

矿物中稀土元素扩散作用的理论研究及其扩散参数的预测

张东亮¹⁾, 彭建堂^{1,2)}, 胡瑞忠²⁾, 袁顺达³⁾

1) 中南大学有色金属成矿预测教育部重点实验室, 地球科学与信息物理学院, 长沙, 410083;

2) 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;

3) 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京, 100037

内容提要:矿物中的微量元素在地质环境下能否保持有效封闭, 主要取决于其扩散性质, 而稀土元素(REE)是探讨地质作用过程及其物理化学条件等重要的示踪剂, 查明其在不同矿物中的扩散行为对于地学研究具有重要意义。本文通过分析矿物晶格结构和离子类型对元素扩散行为的制约规律, 探讨了REE在不同矿物中的扩散迁移。在此基础上, 利用多元统计分析方法得出扩散参数与扩散体系不同晶体化学参数之间的关系方程, 建立了计算1atm、无水环境下REE在不同矿物中扩散参数的多变量模型, 由此模型预测的REE在不同矿物中的扩散参数E和 $\ln D_0$ 的值, 与实验测定结果在实验误差范围内具有很好的一致性。与以往的预测模型相比, 多变量模型能更全面地反映扩散体系晶体化学因素对扩散速率的制约。此外本研究结果显示, REE在矿物晶格中扩散作用的主要影响因素是阳离子, 而非当前认为的阴离子。

关键词: 扩散作用; 稀土元素; 扩散参数; 理论预测

稀土元素(REE)由于化学性质相似、离子半径相近, 在地质作用过程中常作为一个整体进行迁移(彭建堂等, 2004), 但是相互之间离子半径及电子构型存在细微差别, 能导致其明显不同的地球化学行为(Nagasawa, 1970; Hinton et al., 1991; Van Orman et al., 2001), 因此REE可蕴藏重要的地球化学信息, 被作为示踪剂广泛应用于探讨天体与地壳演化过程、成岩成矿物质来源及形成规律等(Möller et al., 1976; Fryer, 1977; Taylor, 1979; Jahn et al., 1981; Giuliani et al., 1987; Bell et al., 1989; Bau et al., 2003; Schwinn et al., 2005; 王中刚等, 1989)。扩散作用作为元素基本的地球化学行为, 直接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(Chakraborty, 2006), 是定量评估矿物对元素封闭性的基础(Dodson, 1973; Ganguly et al., 1999)。因此, 查明REE在相关矿物中的扩散行为是十分必

要的。

随着对扩散作用研究的深入, 关于REE在不同矿物中的扩散数据不断增多, 如磷灰石、透辉石、锆石、石榴石以及顽辉石等矿物中部分REE的扩散参数已被通过实验方法获得(Sneeringer et al., 1984; Watson et al., 1985; Cherniak et al., 1997a; Ganguly et al., 1998; Van Orman et al., 2001; Cherniak et al., 2007), 但是相对于众多的扩散体系(参与扩散过程的矿物与元素构成的体系), 现有的实验数据仍远不能满足于地学研究的需要。由于实验方法测定元素在矿物中的扩散速率往往受到各种实验条件的限制, 国内外学者逐渐尝试着通过理论计算及经验预测的手段来获取扩散数据(Hart, 1981; Joesten, 1985; Voltaggio, 1985; Fortier et al., 1989; Jaoul et al., 1999)。自Dowty(1980)提出矿物晶格的阴离子空隙度(Z_A)对扩散行为起至关重要的制约作用以来, 空隙度模型被越来越多地

注: 本文为国家自然科学基金项目(编号 41073036)、国家重点基础研究发展计划项目(973 计划, 编号 2007CB411402)以及中南大学青年教师助推项目(编号 201012200125)资助的成果。

收稿日期: 2010-12-29; 改回日期: 2011-08-18; 责任编辑: 郝梓国。

作者简介: 张东亮, 男, 1980 年生。博士。地球化学专业。Email: dlzh04@mails.gucas.ac.cn。通讯作者: 彭建堂, 男, 1968 年生。教授。矿床学地球化学专业。Email: jtpeng@126.com。

DOI: CNKI:11-1951/P.20120307.1327.002 网络出版时间: 2012-3-7 13:27

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.1951.P.20120307.1327.002.html>

应用于计算矿物中元素的扩散参数,O、H、Ar、Sr、Pb等相继成为研究对象(Fortier et al., 1989; Zheng et al., 1998; Zhao et al., 2007)。然而REE属于多元素群体,相互之间离子半径的不同导致其扩散速率存在显著的差异(Cherniak et al., 1997a; Van Orman et al., 2001),但空隙度模型主要是探讨矿物晶格本身对扩散速率的制约,而无法反映离子半径对扩散行为的影响。因此,对于稀土元素而言,现有模型难以精确地计算出其扩散参数。

本文综合考虑了扩散离子类型与晶格结构两方面因素对元素扩散行为的制约作用,深入探讨了REE在不同矿物中的扩散规律,并利用多元统计分析方法建立了预测不同矿物中REE扩散参数的多变量模型。

1 理论依据

理论上,扩散系数 D 与温度 T 之间服从Arrhenius定律(Dodson, 1973; Freer, 1981):

$$D=D_0 \exp(-E/RT) \text{ 或者 } \ln D = \ln D_0 - E/RT \quad (1)$$
式中 $D_0(\text{cm}^2/\text{s})$ 与 $E(\text{kJ/mol})$ 分别为指数前因子和扩散活化能, $T(\text{K})$ 是绝对温度, R 为气体常数。此定律认为 E 和 D_0 是与温度及物质浓度无关的常数,称之为扩散参数。扩散参数决定了扩散系数的大小,因而对扩散作用研究至关重要。

国内外学者一直在寻找简单而快速获取扩散参数的方法,尝试着从不同角度探讨扩散体系晶体化学因素对扩散参数的制约规律。Dowty(1980)指出,阴离子空隙度 $Z_A = (1 - V_A/V_C) \times 100$ (即矿物单位晶胞内未被阴离子占据空间的百分比, V_C 是单位晶胞体积, V_A 为单位晶胞中的阴离子体积之和)能直接衡量矿物晶格内部原子堆积紧密程度,对离子的扩散行为有着重要影响;Fortier等(1989)使用全离子空隙度(Z_T)对O和Ar在硅酸岩盐中的扩散参数取值做了探讨;Zhao等(2007)以及赵子福等(2000, 2001)也认为矿物中元素的扩散迁移速率受到晶格结构的控制,较小的空隙度意味着较高的活化能。然而,前人的这类空隙度模型仅考虑了矿物晶格本身对扩散速率的影响,该类模型使用的前提条件是离子空隙度相同的不同矿物中,同一元素的扩散行为无显著差别。但对于稀土元素而言,在空隙度相同或相近的矿物中,其扩散参数往往相差很大。如锆石和磷钇矿两者的全离子空隙度几乎相等(分别为47.5%和47.9%),但锆石中不同稀土元素的扩散参数都远大于磷钇矿(活化能范围分别为

734~841 kJ/mol 和 349~441 kJ/mol; $\ln D_0$ 的范围分别为 21.56~28.7 和 -7.01~0.41(Cherniak et al., 1997a; Cherniak, 2006); 氟磷灰石和方解石的阴离子空隙度很接近(分别为 61.3% 和 62.7%),但是 REE 在前者中的扩散活化能是后者的两倍多(磷灰石中为 292~392 kJ/mol, 方解石为 147~186 kJ/mol(Cherniak, 1998a, 2000))。

不同稀土元素的离子半径不同,尽管相邻元素之间半径的差别不大,但从轻稀土 La 到重稀土 Lu 总的变化却很明显(1.30 Å ~ 1.12 Å, 以 8 次配位为例; 见 Shannon, 1976)。而且 REE 在矿物晶格中就位于各种各样的配位多面体, 同一元素也会因为所占据的配位位置不同而呈现不同的半径(如磷灰石)(Hughes et al., 1991; Cherniak, 2000)。Dowty(1980)认为, 相对于晶格空隙, 扩散离子的体积越大越不易迁移, 因此半径的不同能导致同一矿物中不同稀土元素之间扩散速率的差异。如在透辉石、锆石等矿物中 REE 扩散速率随离子半径的增加而明显减小(Cherniak et al., 1997a; Van Orman et al., 2001), 萤石与磷钇矿中不同 REE 的扩散参数的差别也很显著(Cherniak et al., 2001; Cherniak, 2006)。Cherniak 等(1997a, 1997b)甚至发现, 在锆石中 REE^{3+} 及 U^{4+} 、 Th^{4+} 、 Hf^{4+} 等的扩散参数与离子半径之间存在明显的二次函数关系。由此可知, 扩散离子本身也是影响 REE 扩散行为极其重要的因素。Van Orman 等(2001)认为, 离子迁移过程中大部分的能量消耗源于晶格应力, 而扩散离子的跃迁频率取决于离子, 他们定义了参数 $\delta = (r_{\text{imp}} - r_{\text{site}})/r_0$ (其中 r_{imp} 为扩散离子的半径, r_{site} 为理想替换位置处离子的半径, r_0 为阴阳离子的平均距离), 并借助此参数对离子类型与扩散参数之间的关系作了探讨。

综上所述, 晶格构型和离子类型都是扩散行为的重要制约因素, 两方面共同决定着晶格中离子的扩散迁移行为。因此, 研究扩散体系对扩散行为的制约, 如将晶格结构和离子类型结合起来综合考虑, 能更好地反映不同晶体化学因素对元素扩散速率的影响。

2 研究方法

表 1 归纳了前人通过实验获得的各稀土元素在不同矿物中的扩散参数。这些实验大多是在 1atm、无水环境下进行的,个别为高压或者热液条件下的实验。实验条件不同可导致元素扩散行为发生改变

