

氦在 α -石英与镁橄榄石中的扩散与同位素分馏效应及其对月壤中氦赋存的约束

覃睿^{1,2}, 张志明¹, 赵柯欣^{1,2}, 张徐航¹, 何雨旻^{1*}, 张一宁³,
朱旭东⁴, 黄圣轩¹, 何洪涛^{5,6}, 苏菲¹, 张志刚¹, 贺怀宇¹

1. 中国科学院 地质与地球物理研究所, 行星科学与前沿技术重点实验室, 北京 100029; 2. 中国科学院大学, 地球与行星科学学院, 北京 100049; 3. 中国科学院 地球化学研究所, 关键矿产成矿与预测全国重点实验室, 贵阳 550081; 4. 合肥综合性国家科学中心人工智能研究院, 合肥, 230088; 5. 河北工程大学, 地球科学与工程学院, 河北 邯郸 056038; 6. 河北工程大学, 河北省资源调查与研究重点实验室, 河北 邯郸 056038

摘要: 太阳风注入的氦(He)是记录太阳风演化的重要载体,也是未来核聚变能源的关键资源。然而,受He在晶格中的扩散行为控制,不同月壤矿物对He的滞留能力存在显著差异。当前,月壤硅酸盐的He扩散机理及其同位素分馏缺乏定量微观参数,制约了太阳风信号及He资源量评估的定量研究。本文以架状硅酸盐代表矿物 α -石英与岛状硅酸盐代表矿物镁橄榄石为结构端元,采用第一性原理计算方法,对He在硅酸盐矿物中的稳定占位、扩散路径、迁移能垒及同位素分馏效应开展了系统研究,以揭示晶体结构对He扩散的控制机制。结果表明, α -石英扩散能垒为0.147~0.396 eV、扩散系数高、各向异性弱;镁橄榄石扩散能垒为1.43~1.86 eV、扩散系数低、各向异性明显。扩散伴随明显的动力学同位素分馏,镁橄榄石中He扩散的同位素分馏效应具强温度依赖性, α -石英中He扩散的同位素分馏效应受通道结构主导、对温度不敏感。本研究可为月壤氦资源评估、太阳风同位素记录解译及月球³He原位开采提供了微观理论依据。

关键词: 月壤; 太空风化; ³He; 第一性原理; 过渡态理论

中图分类号: P184; P574; P597

The diffusion and isotope fractionation effects of helium in α -quartz and forsterite and their constraints on the occurrence state of helium in lunar regolith

QIN Rui^{1,2}, ZHANG Zhi-ming¹, ZHANG Xu-hang¹, HE Yu-yang^{1*}, ZHANG Yi-ning³, ZHU Xu-dong⁴,
HUANG Sheng-xuan¹, HE Hong-tao^{5,6}, ZHANG Zhi-gang¹, HE Huai-yu¹

1. Key Laboratory of Planetary Sciences and Frontier Technology, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China;
2. College of Earth and Planetary Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;
3. State Key Laboratory of Critical Mineral Research and Exploration, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China;
4. Institute of Artificial Intelligence, Hefei Comprehensive National Science Center, Hefei 230088, China;
5. School of Earth Sciences and Engineering, Hebei University of Engineering, Handan, Hebei 056038, China;
6. Hebei Key Laboratory of Resource Investigation and Research, Hebei University of Engineering, Handan, Hebei 056038, China

Abstract: The helium (He) implanted by the solar wind serves as a critical carrier for recording the solar wind evolution and is also a key resource for the future nuclear fusion energy. However, because the retention capacity of helium is controlled by the diffusion behavior of helium within the crystal lattice, there are pronounced differences in the retention capacity of helium among different mineral phases in lunar regolith. Currently, the lack of quantitative microscopic parameters for the diffusion mechanism and isotope fractionation of helium in lunar silicates has limited the quantitative researches on the solar wind signals and the assessment of lunar helium resources. By taking α -quartz (tectosilicate) and forsterite (nesosilicate) as representative structural endmembers, and using the first-principles calculation method, we conducted a systematic investigation of the stable interstitial sites, diffusion pathways, migration energy barriers, and kinetic isotope fractionation effect of helium, and revealed the control mechanism of crystal structure on the helium diffusion. Our results demonstrate that α -quartz has low diffusion energy barrier varying from 0.147 eV to

收稿编号: 2026-0119, 2026-04-05 收到, 2026-04-10 改回

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(42550204, 42550209, 42441826); 中国科学院前沿科学与基础研究局(QYJ-2025-0103)

第一作者简介: 覃睿(2002—),女,硕士研究生,研究方向:行星化学,第一性原理计算. email: qinrui23@mailsucas.ac.cn

*通信作者简介: 何雨旻(1990—),女,博士,副研究员,研究方向:同位素地球化学,计算地球化学. email: yhe@mail.iggcas.ac.cn

0.396 eV, high diffusion coefficient and weak anisotropy, whereas forsterite has high diffusion energy barrier varying from 1.43 eV to 1.86 eV, low diffusion coefficient, and significant anisotropy. The diffusion of helium is accompanied by the significant kinetic isotope fractionation of helium. The isotope fractionation effect of the diffusional helium in forsterite is strongly temperature-dependent, while that of the diffusional helium in α -quartz is dominated by the diffusion channel structure and is relatively insensitive to temperature. This study provides fundamental microscopic constraints for evaluating helium resources in lunar regolith, interpreting solar wind isotope records and supporting the in-situ extraction of lunar ^3He .

