for growth rate and lattice diffusion, with emphasis on accessory minerals in crustal rocks [J]. *Am Mineral*, 1995, 80: 1179-1187.
- [18] Elphick S C, Ganguly J, Loomis T P. Experimental determination of cation diffusivities in aluminosilicate garnets. I: Experimental methods and interdiffusion data [J]. *Contrib Mineral Petrol*, 1985, 90: 36-44.
- [19] Cherniak D J, Watson E B. Pb diffusion in zircon [J]. *Chem Geol*, 2000, 172: 5-24.
- [20] Lee J K W, Williams I S, David J E. Pb, U and Th diffusion in natural zircon [J]. *Nature*, 1997, 390: 159-162.
- [21] McFarlane C R M, Harrison T M. Pb-diffusion in monazite: Constraints from a high-T contact aureole setting [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2006, 250: 376-384.
- [22] Cherniak D J, Watson E B, Grove M, et al. Pb diffusion in monazite: A combined RBS/SIMS study [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2004, 68: 829-840.
- [23] Gardes E, Jaoul O, Montel J M, et al. Pb diffusion in monazite: An experimental study of $Pb^{2+} + Th^{4+} \longleftrightarrow 2Nd^{3+}$ interdiffusion [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2006, 70: 2325-2336.
- [24] Smith H A, Giletti B J. Lead diffusion in monazite [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1997, 61: 1047-1055.
- [25] Cherniak D J. Lead diffusion in titanite and preliminary results on the effects of radiation damage on Pb transport [J]. *Chem Geol*, 1993, 110: 177-194.

- [26] Cherniak D J. Pb and rare earth element diffusion in xenotime [J]. *Lithos*, 2006, 88: 1-14.
- [27] Cherniak D J. REE diffusion in feldspar [J]. *Chem Geol*, 2003, 193: 25-41.
- [28] Cherniak D J, Liang Y. Rare earth element diffusion in natural enstatite [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2007, 71: 1324-1340.
- [29] Harrison T M, Duncan I, McDougall I. Diffusion of ^{40}Ar in biotite: temperature, pressure and compositional effects [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1985, 49: 2461-2468.
- [30] Watson E B, Cherniak D J. Lattice diffusion of Ar in quartz, with constraints on Ar solubility and evidence of nanopores [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2003, 67: 2043-2062.
- [31] Wartho J A, Kelley S P, Brooker R A, et al. Direct measurement of Ar diffusion profiles in a gem-quality Madagascar K-feldspar using the ultra-violet laser ablation microprobe (UVLAMP) [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1999, 170: 141-153.
- [32] Cherniak D J, Watson E B. A study of strontium diffusion in plagioclase using Rutherford backscattering spectroscopy [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1994, 58: 5179-5190.
- [33] Cherniak D J. Ba diffusion in feldspar [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2002, 66: 1641-1650.
- [34] Cherniak D J, Pyle J M. Th diffusion in monazite [J]. *Chem Geol*, 2008, 256: 52-61.
- [35] Cherniak D J, Zhang X Y, Nakamura M, et al. Oxygen diffusion in monazite [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2004, 226: 161-174.
- [36] Cherniak D J. An experimental study of strontium and lead diffusion in calcite, and implications for carbonate diagenesis and metamorphism [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1997, 61: 4173-4179.
- [37] Hart S R. Diffusion compensation in natural silicates [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1981, 45: 279-291.
