

热扩散驱动的元素分异和同位素分馏:一种不容忽视的硅酸盐成分分异机制*

常翱飞^{1,2} 丁兴^{1,2,3**}

CHANG AoFei^{1,2} and DING Xing^{1,2,3**}

1. 中国科学院广州地球化学研究所,同位素地球化学国家重点实验室,广州 510640

2. 中国科学院大学,北京 100049

3. 中国科学院青藏高原地球科学卓越创新中心,北京 100101

1. State Key Laboratory of Isotope Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

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

3. CAS Center for Excellence in Tibetan Plateau Earth Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101 China

2018-12-20 收稿, 2019-03-26 改回.

Chang AF and Ding X. 2020. Thermomdiffusion driven element and isotope fractionations: A remarkable differentiation mechanism in silicate systems. *Acta Petrologica Sinica*, 36(1):99–112, doi:10.18654/1000-0569/2020.01.11

Abstract Whether thermomdiffusion, a kind of diffusion driven by thermal gradient, plays an essential role during geological processes is a controversial issue. In this paper, we reviewed the research history of the thermomdiffusion and major progresses in the field of geoscience, especially including a summary of the rules on major, trace element variations as well as isotope fractionations driven by thermomdiffusion in the melted or partially-molten silicate systems, and also discussed the controlling factors of the thermomdiffusion, such as temperature, silicate component, pressure, and oxygen fugacity. Based on these results, we can see that thermomdiffusion induced element variations in the silicate melts resemble the effect of crystal fractionation, and those in the partially-molten silicate system are analogue to the results of assimilation-fractional crystallization processes, while the light and heavy isotopes can be readily fractionated by the thermomdiffusion into the high-temperature and low-temperature ends, respectively. These effects could also be significantly enhanced in a volatile-rich (e.g., H₂O, F, Cl, and H₂S) and low-viscosity silicate magma. Basically, the general direction of elemental thermomdiffusion is restricted by their chemical potentials at both ends and charge equilibrium in the system. Increasing evidence therefore suggests that thermomdiffusion should be an essential differentiation mechanism in the magma systems, and might be important to the diagenesis and mineralization occurred under a standing temperature gradient. Though considerable efforts have been made to enhance our understanding of this mechanism, we finally raise five critical problems about the thermomdiffusion in the silicate system that remained to be solved in the future. They include: 1) the general rules of thermomdiffusion in various silicate systems; 2) the thermomdiffusion behaviors of trace elements; 3) the influence factors and their magnitude in particular; 4) the key geological and geochemical identification features; and 5) the theoretical model of thermomdiffusion in silicate systems.

Key words Thermal gradient; Soret effect; Element diffusion; Isotope fractionation; Magma differentiation

摘要 热扩散在地质过程中是否发挥重要作用一直存有争议。本文回顾了热扩散的研究历史和现状,重点总结了热扩散驱动的元素和同位素行为规律,并探讨了温度、硅酸盐组分、压力和氧逸度等因素对热扩散行为的影响。已有的研究表明,稳定热梯度下的硅酸盐热扩散效应类似于结晶分异或 AFC 过程,可以造成轻、重同位素分别在高温端和低温端富集,而主、微量元素的扩散方向则取决于两端化学势的高低和熔体中的电价平衡。从基性岩浆到酸性岩浆,熔体聚合度增大,黏度增加,热扩散速率明显降低,成网元素的热扩散效应减弱,变网元素则反之;水、氟、氯和硫化氢等挥发组分能增加熔体的非桥氧比

* 本文受国家重点研发计划项目(2016YFC0600204、2016YFC0600408)和国家自然科学基金项目(41730423、41372005)联合资助。

第一作者简介:常翱飞,男,1995年生,硕士生,实验地球化学专业,E-mail: 2269100744@qq.com

** 通讯作者:丁兴,男,1978年生,副研究员,元素地球化学、实验地球化学专业,E-mail: xding@gig.ac.cn

例,降低熔体聚合度,因而能显著增强硅酸盐熔体中元素和同位素的热扩散效应。在此基础上,本文提出了当前硅酸盐体系热扩散研究中存在的五个亟需解决的问题,即:1)对不同硅酸盐体系的热扩散规律的研究还不够全面;2)对微量元素的热扩散行为认识不足;3)硅酸盐体系热扩散作用的影响因素及尺度还不够明确;4)热扩散作用的地质与地球化学关键识别标志有待确立;5)硅酸盐体系热扩散作用的理论模型有待建立。尽管硅酸盐体系热扩散的研究还存在诸多不足,但越来越多的证据表明,热扩散是地质过程中不容忽视的一种成分分异机制。这种机制会造成岩浆房或岩浆通道中的元素分异和同位素分馏,可能对于一些成分分异的岩石和矿床的形成具有重要的意义。

关键词 热梯度;Soret 效应;元素扩散;同位素分馏;岩浆分异

中图法分类号 P588.11; P595

扩散作用是元素迁移和同位素分馏的重要过程之一,广泛存在于单矿物、金属、熔体、流体、气体、胶体和复杂硅酸盐体系中。由化学浓度驱使的扩散作用被称为化学扩散 (Freer, 1990; Richter, 2003),由于温度梯度而产生的扩散则为热扩散 (Lesher, 1986; Lesher and Walker, 1988)。热扩散作用根据其发生的体系不同又可以分为以下几种:发生于微小颗粒或气溶胶粒子的热扩散,称为热泳 (thermophoresis) (Duhr and Braun, 2006; Schoen *et al.*, 2006);存在于单个矿物相、熔体或均匀气体、液体的热扩散,称之为 Ludwig-Soret 效应或 Soret 扩散 (Ludwig-Soret effect, Soret diffusion) (Wahl, 1946; Tyrrell and Colledge, 1954; Lesher and Walker, 1986; Putnam and Cahill, 2005; Polyakov *et al.*, 2009);相应地存在于非均一的多成分多物相体系中的热扩散过程,称之为热迁移 (thermal migration) (Anthony and Cline, 1971; Walker *et al.*, 1988; Lesher and Walker, 1988; Huang *et al.*, 2009; Ding *et al.*, 2009)。

热扩散现象于 19 世纪中期在生物化学领域被率先发现,随后在化学、大气、生物、物理和材料等领域得到进一步证实,并被广泛地进行理论和应用研究 (Jones and Milberger, 1953; Tyrrell and Colledge, 1954; Seelbach and Quackenbush, 1957; Putnam and Cahill, 2005; Duhr and Braun, 2006; Liu *et al.*, 2006; Polyakov *et al.*, 2009)。在地球科学领域,由于实验条件的限制以及理论认识的欠缺,热扩散是否在地质过程中发挥明显作用一直存有争议。19 世纪 80 年代末,以德国 A. Lagorio 为代表的地质学家首次将热扩散概念引入地球科学领域,提出热扩散作用可以解释岩浆体内部和边部的成分差异;然而,该设想随后遭到以加拿大 N. Bowen 为代表的岩石学家强烈反对,他们认为热传导速率比化学扩散速率高几个数量级,岩浆来不及发生热扩散就固化了,因此热扩散无法导致均一的岩浆发生成分分异;与结晶分异作用相比,热扩散作用是不重要的 (Wahl, 1946; Walker and Delong, 1982)。直至 20 世纪 80 年代,由于高温高压装置和实验技术的革新,模拟地球深部岩浆体系的热扩散作用变为可能。一系列基于高温高压实验模拟和理论分析的研究表明,热扩散可以导致明显的岩浆成分分异,且在规模上与结晶分异是可以相比拟的 (Walker *et al.*, 1981, 1988; Walker and Delong, 1982; Schott, 1983; Lesher, 1986; Lesher and Walker, 1986, 1988, 1991)。随后,热扩散作用被推广应用

于解释基性-超基性岩浆分异和层状岩体的边缘反转现象 (Walker and DeLong, 1982; Latypow, 2003)、高铝玄武岩和镁铁质矿物分层成因 (Lesher and Walker, 1988; Lundstrom *et al.*, 2005)、花岗岩中偏基性包体成因 (周新民等, 1992; 周金城和徐夕生, 1992)、铂族元素岩浆成矿 (Sharkov and Bogatkov, 1998; 朱丹等, 2007)、岩浆通道及壳内成分分异 (Ding *et al.*, 2009; Rodríguez and Castro, 2017) 以及俯冲带陆壳成因 (Lundstrom, 2009) 等等。但是,由于高温高压实验模拟的结果与自然观察并非完全的一致,热扩散作用仍然受到相当程度的质疑 (Lesher and Walker, 1991)。最近十余年来,伴随着高精度传统和非传统稳定同位素分析技术的发展,热扩散导致的不同同位素体系的同位素分馏逐步被实验和理论计算所证实 (Kyser *et al.*, 1998; Richter *et al.*, 2008, 2009a, b; Huang *et al.*, 2009, 2010; Lacks *et al.*, 2012; Bindeman *et al.*, 2013; Li and Liu, 2015),这进一步推动了热扩散作用在地质过程中的研究和深入认识。

本文将重点回顾近 30 余年来高温高压条件下有关热扩散作用的研究,总结热扩散驱动的元素和同位素行为以及影响因素,以期对热扩散能有一个更加直观和系统的认识。在此基础上,进一步探讨目前热扩散研究中存在的问题和未來研究方向。

1 Ludwig-Soret 效应和理论模型

热扩散现象最早在液体混合物中被发现。1856 年,德国生理学家 Carl Ludwig 将 8.98% 硫酸钠溶液注入一端在冰水、一端在沸水的 U 型橡胶管里,随后发现溶质在 U 型管冷端内壁上富集 (Ludwig, 1856)。从 1879 年到 1884 年,瑞典化学家 Charles Soret 对液体混合物存在的热扩散现象进行了系统的实验研究,他将氯化钠和硝酸钾混合溶液注入长 30cm、直径 2cm 的竖直管中(管的顶端保持 80℃,底端保持常温),发现管中溶质的浓度表现出不均一的分布,即在冷的一端更加富集。他因而推断稳态的温度梯度导致的热扩散效应强于化学成分梯度引起的化学扩散效应 (Soret, 1979)。因此,为了纪念两人对该现象的发现和 research,通常将存在于单个矿物相、熔体或均匀气体、液体的热扩散过程,称之为 Ludwig-Soret 效应,简称 Soret 效应 (Wahl, 1946; Platten and Costesèque, 2004; Rahman and Saghir, 2014)。

Ludwig-Soret 效应的理论研究始于气体中的热扩散现象。爱尔兰物理学家 John Tyndall 最早于 1870 年发现并报导了温度梯度对混合气体中微尘运动轨迹的影响。随后英国物理学家 John William Strutt 于 1882 年从理论角度率先尝试理解该现象。至 20 世纪初, 英国数学家、地球物理学家 Sydney Chapman 和瑞典数学家 David Enskog 建立了 Chapman-Enskog 方程深入探讨了气体中的热扩散现象, 从而为 Ludwig-Soret 效应的理论研究奠定了基础 (Rahman and Saghiri, 2014)。