Key words: lunar regolith; space weathering; ^3He ; first-principles; transition state theory

0 引言

因缺乏浓密大气和全球性磁场的屏蔽,月球表面直接暴露于太阳风、宇宙射线和微陨石撞击等太空风化作用下(付晓辉等, 2011)。其中,太阳风是从太阳日冕中连续逸出的等离子体流,主要由约 95%的质子(H^+)、4%的 α 粒子(He^{2+})及少量重离子组成(Marsch et al., 2006)。在地球轨道附近,太阳风粒子的典型能量为 0.3~3 keV;在太阳耀斑等强太阳活动期间,高能质子的能量可达 100 keV(Lilensten et al., 2014; Wedlund et al., 2019)。由于 He 的质量为质子的 4 倍,在相同的太阳风速度下,He 具有更高的动能,使其在注入月壤颗粒时表现出更强的穿透力和辐照损伤效应(付晓辉等, 2011; 李琛等, 2023)。这些注入并保存在风化层颗粒中的氦不仅是记录太阳风通量及其长期演化的天然档案,其中的 ^3He 更是未来核聚变能源开发的重要资源储备(Anufriev, 2010; Li & Guo, 2017; Zhang et al., 2025)。

然而,不同月壤矿物对氦的保存能力存在巨大差异。观测结果表明,太阳风来源的氦在不同矿物相中的赋存量可跨越三个数量级(Hintenberger et al., 1971; Signer et al., 1977)。体积分数仅占月壤的 1%~5%的钛铁矿表现出极高的氦滞留能力,其颗粒内部的 ^4He 含量可达 360×10^{-6} , ^3He 可达 130×10^{-9} (Eberhardt et al., 1972; Heiken et al., 1991; Li et al., 2022),比月壤整体成分高约 10~12 倍。这一现象被认为与钛铁矿内部的氦赋存方式有关:在不同能量范围的太阳风来源氦的辐照下,在钛铁矿晶体中会形成纳米尺度的氦气泡。由于钛铁矿晶体结构相对致密,这些微小的氦气泡可被稳定地捕获并长期保存(Futagami et al., 1993; Burgess & Stroud, 2018; Olson et al., 2021)。相比之下,月壤中体积占比超过 65%的硅酸盐矿物通常表现出较低的氦丰度(Heiken et al., 1991; Li et al., 2022; Li et al., 2024)。具体而言,斜长石和玻璃的氦含量显著低于月壤平均值,其中斜长石的 ^4He 含量约为 33×10^{-9} ~ 500×10^{-9} , ^3He 约为 0.02×10^{-9} ~ 0.2×10^{-9} (Baur et al., 1972; Frick et al., 1975);撞击玻璃的 ^4He 含量约为 100×10^{-9} ~ 200×10^{-9} , ^3He 约为 0.2×10^{-9} (Baur et al., 1972; Lakatos et al., 1973; Frick et al., 1975)。辉石和橄榄石的氦含量相对较高,橄榄石的 ^4He 含量约为 6.24×10^{-6} , ^3He 约为 2.9×10^{-9} (Frick et al., 1973);辉石的 ^4He 丰度可达 13.4×10^{-6} , ^3He 可达 5.7×10^{-9} (Baur et al., 1972)。对于硅酸盐矿物,较低的氦含量可能与其在太阳风注入的早期阶段显著受到原子尺度扩散损失的影响有关。低能太阳风注入的氦主要以间隙原子、浅层缺陷结合态,或极小尺度气泡的形式存在,通常局限于月壤颗粒表层 200 nm 范围内。在辐照损伤尚不足以形成稳定气泡储库之前,这些浅层氦极易受到热扰动和晶格扩散过程的影响而发生逸散(Wieler et al., 1986; Futagami et al., 1993; Slyuta et al., 2013)。这种原子尺度的扩散行为不仅限制了硅酸盐矿物中氦的最终保存量,也可能在一定程度上改变其所记录的太阳风同位素信息(Wieler et al., 2003; Wieler et al., 2016)。

目前,针对月壤中氦同位素组成的研究多聚焦于其宏观丰度和太阳风端元特征的识别。对硅酸盐矿物中由氦扩散引发的同位素分馏效应仅停留在定性推测上,尚未通过实验或理论计算方法获得同位素分馏系数,及其温度依赖性、结构主控机制等核心微观参数,导致对太阳风来源氦在月表环境变化条件下的保存行为,及其同位素组成演化规律缺乏有效约束。这限制了对月壤中氦富集机制的认识,并影响了太阳风氦同位素组成的反演精度。