表 1 实验测定的不同矿物中 REE 的扩散参数及实验条件

Table 1 Diffusion parameters of REE in minerals and its experimental conditions

矿物	分子式	扩散元素	取代元素	E(kJ/mol)	$\ln D_0$ (cm ² /s)	扩散方向	压力(MPa)	实验环境	文献
萤石	CaF ₂	⁸ Y ³⁺	⁸ Ca ²⁺	454±20	14.03±0.32	±(111)	0.1	dry	Cherniak et al., 2001
萤石	CaF ₂	⁸ Nd ³⁺	⁸ Ca ²⁺	385±10	6.17±0.58	±(111)	0.1	dry	Cherniak et al., 2001
萤石	CaF ₂	⁸ Dy ³⁺	⁸ Ca ²⁺	419±8	10.37±0.30	±(111)	0.1	dry	Cherniak et al., 2001
萤石	CaF ₂	⁸ Yb ³⁺	⁸ Ca ²⁺	395±14	8.04±0.74	±(111)	0.1	dry	Cherniak et al., 2001
氟磷灰石	Ca ₅ (PO ₄) ₃ F	⁷ La ³⁺	⁷ Ca ²⁺	324±9	-5.95±0.87	±c	0.1	dry	Cherniak, 2000
氟磷灰石	Ca ₅ (PO ₄) ₃ F	^{7/9} Nd ³⁺	^{7/9} Ca ²⁺	392±31	-2.38±2.56	±c	0.1	dry	Cherniak, 2000
氟磷灰石	Ca ₅ (PO ₄) ₃ F	^{7/9} Nd ³⁺	^{7/9} Ca ²⁺	348±13	-3.73±0.94	±c	0.1	dry	Cherniak, 2000
氟磷灰石	Ca ₅ (PO ₄) ₃ F	⁹ Sm ³⁺	⁹ Ca ²⁺	298±17	-5.07±1.70	±c	0.1	dry	Cherniak, 2000
氟磷灰石	Ca ₅ (PO ₄) ₃ F	⁹ Dy ³⁺	⁹ Ca ²⁺	340±11	-4.64±1.06	±c	0.1	dry	Cherniak, 2000
氟磷灰石	Ca ₅ (PO ₄) ₃ F	⁹ Yb ³⁺	⁹ Ca ²⁺	292±23	-8.95±2.19	±c	0.1	dry	Cherniak, 2000
氟磷灰石	Ca ₅ (PO ₄) ₃ F	⁹ Sm ³⁺	⁹ Ca ²⁺	218±24	-12.98	—	0.1	dry	Watson et al., 1985
方解石	CaCO ₃	⁶ La ³⁺	⁶ Ca ²⁺	147±14	-22.08±1.60	±{10i4}	0.1	dry	Cherniak, 1998a
方解石	CaCO ₃	⁶ Nd ³⁺	⁶ Ca ²⁺	150±13	-22.16±1.56	±{10i4}	0.1	dry	Cherniak, 1998a
方解石	CaCO ₃	⁶ Dy ³⁺	⁶ Ca ²⁺	145±25	-21.97±2.96	±{10i4}	0.1	dry	Cherniak, 1998a
方解石	CaCO ₃	⁶ Yb ³⁺	⁶ Ca ²⁺	186±23	-17.07±2.65	±{10i4}	0.1	dry	Cherniak, 1998a
铁铝榴石	Alm ₇₅ Pyr ₂₂ Gr ₃	⁸ Nd ³⁺	—	217±17	-13.81±1.82	各向同性	0.1	dry	Tirone et al., 2005
铁铝榴石	Alm ₇₅ Pyr ₂₂ Gr ₃	⁸ Sm ³⁺	—	217±17	-13.78±1.83	各向同性	0.1	dry	Tirone et al., 2005
铁铝榴石	Alm ₇₅ Pyr ₂₂ Gr ₃	⁸ Nd ³⁺	—	258	-9.97	各向同性	700	dry	Ganguly et al., 1998
镁铝榴石	Pyr ₇₁ Alm ₁₆ Gr ₁₃	⁸ Ce ³⁺	—	284±91	-13.22±6.54	各向同性	2800	dry	Van Orman et al., 2002
镁铝榴石	Pyr ₇₁ Alm ₁₆ Gr ₁₃	⁸ Sm ³⁺	—	300±30	-12.00±2.23	各向同性	2800	dry	Van Orman et al., 2002
镁铝榴石	Pyr ₇₁ Alm ₁₆ Gr ₁₃	⁸ Dy ³⁺	—	302±30	-11.61±2.23	各向同性	2800	dry	Van Orman et al., 2002
镁铝榴石	Pyr ₇₁ Alm ₁₆ Gr ₁₃	⁸ Yb ³⁺	—	343±30	-8.59±2.23	各向同性	2800	dry	Van Orman et al., 2002
铁铝榴石	Al ₆₇ Sp ₂₈ An ₃ Py ₂	⁸ Er ³⁺	—	230±38	-14.51±1.76	各向同性	100	wet	Brady, 1995
铁铝榴石	Al ₆₇ Sp ₂₈ An ₃ Py ₂	⁸ Nd ³⁺	—	184±29	-19.62±1.39	各向同性	100	wet	Brady, 1995
镁铝榴石	Mg ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃	⁸ Sm ³⁺	⁸ Mg ²⁺	140	-17.47	各向同性	3000	wet	Harrison et al., 1980
钙铝榴石	Ca ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃	⁸ Sm ³⁺	⁸ Ca ²⁺	330	1.42	各向同性	3000	wet	Harrison et al., 1980
铁铝榴石/镁铝榴石	Alm ₇₅ Pyr ₂₂ Gr ₃ /Alm ₃₈ Pyr ₅₀ Gr ₁₂	⁸ Gd ³⁺	—	265±56	-8.71±5.92	各向同性	0.1	dry	Tirone et al., 2005
铁铝榴石/镁铝榴石	Alm ₇₅ Pyr ₂₂ Gr ₃ /Alm ₃₈ Pyr ₅₀ Gr ₁₂	⁸ Yb ³⁺	—	263±60	-8.70±6.36	各向同性	0.1	dry	Tirone et al., 2005
透辉石	CaMg(Si ₂ O ₆)	⁸ La ³⁺	⁸ Ca ²⁺	466±78	-0.51±6.12	//(001)	0.1	dry	Van Orman et al., 2001
透辉石	CaMg(Si ₂ O ₆)	⁸ Ce ³⁺	⁸ Ca ²⁺	463±31	-0.23±2.49	//(001)	0.1	dry	Van Orman et al., 2001
透辉石	CaMg(Si ₂ O ₆)	⁸ Nd ³⁺	⁸ Ca ²⁺	496±77	2.42±6.08	//(001)	0.1	dry	Van Orman et al., 2001
透辉石	CaMg(Si ₂ O ₆)	⁸ Dy ³⁺	⁸ Ca ²⁺	461±41	1.59±3.32	//(001)	0.1	dry	Van Orman et al., 2001
透辉石	CaMg(Si ₂ O ₆)	⁸ Yb ³⁺	⁸ Ca ²⁺	411±12	-1.47±0.97	//(001)	0.1	dry	Van Orman et al., 2001
透辉石	CaMg(Si ₂ O ₆)	⁸ Sm ³⁺	⁸ Ca ²⁺	197±50	-15.94	//a	2000	dry	Sneeringer et al., 1984
透辉石	CaMg(Si ₂ O ₆)	⁸ Sm ³⁺	⁸ Ca ²⁺	238±46	-13.17	//c	800	dry	Sneeringer et al., 1984
透辉石	CaMg(Si ₂ O ₆)	⁸ Sm ³⁺	⁸ Ca ²⁺	628±71	17.03	//c	1400	dry	Sneeringer et al., 1984
透辉石	CaMg(Si ₂ O ₆)	⁸ Sm ³⁺	⁸ Ca ²⁺	590±96	14.15	//c	2000	dry	Sneeringer et al., 1984
顽辉石	MgSiO ₃	⁶ Eu ²⁺	⁶ Mg ²⁺	384±29	-2.67±2.72	±(201)	0.1	dry	Cherniak et al., 2007
顽辉石	MgSiO ₃	⁶ Eu ³⁺	⁶ Mg ²⁺	350±42	-8.68±3.52	±(201)	0.1	dry	Cherniak et al., 2007
顽辉石	MgSiO ₃	⁶ Gd ³⁺	⁶ Mg ²⁺	321±85	-10.58±7.09	±(201)	0.1	dry	Cherniak et al., 2007
榍石	CaTi(SiO ₄)O	⁷ Nd ³⁺	⁷ Ca ²⁺	469±20	7.24	—	0.1	dry	Cherniak, 1995a
榍石	CaTi(SiO ₄)O	⁷ Nd ³⁺	⁷ Ca ²⁺	498±29	7.86±2.56	//(100)	0.1	dry	Cherniak, 1995a
拉长石	Ab ₃₃ An ₆₇	⁶ La ³⁺	—	464±50	4.70±4.31	±(010)	0.1	dry	Cherniak, 2003
拉长石	Ab ₃₃ An ₆₇	⁶ Nd ³⁺	—	477±47	5.48±4.08	±(010)	0.1	dry	Cherniak, 2003
拉长石	Ab ₃₃ An ₆₇	⁶ Dy ³⁺	—	461±23	4.26±2.00	±(010)	0.1	dry	Cherniak, 2003
拉长石	Ab ₃₃ An ₆₇	⁶ Yb ³⁺	—	502±14	8.07±1.20	±(010)	0.1	dry	Cherniak, 2003
奥长石	Ab ₇₇ An ₂₃	⁶ Nd ³⁺	—	425±29	3.14±2.76	±(010)	0.1	dry	Cherniak, 2003
Ca长石	Ab ₇ An ₉₃	⁶ Nd ³⁺	—	398±22	-2.83±1.89	±(010)	0.1	dry	Cherniak, 2003
锆石	ZrSiO ₄	⁸ Sm ³⁺	⁸ Zr ⁴⁺	841±57	28.70±3.71	无方向性	0.1	dry	Cherniak, 1997a
锆石	ZrSiO ₄	⁸ Yb ³⁺	⁸ Zr ⁴⁺	769±34	26.24±2.65	无方向性	0.1	dry	Cherniak, 1997a