对于仅发生热扩散过程的理想二元体系, 由温度梯度导致的扩散物质通量数学表达式为 (de Groot and Mazur, 1984):

$$J_{x2} = -\rho D_T c_0 (1 - c_0) \frac{\partial T}{\partial x} \quad (1)$$

其中, c_0 代表该物质在混合物中的初始质量分数, ρ 为物质密度, D_T 是热扩散系数。

由于热扩散通常导致体系内物质成分浓度的变化, 而物质成分浓度的差异又会促发化学扩散的发生。因此, 对于任何一个热扩散过程, 都不是一个孤立的事件, 而往往伴随着化学扩散的发生 (Platten, 2006; Rahman and Saghiri, 2014)。

理论上, 对于一个仅发生化学扩散的二元体系, 通过某一单位截面的某一物质通量遵循菲克 (Fick) 扩散定律, 数学表达式为:

$$J_{x1} = -\rho D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (2)$$

其中, c 表示相关组分的质量分数, D 表示等温条件下的分子扩散系数。

因此, 对于真实的热扩散过程, 某一截面某一组分的物质通量是化学扩散和热扩散叠加的结果 (Ganguly, 2002), 其数学表达式为:

$$J_x = -\rho D \frac{\partial c}{\partial x} - \rho D_T c_0 (1 - c_0) \frac{\partial T}{\partial x} \quad (3)$$

当 $J_x = 0$ 时, 扩散体系达到平衡, 这个状态就是稳态, 这时:

$$\frac{\partial c}{\partial x} = -\frac{D_T}{D} c_0 (1 - c_0) \frac{\partial T}{\partial x} \quad (4)$$

前人把 Soret 系数定义为:

$$S_T = \frac{D_T}{D} \quad (5)$$

该系数是确定平衡状态下生成浓度梯度的大小的唯一参数 (Platten, 2006)。 S_T 与很多因素相关, 诸如化学组分、温度、粒子状态等等 (Leshner and Walker, 1986; Duhr and Braun, 2006; Putnam *et al.*, 2007)。它可以是正值也可以是负值, 这取决于 D_T 的正负 (趋向于热端或者冷端, 图 1)。当元素的 $D_T > 0$ 时, 该元素趋向于往高温端运动, 从而富集在高温端; 当 $D_T < 0$ 时, 该元素趋向于往低温端运动, 从而富集在低温端。在有机混合物或水溶液体系中, S_T 的绝对量级一般是 $10^{-3} \sim 10^{-2} \text{K}^{-1}$ (Leshner and Walker, 1986)。



图 1 硅酸盐体系中粒子热扩散的扩散系数 D_T 与粒子运动方向相关性示意图

Fig. 1 An illustration showing the relationship between the moving direction and the diffusion coefficient D_T during the thermodiffusion of particles in the silicate system

因此, 对于一个等压且达到平衡的热扩散系统而言, 上述式 (4) 可以简化为:

$$\Delta c = -S_T c_0 (1 - c_0) \Delta T \quad (6)$$

当然, 上述 Soret 效应的模型是一个理想模型, 它忽略了混合体系中分子的结构和分子间的相互作用力等物化特征, 认为所有的粒子都是相互孤立的状态 (Platten, 2006)。对于地质系统来说, 考虑到多组分、多物相的问题, 外加硅酸盐中成网离子和变网离子等性质的异同, 这些都会对热扩散产生影响, 从而使地质体系中热扩散作用变得更加复杂。

2 热梯度下的元素行为和同位素分馏

2.1 实验模拟原理

目前, 开展地球深部的热扩散模拟主要利用水热装置、活塞圆筒和大压机等高温高压设备进行 (Leshner and Walker, 1986; Huang *et al.*, 2009; Ding *et al.*, 2009; Richter *et al.*, 2009b; Bindeman *et al.*, 2013), 其中以活塞圆筒装置最为代表性和普遍性。图 2 给出了活塞圆筒装置上热扩散实验的样品组装方法。活塞圆筒装置样品仓中间的最高温度处为热峰, 从热峰到上下两侧, 温度呈二次函数规律性降低 (Watson *et al.*, 2002; 夏莹等, 2014)。通常将热峰两侧 10°C 以内的高温区称之为热点区。高温高压实验通常是在恒定温度下进行的, 样品需放在热点区内, 以保证样品的温度均一且避免明显的热扩散发生; 而模拟热扩散作用的实验一般将样品仓的一端置于热峰上, 样品管从这一端到另外一端温度逐渐减小, 从而形成一个大的温度梯度 (图 2)。由于活塞圆筒压力盘厚度不一, 所使用的样品组装结构也不尽相同, 这导致每个实验室的活塞圆筒装置具有差异性的热结构, 由此可产生不同的温度梯度。比如, Richter *et al.* (2008) 将约 9mm 的样品置于 1520°C 和 1350°C 之间, 产生了约 $19^\circ\text{C}/\text{mm}$ 的热梯度; Ding *et al.* (2009) 将 18mm 样品的两端控制在 950°C 和 $\sim 350^\circ\text{C}$ 的温度下, 产生了约 $33^\circ\text{C}/\text{mm}$ 的热梯度; Rodríguez *et al.* (2015) 将 10mm 样品两端分别置于 1100°C 和 700°C 温度下, 产生了 $40^\circ\text{C}/\text{mm}$ 的热梯度。因此,

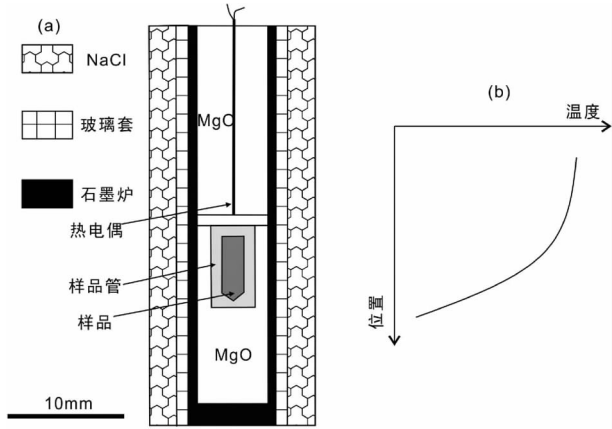


图2 利用活塞圆筒开展热扩散实验的样品组装(a)及样品温度分布(b)示意图

Fig. 2 The schematic diagrams of sample assembly for thermodiffusion experiment on piston cylinder (a) and thermal distribution of the charge (b)

在开展热扩散实验之前,必须对该活塞圆筒装置的热结构进行细致分析(夏莹等, 2014)。

实验室产生的不同尺度的热梯度可对应于不同的地质过程或者地质体的不同范围,这不仅与热梯度大小有关,也跟地质过程或地质体自身形状有关。Rodríguez *et al.* (2015)运用有限元方法计算模拟了活塞圆筒装置产生的大的热梯度与真实的岩浆房温度之间的对应关系。他们的模拟结果显示,实验室产生的热梯度对应于自然岩浆过程的空

间尺度大小取决于岩浆房的体积和纵横比,也就是说,岩浆房直径越大、越是扁平,热梯度对应的空间尺度就越大。比如,对于一个在 0.5GPa 和冷、热端温度分别为 700°C 和 1100°C 条件下进行热扩散的 10mm 长的样品(热梯度为 40°C/mm),它可模拟直径 10~20km、高 2~10km 的岩浆房边部长达 1100m 尺度的岩浆扩散行为;当该岩浆房直径增至 30km,相应地,该热梯度对应的空间范围可增至 3700m。而且,随着岩浆房的降温冷却,相应热梯度对应的空间范围将进一步扩大。因此,实验室模拟出的大的热梯度可以与真实地质过程进行类比,从而为热扩散实验结果的地质应用提供理论依据。

2.2 主量元素

前人有关主量元素热扩散的实验表明,在完全熔融的硅酸盐体系中,主量元素的 Soret 扩散总体上表现出一致的趋向性(图 3a);而在部分熔融的硅酸盐体系中,主量元素的热迁移明显受矿物分离结晶的影响(图 3b)。

表 1 中列举了前人关于主量元素热扩散作用的实验结果。同时,为了更加直观地表示元素热扩散的方向和强度,我们收集和/或重新计算了不同硅酸盐熔体中主量元素的 Soret 系数(表 1 和图 4)。从表 1 中可以看出,不论是在基性熔体还是中、酸性熔体中, Si 都偏向于扩散至高温端 ($S_T < -0.99$)。K、Na 这两种碱金属元素在基性、中性熔体中也扩散至高温端 ($S_T < -0.98$),而在酸性熔体中,则倾向于往低温端扩散 ($S_T > 0.52$)。Ca、Mg、Fe 等其他二价变网元素的热扩散行为则与 Si 元素相反,倾向于扩散至低温端 ($S_T > 0.60$)。

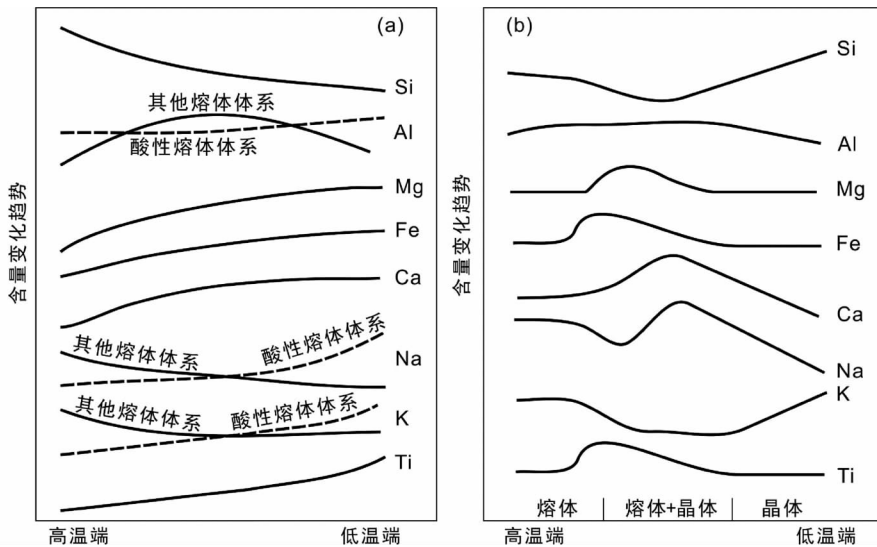


图3 硅酸盐体系中主量元素的热扩散行为

(a)玄武质、安山质和酸性熔体体系(据 Leshner and Walker, 1986; Richter *et al.*, 2008 修改);(b)部分熔融安山岩体系(据 Huang *et al.*, 2009 修改)