太空风化作用会导致月壤矿物中氦的扩散受晶格缺陷、非晶化、元素掺杂等因素的复杂影响,

难以剥离晶体结构本征性质对氦迁移的控制作用。而理想晶格的结构简单、无复杂杂质，是精准解析矿物结构-原子扩散-同位素分馏效应本征关系的最佳载体。其研究结果可为后续叠加缺陷、非晶化等因素的复杂模型提供基础理论标尺。尽管 α -石英和镁橄榄石并非月壤的主要矿物相，但 α -石英是典型的架状硅酸盐结构，具有相对开放的氧原子网络，可作为开放型硅酸盐结构的代表；而镁橄榄石则是典型的岛状硅酸盐结构，其晶体结构相对致密，可代表结构约束较强的硅酸盐体系。通过解析这两种结构端元矿物中的氦扩散行为，可以建立普适性的结构-扩散关系模型，为理解斜长石、辉石乃至非晶质硅酸盐等更复杂月壤矿物中的氦迁移行为提供基础框架。

相较于传统的离子注入-加热释气宏观实验 (Futagami et al., 1993; Fu et al., 2011; Pfeiffer et al., 2012)，量子化学理论计算的方法可精准刻画 He 原子在晶格中的稳定占位、扩散路径及振动能量变化，并直接量化零点振动能对同位素分馏效应的贡献 (Li et al., 2022)，从而突破实验难以观测到的原子尺度过程的限制，为氦扩散与分馏机制提供最直接的微观解释。尽管当前已有研究分别计算了氦在镁橄榄石或 α -石英中的扩散能垒，但现有工作多聚焦于单一矿物体系，尚未从结构端元的视角系统比较开放网络的架状硅酸盐与致密结构的岛状硅酸盐对扩散行为的本质控制。此外，前人对零点振动能量驱动的氦同位素扩散分馏关注有限，其温度依赖性及结构控制机制仍缺乏统一认识。

因此，本文采用基于密度泛函理论 (DFT) 的第一性原理计算，系统模拟了氦在 α -石英和镁橄榄石两个硅酸盐结构端元矿物晶格中的稳定占位及扩散路径，并利用攀爬图像推动弹性带方法 (CI-NEB) 精确获取其扩散活化能垒及相应扩散系数。在此基础上，通过量化零点振动能量 (Zero-Point Energy, ZPE) 对同位素分馏的贡献，揭示不同微观结构下同位素效应的温度敏感性差异。本研究旨在为量化硅酸盐相中氦的扩散损失提供可靠的微观参数支持，并从晶体化学角度为月球氦资源的保存潜力评估及同位素记录解析提供了理论框架。

1 计算方法

1.1 扩散同位素分馏理论

1.1.1 基于过渡态理论的间隙扩散模型 He 原子在矿物晶格中的扩散可描述为其在相邻稳定间隙占位之间发生的热激活跃迁。这一过程中，扩散原子从一个稳定的间隙位点 (初态, IS) 跃迁至相邻的间隙位点 (末态, FS)，并需跨越由鞍点构型 (过渡态, TS) 对应的能垒。因此，确定 He 原子在晶体结构中的稳定间隙占位是研究其扩散行为的基础。本研究通过在超晶胞内部引入单个 He 原子并设置多个候选间隙初始位置，在保持晶格参数固定的条件下对体系中所有原子坐标进行充分结构弛豫。通过比较不同构型的间隙形成能，确定 He 原子在各矿物中的热力学稳定占位。He 原子的间隙形成能定义为：

$$\Delta E_{\text{He}} = E(\text{X} + \text{He}) - E(\text{X}) - E(\text{He}) \quad (1)$$

式中， $E(\text{X} + \text{He})$ 是包含单个 He 原子的弛豫体系总能量； $E(\text{X})$ 是不含 He 原子情况下弛豫后总能量； $E(\text{He})$ 是孤立 He 原子在真空中的能量。

在经典过渡态理论 (Classical Transition State Theory, CTST; Eyring, 1935) 框架下，扩散速率由原子跨越势垒的跳跃频率 Γ 所控制。过渡态构型在最小能量路径方向上仅具有一个虚频，从而保证所获得的鞍点对应真实的扩散过渡态。对于间隙扩散过程，扩散系数 (D) 可表示为 (Mehrer, 2007)：

$$D = \alpha f d^2 \Gamma \quad (2)$$

式中， Γ 是原子的跳跃频率； α 是取决于扩散维数的几何因子； f 是描述连续跳跃之间相关性的相关系数 (Leclaire, 1956)； d 是扩散原子从初态跃迁至末态的跳跃距离。对于理想晶格中的间隙扩散，研究通常假定连续跃迁之间不存在长程相关性，即 $f=1$ 。在一维扩散情况下，几何因子 $\alpha=1/2$ ，表示原子具有等概率两个方向跃迁，此时扩散系数可简化为：

$$D = \frac{1}{2} d^2 \Gamma \quad (3)$$

1.1.2 扩散同位素分馏理论 扩散同位素分馏效应 (Diffusive Isotope Effect, DIE) 可用重同位素

与轻同位素扩散系数之比 (D^*/D) 表示。在玻恩-奥本海默近似下, 不同同位素的势能项完全相同。因此, 扩散同位素分馏系数主要由初态与过渡态之间的振动自由能差, 尤其是零点振动能差异决定。