续表 1

矿物	分子式	扩散元素	取代元素	$E(\text{kJ/mol})$	$\ln D_0(\text{cm}^2/\text{s})$	扩散方向	压力(MPa)	实验环境	文献
锆石	ZrSiO ₄	⁸ Dy ³⁺	⁸ Zr ⁴⁺	734±35	21.56±0.48	无方向性	0.1	dry	Cherniak, 1997a
磷钇矿	YPO ₄	⁸ Sm ³⁺	⁸ Y ³⁺	441±12	0.41±0.97	⊥(101)	0.1	dry	Cherniak, 2006
磷钇矿	YPO ₄	⁸ Dy ³⁺	⁸ Y ³⁺	349±16	-7.01±1.35	⊥(101)	0.1	dry	Cherniak, 2006
磷钇矿	YPO ₄	⁸ Yb ³⁺	⁸ Y ³⁺	362±13	-5.55±1.06	⊥(101)	0.1	dry	Cherniak, 2006
钇铝榴石	Y ₃ Al ₂ (AlO ₄) ₃	⁸ La ³⁺	⁸ Y ³⁺	582±21	8.83±1.61	各向同性	0.1	dry	Cherniak, 1998b
钇铝榴石	Y ₃ Al ₂ (AlO ₄) ₃	⁸ Nd ³⁺	⁸ Y ³⁺	567±15	7.40±1.18	各向同性	0.1	dry	Cherniak, 1998b
钇铝榴石	Y ₃ Al ₂ (AlO ₄) ₃	⁸ Dy ³⁺	⁸ Y ³⁺	603±35	10.20±2.69	各向同性	0.1	dry	Cherniak, 1998b
钇铝榴石	Y ₃ Al ₂ (AlO ₄) ₃	⁸ Yb ³⁺	⁸ Y ³⁺	540±26	5.01±2.08	各向同性	0.1	dry	Cherniak, 1998b

注:元素左上标的数值是扩散过程中离子的配位数,右上标的数值为其离子价态。

(Freer, 1981; Cherniak et al., 1992; Watson et al., 1997; Van Orman et al., 2002; Holzapfel et al., 2007);此外,扩散速率还会随晶体结构的各向异性呈现方向性变化(Ganguly, 2002)。因此,对实验条件和测试方向不同的数据结果进行比较,不能充分反映扩散体系固有因素对扩散速率的制约,而相同及相近条件下的对比,可以消除非体系因素引起的不确定性。故本文对不同实验条件下得到的结果进行了校正及分类,这样反映出来的扩散速率受体系因素的影响将更加准确。前人通过实验方法获得的石榴石中 Er、Nd、Sm 等的扩散参数是在热液条件下得到的(见表 1),由于热液条件下的扩散数据目前极少,故在此暂且不作研究,只对无水环境下的实验数据进行分析。

2.1 数据分析方法

由上文可知,离子在矿物晶格中的扩散迁移过程受矿物晶格和扩散离子体积的双重影响。离子的最紧密堆积制约着晶胞内离子间的距离,是化学键键能及键长的制约因素。在晶格中的扩散迁移过程中,被替换的离子要断开与周围离子的化学键,进入的离子要形成新的化学键,这些过程所涉及的能量大小显然与离子间的距离有关。单位晶胞内的阴离子体积 V_A 、阳离子体积 V_B (单位晶胞内阳离子的总体积)、分子数 N 以及晶胞体积 V_C 共同决定晶格空隙的结构及大小,直接影响着晶胞内部控制离子扩散迁移的各种势能和应力,而离子的大小,则制约着其在晶胞内做最紧密或近似最紧密堆积的离子空隙间进行迁移的难易程度。因此,矿物晶格与迁移离子的体积之间存在互动关系,它们之间的相对大小应当是扩散难易程度的反映。

本文拟使用多元统计分析方法,对这些参数之

间的关系进行研究。将离子看作为球形几何体,用 V_1 、 V_2 分别表示 REE 离子的体积和扩散过程中被其替换的阳离子体积,从晶胞和分子两个不同尺度上对其进行分析。

2.2 数据校正

表 1 中实验的压力条件大多为 1atm,为了方便比较,本文将其中高压下的扩散结果均校正到 1atm 压力下进行分析。扩散系数 D 与温度、压力之间的 Arrhenius 关系式为(Ganguly et al., 1998; Van Orman et al., 2001):

$$D = D_0 \exp[-(E + P\Delta V)/RT] \quad (2)$$

式中 D_0 与 E 是 1atm 压力下的指前因子和活化能, $P(\text{MPa})$ 为压力, $\Delta V(\text{cm}^3/\text{mol})$ 是活化体积。

本文借助公式(2)和相关的 ΔV 值,对石榴石的校正结果(表 2)与原文作者给出的结果范围一致,对 Sm 在透辉石中扩散参数的校正结果与 Van Orman 等(2001)测定的其它稀土元素在透辉石中 1atm 压力下的数据在相同的数据级。

2.3 数据分类

REE 在矿物晶格中的扩散迁移以置换和占据其它阳离子位置的方式进行。配位数是晶胞内离子堆积紧密程度的反映,较低的配位数通常意味着较松散的堆积(Dowty, 1980),而且处于不同配位位置的离子与周围离子的空间排布不同,在迁移过程中受周围离子的影响也不同。前人对不同矿物中 REE 扩散参数的实验研究以 8 次配位和 6 次配位体系为主,故本文拟主要探讨这两种情况。

值得一提的是,Shannon(1976)认为,晶体半径与固体中离子的实际大小比较接近,对于研究球形紧密堆积及固体中的扩散现象等比较合适,因此本文使用的离子半径值为 Shannon 给出的晶体半径。

表 2 1 atm、无水条件下矿物中 REE 的扩散参数及体系参数

Table 2 Diffusion parameters of REE in minerals and system parameters under dry, 1 atm conditions