- [38] Voltaggio M. Estimation of diffusion constants by observations of isokinetic effects: A test for radiogenic argon and strontium [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1985, 49: 2117-2122.
- [39] Fortier S M, Giletti B J. An empirical model for predicting diffusion coefficients in silicate minerals [J]. *Science*, 1989, 245: 1481-1484.
- [40] Zhao Z F, Zheng Y F. Diffusion compensation for argon, hydrogen, lead, and strontium in minerals: Empirical relationships to crystal chemistry [J]. *Am Mineral*, 2007, 92: 289-308.
- [41] Joesten R. A diffusion-compensation relation for normal grain growth and grain-boundary diffusion of oxygen in oxides [J]. *J Am Ceram Soc*, 1985, 68: C62-C64.
- [42] Jaoul O, Sautter V. A new approach to geospeedometry based on the 'compensation law' [J]. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 1999, 110: 95-114.
- [43] Cygan R T, Lasaga A C. Self-diffusion of magnesium in garnet at 750 °C to 900 °C [J]. *Am J Sci*, 1985, 285: 328-350.
- [44] Zheng Y F, Fu B. Estimation of oxygen diffusivity from anion porosity in minerals [J]. *Geochemical Journal*, 1998, 32: 71-89.
- [45] Watson E B, Harrison T M, Ryerson F J. Diffusion of Sm, Sr and Pb in fluorapatite [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1985, 49: 1813-1823.
- [46] Watson E B, Cherniak D J, Hanchar J M, et al. The incorporation of Pb into zircon [J]. *Chem Geol*, 1997, 141: 19-31.
- [47] Watson E B, Baxter E F. Diffusion in solid-Earth systems [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2007, 253: 307-327.
- [48] 赵子福 郑永飞. Ar 和 H 在矿物中的扩散补偿关系及其扩散系数的预测 [J]. *地学前缘* 2000 7: 367-380.
- [49] 赵子福 郑永飞. Pb, Sr 和 REE 在矿物中的扩散补偿关系及其扩散系数的预测 [J]. *岩石学报* 2001 17: 69-94.
- [50] 张东亮. 矿物中 REE 扩散作用的理论研究及其地质应用 - 兼论白钨矿 Sm-Nd 同位素定年方法的可靠性 [D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所 2009.
- [51] Freer R. Diffusion in silicate minerals and glasses: A data digest and guide to the Literature [J]. *Contrib Mineral Petrol*, 1981, 76: 440-454.
- [52] Zhang X Y, Cherniak D J, Watson E B. Oxygen diffusion in titanite: Lattice diffusion and fast-path diffusion in single crystals [J]. *Chem Geol*, 2006, 235: 105-123.
- [53] Holzapfel C, Chakraborty S, Rubie D C, et al. Effect of pressure on Fe-Mg, Ni and Mn diffusion in $(\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-x})_2\text{SiO}_4$ olivine [J]. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 2007, 162: 186-198.
- [54] Van Orman J A, Grove T L, Shimizu N, et al. Rare-earth element diffusion in a natural pyrope single crystal at 2.8 GPa [J]. *Contrib Mineral Petrol*, 2002, 142: 416-424.
- [55] Cherniak D J, Hanchar J M, Watson E B. Rare-earth diffusion in zircon [J]. *Chem Geol*, 1997, 134: 289-301.
- [56] Reddy K P R, Cooper A R. Oxygen diffusion in sapphire [J]. *J Am Ceram Soc*, 1982, 65: 634-638.
- [57] Cherniak D J, Lanford W A, Ryerson F J. The use of ion beam techniques to characterize lead diffusion in minerals [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 1990, B45: 230-233.
- [58] Cherniak D J, Lanford W A, Ryerson F J. Lead diffusion in apatite and zircon using ion implantation and Rutherford Backscattering techniques [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1991, 55: 1663-1673.
- [59] Cherniak D J. Rare-earth element diffusion in apatite [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2000, 64: 3871-3885.
- [60] Misra N K, Venkatesbramanian V S. Strontium diffusion in feldspars: A laboratory study [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1977, 41: 837-