在月球表面环境下, 月壤表层及次表层温度通常低于数百 K, 且氦属于极轻的惰性气体原子, 其振动量子效应显著。传统的 Vineyard (1957) 和 Leclaire (1956) 跳跃频率表达式基于高温近似, 忽略了扩散过程中初态与过渡态之间的零点振动能差。对于氦等轻元素在月表低温环境中的扩散过程, 尤其是在涉及同位素分馏效应时, 这一近似可能导致显著误差。

因此, 本研究采用 Li 等 (2022) 基于 Wert 和 Zener (1949)、Vineyard (1957) 在理论上推广得到的跳跃频率表达式。该公式在不依赖高温近似的情况下, 考虑了初态与过渡态的完整振动谱, 其形式为:

$$\Gamma = \nu^* \frac{(\prod_{i=1}^{3N} \frac{e^{-u_i^*/2}}{1-e^{-u_i^*}})_{TS}}{(\prod_{i=1}^{3N} \frac{e^{-u_i^*/2}}{1-e^{-u_i^*}})_{IS}} e^{-\Delta E_{elec}/k_B T} e^{-P\Delta V/k_B T} \quad (4)$$

式中, ν^* 是过渡态沿反应坐标方向振动的虚频; u_i 是第 i 个正常模的谐振频率 ($u_i = \frac{h\nu_i}{k_B T}$); N 是体系的原子数; TS 和 IS 分别表示过渡态 (Transition State) 与初态 (Initial State) 对应的振动配分函数项; ΔE_{elec} 是过渡态与初态之间的电子能差, 对应于扩散能垒; k_B 是玻尔兹曼常数; ΔV 是迁移过程中晶格常数变化引起的体积差异。

重、轻同位素扩散系数之比 (D^*/D) 与重、轻同位素质量比 (m^*/m) 通过扩散同位素分馏因子 (β) 关联:

$$\left(\frac{m}{m^*}\right)^\beta = \frac{D^*}{D} = \frac{\Gamma^*}{\Gamma} = \frac{\nu^{*,*}}{\nu^*} \frac{(\prod_{i=1}^{3N} \frac{e^{-u_i^{*,*}/2}}{1-e^{-u_i^{*,*}}})_{TS}}{(\prod_{i=1}^{3N} \frac{e^{-u_i^*/2}}{1-e^{-u_i^*}})_{IS}} \quad (5)$$

在本研究的计算条件下, 由于体系处于零压力环境 (0 GPa), 压力修正项可忽略 ($e^{-P\Delta V/k_B T}$); 同时, 不同同位素具有完全相同的电子能量项。因此, 扩散同位素分馏因子 (β) 完全由重、轻同位素的振动差异贡献。

1.2 矿物结构

矿物结构来源于 Materials Project 数据库。 α -石英属于三方晶系, 化学式是 SiO_2 , 具有两种手性对映异构体 (空间群 $P3_121$ 和 $P3_221$), 在晶体学上等价 (Page & Donnay, 1976)。本文采用左旋空间群 $P3_221$ 的结构进行建模, 其原胞包含 9 个原子 ($Z=3$)。镁橄榄石属于正交晶系, 化学式为 Mg_2SiO_4 , 空间群为 $Pnma$, 其晶体结构由孤立的 SiO_4 四面体与两类不等价的 MgO_6 八面连接构成, 原胞包含 28 个原子 ($Z=4$)。

研究首先对 α -石英以及镁橄榄石的晶胞进行结构优化。基于优化好的晶胞结构, 将 α -石英扩展为包含 72 个原子的 $2\times 2\times 2$ 超胞; 对镁橄榄石则构建了包含 112 个原子的 $2\times 1\times 2$ 的超胞。上述超胞尺寸能够在兼顾计算效率的同时, 有效减弱周期性边界条件下间隙原子之间的相互作用。在此基础上, 研究进一步构建了相应的扩散模型。在氦扩散模型的计算中, 超晶胞的晶格参数固定为优化后的理想晶体取值, 仅对内部原子坐标进行弛豫, 以模拟低浓度氦掺杂条件下的局域结构变化。

1.3 计算软件及参数设置

本研究所有能量与原子受力计算均基于密度泛函理论 (Density Functional Theory, DFT), 采用国产第一性原理计算软件原子算筹 (Atomic-orbital Based Ab-initio Computation at USTC, ABACUS) 完成 (Li et al., 2016; Lin et al., 2024)。扩散路径搜索及过渡态计算通过 ABACUS-ASE 接口调用 Atomic Simulation Environment (ASE) 库实现, 并采用攀爬图像推动弹性带 (Climbing Image-Nudged Elastic Band, CI-NEB) 方法确定最小能量路径。振动频率通过有限差分法计算, 并用于后续跳跃频率及扩散同位素分馏系数的计算。有限差分步长设置为 $\delta = 0.001$ nm。通过对 $\delta = 0.0005$ 、0.001 和 0.002 nm 的测试发现, 主要振动模式的频率变化小于 0.5 cm^{-1} , 表明所采用步