矿物	分子式	扩散元素	扩散半径	取代半径	N	V_A	V_B	V_C	$E(\text{kJ/mol})$	$\ln D_0(\text{cm}^2/\text{s})$
萤石	CaF_2	${}^8\text{Y}^{3+}$	1.159	1.260	4	53.67	33.52	161.88	454 ± 20	14.03 ± 0.32
萤石	CaF_2	${}^8\text{Nd}^{3+}$	1.249	1.260	4	53.67	33.52	161.88	385 ± 10	6.17 ± 0.58
萤石	CaF_2	${}^8\text{Dy}^{3+}$	1.167	1.260	4	53.67	33.52	161.88	419 ± 8	10.37 ± 0.30
萤石	CaF_2	${}^8\text{Yb}^{3+}$	1.125	1.260	4	53.67	33.52	161.88	395 ± 14	8.04 ± 0.74
锆石	ZrSiO_4	${}^8\text{Sm}^{3+}$	1.219	0.980	4	121.70	16.84	263.82	841 ± 57	28.70 ± 3.71
锆石	ZrSiO_4	${}^8\text{Yb}^{3+}$	1.125	0.980	4	121.70	16.84	263.82	769 ± 34	26.24 ± 2.65
锆石	ZrSiO_4	${}^8\text{Dy}^{3+}$	1.167	0.980	4	121.70	16.84	263.82	734 ± 35	21.56 ± 0.48
磷钇矿	YPO_4	${}^8\text{Sm}^{3+}$	1.219	1.159	4	121.70	26.58	284.63	441 ± 12	0.41 ± 0.97
磷钇矿	YPO_4	${}^8\text{Dy}^{3+}$	1.167	1.159	4	121.70	26.58	284.63	349 ± 16	-7.01 ± 1.35
磷钇矿	YPO_4	${}^8\text{Yb}^{3+}$	1.125	1.159	4	121.70	26.58	284.63	362 ± 13	-5.55 ± 1.06
透辉石	$\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$	${}^8\text{La}^{3+}$	1.300	1.260	4	188.63	46.32	438.60	466 ± 78	-0.51 ± 6.12
透辉石	$\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$	${}^8\text{Ce}^{3+}$	1.283	1.260	4	188.63	46.32	438.60	463 ± 31	-0.23 ± 2.49
透辉石	$\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$	${}^8\text{Nd}^{3+}$	1.249	1.260	4	188.63	46.32	438.60	496 ± 77	2.42 ± 6.08
透辉石	$\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$	${}^8\text{Dy}^{3+}$	1.167	1.260	4	188.63	46.32	438.60	461 ± 41	1.59 ± 3.32
透辉石	$\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$	${}^8\text{Yb}^{3+}$	1.125	1.260	4	188.63	46.32	438.60	411 ± 12	-1.47 ± 0.97
透辉石	$\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$	${}^8\text{Sm}^{3+}$	1.219	1.260	4	188.63	46.32	438.60	398 ± 66	0.52
铁铝榴石	$\text{Alm}_{75}\text{Pyr}_{22}\text{Gr}_3$	${}^8\text{Nd}^{3+}$	1.249	1.059	8	766.70	147.05	1529.37	217 ± 17	-13.81 ± 1.82
铁铝榴石	$\text{Alm}_{75}\text{Pyr}_{22}\text{Gr}_3$	${}^8\text{Sm}^{3+}$	1.219	1.059	8	766.70	147.05	1529.37	217 ± 17	-13.78 ± 1.83
铁铝榴石	$\text{Alm}_{75}\text{Pyr}_{22}\text{Gr}_3$	${}^8\text{Nd}^{3+}$	1.249	1.059	8	766.70	147.05	1529.37	254	-9.97
镁铝榴石	$\text{Pyr}_{71}\text{Alm}_{16}\text{Gr}_{13}$	${}^8\text{Ce}^{3+}$	1.283	1.065	8	766.70	150.34	1529.68	256 ± 91	-13.22 ± 6.54
镁铝榴石	$\text{Pyr}_{71}\text{Alm}_{16}\text{Gr}_{13}$	${}^8\text{Sm}^{3+}$	1.219	1.065	8	766.70	150.34	1529.68	272 ± 30	-12.00 ± 2.23
镁铝榴石	$\text{Pyr}_{71}\text{Alm}_{16}\text{Gr}_{13}$	${}^8\text{Dy}^{3+}$	1.167	1.065	8	766.70	150.34	1529.68	274 ± 30	-11.61 ± 2.23
镁铝榴石	$\text{Pyr}_{71}\text{Alm}_{16}\text{Gr}_{13}$	${}^8\text{Yb}^{3+}$	1.125	1.065	8	766.70	150.34	1529.68	315 ± 30	-8.59 ± 2.23
铁铝榴石/	$\text{Alm}_{75}\text{Pyr}_{22}\text{Gr}_3/$	${}^8\text{Gd}^{3+}$	1.193	1.063	8	766.70	148.57	1530.89	265 ± 56	-8.71 ± 5.92
镁铝榴石	$\text{Alm}_{38}\text{Pyr}_{50}\text{Gr}_{12}$	${}^8\text{Yb}^{3+}$	1.125	1.063	8	766.70	148.57	1530.89	263 ± 60	-8.70 ± 6.36
铁铝榴石/	$\text{Alm}_{75}\text{Pyr}_{22}\text{Gr}_3/$	${}^8\text{Yb}^{3+}$	1.125	1.063	8	766.70	148.57	1530.89	263 ± 60	-8.70 ± 6.36
镁铝榴石	$\text{Alm}_{38}\text{Pyr}_{50}\text{Gr}_{12}$	${}^8\text{Nd}^{3+}$	1.249	1.065	8	766.70	147.05	1529.37	254	-9.97
钇铝榴石	$\text{Y}_3\text{Al}_2(\text{AlO}_4)_3$	${}^8\text{La}^{3+}$	1.300	1.159	8	766.70	192.09	1731.89	582 ± 21	8.83 ± 1.61
钇铝榴石	$\text{Y}_3\text{Al}_2(\text{AlO}_4)_3$	${}^8\text{Nd}^{3+}$	1.249	1.159	8	766.70	192.09	1731.89	567 ± 15	7.40 ± 1.18
钇铝榴石	$\text{Y}_3\text{Al}_2(\text{AlO}_4)_3$	${}^8\text{Dy}^{3+}$	1.167	1.159	8	766.70	192.09	1731.89	603 ± 35	10.20 ± 2.69
钇铝榴石	$\text{Y}_3\text{Al}_2(\text{AlO}_4)_3$	${}^8\text{Yb}^{3+}$	1.125	1.159	8	766.70	192.09	1731.89	540 ± 26	5.01 ± 2.08
方解石	CaCO_3	${}^6\text{La}^{3+}$	1.172	1.140	2	45.64	12.41	122.51	147 ± 14	-22.08 ± 1.60
方解石	CaCO_3	${}^6\text{Nd}^{3+}$	1.123	1.140	2	45.64	12.41	122.51	150 ± 13	-22.16 ± 1.56
方解石	CaCO_3	${}^6\text{Dy}^{3+}$	1.052	1.140	2	45.64	12.41	122.51	145 ± 25	-21.97 ± 2.96
方解石	CaCO_3	${}^6\text{Yb}^{3+}$	1.008	1.140	2	45.64	12.41	122.51	186 ± 23	-17.07 ± 2.65
顽辉石	MgSiO_3	${}^6\text{Eu}^{2+}$	1.310	0.860	16	371.18	46.92	833.27	384 ± 29	-2.67 ± 2.72
顽辉石	MgSiO_3	${}^6\text{Eu}^{3+}$	1.087	0.860	16	371.18	46.92	833.27	350 ± 42	-8.68 ± 3.52
顽辉石	MgSiO_3	${}^6\text{Gd}^{3+}$	1.078	0.860	16	371.18	46.92	833.27	321 ± 85	-10.58 ± 7.09
拉长石	$\text{Ab}_{33}\text{An}_{67}$	${}^6\text{La}^{3+}$	1.172	1.147	—	404.00	53.34	1116.21	464 ± 50	4.70 ± 4.31
拉长石	$\text{Ab}_{33}\text{An}_{67}$	${}^6\text{Nd}^{3+}$	1.123	1.147	—	404.00	53.34	1116.21	477 ± 47	5.48 ± 4.08
拉长石	$\text{Ab}_{33}\text{An}_{67}$	${}^6\text{Dy}^{3+}$	1.052	1.147	—	404.00	53.34	1116.21	461 ± 23	4.26 ± 2.00
拉长石	$\text{Ab}_{33}\text{An}_{67}$	${}^6\text{Yb}^{3+}$	1.008	1.147	—	404.00	53.34	1116.21	502 ± 14	8.07 ± 1.20
奥长石	$\text{Ab}_{77}\text{An}_{23}$	${}^6\text{Nd}^{3+}$	1.123	1.155	—	297.55	39.24	819.32	425 ± 29	3.14 ± 2.76
Ca 长石	$\text{Ab}_7\text{An}_{93}$	${}^6\text{Nd}^{3+}$	1.123	1.141	—	466.90	61.67	1291.65	398 ± 22	-2.83 ± 1.89

注: ① 矿物的晶胞参数根据潘兆椿(1993)和宓锦校等(1996)给出的数据计算获得, 钇铝榴石晶格常数依据 JCPDS 国际中心的衍射数据卡片 No. 33-0040 获得; ② 不同组分石榴石和长石的晶胞参数及阳离子半径是按组分比例计算得出, 长石晶胞内的分子数 N 是以各组分端元的 N 值按组分比例计算而得; ③ 半径的单位为 Å, 体积的单位为 Å^3 。④ 对高压条件下的实验结果进行压力校正, 参照了原文献或相关文献中给出的活化体积值, 如 Ganguly 等(1998)研究 REE 在铁铝榴石中的扩散作用采用的 ΔV 值为 $6\text{cm}^3/\text{mol}$; 对于镁铝榴石, 原文给出的活化体积值为 $10\text{cm}^3/\text{mol}$ (Van Orman et al., 2002); 而 Sm 在透辉石中的扩散, 参照了 Van Orman 等(2001)给出的活化体积值, 约为 $10\text{cm}^3/\text{mol}$ 。此外, 由于矿物晶体结构的各向异性导致扩散速率的各向异性, 能使元素(或离子)沿不同晶轴方向的扩散速率呈现方向性变化(Sneeringer et al., 1984; Farver et al., 1989)。表 1 数据涉及的实验结果显示, 除透辉石外其它矿物中 REE 扩散速率的方向性变化不显著, 而透辉石中, Sneeringer 等人(1984)获得的高压条件下 Sm 的扩散结果在不同方向上差别很大, 为了方便比较, 先将 Sm 在透辉石中不同压力下的扩散结果校正到 1atm 压力下, 然后对所得 E 值和 $\ln D_0$ 值分别求算术平均值和几何平均值。

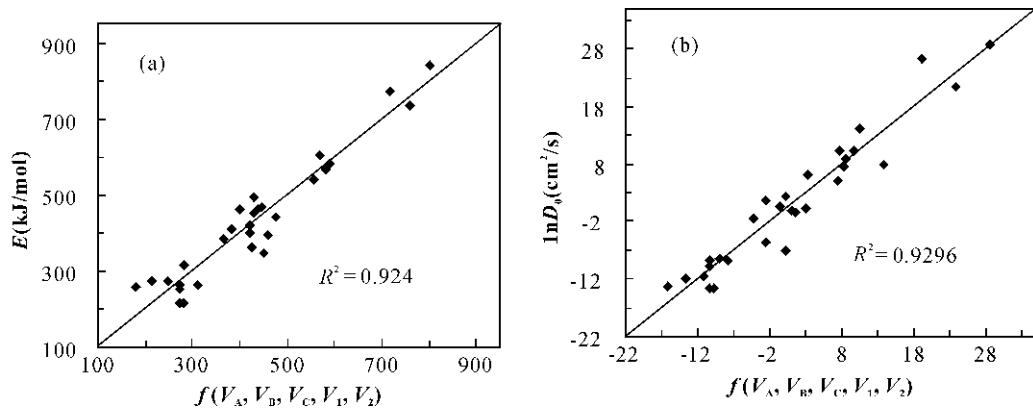


图 1 模式 1 下八次配位体系中扩散参数与体系参数之间的相关关系图示

Fig. 1 Plot of diffusion parameters versus system parameters of model 1 in 8-coordination diffusion system

3 结果与分析

用多元统计方法对表 2 中的数据进行线性回归分析,所得结果如下:

(1) 矿物以晶胞为单位制约离子扩散迁移的模式(模式 1)。

八次配位体系的扩散参数与体系变量(体系参数构成的变量)之间的线性回归方程及图示(图 1):

$$E = 71.80V_A/V_1 - 94.61V_A/V_2 + 214.62V_B/V_1 - 253.00V_B/V_2 + 55.90V_c/V_1 + 70.99V_c/V_2 + 369.26 \quad (3)$$

式中 V_A 代表单体晶胞体积; V_B 代表晶胞内的阴离子体积; V_c 代表晶胞内的阳离子体积; V_1 代表稀土元素的离子体积; V_2 代表稀土离子替换的阳离子体积; N 代表晶胞内的离子数,下同。

$$R^2 = 0.924, P \leq 0.001$$

$$\ln D_0 = 6.77V_A/V_1 - 7.32V_A/V_2 + 23.32V_B/V_1 - 22.28V_B/V_2 - 5.60V_c/V_1 + 5.76V_c/V_2 - 1.37 \quad (4)$$