Fig. 3 Thermodiffusion behaviors of major elements in silicate systems

(a) Soret effect of major elements in the basaltic, andesitic and felsic melts (modified after Leshner and Walker, 1986; Richter *et al.*, 2008); (b) thermal migration of major elements in the partially-molten andesite (modified after Huang *et al.*, 2009)

表 1 不同硅酸盐熔体中主量元素的 Soret 系数

Table 1 Soret coefficients of major elements in various silicate melt systems

成分	熔体体系	温度范围(°C)	初始 SiO ₂ 含量(wt%)	质量差(wt%)	$S_T(\times 10^{-3})$
SiO ₂	玄武质-Richter <i>et al.</i> (2008)	1350 ~ 1520	50.20	4.2	-0.99
	玄武质-Lesher and Walker (1986)	1350 ~ 1650	54.50	15.25	-2.05
	玄武质-Kyser <i>et al.</i> (1998)	1300 ~ 1500	54.50	5.2	-1.05
	安山质-Lesher (1986)	1280 ~ 1550	60.27	16.24	-2.51
	安山质-Kyser <i>et al.</i> (1998)	1300 ~ 1500	60.27	8.6	-1.80
	英安质-Lesher (1986)	1300 ~ 1600	67.16	10.94	-1.65
	英安质-Kyser <i>et al.</i> (1998)	1300 ~ 1550	67.16	7.1	-1.29
	石英二长质-Lesher (1986)	1300 ~ 1600	67.16	6.39	-0.97
	高硅流纹质-Lesher (1986)	1400 ~ 1670	76.12	6.86	-1.40
CaO	玄武质-Richter <i>et al.</i> (2008)	1350 ~ 1520	11.05	-1.0	0.60
	玄武质-Lesher and Walker (1986)	1350 ~ 1650	11.36	-4.5	1.49
	玄武质-Kyser <i>et al.</i> (1998)	1300 ~ 1500	11.36	-1.2	0.60
	安山质-Lesher (1986)	1280 ~ 1550	6.17	-4.89	3.13
	安山质-Kyser <i>et al.</i> (1998)	1300 ~ 1500	6.17	-2.5	2.16
	英安质-Lesher (1986)	1300 ~ 1600	5.17	-4.20	2.86
	英安质-Kyser <i>et al.</i> (1998)	1300 ~ 1550	5.17	-2.00	1.63
	石英二长质-Lesher (1986)	1300 ~ 1600	2.13	-2.13	3.41
	高硅流纹质-Lesher (1986)	1400 ~ 1670	0.82	-1.25	5.69
MgO	玄武质-Richter <i>et al.</i> (2008)	1350 ~ 1520	9.00	-2.0	1.44
	玄武质-Lesher and Walker (1986)	1350 ~ 1650	5.50	-4.24	2.72
	玄武质-Kyser <i>et al.</i> (1998)	1300 ~ 1500	5.50	-1.00	0.96
	安山质-Lesher (1986)	1280 ~ 1550	3.40	-4.01	4.52
	安山质-Kyser <i>et al.</i> (1998)	1300 ~ 1500	3.40	-1.5	2.28
	英安质-Lesher (1986)	1300 ~ 1600	1.78	-2.04	3.89
	英安质-Kyser <i>et al.</i> (1998)	1300 ~ 1550	1.78	-1.2	2.75
	石英二长质-Lesher (1986)	1300 ~ 1600	0.39	-0.42	3.60
	高硅流纹质-Lesher (1986)	1400 ~ 1670	0.19	-0.27	5.27
FeO	玄武质-Richter <i>et al.</i> (2008)	1350 ~ 1520	8.79	-1.9	1.39
	玄武质-Lesher and Walker (1986)	1350 ~ 1650	6.16	-7.08	4.08
	玄武质-Kyser <i>et al.</i> (1998)	1300 ~ 1500	6.16	-1.3	1.12
	安山质-Lesher (1986)	1280 ~ 1550	5.90	-6.44	4.30
	安山质-Kyser <i>et al.</i> (1998)	1300 ~ 1500	5.90	-3.1	2.79
	英安质-Lesher (1986)	1300 ~ 1600	2.19	-2.54	3.95
	英安质-Kyser <i>et al.</i> (1998)	1300 ~ 1550	2.19	-1.6	2.99
	石英二长质-Lesher (1986)	1300 ~ 1600	1.05	-1.86	5.97
	高硅流纹质-Lesher (1986)	1400 ~ 1670	0.60	-1.45	9.00
Al ₂ O ₃	玄武质-Richter <i>et al.</i> (2008)	1350 ~ 1520	16.19	-	-
	玄武质-Lesher and Walker (1986)	1350 ~ 1650	16.57	-	-
	玄武质-Kyser <i>et al.</i> (1998)	1300 ~ 1500	16.57	-	-
	安山质-Lesher (1986)	1280 ~ 1550	17.27	-	-
	安山质-Kyser <i>et al.</i> (1998)	1300 ~ 1500	17.27	-1.9	0.66
	英安质-Lesher (1986)	1300 ~ 1600	17.56	-2.83	0.65
	英安质-Kyser <i>et al.</i> (1998)	1300 ~ 1550	17.56	-1.9	0.52
	石英二长质-Lesher (1986)	1300 ~ 1600	15.76	-	-
	高硅流纹质-Lesher (1986)	1400 ~ 1670	12.49	-1.38	0.47

续表 1

Continued Table 1

成分	熔体体系	温度范围(°C)	初始 SiO ₂ 含量(wt%)	质量差(wt%)	S _T (×10 ⁻³)
TiO ₂	玄武质-Lesher and Walker (1986)	1350 ~ 1650	2.19	-1.33	2.07
	玄武质-Kyser <i>et al.</i> (1998)	1300 ~ 1500	2.19	-0.6	1.40
	安山质-Lesher (1986)	1280 ~ 1550	0.89	-0.64	2.69
	安山质-Kyser <i>et al.</i> (1998)	1300 ~ 1500	0.89	-0.5	2.83
	英安质-Lesher (1986)	1300 ~ 1600	0.39	-	-
	英安质-Kyser <i>et al.</i> (1998)	1300 ~ 1550	0.39	-	-
	石英二长质-Lesher (1986)	1300 ~ 1600	0.22	-	-
	高硅流纹质-Lesher (1986)	1400 ~ 1670	0.17	-	-
Na ₂ O	玄武质-Lesher and Walker (1986)	1350 ~ 1650	2.83	1.81	-2.19
	玄武质-Kyser <i>et al.</i> (1998)	1300 ~ 1500	2.83	0.6	-1.09
	安山质-Lesher (1986)	1280 ~ 1550	4.09	1.05	-0.99
	安山质-Kyser <i>et al.</i> (1998)	1300 ~ 1500	4.09	0.8	-1.02
	英安质-Lesher (1986)	1300 ~ 1600	4.56	-	-
	英安质-Kyser <i>et al.</i> (1998)	1300 ~ 1550	4.56	-	-
	石英二长质-Lesher (1986)	1300 ~ 1600	4.84	-	-
	高硅流纹质-Lesher (1986)	1400 ~ 1670	5.15	-0.68	0.52
K ₂ O	玄武质-Lesher and Walker (1986)	1350 ~ 1650	0.51	0.48	-3.15
	玄武质-Kyser <i>et al.</i> (1998)	1300 ~ 1500	0.51	0.1	-0.99
	安山质-Lesher (1986)	1280 ~ 1550	1.17	0.91	-2.91
	安山质-Kyser <i>et al.</i> (1998)	1300 ~ 1500	1.17	0.4	-1.73
	英安质-Lesher (1986)	1300 ~ 1600	1.13	0.33	-0.98
	英安质-Kyser <i>et al.</i> (1998)	1300 ~ 1550	1.13	-	-
	石英二长质-Lesher (1986)	1300 ~ 1600	3.15	-	-
	高硅流纹质-Lesher (1986)	1400 ~ 1670	5.15	-0.86	0.65

注:表中“初始 SiO₂ 含量 (wt%)”表示样品初始物中的 SiO₂ 含量;“质量差(wt%)”表示高温端 SiO₂ 含量和低温端 SiO₂ 含量的差;S_T 依据文中式(6)计算获得;表中“-”代表该氧化物浓度变化不明显,可能由于含量过低或者 Soret 效应不明显

Ti 在基性和中性熔体中倾向于富集在低温端 ($S_T > 1.40$); 在酸性熔体中由于含量很低,并未表现出明显的规律。Al 作为三价的成网元素,热扩散效应比较复杂。它的热扩散行为受其他元素的影响较大,主要表现在补充体系中其他元素电价的作用 (Lesher, 1986)。比如,已有的实验研究表明,在酸性熔体中 Al 倾向于扩散至低温端 ($S_T > 0.47$), 构建 Al-O 八面体,以补充 Si 的电价;而在基性熔体中 Al 则倾向于富集在整个体系的中部(图 3a), 构建 Al-O 四面体,以平衡碱金属离子的电价。在图 4 中,不同硅酸盐熔体体系的 Soret 扩散总体趋势表现为:Si、Na、K 等长英质组分的 Soret 系数小于 0,表明它们倾向于往高温端扩散;而 Fe、Mg、Ca、Ti 等镁铁质组分的 Soret 系数大于 0,倾向于往低温端扩散。正因如此,对于一个边部开始冷却结晶的岩浆房而言,主元素的 Soret 效应导致的成分分异与结晶分异效果类似 (Walker and DeLong, 1982)。

在全熔硅酸盐体系中,除了上述呈现的一致 Soret 效应以外,主元素的 Soret 扩散在不同熔体中也表现出不同的强度。比如,Fe、Mg、Ca 虽然在不同熔体中均倾向于扩散至低

温端,但在中、酸性熔体中的热扩散强度比基性熔体中的大得多 ($S_T^{\text{中/酸性熔体}} > S_T^{\text{基性熔体}}$); 相反地, Si 虽然在不同熔体中均倾向于扩散至高温端,但总体上在中、基性熔体中的扩散强度要比酸性熔体中的大 ($S_T^{\text{中/基性熔体}} > S_T^{\text{酸性熔体}}$) (表 1、图 3)。什么原因造成这种趋势,目前还不得而知。但正如前述,热扩散系数 S_T 的大小受熔体组分、温度、粒子状态等等多种因素的影响 (Lesher and Walker, 1986; Duhr and Braun, 2006; Putnam *et al.*, 2007); 另外,值得注意的是, S_T 是建立在热扩散达到稳态平衡的基础上,但是,不同主量元素在实验时间尺度内是否都达到热扩散平衡并未得到确切评估。因此,对于未达到扩散平衡的熔体系统,计算获得的 S_T 值往往偏小。