长下振动频率结果已充分收敛，其对后续跳跃频率及扩散同位素分馏系数的影响可忽略。电子交换-关联相互作用采用广义梯度近似（Generalized Gradient Approximation，GGA）下的Perdew-Burke-Ernzerhof（PBE）泛函（Perdew et al., 1996），电子波函数则使用数值原子轨道（Numerical Atomic Orbital, NAO）基组展开。所使用的赝势及基组参数均来自 ABACUS 官方标准库。各元素价电子组态分别为：He $1s^2$ （2 个价电子）、O $2s^2 2p^4$ （6 个价电子）、Si $3s^2 3p^4$ （4 个价电子）、Mg $3s^2$ （2 个价电子）。

在计算中，实空间网格能量截断设为 100 Ry，布里渊区采用 $3\times 3\times 3$ 的 Monkhorst-Pack k 点网络。晶格参数与原子位置通过共轭梯度算法进行几何优化，直至体系总能量变化收敛至 10^{-7} eV，每个原子的受力变化小于 0.1 eV/nm，晶胞应力变化小于 0.5 GPa。本研究使用的能量与受力收敛标准参考已有同类体系的计算设置，保证了振动频率结果的数值稳定性（Wang et al., 2015; Lin et al., 2016）。

基于上述优化后的晶体结构以及确定的最稳定间隙构型，研究采用 CI-NEB 方法系统计算 He 原子在 α -石英和镁橄榄石中的代表性扩散路径及其迁移能垒。通过比较不同晶向扩散路径的能垒差异，进一步分析晶体结构特征对 He 原子扩散行为的控制机制。

2 He 原子在硅酸盐间隙的扩散行为

2.1 扩散模型及占位

表 1 汇总了本研究计算得到的晶格参数，并与已有的第一性原理计算结果及实验测量数据进行对比。结构优化后， α -石英的晶格常数为 $a=b=0.500$ nm， $c=0.552$ nm；镁橄榄石的晶格常数为 $a=0.481$ nm， $b=1.035$ nm， $c=0.607$ nm。本工作的计算结果与前人研究具有良好的一致性，各晶格参数的最大偏差均小于 2%，表明所采用的计算方法和参数设置能够较好地描述两种矿物的晶体结构。

表 1 石英与镁橄榄石晶格参数及其与前人结果比较

Table 1 The lattice parameters of α -quartz and forsterite and comparison with experimental and theoretical results of literatures

	结构参数	本研究	DFT	实验结果
α -石英	$V(\text{nm}^3)$	0.120	0.121 (Lin et al., 2012)	0.113 (Levien et al., 1998)
	$a(\text{nm})$	0.500	0.503	0.492
	$c(\text{nm})$	0.552	0.553	0.541
镁橄榄石	$V(\text{nm}^3)$	0.302	0.299 (Lora et al., 2012)	0.289 (Fujino et al., 2008)
	$a(\text{nm})$	0.481	0.480	0.475
	$b(\text{nm})$	1.035	1.030	1.019
	$c(\text{nm})$	0.607	0.604	0.598

α -石英晶格由 SiO_4 四面体通过共用氧原子连接，形成周期性排列的六元硅氧环结构（图 1a）。不同初始构型在弛豫后均收敛至同一稳定的间隙构型（图 1b），其间隙形成能为 0.53 eV。稳定的 He 原子占位位于硅氧六元环上方，接近环中心的位置，与最近邻氧原子之间的距离约为 2.4 Å，这一结果与已有第一性原理研究报道一致（Liu et al., 2021）。

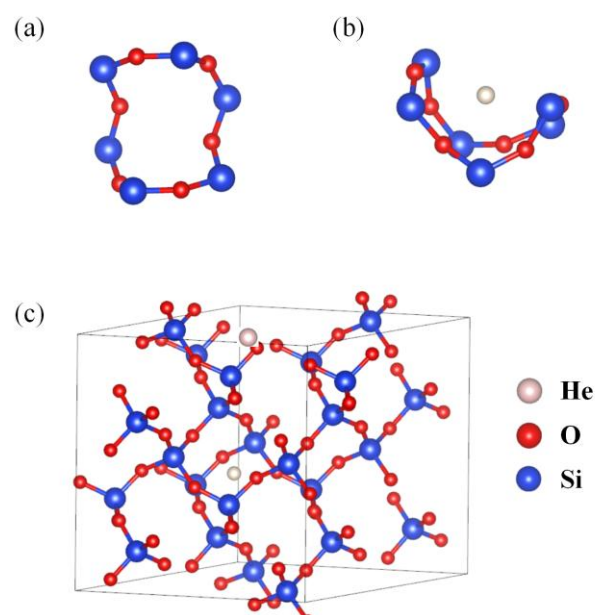
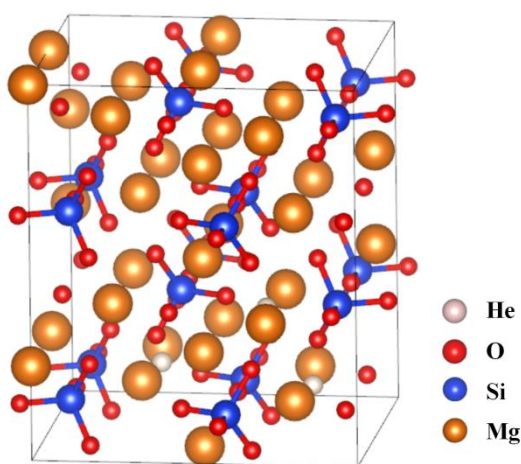