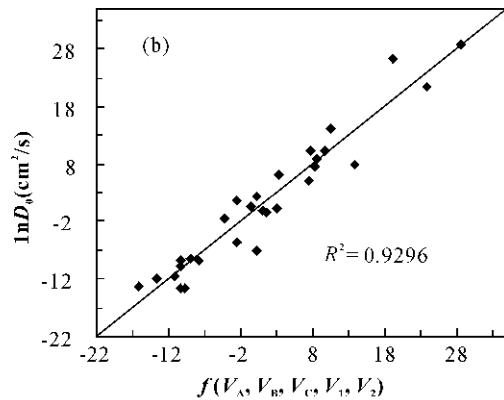
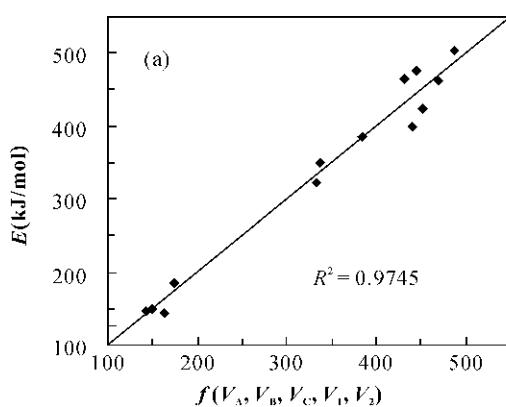


图 2 模式 1 下六次配位体系中扩散参数与体系参数之间的相关关系图示

Fig. 2 Plot of diffusion parameters versus system parameters of model 1 in 6-coordination diffusion system

$$R^2 = 0.9296, P \leq 0.001$$

六次配位体系的扩散参数与体系变量之间的线性回归方程及图示(图 2):

$$E = -21.02V_A/V_1 + 44.08V_A/V_2 + 51.49V_B/V_1 - 352.18V_B/V_2 + 5.74V_c/V_1 + 0.15V_c/V_2 + 462.01 \quad (5)$$

$$R^2 = 0.9745, P \leq 0.001$$

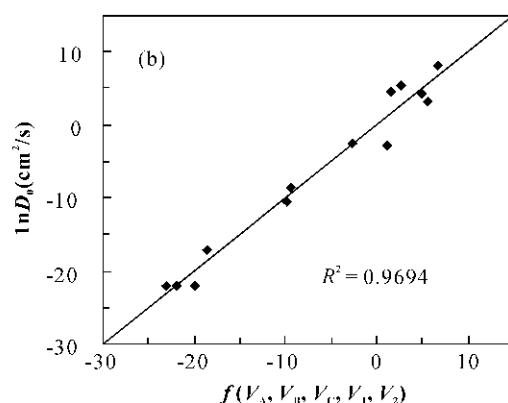
$$\ln D_0 = -2.65V_A/V_1 + 5.13V_A/V_2 + 7.56V_B/V_1 - 39.48V_B/V_2 + 0.65V_c/V_1 - 0.08V_c/V_2 + 12.04 \quad (6)$$

$$R^2 = 0.9694, P \leq 0.001$$

(2) 矿物以分子为单位制约离子迁移的模式(模式 2)

八次配位体系的扩散参数与体系变量之间的线性回归方程及图示(图 3):

$$E = 358.61V_A/(NV_1) - 515.90V_A/(NV_2) + 972.58V_B/(NV_1) - 1109.97V_B/(NV_2) - 267.63V_c/(NV_1) + 361.03V_c/(NV_2) + 290.70 \quad (7)$$



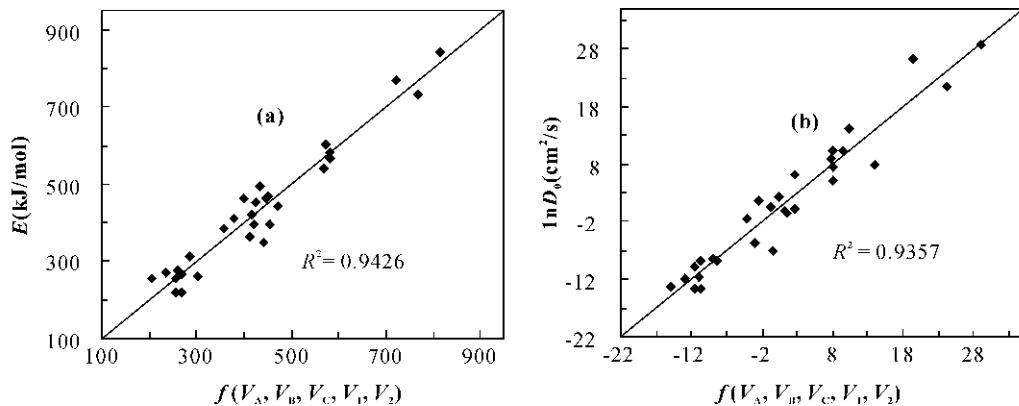


图 3 模式 2 下八次配位体系中扩散参数与体系参数之间的相关关系图示

Fig. 3 Plot of diffusion parameters versus system parameters of model 2 in 8-coordination diffusion system

$$R^2 = 0.9426, P \leq 0.001$$

$$\ln D_0 = 30.94V_A/(NV_1) - 37.07V_A/(NV_2) + 100.04V_B/(NV_1) - 95.65V_B/(NV_2) - 24.78V_C/(NV_1) + 27.41V_C/(NV_2) - 5.42 \quad (8)$$

$$R^2 = 0.9357, P \leq 0.001$$

六次配位体系的扩散参数与体系变量之间的线性回归方程及图示(图 4):

$$E = -196.67V_A/(NV_1) + 102.11V_A/(NV_2) + 83.16V_B/(NV_1) - 1061.74V_B/(NV_2) + 71.09V_C/(NV_1) - 4.23V_C/(NV_2) + 813.01 \quad (9)$$

$$R^2 = 0.9747, P \leq 0.001$$

$$\ln D_0 = -25.66V_A/(NV_1) + 7.23V_A/(NV_2) + 14.54V_B/(NV_1) - 225.66V_B/(NV_2) + 8.95V_C/(NV_1) + 2.45V_C/(NV_2) + 144.15 \quad (10)$$

$$R^2 = 0.9699, P \leq 0.001$$

所得结果表明,在上述两种模式下,不同配位体系的扩散参数 E 与 $\ln D_0$ 关于相应自变量的线性回归关系均达到了极显著水平,即 V_A 、 V_B 、 V_C 与扩散

参数 E 、 $\ln D_0$ 之间具有密切的相关关系。

此外线性回归结果(3~10)显示,方程中与 V_B 和 V_A 相关的变量对应的系数均远大于 V_C ,这表明,阴离子总体积及阳离子总体积与参与迁移离子体积的比值,对扩散参数 E 和 D_0 的取值更为重要。特别值得注意的是,在所有回归方程中,与 V_B 相关的变量的系数最大,因此 V_B 对扩散参数的取值影响也最大,这说明矿物晶格中的阳离子是制约 REE 扩散行为的主要因素。这一结论突破了阴离子体积 V_A 决定扩散参数的传统认识(如 Zheng et al., 1998)。

4 比较与讨论

4.1 预测结果与实验结果的比较

通过比较八次配位及六次配位体系的分析结果可得,模式 1 和模式 2 的结果基本是相同的,且预测值(见表 3 和表 4)均与实验测定结果之间具有很好的一致性,相对而言模式 2 的统计误差更小,预测值与实验测定值之间的吻合程度更好。

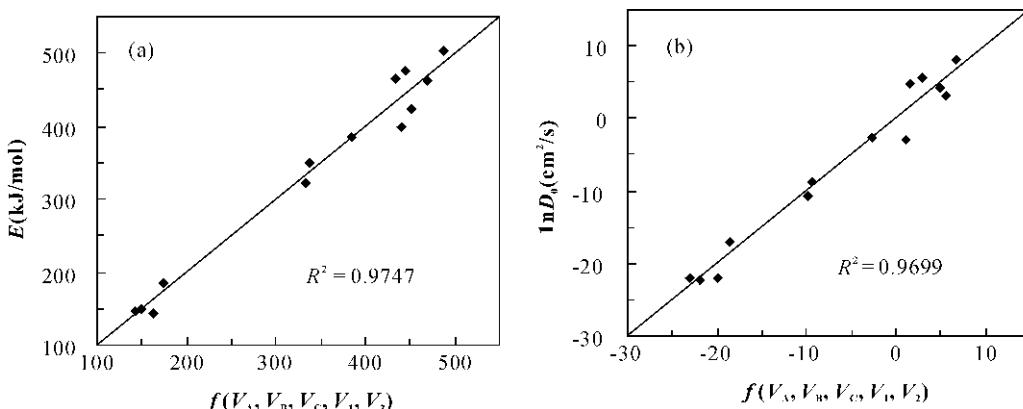


图 4 模式 2 下六次配位体系中扩散参数与体系参数之间的相关关系图示

Fig. 4 Plot of diffusion parameters versus system parameters of model 2 in 6-coordination diffusion system

对于八次配位体系,预测结果基本上都在实验测定结果的取值范围内,只有少数矿物中个别稀土元素的预测值超出实验数据的范围,究其原因如下:

在锆石、磷钇矿和萤石这三种矿物中,个别稀土元素的扩散参数预测值与实验测定值之间的偏差较大(表3),可能的原因为:首先这些矿物中REE的扩散参数值本来就大,预测值的偏差相对于测定值的百分比反而比较小;其次,相对于大多数矿物中 REE^{3+} 占据二价阳离子位置,在锆石中 REE^{3+} 取代的是 Zr^{4+} ,需要进行的电荷补偿(价态平衡)对扩散迁移影响更大(Cherniak et al., 1997a),因此对于锆石偏差较大的预测结果都比实测值小,而对于磷钇矿,则是 REE^{3+} 与 Y^{3+} 的交换,不受价态限制

(Cherniak, 2006),则实际的扩散速率要比预测值快;对于萤石中 Yb 的扩散,预测值大于实测值,其原因尚不清楚,有待进一步研究。

而在石榴石中,被REE离子取代的为多种不同半径的离子(Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+}),这些离子之间可能相互干扰,以至被 REE^{3+} 取代离子的比例不一定是严格的组分比例,因此导致REE在个别组分石榴石中的扩散预测结果超出了实验测定值的取值范围。

对于六次配位体系,预测值除钙长石外均在实验结果的范围内。通过比较可得,斜长石系列的预测结果与实验测定值之间存在越往组分两端偏差越大的趋势,直至钙长石的预测值超出了测定值的范围,这可能是以 Ca^{2+} 与 Na^{+} 半径按组分比例的平均