在多相混合的部分熔融硅酸盐体系中,主量元素的热迁移在高温全熔体端同样具有 Soret 效应,但在低温端晶体区,则主要受控于结晶矿物相(图 3b)。Huang *et al.* (2009) 对湿的安山岩体系开展了高温端温度为 950°C 的热迁移实验,结果显示,长度约为 1.8cm 的均一的安山岩粉末最终变为熔体区、熔体与矿物晶体混合区、矿物晶体区三个部分(图 3b)。其中,FeO 和 TiO₂ 含量在 Fe-Ti 氧化物大量出现的地

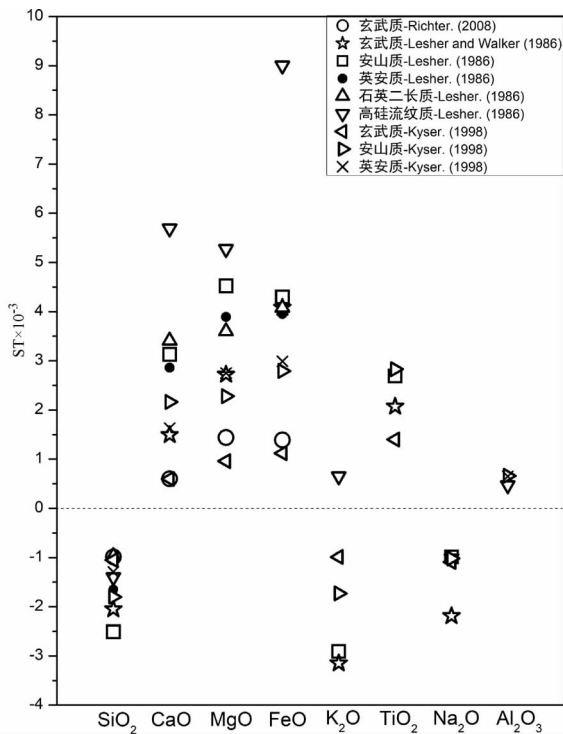


图4 不同硅酸盐熔体中主要元素 Soret 系数的分布图
Fig. 4 Distribution of Soret coefficients of major elements in various silicate melt systems

方部位达到峰值,含量分别达到 12.2% 和 1.6%,相比于其他部位相对富集了 2~3 倍;MgO 和 CaO 含量在角闪石最多的区域达到最高值,即从熔体区的 ~1.5% 和 ~3% 分别上升到熔体和晶体混合区的 ~5% 和 ~10%;Na₂O 和 Al₂O₃ 含量和斜长石的含量变化趋势一致,从熔体区的 ~4% 和 ~18% 分别上升至晶体区的 6% 和 21.5%;由于晶体区除了斜长石以外,还有大量的石英,因此,SiO₂ 含量也在最冷端达到峰值(72%),相比于熔体区最高上升了 10%。从图 3 可以看出,虽然在熔体存在的区域 SiO₂ 的热扩散仍遵循 Soret 效应,即含量随着温度逐渐降低;但在整个实验样品范围上,SiO₂ 整体仍富集在低温端。归纳起来看,在多相混合的部分熔融安山岩体系中,Si 和 K 整体富集在低温端,而 Fe、Mg、Ca、Ti 和 Na 等倾向于富集在中高温端。这种趋势表明,和 Soret 扩散实验相比,热迁移实验中主元素的扩散不仅仅是简单的热扩散和化学扩散平衡的结果,还受与之平衡的矿物相控制;某种程度上,矿物的结晶分异对于岩浆成分分异的效果强于热扩散。

2.3 微量元素

由于早期微区原位分析技术的匮乏,地质学者直到近十年才开展对热扩散作用中的微量元素特征的研究,这导致我们对微量元素的热扩散行为知之甚少。Ding *et al.* (2009) 和 Huang *et al.* (2009) 对部分熔融安山岩体系中的微量元素

热迁移规律进行了部分研究,图 5 展示了热迁移实验中的微量元素特征,结果可以看出,部分微量元素的热迁移行为不仅受控于自身的热扩散能力,也受控于结晶矿物相。例如,Li 和 Rb 在高温熔体端显示明显的热扩散能力,均倾向于往高温端扩散;由于 Li 不相容于低温区的矿物晶体,所以 Li 含量从高温全熔体端到低温晶体区逐渐减少,从 250×10^{-6} 变为 10×10^{-6} 。而 Rb 强相容于低温端的长石矿物,所以在高温熔体区富集,到熔体-晶体混合区含量逐渐减少,到低温长石富集区再次升高;相应地,浓度从高温端 160×10^{-6} 减少到 50×10^{-6} ,再升高至低温端 300×10^{-6} 。相似地,Sr 含量从熔体最高温往低温端方向逐渐降低(从 800×10^{-6} 到 400×10^{-6}),但在斜长石富集的位置上急剧增加至 1300×10^{-6} 。Hf 和 Zr 的分布没有明显的规律变化,但在晶体区锆石出现的位置急剧富集,分别从 6×10^{-6} 升高至 18×10^{-6} 和从 250×10^{-6} 升高至 580×10^{-6} 。轻稀土元素(La)含量从高温端到低温端逐步降低,在晶体出现的区域略有波动;中稀土和重稀土元素(Nd、Sm、Y、Lu)的含量也在锆石和角闪石出现的区域达到峰值。Nb、Ta 和 Ti 等高场强元素的分布明显受控于结晶矿物相,因而在晶体存在的区域较为波动。其中,Nb 和 Ta 这对地球化学“孪生子”的含量在熔体-晶体混合区以及全晶体区中变化明显,Nb 含量在 $5 \times 10^{-6} \sim 27.6 \times 10^{-6}$ 之间变化,Ta 含量在 $0.2 \times 10^{-6} \sim 1.7 \times 10^{-6}$ 之间变化,两者均在低温端晶体区较为富集。但是,二者的变化不同步,Nb 相对于 Ta 更倾向于逐渐富集在最低温端,这导致整个体系的 Nb/Ta 比值在低温端发生了显著的分异(从 25 到 7),因此 Ding *et al.* (2009) 认为热迁移过程能有效地分异 Nb 和 Ta 这对地球化学“孪生子”。

2.4 同位素

近十余年来,伴随着高分辨率质谱同位素分析技术的发展,高温下同位素分馏研究成为了一个热点,受到越来越多的重视。

通常,样品的同位素组成一般用样品和标准样品的相对差异来表示(Huang *et al.*, 2010):

$$\delta^X M = \left[\frac{(C^X M / C^Y M)_{\text{样品}}}{(C^X M / C^Y M)_{\text{标准}}} - 1 \right] \times 1000\text{‰} \quad (7)$$

其中, C^X_M / C^Y_M 指的是某元素 M 的相对原子质量数为 X 的同位素对另一相对质量数为 Y 的同位素的浓度比值,一般 $X > Y$ 。

热梯度下同位素分馏的强度通常用每摄氏度单位原子质量对应的同位素分馏参数表示(Grachev and Severinghaus, 2003; Richter *et al.*, 2008):

$$\Omega = -\Delta\delta^X M / [(m^X - m^Y) \times (T_{\text{hot}} - T_{\text{cold}})] \quad (8)$$

其中 $\Delta\delta^X M$ 代表该温度梯度下高温端和低温端同位素组成之差,其数学表达为:

$$\Delta\delta^X M = \delta^X M_{\text{hot}} - \delta^X M_{\text{cold}} \quad (9)$$

m^X 、 m^Y 分别代表同一元素重、轻同位素的相对原子质量;

表2 不同硅酸盐体系中的同位素热扩散分馏参数值

Table 2 The parameter values of thermodiffusion driven isotopic fractionation in various silicate

同位素	体系	$\Omega \times 10^5 (\text{ }^\circ\text{C}^{-1} \text{amu}^{-1})$
^{30}Si	玄武质-Richter <i>et al.</i> (2009b)	0.60 ± 0.2
	玄武质-Richter <i>et al.</i> (2009b)	1.50 ± 0.2
^{18}O	玄武质-Kyser <i>et al.</i> (1998)	1.25
	英安质-Kyser <i>et al.</i> (1998)	0.95
	安山质-Kyser <i>et al.</i> (1998)	1.50
	安山质-Bindeman <i>et al.</i> (2013)*	2.1
	流纹质-Bindeman <i>et al.</i> (2013)*	2.9
^{56}Fe	玄武质-Richter <i>et al.</i> (2009b)	1.10 ± 0.1
	玄武质-Huang <i>et al.</i> (2010)	1.42 ± 0.05
	安山质-Huang <i>et al.</i> (2010)	1.13 ± 0.04
	安山质-Huang <i>et al.</i> (2009)*	0.34 ± 0.01
	流纹质-Huang <i>et al.</i> (2010)	1.41 ± 0.16
^{44}Ca	玄武质-Richter <i>et al.</i> (2009b)	1.60 ± 0.1
	玄武质-Huang <i>et al.</i> (2010)	1.52 ± 0.01
	玄武质-Richter <i>et al.</i> (2008)	3.60 ± 0.1
^{26}Mg	玄武质-Huang <i>et al.</i> (2010)	3.87 ± 0.02
	安山质-Huang <i>et al.</i> (2010)	3.09 ± 0.04
	安山质-Huang <i>et al.</i> (2009)*	1.24 ± 0.1
^7Li	玄武质-Richter <i>et al.</i> (2014) ^①	6.08
	安山质-Bindeman <i>et al.</i> (2013)*	7.36
D/H	安山质-Bindeman <i>et al.</i> (2013)*	43
^{41}K	玄武质-Richter <i>et al.</i> (2014) ^②	1.10

注: * 代表多相混合状态下热迁移实验的实验结果,其他为全熔状态下 Soret 效应的实验结果;①代表该玄武质熔体加入了 7.5% 的锂辉石;②代表该玄武质熔体中加入了 14.3% 微斜长石 + 2.4 锂辉石;各个同位素 Ω 的误差均由前人实验结果提供,部分 Ω 未标明误差