图1 (a) α -石英晶体结构中的典型硅氧六元环；(b) α -石英中最稳定间隙 He 原子在硅氧六元环中的占位；(c) α -石英中 He 原子的最稳定间隙占位

Fig.1 (a) Typical Si-O six-membered ring in α -quartz; (b) the most stable interstitial He site within the Si-O ring of α -quartz; (c) the most stable interstitial sites of He in α -quartz

镁橄榄石晶格由相互独立的 SiO_4 四面体通过 Mg^{2+} 阳离子连接构成，相邻 Mg^{2+} 离子之间存在相对较大的空隙。不同初始构型收敛至该空隙中（图2），间隙形成能约为 1.03 eV。尽管 He 原子的引入并未直接破坏硅氧四面体骨架，但会引起周围镁氧八面体及局部结构的明显畸变，从而导致镁橄榄石中 He 原子的间隙形成能显著高于 α -石英，这对后续 He 原子的扩散行为具有重要影响。



图中展示了三个等价间隙 He 原子

图2 镁橄榄石中 He 原子的最稳定间隙占位示意

Fig.2 Schematic diagram of the most stable interstitial sites of He atoms in forsterite

α -石英与镁橄榄石中 He 原子的间隙形成能及其与已有理论计算结果的对比如表 2 所示。

表 2 α -石英与镁橄榄石中单个 He 原子间隙形成能 (eV) 及与前人结果的比较

Table 2 Formation energies of single He interstitials in α -quartz and forsterite (eV) and they are compared with previous literature results

间隙形成能/eV	本研究	前人研究
α -石英	0.53	0.52~0.53 (Lin et al., 2016)
镁橄榄石	1.02	1.00 (Lora et al., 2024)

2.2 氦的扩散路径及能垒

在 α -石英中，He原子在多个晶格间隙稳定占位的形成能均为0.53 eV，表明这些占位在晶体学上彼此等价。以这些He原子稳定间隙位点为基础（图3，编号1-6），本研究构建并计算了五条具有代表性的He原子跃迁路径。计算结果表明，氦在 α -石英中的扩散表现出显著的结构依赖性，其迁移能垒主要集中在0.15 eV和0.40 eV两个区间。

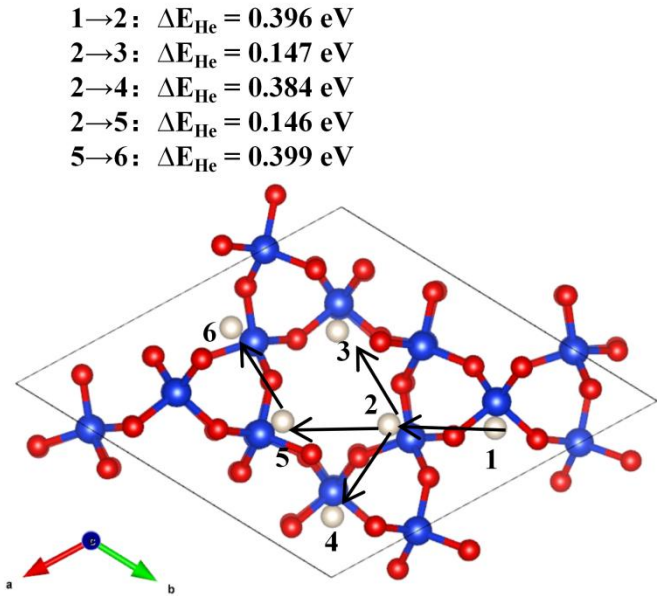


图 3 α -石英中 He 原子的扩散路径（黑色箭头）示意图及对应迁移能垒

Fig.3 Schematic diagram for the diffusion pathways (black arrows) and migration energy barriers of helium atoms in α -quartz

进一步分析扩散路径沿途的局部结构可知，上述两类能垒分别对应于两种不同的扩散通道。以沿[010]方向的扩散为例（图4），He原子在S1-S1'跃迁过程中需要跨越一个硅氧六元环结构，对应的迁移能垒为0.396 eV；而在随后的S1'-S1''跃迁过程中，He原子则通过一个空间更为开阔的硅氧八元环通道，迁移能垒降低至0.147 eV。该结果与Lin等（2016）的计算结果一致，表明硅氧环结构对扩散能垒具有重要的控制作用。