表3 不同预测模式下八次配位体系的预测结果与实验测定结果

Table 3 Experimental and theoretical prediction results in 8-coordination diffusion system

矿物	分子式	扩散元素	实验测定结果		模式1预测结果		模式2预测结果	
			E	$\ln D_0$	E(51)	$\ln D_0(3.51)$	E(44)	$\ln D_0(3.36)$
萤石	CaF_2	${}^8\text{Y}^{3+}$	454 ± 20	14.03 ± 0.32	429	10.55	425	10.39
萤石	CaF_2	${}^8\text{Nd}^{3+}$	385 ± 10	6.17 ± 0.58	368	3.19	359	2.67
萤石	CaF_2	${}^8\text{Dy}^{3+}$	419 ± 8	10.37 ± 0.30	423	9.80	418	9.61
萤石	CaF_2	${}^8\text{Yb}^{3+}$	395 ± 14	8.04 ± 0.74	458	13.98	455	13.98
锆石	ZrSiO_4	${}^8\text{Sm}^{3+}$	841 ± 57	28.70 ± 3.71	803	28.61	815	29.10
锆石	ZrSiO_4	${}^8\text{Yb}^{3+}$	769 ± 34	26.24 ± 2.65	717	19.28	720	19.36
锆石	ZrSiO_4	${}^8\text{Dy}^{3+}$	734 ± 35	21.56 ± 0.48	759	23.82	766	24.10
磷钇矿	YPO_4	${}^8\text{Sm}^{3+}$	441 ± 12	0.41 ± 0.97	478	2.90	472	2.56
磷钇矿	YPO_4	${}^8\text{Dy}^{3+}$	349 ± 16	-7.01 ± 1.35	451	0.16	441	-0.33
磷钇矿	YPO_4	${}^8\text{Yb}^{3+}$	362 ± 13	-5.55 ± 1.06	425	-2.44	412	-3.07
透辉石	$\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$	${}^8\text{La}^{3+}$	466 ± 78	-0.51 ± 6.12	445	1.54	450	1.66
透辉石	$\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$	${}^8\text{Ce}^{3+}$	463 ± 31	-0.23 ± 2.49	440	1.11	445	1.22
透辉石	$\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$	${}^8\text{Nd}^{3+}$	496 ± 77	2.42 ± 6.08	430	0.19	434	0.28
透辉石	$\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$	${}^8\text{Dy}^{3+}$	461 ± 41	1.59 ± 3.32	402	-2.51	402	-2.47
透辉石	$\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$	${}^8\text{Yb}^{3+}$	411 ± 12	-1.47 ± 0.97	384	-4.21	381	-4.20
透辉石	$\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$	${}^8\text{Sm}^{3+}$	398 ± 66	0.52	421	-0.71	423	-0.64
铁铝榴石	$\text{Alm}_{75}\text{Pyr}_{22}\text{Gr}_3$	${}^8\text{Nd}^{3+}$	217 ± 17	-13.81 ± 1.82	272	-10.27	257	-11.39
铁铝榴石	$\text{Alm}_{75}\text{Pyr}_{22}\text{Gr}_3$	${}^8\text{Sm}^{3+}$	217 ± 17	-13.78 ± 1.83	282	-9.72	267	-10.77
铁铝榴石	$\text{Alm}_{75}\text{Pyr}_{22}\text{Gr}_3$	${}^8\text{Nd}^{3+}$	254	-9.97	272	-10.27	257	-11.39
镁铝榴石	$\text{Pyr}_{71}\text{Alm}_{16}\text{Gr}_{13}$	${}^8\text{Ce}^{3+}$	256 ± 91	-13.22 ± 6.54	182	-16.28	206	-14.85
镁铝榴石	$\text{Pyr}_{71}\text{Alm}_{16}\text{Gr}_{13}$	${}^8\text{Sm}^{3+}$	272 ± 30	-12.00 ± 2.23	216	-13.74	234	-12.84
镁铝榴石	$\text{Pyr}_{71}\text{Alm}_{16}\text{Gr}_{13}$	${}^8\text{Dy}^{3+}$	274 ± 30	-11.61 ± 2.23	250	-11.25	261	-10.85
镁铝榴石	$\text{Pyr}_{71}\text{Alm}_{16}\text{Gr}_{13}$	${}^8\text{Yb}^{3+}$	315 ± 30	-8.59 ± 2.23	281	-8.88	286	-8.98
铁铝榴石/	$\text{Alm}_{75}\text{Pyr}_{22}\text{Gr}_3/$	${}^8\text{Gd}^{3+}$	265 ± 56	-8.71 ± 5.92	273	-10.24	269	-10.62
镁铝榴石	$\text{Alm}_{38}\text{Pyr}_{50}\text{Gr}_{12}$							
铁铝榴石/	$\text{Alm}_{75}\text{Pyr}_{22}\text{Gr}_3/$	${}^8\text{Yb}^{3+}$	263 ± 60	-8.70 ± 6.36	310	-7.89	302	-8.41
镁铝榴石	$\text{Y}_3\text{Al}_2(\text{AlO}_4)_3$	${}^8\text{La}^{3+}$	582 ± 21	8.83 ± 1.61	589	8.72	584	7.90
钇铝榴石	$\text{Y}_3\text{Al}_2(\text{AlO}_4)_3$	${}^8\text{Nd}^{3+}$	567 ± 15	7.40 ± 1.18	582	8.41	581	7.94
钇铝榴石	$\text{Y}_3\text{Al}_2(\text{AlO}_4)_3$	${}^8\text{Dy}^{3+}$	603 ± 35	10.20 ± 2.69	567	7.79	574	8.04
钇铝榴石	$\text{Y}_3\text{Al}_2(\text{AlO}_4)_3$	${}^8\text{Yb}^{3+}$	540 ± 26	5.01 ± 2.08	558	7.40	571	8.10

注:括号内的数字为统计误差(下同)。

表 4 不同预测模式下六次配位体系的预测结果与实验测定结果

Table 4 Experimental and theoretical prediction results in 6-coordination diffusion system

矿物	分子式	扩散元素	实验测定结果		模式 1 预测结果		模式 2 预测结果	
			E	lnD ₀	E(31)	lnD ₀ (2.84)	E(31)	lnD ₀ (2.82)
方解石	CaCO ₃	⁶ La ³⁺	147±14	-22.08±1.60	142	-22.96	142	-22.96
方解石	CaCO ₃	⁶ Nd ³⁺	150±13	-22.16±1.56	149	-21.89	149	-21.89
方解石	CaCO ₃	⁶ Dy ³⁺	145±25	-21.97±2.96	163	-19.96	163	-19.97
方解石	CaCO ₃	⁶ Yb ³⁺	186±23	-17.07±2.65	174	-18.49	174	-18.49
顽辉石	MgSiO ₃	⁶ Eu ²⁺	384±29	-2.67±2.72	385	-2.66	385	-2.59
顽辉石	MgSiO ₃	⁶ Eu ³⁺	350±42	-8.68±3.52	337	-9.49	336	-9.49
顽辉石	MgSiO ₃	⁶ Gd ³⁺	321±85	-10.58±7.09	334	-9.90	333	-9.90
拉长石	Ab ₃₃ An ₆₇	⁶ La ³⁺	464±50	4.70±4.31	432	1.57	432	1.64
奥长石	Ab ₇₇ An ₂₃	⁶ Nd ³⁺	425±29	3.14±2.76	451	5.52	451	5.52
拉长石	Ab ₃₃ An ₆₇	⁶ Nd ³⁺	477±47	5.48±4.08	445	2.79	446	2.84
拉长石	Ab ₃₃ An ₆₇	⁶ Dy ³⁺	461±23	4.26±2.00	469	4.99	469	5.00
拉长石	Ab ₃₃ An ₆₇	⁶ Yb ³⁺	502±14	8.07±1.20	488	6.68	487	6.66
Ca长石	Ab ₇ An ₉₃	⁶ Nd ³⁺	398±22	-2.83±1.89	441	1.06	441	1.05

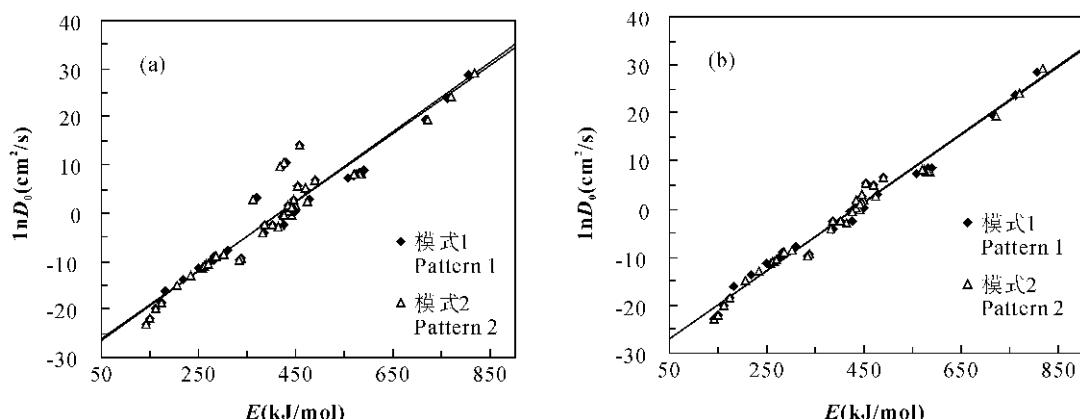


图 5 不同模式预测结果的扩散补偿效应

Fig. 5 Compensation relationship of theoretical prediction results of different modes

值作为被替换离子的半径引起的。Ca²⁺ 和 Na⁺ 为不同类型的离子,而且钠长石的结构比较灵活,容易吸收扩散离子进入其晶格(如 Nd 在斜长石中的扩散结果表明,扩散系数随 Ca 含量的增加而减小,Sr、Pb、Ba 等二价阳离子在不同组分斜长石中的扩散速率也呈现类似变化趋势(Cherniak et al., 1992, 1994; Giletti et al., 1994; Cherniak, 1995b, 2002, 2003)。在长石晶格中,这些因素可能导致REE³⁺占据 Ca²⁺ 和 Na⁺ 的位置不一定按严格的组分比例。