838.

- [61] Elphick S C , Graham C M , Dennis P F. An ion probe study of anhydrous oxygen diffusion in anorthite: A comparison with hydrothermal data and some geological implications [J]. *Contrib Mineral Petrol* ,1988 ,100: 490-495.
- [62] Connolly C , Muehlenbachs K. Contrasting oxygen diffusion in nepheline , diopside and other silicates and their relevance to isotopic systematics in meteorites [J]. *Geochim Cosmochim Acta* ,1988 ,52: 1585-1591.
- [63] Cherniak D J. Uranium and manganese diffusion in apatite [J]. *Chem Geol* ,2005 ,219: 297-308.
- [64] Tirone M , Ganguly J , Dohmen R , et al. Rare earth diffusion kinetics in garnet: Experimental studies and applications [J]. *Geochim Cosmochim Acta* ,2005 ,69: 2385-2398.
- [65] Bogomolov Y S. Migration of lead in non-metamict zircon [J]. *Earth Planet Sci Lett* ,1991 ,107: 625-633.
- [66] Cherniak D J , Watson E B. Ti diffusion in zircon [J]. *Chem Geol* ,2007 ,242: 470-483.
- [67] Ryerson F J , Durham W B , Cherniak D J , et al. Oxygen diffusion in olivine: Effect of oxygen fugacity and implications for creep [J]. *J Geophys Res* ,1989 ,94: 4105-4118.
- [68] Dowty E. Crystal-chemical factors affecting the mobility of ions in minerals [J]. *Am Mineral* ,1980 ,65: 174-182.
- [69] Cherniak D J , Zhang X Y , Wayne N K , et al. Sr , Y , and REE diffusion in fluorite [J]. *Chem Geol* ,2001 ,181: 99-111.
- [70] Cherniak D J. Rare-earth element and gallium diffusion in yttrium aluminum garnet [J]. *Phys Chem Minerals* ,1998 ,26: 156-163.
- [71] Cherniak D J. REE diffusion in calcite [J]. *Earth Planet Sci Lett* ,1998 ,160: 273-287.
- [72] Harrison T M , Aleinikoff J N , Compston W. Observations and controls on the occurrence of inherited zircon in Concord-type granitoids , New Hampshire [J]. *Geochim Cosmochim Acta* ,1987 ,51: 2549-2558.
- [73] Wright K , Freer R , Catlow C R A. Oxygen diffusion in grossular and some geological implications [J]. *Am Mineral* ,1995 ,80: 1020-1025.
- [74] Spear F S , Silverstone J. Quantitative P-T paths from zoned minerals: theory and tectonic applications [J]. *Contrib Mineral Petrol* ,1983 ,83: 348-357.
- [75] Giletti B J. Diffusion related to geochronology [A]. In: Hofmann A W , Giletti B J , Yoder H J , et al , eds. *Geochemical Transport and Kinetics* [C]. Washington: Carnegie Inst ,1974 ,634: 61-76.
- [76] Cherniak D J , Watson E B. A study of strontium diffusion in K-feldspar , Na-K feldspar and anorthite using Rutherford Backscattering Spectroscopy [J]. *Earth Planet Sci Lett* ,1992 ,113: 411-425.
- [77] Watson E B , Cherniak D J. Oxygen diffusion in zircon [J]. *Earth Planet Sci Lett* ,1997 ,148: 527-544.
- [78] Crank J. *The Mathematics of Diffusion* (2nd edition) [M]. New York: Oxford University Press ,1975.
- [79] Waight T E , Maas R , Nicholls I A. Fingerprinting feldspar phenocrysts using crystal isotopic composition stratigraphy: implications for crystal transfer and magma mingling in S-type granites [J]. *Contrib Mineral Petrol* ,2000 ,139: 227-239.
- [80] Watson E B. Surface enrichment and trace-element uptake during crystal growth [J]. *Geochim Cosmochim Acta* ,1996 ,60: 5013-5020.
- [81] Richter F M , Watson E B , Mendybaev R A , et al. Magnesium isotope fractionation in silicate melts by chemical and thermal diffusion [J]. *Geochim Cosmochim Acta* ,2008 ,72: 206-220.
- [82] Harrison W J , Wood B J. An experimental investigation of the partitioning of REE between garnet and liquid with reference to the role of defect equilibria [J]. *Contrib Mineral Petrol* ,1980 ,72: 145-155.
- [83] Cottrell E A , Spiegelman M , Langmuir C H. Consequences of diffusive re-equilibration for the interpretation of melt inclusions [J]. *Geochim Geophys Geosyst* ,2002 ,3: 10.1029/2001GC000205.
- [84] Davis J A , Fuller C C , Cook A D. A model for trace metal sorption processes at the calcite surface: Adsorption of Cd²⁺ and subsequent solid solution formation [J]. *Geochim Cosmochim Acta* ,1987 ,51: 1477-1490.
- [85] Zachara J M , Kittrick J A , Harsh J B. The mechanism of Zn²⁺ adsorption on calcite [J]. *Geochim Cosmochim Acta* ,1988 ,52: 2281-2291.

Diffusion Kinetics and Geological Applications of Elements in Minerals

ZHANG Dong-liang^{1,2}, PENG Jian-tang^{1,3}, HU Rui-zhong¹, FU Ya-zhou¹

(1. *The State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Science, Guiyang 550002, China;*

2. *Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;*

3. *School of Geosciences and Environmental Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)*

Abstract: As an essential geochemical behavior, diffusion of elements in solid minerals has an important effect on the preservation of trace elements and their isotopic systematics. Therefore, it is widely used to solve different geochemical kinetic problems. At present, studies on the element diffusion in solid minerals are mainly dependent on various experimental simulations; meanwhile theoretical prediction is becoming an important tool to obtain diffusion parameters of different elements in solid minerals. Contrasted with many foreign scholars, few of domestic scholars have paid attentions to this problem. In order to promote the researches on element diffusion in minerals in China, the authors summarized the significant achievements in this studying field in recent years, and also described the importance of element diffusion and its geological applications in this paper.

Key words: diffusion; trace elements; solid mineral; research methods; geological application