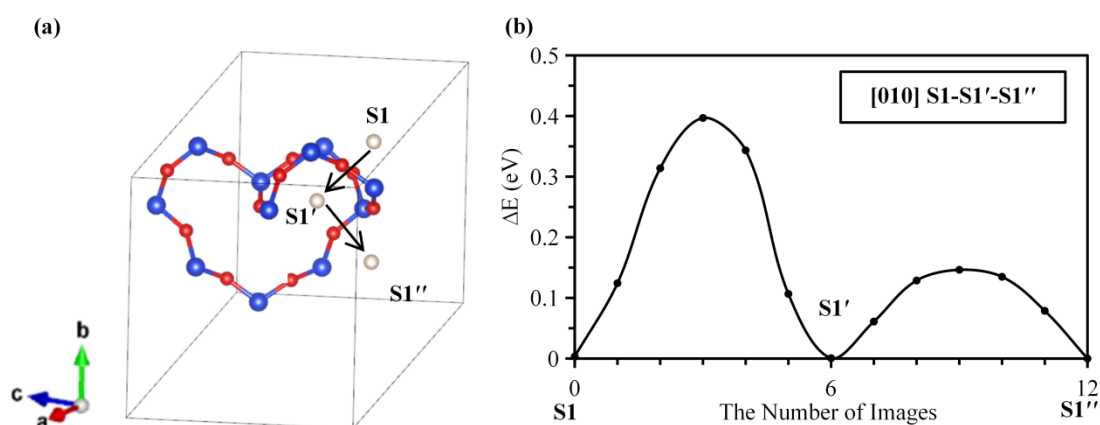


图4 (a) α -石英中 He 原子沿 S1-S1'-S1''[010]方向的扩散路径示意及其与硅氧六元环和八元环的空间构型；
(b) α -石英中 He 原子沿[010]方向的扩散能垒

Fig.4 The diffusion path along S1-S1'-S1''[010] for helium atoms in α -quartz and its relation to the Si-O six- and eight-membered rings (a) and migration energy barriers of He atoms along [010] of α -quartz (b)

在镁橄榄石中，He原子的最稳定间隙构型位于沿[100]方向相邻 Mg^{2+} 阳离子之间（图6中的S1、S1'和S1''占位）。沿[101]方向，He原子可在相邻稳定间隙（S1-S1'）之间直接跃迁（图5），其迁移能垒为1.43 eV。该结果与L^[2022]等的计算结果偏差小于1%。由于沿[100]、[001]及[101]方向的扩散在晶体学上均对应于He原子在同样稳定的Mg-Mg间隙之间的跃迁，扩散通道的几何结构相似，因此迁移能垒基本一致。

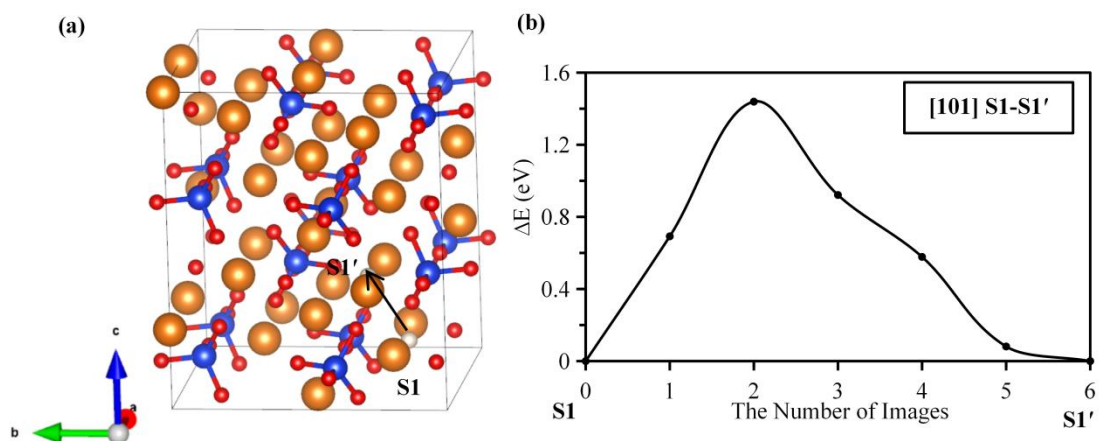


图5 (a) 镁橄榄石中 He 原子沿 S1-S1'[101]方向的扩散路径示意； (b) 镁橄榄石中 He 原子沿[101]方向的扩散能垒

Fig.5 The diffusion path of He atoms along S1-S1'[101] of forsterite (a) and migration energy barriers of He atoms along [101] of forsterite (b)

相比之下，He沿镁橄榄石[010]方向的扩散过程更加复杂。由于该方向上存在硅氧四面体骨架的空间阻碍，He原子无法在稳定间隙之间直接跃迁，而需要通过位于硅氧四面体附近的S2作为中转位点。S2占位的间隙形成能约为2.29 eV，属于较高能量的亚稳态氦间隙构型。在S1-S2-S1'路径的迁移过程中，He原子需绕过硅氧四面体骨架并会引起局部的晶格畸变，导致扩散能垒升高至1.86 eV，显著高于稳定间隙之间的直接跃迁路径（图6）。