T_{hot} 、 T_{cold} 分别代表所处温度梯度下高温端和低温端的温度。

在全硅酸盐熔体体系中,实验模拟涉及的同位素均显示一致的 Soret 效应,即重同位素倾向于富集在低温端,而轻同位素倾向于富集在高温端(图 6),具体表现为低温端具有更高的 $\delta^x M$ 值,并且 $\delta^x M$ 值和温度 T 呈线性相关。比如, Richter *et al.* (2009b) 报道了玄武质熔体多同位素热扩散分馏的情况,从低温端 1360°C 到高温端 1520°C,测得样品中 $\delta^{30}\text{Si}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{56}\text{Fe}$ 、 $\delta^{44}\text{Ca}$ 、 $\delta^{26}\text{Mg}$ 的同位素变化分别为 -0.5‰ ~ 0.8‰ 、 -1.1‰ ~ 2.2‰ 、 -0.6‰ ~ 1.8‰ 、 -3.0‰ ~ 4.0‰ 和 -3.7‰ ~ 4.7‰ (图 6a);其中,每 100°C 对应的同位素分馏分别为 -1.2‰ 、 -3.0‰ 、 -2.2‰ 、 -6.4‰ 、 -7.3‰ ,对应的同位素分馏参数 Ω 分别为 $0.6 \times 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1} \text{amu}^{-1}$ 、 $1.5 \times 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1} \text{amu}^{-1}$ 、 $1.1 \times 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1} \text{amu}^{-1}$ 、 $1.6 \times 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1} \text{amu}^{-1}$ 和 $3.6 \times 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1} \text{amu}^{-1}$ (表 2)。我们用每 100°C 产生的同位素分馏来更加直观的表述不同实验样品产生的同位素分馏强度,总结前人所有数据可以看到,每 100°C 温度差对应的 $\delta^{30}\text{Si}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{56}\text{Fe}$ 、 $\delta^{44}\text{Ca}$ 、 $\delta^{26}\text{Mg}$ 、 $\delta^7\text{Li}$ 、 $\delta^{41}\text{K}$ 分别为 1.20‰ 、 1.90‰ ~ 3.00‰ 、 2.20‰ ~ 2.84‰ 、 6.08‰ ~ 6.40‰ 、 6.2‰ ~ 7.74‰ 、 6.08‰ 、 2.20‰ 。不同同位素在 100°C 的热梯度下达

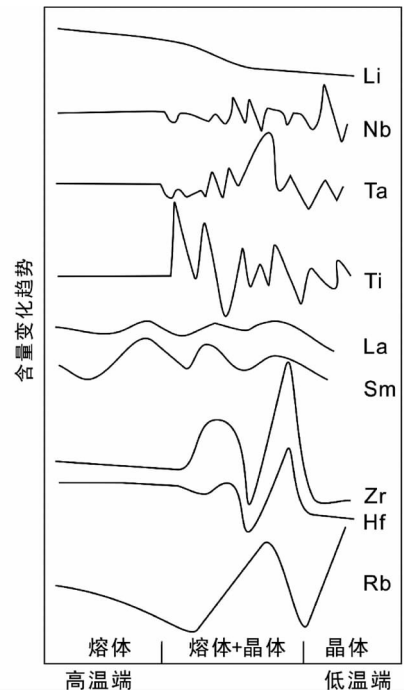


图5 部分熔融的安山岩体系中微量元素的热迁移行为 Nb、Ta、Ti 数据引自 Ding *et al.* (2009); Li、La、Sm、Zr、Hf、Rb 数据引自 Huang *et al.* (2009)

Fig. 5 Thermodiffusion behaviors of trace elements in the hydrous partially-molten andesite

The data of Nb, Ta, and Ti from Ding *et al.* (2009) while the data of Li, La, Sm, Zr, Hf, and Rb from Huang *et al.* (2009)

到的同位素分馏程度虽不相同,但是分馏尺度基本都在同一个数量级。在不同的硅酸盐体系中,与元素的热扩散强度类似,同一种同位素产生的同位素分馏程度也有所差异。图 7 展示了前人热扩散实验中各同位素的热扩散分馏强度,总体上,变网元素(Si、O)的同位素分馏强度小于解网元素(Fe、Mg、Ca、Li、H等)(图 7)。

在多相共存的部分熔融硅酸盐体系中,重同位素同样倾向于富集在低温端,而轻同位素倾向于富集在高温端。Huang *et al.* (2009) 在部分熔融的安山岩体系中发现,从熔体区到熔体-晶体混合区, $\delta^{56}\text{Fe}$ 和 $\delta^{26}\text{Mg}$ 逐渐增大,分别从 -1.6‰ 和 -8.6‰ 增加至 1.1‰ 和 1.2‰ ,对应的同位素分馏参数 Ω 分别为 $0.34 \times 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1} \text{amu}^{-1}$ 和 $1.24 \times 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1} \text{amu}^{-1}$,略小于全熔体的同位素分馏强度(表 2);而在低温端全晶体区, $\delta^{56}\text{Fe}$ 、 $\delta^{26}\text{Mg}$ 和初始样品的值相差不大,即分别为 0.08‰ 和 -0.60‰ ,显示晶体区的同位素分馏并不明显,可能暗示了晶体结晶分异的影响(Huang *et al.*, 2009; Lundstrom, 2009)。不同的是, Bindeman *et al.* (2013) 发现部分熔融安山岩和流纹岩体系中的氧同位素在晶体区同样存在分馏,从 950°C 到 400°C,即从全熔体区到晶体-熔体混合区再到晶体区 $\delta^{18}\text{O}$ 逐渐增大,分别从 -4.8‰ 和 -5.9‰ 增大到 18.4‰ 和 22.4‰ ,对应的参数 Ω 分别为 $2.1 \times 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$

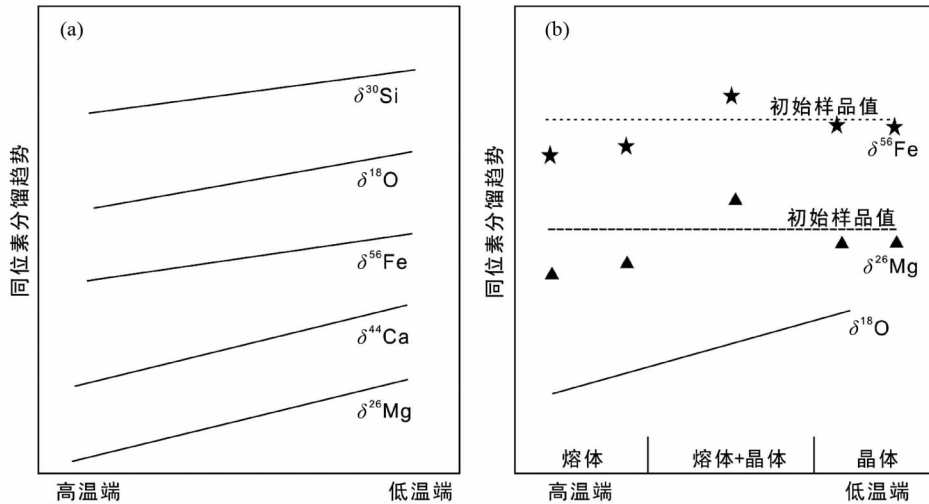


图 6 硅酸盐体系中不同同位素热扩散分馏的趋势

(a) 硅酸盐熔体中同位素热扩散分馏趋势(据 Kyser *et al.*, 1998; Richter *et al.*, 2008, 2009b; Huang *et al.*, 2010 修改);(b) 部分熔融硅酸盐体系中同位素热扩散分馏趋势(据 Huang *et al.*, 2009; Bindeman *et al.*, 2013 修改)

Fig. 6 Thermodiffusion driven isotope fractionations in silicate systems

(a) isotope fractionations in the silicate melts (modified after Kyser *et al.*, 1998; Richter *et al.*, 2008, 2009b; Huang *et al.*, 2010); (b) isotope fractionations in the partially-molten silicate systems (modified after Huang *et al.*, 2009; Bindeman *et al.*, 2013)

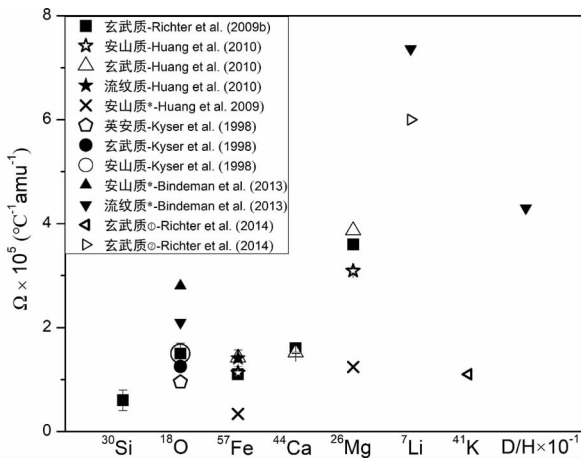


图 7 不同硅酸盐体系中不同同位素体系的热扩散分馏参数值对比

Fig. 7 Comparable Ω values of thermodiffusion driven fractionations for different isotopes in various silicate systems

amu^{-1} 和 $2.8 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \text{ amu}^{-1}$ 。这暗示在该实验条件下矿物的结晶分异并未影响到氧同位素的分馏。

对于硅酸盐熔体体系中同位素的热扩散分馏, Huang *et al.* (2010) 根据不同硅酸盐熔体中 Fe、Mg 和 Ca 同位素的热扩散分馏实验结果, 推导出同位素的热扩散分馏强度与体系的化学成分和温度高低无关, 与温度梯度有密切关系。即只要存在温度梯度, 同位素的热扩散分馏就会发生。Bindeman *et al.* (2013) 对前人和自己的实验结果进行分析, 指出热扩散中同位素的相对质量差和同位素的分馏强度具有线性的关系, 相对质量差越大的同位素分馏越明显。Li and Liu

(2015) 利用局部热力学平衡的方法推导出了一个普适性的同位素热扩散分馏的计算公式。他们认为, 只要知道硅酸盐体系中轻重同位素的配分函数比与温度之间的关系, 即可获得某一温度梯度下的同位素分馏大小; 同时, 他们进一步推导出, 在大于 800°C 的高温条件下, 同位素的热扩散分馏公式可以简化为:

$$\Delta\delta^X M = -\frac{3}{2} \times \ln \frac{m^X}{m^Y} \times \ln \frac{T}{T_0} \quad (10)$$

该公式不仅提供了一个快速计算同位素热扩散分馏的方法, 也进一步证实了高温条件下同位素的热扩散分馏只与温度梯度和轻重同位素质量数有关。

另外, Huang *et al.* (2010) 发现不同金属稳定同位素的 $\delta^X M$ 值之间存在正相关关系, 如图 8 所示。这一方面表明热扩散主导的金属稳定同位素分馏具有较为相似的尺度, 另一方面也暗示这种多同位素之间的正相关性可以作为自然地质过程中热扩散或热迁移存在的鉴别标志(黄方, 2011)。

3 热扩散作用的物理化学机制和影响因素

3.1 物理化学机制

任何一个热扩散过程既包含热量的传导, 也包含物质的输送(Platten, 2006; Rahman and Saghir, 2014)。在一个稳定的温度梯度下, 热量倾向于不断从高温端向低温端传递, 该过程遵循热力学第二定律, 即熵增定律; 对于硅酸盐系统而言, 某种成分粒子的热扩散方向取决于两端化学势的高低。当该粒子由高化学势向低化学势区域扩散, 可以吸收传递到该方向的热量, 导致系统整体的熵也会增加(Polyakov,