4.2 不同预测模型的比较

前人已有的研究显示,扩散参数 E 与 lnD₀ 之间通常存在显著的线性相关关系(Hart, 1981; Sneeringer et al., 1984; Joesten, 1985; Voltaggio, 1985; Fortier et al., 1989; Jaoul et al., 1999; Zhao et al., 2007),并将之称为扩散参

数的补偿效应。本文借助补偿效应对模式 1 和模式 2 下的预测结果进行了检验。从总体来看,本文所得的不同模式下的 E 与 lnD₀ 之间均呈明显线性关系(图 5a),但萤石中 REE 的数据与整体相差比较大,去掉萤石后的拟合效果更加理想(见图 5b),这可能是 CaF₂ 为二元化合物的原因(本次统计的数据中只有萤石属二元化合物)。因此,本文获得的多变量模型的预测值完全满足 E- lnD₀ 之间的补偿关系,这表明笔者获得的模型是可靠的。

前人使用空隙度模型对不同矿物中 O、Ar、H、Sr、Pb 等元素的扩散参数进行了预测(Fortier et al., 1989; Zheng et al., 1998; Zhao et al., 2007; 赵子福等,2000,2001),此处使用该模型对表 2 中的数据进行线性回归分析,获得的方程如下:

$$E = 317.41 + 1.47Z_A \quad (11)$$

$$R^2 = 0.0026, P = 0.747$$

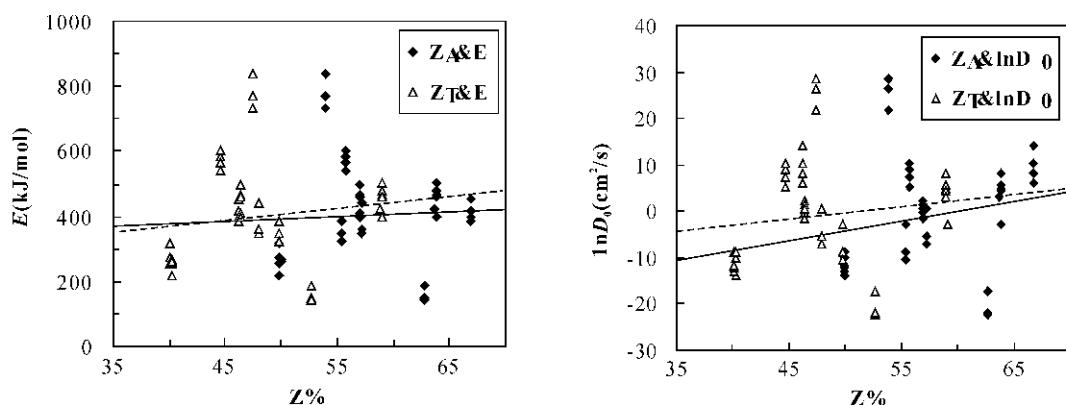


图 6 1-atm、dry 条件下的扩散参数与离子空隙度之间的相关关系

Fig. 6 Plot of diffusion parameters versus porosities under dry 1-atm conditions

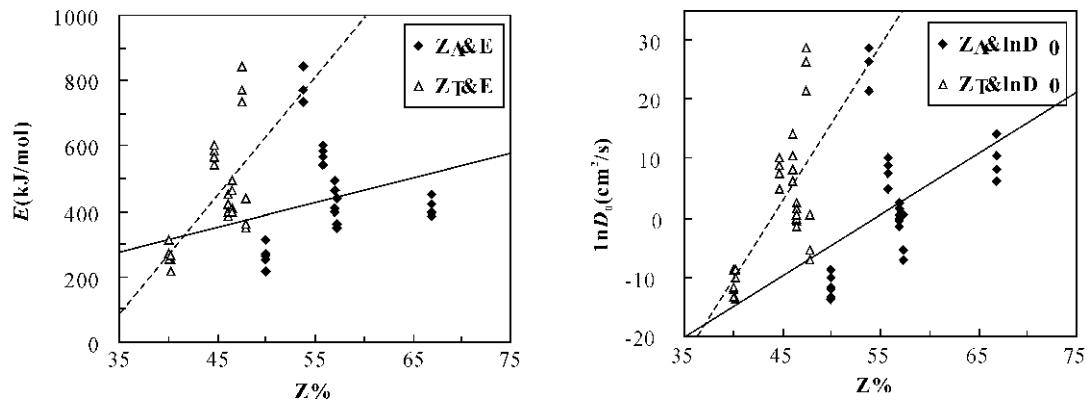
(虚线代表 $Z_T\%$ 与扩散参数之间的线性拟合, 实线代表 $Z_A\%$ 与扩散参数之间的线性拟合)
(Dotted line represents diffusion parameters linear fitting with $Z_T\%$, and solid line for $Z_A\%$)

图 7 1-atm、dry 条件下八次配位体系的扩散参数与离子空隙度之间的相关关系

Fig. 7 Plot of diffusion parameters versus porosities in 8-coordination diffusion system under dry 1-atm conditions

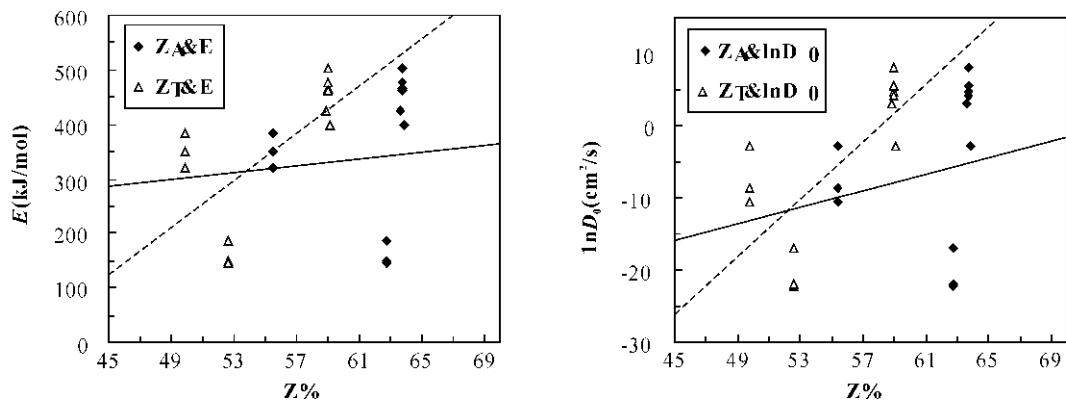


图 8 1-atm、dry 条件下六次配位体系的扩散参数与离子空隙度之间的相关关系

Fig. 8 Plot of diffusion parameters versus porosities in 6-coordination diffusion system under dry 1-atm conditions

$$E = 226.22 + 3.68Z_T \quad (12)$$

$$R^2 = 0.0187, P = 0.388$$

$$\ln D_0 = -25.48 + 0.42Z_A \quad (13)$$

$$R^2 = 0.0389, P = 0.221$$

$$\ln D_0 = -13.65 + 0.26Z_T \quad (14)$$

$$R^2 = 0.0169, P = 0.412$$

结果显示, 扩散参数 E 与 $\ln D_0$ 关于阴离子空隙度 Z_A 和全离子空隙度 Z_T 的线性回归关系均不显著

(图 6), 对八次配位和六次配位体系的数据分别进行拟合, 还是没有得到好的结果(图 7 及图 8), 这表明 Z_A 及 Z_T 不应是造成 E 与 $\ln D_0$ 波动的主要原因, REE 扩散速率对离子空隙度的变化不是很敏感。虽然前人使用此类模型对 O、Ar、H、Sr、Pb 等取得了较理想的结果, 可能是仅对同一种元素单独进行的预测, 扩散离子的半径在不同矿物中变化很小, 但对 REE 这样的多元素分析, 离子空隙度显然不能反映出由于扩散离子类型不同而产生的差异。

5 结论

本文通过分析扩散体系不同因素对扩散速率的制约关系, 探讨了 REE 在不同矿物中的扩散迁移规律, 得出扩散作用受到矿物晶格结构和参与扩散离子两方面因素的有效制约。在此基础上, 借助多元线性回归方法建立了计算 1atm、无水环境下 REE 在不同矿物中扩散参数的多变量模型, 由此模型预测的 REE 的扩散参数值与实验测定结果在实验误差范围内相当吻合。多变量模型将矿物晶格结构和离子类型两方面因素对扩散速率的影响结合了起来, 与前人预测扩散参数使用的晶格单独制约扩散行为的模型相比, 更全面地反映了扩散体系对扩散速率的制约。对于给定的扩散体系, 可由此模型更准确地计算出 REE 的扩散参数。

此外, 本项研究表明, 扩散体系的阳离子对 REE 扩散作用的影响大于阴离子, 这一发现与阴离子空隙度模型认为的阴离子控制扩散行为的观点相反。

参 考 文 献

- 宓锦校, 沈今川, 梁军, 潘宝明. 1996. 独居石和磷钇矿晶体结构的精确测定. 岩石矿物学杂志, 15(1): 53~59.
- 潘兆橹. 1993. 结晶学及矿物学. 北京: 地质出版社.
- 彭建堂, 胡瑞忠, 漆亮, 赵军红, 符亚洲. 2004. 锡矿山热液方解石的 REE 分配模式及其制约因素. 地质论评, 50(1): 25~32.
- 王中刚, 于学元, 赵振华. 1989. 稀土元素地球化学. 北京: 科学出版社.
- 赵子福, 郑永飞. 2000. Ar 和 H 在矿物中的扩散补偿关系及其对扩散参数的预测. 地学前缘, 7(2): 367~380.
- 赵子福, 郑永飞. 2001. Pb、Sr 和 REE 在矿物中的扩散补偿关系及其对扩散参数的预测. 岩石学报, 17(1): 69~94.
- Bau M, Romer R L, L ders V, Dulski P. 2003. Tracing element sources of hydrothermal mineral deposits: REE and Y distribution and Sr-Nd-Pb Isotopes in fluorite from MVT deposits in the Pennine orefield, England. Mineralium Deposita, 38(8): 992~1008.