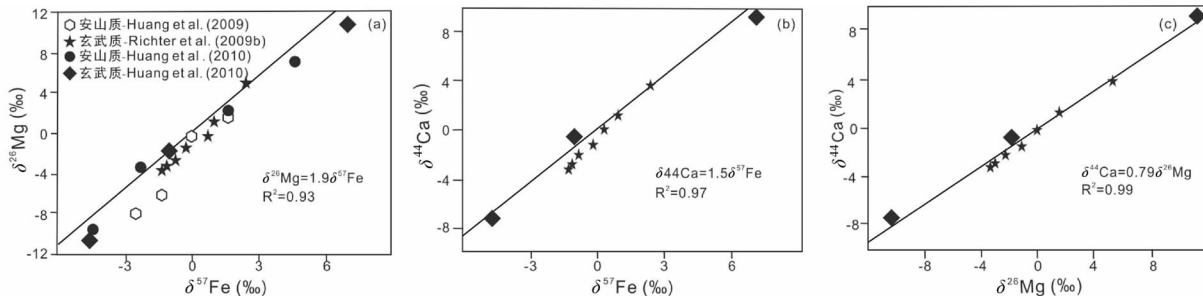


图 8 Fe、Mg 和 Ca 同位素热扩散分馏的互相关关系(据 Huang *et al.*, 2010 修改)

Fig. 8 Cross-correlations among $\delta^{57}\text{Fe}$, $\delta^{44}\text{Ca}$, and $\delta^{26}\text{Mg}$ for the thermodiffusion experiments (modified after Huang *et al.*, 2010)

2009)。因此,硅酸盐的热扩散作用本质上是一个熵增加的过程。当热扩散过程达到稳态时,硅酸盐系统的熵达到最大值(de Groot and Mazur, 1984)。

由于某种成分粒子的化学势通常表示成分变化对能量变化的影响,因此,对于热梯度下的硅酸盐熔体等复杂体系而言,任何一个成分粒子的热扩散都不是孤立的事件,而是系统内多种成分之间相互影响的结果,受到体系中各物质的量以及温度、压力、体积等多种热力学函数的制约。正如前述,在硅酸盐熔体中 Si 主要以 Si-O 四面体的形式存在,倾向于向高温端扩散,这是一种由高化学势向低化学势自发进行的扩散;然而,为了平衡系统的总自由能,必然有其他主量元素(如 Mg, Fe, Ca)“被迫”倾向于向低温端扩散。这些粒子的定向移动可以吸收热梯度下的热量从而使得体系的熵增加,同时也可以产生体系中沿热梯度有规律分布的浓度梯度。而对于体系中含量较低的主量元素或微量元素而言,它们的热扩散方向不是一成不变的,更容易受其他成分或因素的影响。比如,在碱金属含量低的硅酸盐熔体体系,Al 倾向于和 O 组成八面体配位(Lacy, 1963);在碱金属含量较高的情况下,Al 倾向于以 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ 四面体形式存在,而碱金属离子则补充进入 Al-O 四面体平衡总电价(Mysen *et al.*, 1981; Hess and Wood, 1982)。因此,在不同的岩浆体系中 Al 存在的形式不同,所表现出的热扩散行为也会有差异(图 3);而碱金属在热扩散作用中可能受控于整个体系电价平衡的控制,所以在不同体系中的热扩散行为也会稍有差异(Lesher, 1986)。

对于热梯度下的同位素而言,同一元素不同同位素之间的物理化学行为普遍一致,所以导致同位素分馏的最重要的一个原因就是其质量差,而质量的差异易于导致传统力学行为的不同(Dominguez *et al.*, 2011)。具体来说,在硅酸盐熔体体系中,高温端的粒子相对于低温端的更加地剧烈运动,从而粒子之间频繁发生弹性碰撞。由于轻、重同位素的弹性碰撞也满足能量守恒和动量守恒,在弹性碰撞发生后,重同位素更有可能沿着原来的运动方向运行,并更加倾向于从高温端向低温端移动;而轻的同位素则更多地的高温端富集。两者质量差越大,这种趋向性就越明显(Lacks *et al.*, 2012)。

3.2 影响因素

硅酸盐体系是一个多组分的复杂系统,在该系统下的热扩散作用受很多因素的影响。正如前述,相对于 Soret 扩散而言,热迁移明显受晶体区中晶体相分布的影响,在这里我们将对 Soret 扩散和热迁移作用中可能共有的影响因素进行探讨。

(1) 温度:对于元素热扩散来说,热迁移实验(相对低温)相比于 Soret 扩散(相对高温)需要更久的时间才可以产生明显的浓度梯度(Lesher, 1986; Huang *et al.*, 2009)。这是因为随着体系所处的平均温度升高,粒子扩散速率相对于低温状态下要明显的增大,化学扩散系数和热扩散系数也会相应增加,使得热扩散产生的效应显著增加(Lesher and Walker, 1986)。相比于元素热扩散,热梯度下的同位素分馏可以更快地达到平衡(Huang *et al.*, 2010),所以可以更直观地对热迁移实验和 Soret 扩散的同位素分馏强度进行对比。通过对比 Huang *et al.* (2009) 中热迁移实验中同位素分馏和其他 Soret 扩散实验的结果(表 2、图 7),可以看出热迁移中 Mg、Fe 同位素分馏强度系数 Ω 总体上小于 Soret 扩散中的 Ω (前者约为后者的 1/3)。相对于绝对温度,同位素分馏对于温度差的依赖性更为明显;随着冷热两端温度差的增大,同位素的分馏尺度也会相应的增大(Huang *et al.*, 2010; Li and Liu, 2015)。

(2) 硅酸盐熔体组分:硅酸盐熔体组分对热扩散的影响主要体现在硅酸盐熔体性质和挥发组分两个方面。从基性岩浆到酸性岩浆,熔体聚合度增大,黏度增加(Murase and McBirney, 1973; Scaillet *et al.*, 1998; Chen *et al.*, 2018),因而热扩散发生的速率明显降低,达到稳态所需要的时间也大大增加(Lesher and Walker, 1986; Lesher, 1986)。前文已经提到,在 Soret 扩散实验中,随着岩浆酸性的增加,总体上 Mg、Fe、Ca 的热扩散强度增加,而 Si 的热扩散强度则减小(Lesher, 1986)。这是因为随着熔体聚合度增加,桥氧数量增多, Si-O 结构更为紧密,因而不利于成网元素(如 Si)的扩散;而变网元素 Mg、Fe、Ca 等则不受此约束,因而它们的热扩散效应能够明显增强。因此,讨论硅酸盐熔体性质对元素热扩散的影响需厘清元素在熔体中的赋存形式。

挥发组分(尤其是水)的加入可以降低硅酸盐熔体的聚合度,使硅酸盐熔体的黏度降低,从而能强化热扩散效应(Dingwell *et al.*, 1985; Mysen and Cody, 2004; Behrens *et al.*, 2007; Bindeman *et al.*, 2013)。Bindeman *et al.* (2013)和 Behrens *et al.* (2007)均指出水的存在可以使氧的扩散速率增加3个数量级以上;而水的存在对于热扩散导致的同位素分馏则更为紧要。Bindeman *et al.* (2013)发现在无水的体系中热扩散只能导致微弱的O同位素分馏,而在含水体系则能造成明显的Li、H、O同位素分馏。Bindeman *et al.* (2013)认为水的存在可以使硅酸盐熔体的Si-O结构发生解聚、熔体黏度降低,造成熔体中的粒子以更小尺寸的Si-O结合体发生扩散,从而大大加快同位素分馏达到稳态的速率(Behrens *et al.*, 2007; Bindeman *et al.*, 2013)。除了水以外,其他挥发组分(如F、Cl、CO₂等)对元素热扩散和同位素分馏的影响评估还未有研究涉及,但从这些挥发组分对熔体聚合度或黏度的影响方面来看,HF、HCl和H₂S能增加熔体的非桥氧比例,降低熔体的聚合度(Mysen, 1987; Chen *et al.*, 2018),因而很可能会促进元素的热扩散;而CO₂、SO₂和P₂O₅破坏熔体中的非桥氧键,增强熔体的聚合度(Mysen, 1987),如果CO₂、SO₂和P₂O₅无法和熔体中的元素组成易活动组分,那么这些挥发分显然会抑制元素的热扩散。

(3)压力:前人热扩散实验的压力范围主要集中在1~1.7GPa,采用该范围主要是为了保证实验稳定运行(Richter *et al.*, 2008)。由于前人没有把压力因素作为变量进行针对性的对比实验,也未在不同压力条件下发现热扩散效应的明显变化,所以无法通过前人的实验结果对压力这个影响因素进行评估。但是,考虑到压力会影响硅酸盐熔体的黏度,因而推测压力也会对热扩散产生影响。压力对硅酸盐熔体黏度的影响主要表现在两个方面:(i)压力对硅酸盐熔体的直接影响,即随着压力从低压(100MPa)到高压(7GPa),金伯利岩熔体的黏度可以提高一个数量级(Persikov *et al.*, 2017);(ii)压力对挥发分在熔体中溶解度的影响。硅酸盐熔体中挥发分的溶解度随着体系所处压力的增加而增加(孙楠等, 2000),对于富水等挥发分的硅酸盐熔体,随着压力的增加,熔体中挥发分会增加,岩浆的黏度会相对减小。因此,基于目前研究的推测,对于不含水等挥发分的硅酸盐熔体,压力的增加会制约热扩散作用;而对于富挥发分的岩浆体系来说,压力对于热扩散的影响相对会更为复杂。

(4)氧逸度:硅酸盐体系所处的氧逸度对硅酸盐熔体中的变价元素来说是一个重要的影响因素。以硅酸盐熔体中的Fe为例,随着体系中的氧逸度改变,Fe的价态可能从+2到+2、+3共存再到全部+3。而随着电价的升高,三价Fe的半径减小。粒子在硅酸盐熔体中的扩散必然受到其自身质量、尺寸和电价的影响(Grew and Ibbs, 1952; Leshner, 1994; Huang *et al.*, 2010),根据Huang *et al.* (2010)对热扩散强度的经验公式,我们可以推测,Fe随着价态的升高,自身半径减小,场强增加,使得其自身的热扩散作用增强。因

此,氧逸度对硅酸盐熔体中某些变价元素的热扩散作用很可能会有明显的影响,即随着氧逸度的升高,其价态升高,热扩散作用也会相应的增强。

4 问题与展望

在过去的三十余年,热扩散作用在地质过程中的研究已经取得了很多开创性的成果。然而,相比于化学、大气、生物、物理和材料等学科领域,地球科学领域的热扩散作用的研究和认识仍处于比较初级的阶段。在硅酸盐体系的热扩散研究中,当前存在的主要问题包括:

(1)对不同硅酸盐体系的热扩散规律的研究还不够全面。已有的元素热扩散研究涉及了玄武质(Walker and DeLong, 1982; Leshner and Walker, 1986; Kyser *et al.*, 1998; Richter *et al.*, 2008)、安山质(Leshner, 1986; Kyser *et al.*, 1998; Lundstrom *et al.*, 2005; Ding *et al.*, 2009; Huang *et al.*, 2009, 2010; Rodríguez and Castro, 2017)、英安质(Leshner, 1986; Kyser *et al.*, 1998)、石英二长质(Leshner, 1986)和高硅流纹质(Leshner, 1986)等体系,而同位素热扩散分馏研究仅涉及了玄武质(Kyser *et al.*, 1998; Richter *et al.*, 2009b, 2014)、安山质(Huang *et al.*, 2009; Bindeman *et al.*, 2013)、英安质(Kyser *et al.*, 1998)和流纹质(Bindeman *et al.*, 2013)等体系。从以上可以看出,已有的研究主要集中在基性-中性岩石体系,而对超基性、碱性等岩石体系很少关注。从岩浆黏度角度来看,酸性岩浆的黏度较大,可预期的热扩散效应可能并不明显。然而,正如上面讨论,当酸性岩浆含有大量挥发组分时,如高演化花岗质岩浆和伟晶质岩浆,情况就另当别论了。理论计算表明,高Li-F花岗质岩浆的黏度接近于玄武质岩浆(Chen *et al.*, 2018)。这暗示如果热梯度存在的时间足够长,这类富挥发分花岗质岩浆的热扩散效应很可能同样显著。因此,热扩散导致的成分分异和同位素分馏在这类岩浆演化过程中扮演何种角色就值得格外关注了,也是正确解释这类岩石主、微量和同位素数据的理论依据。

(2)微量元素的热扩散行为认识不足。在早期硅酸盐熔体的热扩散研究中,由于微量元素微区原位分析测试手段的缺乏,早期的研究基本都集中在主量元素的热扩散行为上(Walker *et al.*, 1981; Walker and DeLong, 1982; Leshner and Walker, 1986);而近十余年来,由于高精度质谱分析技术和测试方法的快速兴起,几乎所有的热扩散研究又都集中在稳定同位素分馏上(Richter *et al.*, 2009a, 2014; Huang *et al.*, 2009; Bindeman *et al.*, 2013)。这导致我们对微量元素热扩散行为的认知极其缺乏。通过个别的实验研究可以看到,微量元素不同于主量元素,它们具有不一致的热扩散行为(Ding *et al.*, 2009; Huang *et al.*, 2009)。硅酸盐熔体中微量元素热扩散行为的总体规律是目前亟待解决的科学问题。尤其对于一些成矿金属,如Nb、Ta、W、Sn、Cu、Au、Pb、Zn、U

等等,它们在岩浆阶段的热扩散很可能也是其浓缩、富集的一种机制。

(3) 硅酸盐体系热扩散作用的影响因素及尺度还不够明确。正如前述,已有的热扩散研究重点探讨了熔体成分和温度对热扩散的影响 (Leshner, 1986; Huang *et al.*, 2010; Bindeman *et al.*, 2013; Li and Liu, 2015),而对于压力、氧逸度和熔体中的各种挥发组分对于元素和同位素热扩散行为的影响并不明确。这阻碍了我们对元素和同位素热扩散行为较为全面的认识,从而增加了热扩散作用与复杂地质过程之间联系的困难。虽然我们可以推测部分因素对热扩散的影响结果,但是其大小尺度只能依靠实验模拟来解决。

(4) 热扩散作用的地质与地球化学关键识别标志有待确立。热扩散是否在地质过程中发挥明显作用一直存有争议,其原因不仅仅在于高温高压实验模拟的结果与自然观察并非完全一致 (Leshner and Walker, 1991),也在于热扩散的野外地质和室内地球化学的鉴别至今模糊不清。正如一些实验研究已经证实热扩散导致的岩浆成分分异在规模上与结晶分异是类似的 (Walker *et al.*, 1981; Walker and Delong, 1982; Leshner, 1986; Leshner and Walker, 1986, 1988, 1991),而部分熔融硅酸盐体系中热迁移的效果与 AFC 过程也类似 (Lundstrom, 2009)。如何在野外地质和室内地球化学层面将热扩散与结晶分异或 AFC 过程有效地区分开来,是下一步必须面对的问题,也是确立热扩散关键识别标志的第一步。只有明确了热扩散在地质过程中的识别标志,才能为热扩散在成岩成矿过程的应用解释奠定基础。

(5) 硅酸盐体系热扩散作用的理论模型有待建立。热扩散的理论探索在物理、大气、化学和材料等领域已取得了大量成果 (Platten, 2006; Putnam, 2007; Srinivasan and Saghri, 2013; Rahman and Saghri, 2014)。早期热扩散的理论研究主要集中在二元、三元组分等简单体系上,近年来发展了线性不平衡热力学方法、代数相关性方法和人工神经网络方法来开展多元混合物热扩散的理论研究 (Srinivasan and Saghri, 2013)。由于硅酸盐体系组分的多样性以及影响因素的复杂性,硅酸盐热扩散的理论模型很难建立在简单的一元、二元混合物模型上。在更多的硅酸盐体系热扩散的实验数据基础上,未来有必要引入其他学科业已建立的多元混合物热扩散的研究方法和理论模型,实现学科交叉融合,进而促进硅酸盐体系热扩散的理论模型的建立,为实现评估热扩散的尺度、规模和深入理解地质过程中的热扩散作用奠定理论基础。

近三十年有关硅酸盐体系的热扩散研究,尤其是近十余年来,从稳定同位素视角揭示的同位素热扩散分馏,证实了热扩散是一种不容忽视的硅酸盐成分分异机制。虽然这种机制导致的不同条件下硅酸盐成分分异的规律还有待完善,成分分异的尺度和规模也还有待限定,但是,我们必须认识到这种机制在自然界是客观存在的。正如高温高压实验和模拟计算表明 (Huang *et al.*, 2010; Li and Liu, 2015),只要

有温度梯度存在,同位素分馏就会存在!而地球内部和地质过程中,温度梯度是随处可见。因此,热扩散在地质过程中扮演何种角色的关键在于温度梯度的大小、温度梯度持续的时间以及由此造成的成分分异的尺度和规模。对于那些存在持续热梯度的地质环境或地质过程,如俯冲带及相关的岩浆过程、地球早期核幔分异、深海岩浆及热液活动等等,热扩散在其中发挥的作用是未来研究需要格外关注的问题。总之,随着高温高压实验设备的发展,尤其是微区原位分析技术以及高精度质谱分析技术的革新,硅酸盐体系的热扩散研究必将成为一个新的研究热点;而我们对硅酸盐体系热扩散作用的认识也必将登上一个新的台阶。

致谢 感谢孙卫东研究员、宋茂双研究员、汪方跃博士和审稿专家对本文提出的诸多建议。

References

- Anthony TR and Cline HE. 1971. Thermal migration of liquid droplets through solids. *Journal of Applied Physics*, 42(9): 3380 - 3387
- Behrens H, Zhang Y, Leschik M, Wiedenbeck M, Heide G and Frischat GH. 2007. Molecular H₂O as carrier for oxygen diffusion in hydrous silicate melts. *Earth and Planetary Science Letters*, 254(1 - 2): 69 - 76
- Bindeman IN, Lundstrom CC, Boop C and Huang F. 2013. Stable isotope fractionation by thermal diffusion through partially molten wet and dry silicate rocks. *Earth and Planetary Science Letters*, 365: 51 - 62
- Chen C, Ding X, Li R, Zhang WQ, Ouyang DJ, Yang L and Sun WD. 2018. Crystal fractionation of granitic magma during its non-transport processes: A physics-based perspective. *Science China (Earth Sciences)*, 61(2): 190 - 204
- de Groot SR and Mazur P. 1984. *Non-Equilibrium Thermodynamics*. New York: Dover Publications, 241 - 330
- Ding X, Lundstrom C, Huang F, Li J, Zhang ZM, Sun XM, Liang JL and Sun WD. 2009. Natural and experimental constraints on formation of the continental crust based on niobium-tantalum fractionation. *International Geology Review*, 51(6): 473 - 501
- Dingwell DB, Scarfe CM and Cronin DJ. 1985. The effect of fluorine on viscosities in the system Na₂O-Al₂O₃-SiO₂: Implications for phonolites, trachytes and rhyolites. *American Mineralogist*, 70(1 - 2): 80 - 87
- Dominguez G, Wilkins G and Thiemens MH. 2011. The Soret effect and isotopic fractionation in high-temperature silicate melts. *Nature*, 473: 71 - 73
- Duhr S and Braun D. 2006. Why molecules move along a temperature gradient. *Proceedings of the National Academy of Sciences United States of America*, 103(52): 19678 - 19682
- Freer R. 1990. Mass Transport in Minerals. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 86(8): 1281 - 1286
- Ganguly J. 2002. Diffusion kinetics in minerals principles and applications to tectono-metamorphic processes. *European Mineralogical Union Notes in Mineralogy*, 4(10): 271 - 309
- Grachev AM and Severinghaus JP. 2003. Laboratory determination of thermal diffusion constants for ²⁹N₂/²⁸N₂ in air at temperatures from -60 to 0°C for reconstruction of magnitudes of abrupt climate changes using the ice core fossil-air paleothermometer. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(3): 345 - 360
- Grew KE and Ibbs TL. 1952. *Thermal Diffusion in Gases*. Cambridge: Cambridge University Press
- Hess PC and Wood MI. 1982. Aluminum coordination in meta aluminous