- Bell K, Anglin C D, Franklin J M. 1989. Sm-Nd and Rb-Sr isotope systematics of scheelites: possible implications for the age and genesis of vein-hosted gold deposits. Geology, 17(6): 500~504.
- Brady J B. 1995. Diffusion data for silicate minerals, glasses, and liquids. In: Ahrens T J, Ed. Mineral Physics and Crystallography: A Handbook of Physical Constants. American Geophysical Union, Washington D C, 269~290.
- Chakraborty S. 2006. Diffusion modeling as a tool for constraining timescales of evolution of metamorphic rocks. Mineralogy and Petrology, 88(1): 7~27.
- Cherniak D J, Watson E B. 1992. A study of strontium diffusion in K-feldspar, Na-K feldspar and anorthite using Rutherford Backscattering Spectroscopy. Earth and Planetary Science Letters, 113(3): 411~425.
- Cherniak D J, Watson E B. 1994. A study of strontium diffusion in plagioclase using Rutherford backscattering spectroscopy. Geochimica et Cosmochimica Acta, 58(23): 5179~5190.
- Cherniak D J. 1995a. Sr and Nd diffusion in titanite. Chemical Geology, 125(3): 219~232.
- Cherniak D J. 1995b. Diffusion of lead in plagioclase and K-feldspar: an investigation using Rutherford Backscattering and Resonant Nuclear Reaction Analysis. Contributions to Mineralogy and Petrology, 120(3): 358~371.
- Cherniak D J, Hanchar J M, Watson E B. 1997a. Rare-earth diffusion in zircon. Chemical Geology, 134(4): 289~301.
- Cherniak D J, Hanchar J M, Watson E B. 1997b. Diffusion of tetravalent cations in zircon. Contributions to Mineralogy and Petrology, 127(4): 383~390.
- Cherniak D J. 1998a. REE diffusion in calcite. Earth and Planetary Science Letters, 160(3): 273~287.
- Cherniak D J. 1998b. Rare earth element and gallium diffusion in yttrium aluminum garnet. Physics and Chemistry of Minerals, 26(2): 156~163.
- Cherniak D J. 2000. Rare earth element diffusion in apatite. Geochimica et Cosmochimica Acta, 64(22): 3871~3885.
- Cherniak D J, Zhang X Y, Wayne N K, Watson E B. 2001. Sr, Y, and REE diffusion in fluorite. Chemical Geology, 181(1): 99~111.
- Cherniak D J. 2002. Ba diffusion in feldspar. Geochimica et Cosmochimica Acta, 66(9): 1641~1650.
- Cherniak D J. 2003. REE diffusion in feldspar. Chemical Geology, 193(1): 25~41.
- Cherniak D J. 2006. Pb and rare earth element diffusion in xenotime. Lithos, 88(1): 1~14.
- Cherniak D J, Liang Y. 2007. Rare earth element diffusion in natural enstatite. Geochimica et Cosmochimica Acta, 71(5): 1324~1340.
- Dodson M H. 1973. Closure temperature in cooling geochronological and petrological systems. Contributions to Mineralogy and Petrology, 40(3): 259~274.
- Dowty E. 1980. Crystal-chemical factors affecting the mobility of

- ions in minerals. *American Mineralogist*, 65(2): 174~182.
- Farver J R, Giletti B J. 1989. Oxygen and strontium diffusion kinetics in apatite and potential applications to thermal history determinations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(7): 1621~1631.
- Fortier S M, Giletti B J. 1989. An empirical model for predicting diffusion coefficients in silicate minerals. *Science*, 245: 1481~1484.
- Freer R. 1981. Diffusion in silicate minerals and glasses: a data digest and guide to the literature. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 76(4): 440~454.
- Fryer B J. 1977. Rare earth evidence in iron-formation for changing Precambrian oxidation stage. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 41(3): 361~367.
- Ganguly J, Tirone M, Hervig R L. 1998. Diffusion kinetics of samarium and neodymium in garnet, and a method for determining cooling rates of rocks. *Science*, 281: 805~807.
- Ganguly J, Tirone M. 1999. Diffusion closure temperature and age of a mineral with arbitrary extent of diffusion: theoretical formulation and applications. *Earth and Planetary Science Letters*, 170(2): 131~140.
- Ganguly J. 2002. Diffusion kinetics in minerals: principles and applications to tectono-metamorphic processes. *EMU Notes in Mineralogy*, 4(10): 271~309.
- Giletti B J, Casserly J E D. 1994. Strontium diffusion kinetics in plagioclase feldspars. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(18): 3785~3793.
- Giuliani G, Cheilertz A, Mechiche M. 1987. Behaviour of REE during thermal metamorphism and hydrothermal infiltration associated with skarn and vein type tungsten ore bodies in central Morocco. *Chemical Geology*, 64(3): 279~294.
- Harrison W J, Wood B J. 1980. An experimental investigation of the partitioning of REE between garnet and liquid with reference to the role of defect equilibria. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 72(2): 145~155.
- Hart S R. 1981. Diffusion compensation in natural silicates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45(3): 279~291.
- Hinton R W, Upton B J G. 1991. The chemistry of zircon: variations within and between large crystals from syenite and alkali basalt xenoliths. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(11): 3287~3302.
- Holzapfel C, Chakraborty S, Rubie D C, Frostet D J. 2007. Effect of pressure on Fe-Mg, Ni and Mn diffusion in $(\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-x})_2\text{SiO}_4$ olivine. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 162(3): 186~198.
- Hughes J M, Cameron M, Mariano A N. 1991. Rare-earth element ordering and structural variations in natural rare-earth bearing apatites. *American Mineralogist*, 76(7): 1165~1173.
- Jahn B M, Glikson A Y, Peucat J J, Hickman A H. 1981. REE geochemistry and isotopic data of Archean silicic volcanic and granitoids from the pilbara Block, Western Australia; implication for the early crustal evolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45(9): 1633~1652.
- Jaoul O, Sautter V. 1999. A new approach to geospeedometry based on the "compensation law". *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 110(2): 95~114.
- Joesten R. 1985. A diffusion-compensation relation for normal grain growth and grain-boundary diffusion of oxygen in oxides. *Journal of the American Ceramic Society*, 68(2): C62~C64.
- Möller P, Parekh P P, Schneider H J. 1976. The application of Tb/Ca-Tb/La abundance ratios to problems of fluorite genesis. *Mineralium Deposita*, 11(1): 111~116.
- Nagashawa H. 1970. Rare earth concentrations in zircons and apatites and their host dacites and granites. *Earth and Planetary Science Letters*, 9(4): 359~364.
- Schwinn G, Markl G. 2005. REE systematics in hydrothermal fluorite. *Chemical Geology*, 216(3): 225~248.
- Shannon R D. 1976. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, 32(5): 751~767.
- Sneeringer M, Hart S R, Shimizu N. 1984. Strontium and Samarium diffusion in diopside. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(8): 1589~1608.
- Taylor S R. 1979. Chemical composition and evolution of the continental crust: the rare earth element evidence. In: *The Earth, Its Origin, Structure and Evolution*, McElhinny, ed. London: Academic Press, 353~372.
- Tirone M, Ganguly J, Dohmen R, Langenhorst F, Hervig R, Becker H W. 2005. Rare earth diffusion kinetics in garnet: Experimental studies and applications. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(9): 2385~2398.
- Van Orman J A, Grove T L, Shimizu N. 2001. Rare earth element diffusion in diopside: influence of temperature, pressure and ionic radius and an elastic model for diffusion in silicates. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 141(6): 687~703.
- Van Orman J A, Grove T L, Shimizu N, Graham D L. 2002. Rare earth element diffusion in a natural pyrope single crystal at 2.8 GPa. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 142(4): 416~424.
- Voltaggio M. 1985. Estimation of diffusion constants by observations of isokinetic effects: a test for radiogenic argon and strontium. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49(10): 2117~2122.
- Watson E B, Harrison T M, Ryerson F J. 1985. Diffusion of Sm, Sr and Pb in fluorapatite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49(8): 1813~1823.
- Watson E B, Cherniak D J. 1997. Oxygen diffusion in zircon. *Earth and Planetary Science Letters*, 148(4): 527~544.
- Zhao Z F, Zheng Y F. 2007. Diffusion compensation for argon, hydrogen, lead, and strontium in minerals: Empirical relationships to crystal chemistry. *American Mineralogist*, 92(2): 289~308.
- Zheng Y F, Fu B. 1998. Estimation of oxygen diffusivity from anion porosity in minerals. *Geochemical Journal*, 32(2): 71~89.

A Theoretical Study on REE Diffusion in Minerals and Predication for Its Diffusion Parameters

ZHANG Dongliang¹⁾, PENG Jiantang^{1,2)}, HU Ruizhong²⁾, YUAN Shunda³⁾

1) Key Laboratory of Metallogenetic Prediction of Nonferrous Metals, Ministry of Education, School of Geosciences and Info-physics, Central South University, Changsha, 410083; 2) State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang, 550002; 3) Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing, 100037

Abstract

During geological process, whether the trace elements could be effectively closed in minerals, depends on its diffusion behaviors. Rare earth elements are important geochemical tracers for understanding geological processes and their physical-chemical conditions. Therefore, it is important to investigate the REEs diffusion behaviors in different minerals. In this paper, we conducted a preliminary theoretical study on the REE migration in various minerals based on analyzing the constraint of crystal lattice configuration and ion type on elements diffusion, and a multivariate model was proposed for predicing diffusive parameters of REE in minerals under a dry, 1-atm condition. E and $\ln D_0$ data calculated in this paper using the multivariate model are in a good agreement with previous experimental data. Compared with the previous prediction models, the multivariate model proposed in this paper can comprehensively reflect the influences of various crystal chemical factors in diffusive system. In addition, it is revealed that the most important controlling factor of REE diffusion in mineral lattice is those cations rather than the anion as previously considered.

Key words: diffusion; Rare earth element (REE); diffusion parameter; theoretical prediction