- and peralkaline silicate melts. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, 81: 103 – 112
- Huang F, Lundstrom CC, Glessner J, Boudreau A, Li J, Ferré EC, Marshak S and DeFrates J. 2009. Chemical and isotopic fractionation of wet andesite in a temperature gradient: Experiments and models suggesting a new mechanism of magma differentiation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(3): 729 – 749
- Huang F, Chakraborty P, Lundstrom CC, Holmden C, Glessner JGG, Kieffer SW and Leshner CE. 2010. Isotope fractionation in silicate melts by thermal diffusion. *Nature*, 464(7287): 396 – 400
- Huang F. 2011. Non-traditional stable isotope fractionation at high temperatures. *Acta Petrologica Sinica*, 27(2): 365 – 382 (in Chinese with English abstract)
- Jones AL and Milberger EC. 1953. Separation of organic liquid mixtures by thermal diffusion. *Industrial & Engineering Chemistry*, 45(12): 2689 – 2696
- Kyser TK, Leshner CE and Walker D. 1998. The effects of liquid immiscibility and thermal diffusion on oxygen isotopes in silicate liquids. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 133(4): 373 – 381
- Lacks DJ, Goel G, Bopp CJ, Van Orman JA, Leshner CE and Lundstrom CC. 2012. Isotope fractionation by thermal diffusion in silicate melts. *Physical Review Letters*, 108(6): 065901
- Lacy ED. 1963. Aluminium in glasses and in melts. *Physics and Chemistry of Glasses*, 4: 234 – 238
- Latypov RM. 2003. The origin of marginal compositional reversals in basic-ultrabasic sills and layered intrusions by Soret fractionation. *Journal of Petrology*, 44(9): 1579 – 1618
- Leshner CE. 1986. Effects of silicate liquid composition on mineral-liquid element partitioning from Soret diffusion studies. *Journal of Geophysical Research*, 91(B6): 6123 – 6141
- Leshner CE and Walker D. 1986. Solution properties of silicate liquids from thermal diffusion experiments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50(7): 1397 – 1411
- Leshner CE and Walker D. 1988. Cumulate maturation and melt migration in a temperature gradient. *Journal of Geophysical Research*, 93(B9): 10295 – 10311
- Leshner CE and Walker D. 1991. Thermal diffusion in petrology. In: Ganguly J (ed.). *Diffusion, Atomic Ordering, and Mass Transport. Advances in Physical Geochemistry*, Vol. 8. New York: Springer, 396 – 451
- Leshner CE. 1994. Kinetics of Sr and Nd exchange in silicate liquids: Theory, experiments, and applications to uphill diffusion, isotopic equilibration, and irreversible mixing of magmas. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 99(B5): 9585 – 9604
- Li XF and Liu Y. 2015. A theoretical model of isotopic fractionation by thermal diffusion and its implementation on silicate melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 154: 18 – 27
- Liu YQ, Liu CT, George EP and Wang XZ. 2006. Thermal diffusion and compositional inhomogeneity in cast Zr50Cu50 bulk metallic glass. *Applied Physics Letters*, 89(5): 051919
- Ludwig C. 1856. Diffusion zwischen ungleich erwärmten Orten gleich zusammen-gesetzter Lösungen. *Sitz Math Naturwiss Classe Kaiserlichen Akad Wiss*, 20: 539
- Lundstrom C, Boudreau A and Pertermann M. 2005. Diffusion-reaction in a thermal gradient: Implications for the genesis of anorthitic plagioclase, high alumina basalt and igneous mineral layering. *Earth and Planetary Science Letters*, 237(3–4): 829 – 854
- Lundstrom C. 2009. Hypothesis for the origin of convergent margin granitoids and Earth's continental crust by thermal migration zone refining. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(19): 5709 – 5729
- Murase T and McBirney AR. 1973. Properties of some common igneous rocks and their melts at high temperatures. *Geological Society of America Bulletin*, 84(11): 3563 – 3592
- Mysen BO, Virgo D and Kushiro I. 1981. The Structural role of aluminum in silicate melts; A Raman spectroscopic study at 1 atmosphere. *American Mineralogist*, 66: 678 – 701
- Mysen BO. 1987. Magmatic silicate melts: Relations between bulk composition, structure and properties. In: Mysen BO (ed.). *Magmatic Processes; Physicochemical Principles. The Geochemical Society Special Publication*, 375 – 399
- Mysen BO and Cody GD. 2004. Solubility and solution mechanism of H₂O in alkali silicate melts and glasses at high pressure and temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(24): 5113 – 5126
- Persikov ES, Bukhtiyarov PG and Sokol AG. 2017. Viscosity of hydrous kimberlite and basaltic melts at high pressures. *Russian Geology and Geophysics*, 58(9): 1093 – 1100
- Platten JK and Costesèque P. 2004. Charles Soret. A short biography: On the occasion of the hundredth anniversary of his death. *The European Physical Journal E*, 15(3): 235 – 239
- Platten JK. 2006. The Soret effect: A review of recent experimental results. *Journal of Applied Mechanics*, 73(1): 5 – 15
- Polyakov P, Rossinsky E and Wiegand S. 2009. Study of the Soret effect in hydrocarbon chain/aromatic compound mixtures. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113(40): 13308 – 13312
- Putnam SA and Cahill DG. 2005. Transport of nanoscale latex spheres in a temperature gradient. *Langmuir*, 21(12): 5317 – 5323
- Putnam SA, Cahill DG and Wong GCL. 2007. Temperature dependence of thermodiffusion in aqueous suspensions of charged nanoparticles. *Langmuir*, 23(18): 9221 – 9228
- Rahman MA and Saghir MZ. 2014. Thermodiffusion or Soret effect: Historical review. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 73: 693 – 705
- Richter FM, Davis AM, DePaolo DJ and Wantson EB. 2003. Isotope fractionation by chemical diffusion between molten basalt and rhyolite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(20): 3905 – 3923
- Richter FM, Watson EB, Mendybaev RA, Teng FZ and Janney PE. 2008. Magnesium isotope fractionation in silicate melts by chemical and thermal diffusion. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(1): 206 – 220
- Richter FM, Dauphas N and Teng FZ. 2009a. Non-traditional fractionation of non-traditional isotopes: Evaporation, chemical diffusion and Soret diffusion. *Chemical Geology*, 258(1–2): 92 – 103
- Richter FM, Watson EB, Mendybaev RA, Dauphas N, Georg B, Watkins J and Valley J. 2009b. Isotopic fractionation of the major elements of molten basalt by chemical and thermal diffusion. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(14): 4250 – 4263
- Richter FM, Watson EB, Chaussidon M, Mendybaev R, Christensen JN and Qiu L. 2014. Isotope fractionation of Li and K in silicate liquids by Soret diffusion. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 138: 136 – 145
- Rodríguez C, Geyer A, Castro A and Villaseñor A. 2015. Natural equivalents of thermal gradient experiments. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 298: 47 – 58
- Rodríguez C and Castro A. 2017. Silicic magma differentiation in ascent conduits. *Experimental constraints. Lithos*, 272 – 273: 261 – 277
- Scaillet B, Holtz F and Pichavant M. 1998. Phase equilibrium constraints on the viscosity of silicic magmas; 1. Volcanic-plutonic comparison. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 103(B11): 27257 – 27266
- Schoen PAE, Walther JH, Arcidiacono S, Poulikakos D and Koumoutsakos P. 2006. Nanoparticle traffic on helical tracks: Thermophoretic mass transport through carbon nanotubes. *Nano Letters*, 6(9): 1910 – 1917
- Schott J. 1983. Thermal diffusion and magmatic differentiation: A new look at an old problem. *Bulletin De Minéralogie*, 106(1): 247 – 262
- Seelbach CW and Quackenbush FW. 1957. Thermal-diffusion fractionation: oils, fats, and some derivatives. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 34(12): 603 – 606
- Sharkov EV and Bogatkov OA. 1998. Concentration mechanisms of the platinum-group elements in layered intrusions of the Kola-Karelia region. *Geology of Ore Deposits*, 40(5): 372 – 390
- Soret C. 1879. Sur l'état d'équilibre que prend au point de vue de sa

- concentration une dissolution saline primitivement homogène don't deux parties sont portées à des températures différentes Archives de Genève, 3: 48–64
- Srinivasan S and Saghir MZ. 2013. Thermodiffusion in Multicomponent Mixtures. New York: Springer
- Sun Q, Xie HS, Guo J, Ding DY and Su GL. 2000. The solubility of water in silicate melt and its significance. Earth Science Frontiers, 7(1): 287–294 (in Chinese with English abstract)
- Tyrrell HJV and Colledge R. 1954. Thermal diffusion potentials and the Soret effect. Nature, 173(4397): 264–265
- Wahl WA. 1946. Thermal diffusion-convection as a cause of magmatic differentiation. American Journal of Science, 244(6): 417–441
- Walker D, Leshner CE and Hays JF. 1981. Soret Separation of Lunar Liquid. Cambridge, Mass: Lunar and Planetary Institute, 1130–1132
- Walker D and Delong SE. 1982. Soret separation of mid-ocean ridge basalt magma. Contributions to Mineralogy and Petrology, 79(3): 231–240
- Walker D, Jurewicz S and Watson EB. 1988. Accumulus dunite growth in a laboratory thermal gradient. Contributions to Mineralogy and Petrology, 99(3): 306–319
- Watson E, Wark D, Price J and van Orman J. 2002. Mapping the thermal structure of solid-media pressure assemblies. Contributions to Mineralogy and Petrology, 142(6): 640–652
- Xia Y, Ding X, Song MS, Xiong XL, Shao TB, Li JF and Hao XL. 2014. Temperature determination and thermal structure analysis on the pressure assembly of a piston-cylinder apparatus. Chinese Journal of High Pressure Physics, 28(3): 262–272 (in Chinese with English abstract)
- Zhou JC and Xu XS. 1992. Microgranitoid enclaves and related diffusion and liquid immiscibility of magmas: Evidence from the Guidong and Shangbao plutons. Geological Review, 38(3): 197–209 (in Chinese with English abstract)
- Zhou XM, Yao YP and Xu XS. 1992. Quenched enclaves in Dajushan granitoid and their genesis, East Zhejiang, China. Acta Petrologica Sinica, 8(3): 234–242 (in Chinese with English abstract)
- Zhu D, Luo TY, Song XY, Xu YG, Tao Y and Huang ZL. 2007. Advances in research on Soret effects in petrogenesis and metallogenesis of mafic-ultramafic rocks. Acta Mineralogica Sinica, 27(3–4): 265–272 (in Chinese with English abstract)

附中文参考文献

- 黄方. 2011. 高温下非传统稳定同位素分馏. 岩石学报, 27(2): 365–382
- 孙楠, 谢鸿森, 郭捷, 丁东业, 苏根利. 2000. 水在硅酸盐熔体中的溶解度及研究意义. 地学前缘, 7(1): 287–294
- 夏莹, 丁兴, 宋茂双, 熊小林, 邵同斌, 李建峰, 郝锡萃. 2014. 活塞圆筒装置压力盘样品组装的温度测定和热结构分析. 高压物理学报, 28(3): 262–272
- 周金城, 徐夕生. 1992. 微花岗岩类包体与岩浆的扩散作用和熔离作用——以诸广山桂东、上堡岩体为例. 地质论评, 38(3): 197–209
- 周新民, 姚玉鹏, 徐夕生. 1992. 浙东大衢山花岗岩中淬冷包体及其成因机制. 岩石学报, 8(3): 234–242
- 朱丹, 罗泰义, 宋谢炎, 徐义刚, 陶琰, 黄智龙. 2007. 基性-超基性岩浆成岩和成矿过程中 Soret 效应的研究进展. 矿物学报, 27(3–4): 265–272