需要指出的是，这类涉及较大局部结构畸变的扩散路径对计算模型尺寸较为敏感。本文采用 2×2 超晶胞可能在一定程度上高估了该路径下的迁移能垒。然而，该结果仍揭示了镁橄榄石晶格中氦扩散的显著各向异性，这一特征与Wang等人（2015）的研究结论一致。

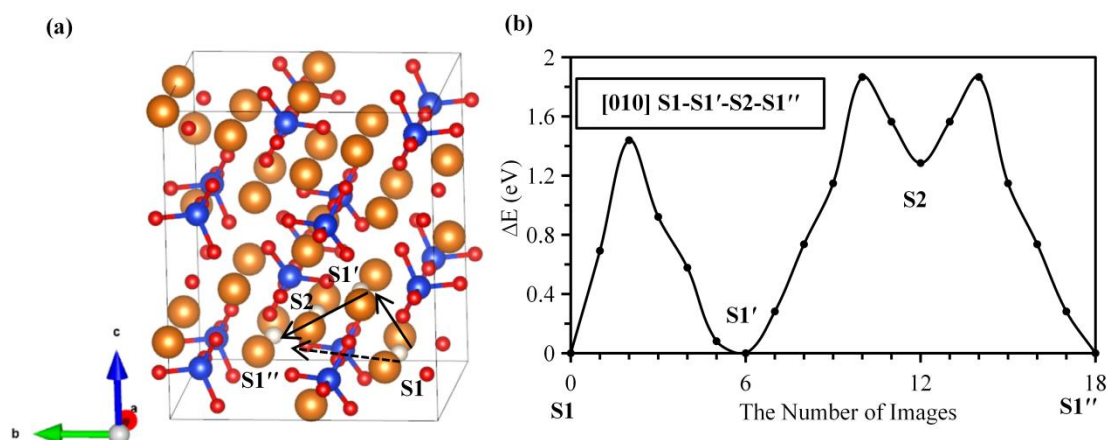


图6 (a) 镁橄榄石沿[010]方向上 S1-S1'-S2-S1''扩散路径示意；(b) 镁橄榄石中 He 原子沿[010]方向的扩散能垒
Fig.6 The diffusion path of He atoms along S1-S1'-S2-S1'' [010] of forsterite (a) and migration energy barriers of He atoms along [010] of forsterite (b)

2.3 晶体结构对氦迁移的调控

在 α -石英中，由硅氧六元环构成的周期性结构决定了扩散通道的几何瓶颈，成为控制迁移能垒的主要因素，因此 α -石英中的氦扩散整体表现出较弱的各向异性。而在镁橄榄石中，不同晶向的扩散通道结构差异明显，特别是沿[010]方向的扩散需要通过亚稳间隙位点并伴随明显的局部结构畸变，导致能垒升高和扩散速率降低。因此，氦在晶格内部的扩散显示出各向异性。在月表温度波动范围内（100~400 K），0.43 eV的能垒差意味着[101]方向的扩散速率较[010]方向高出若干个数量级。因此，在此类具有强各向异性的晶体扩散体系中，总体的有效扩散通量主要受控于能垒最低的优势路径。在处理同位素分馏和整体损失率时，由于He原子几乎完全沿[101]这一优势路径迁移，其他方向对整体迁移行为与同位素分馏的影响相对有限。因此，在镁橄榄石路径中He原子的扩散系数及同位素分馏的分析中，本研究仅选取最稳定间隙之间的[101]跃迁路径开展扩散系数及同位素分馏系数的计算。

研究基于上述过渡态搜索得到的迁移能垒及过渡态结构，进一步计算了体系的振动频率，利用Arrhenius方程拟合了He原子在 α -石英及镁橄榄石内部的温度依赖性扩散系数（ D ）。针对 α -石英，拟合了[010]方向上两条能垒差异显著的路径（迁移能垒为0.147 eV和0.396 eV）；针对镁橄榄石，拟合了[101]优势路径的扩散系数。具体函数关系如下：

$$\alpha\text{-石英}[010]: D = 2.74 \times 10^{-7} \exp(-14.37 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / RT) \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\alpha\text{-石英}[010]: D = 2.05 \times 10^{-6} \exp(-40.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / RT) \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\text{镁橄榄石}[101]: D = 1.71 \times 10^{-6} \exp(-142.56 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / RT) \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

计算结果表明，在相同温度条件下，镁橄榄石中的氦扩散系数显著低于 α -石英（图7）。由于He原子与晶格之间几乎不存在化学键相互作用，其扩散行为主要受局部间隙体积及扩散通道几何结构控制。 α -石英中，由硅氧四面体构成的环状结构为氦提供了相对连续的扩散通道；而镁橄榄石中，由 Mg^{2+} 阳离子连接孤立 SiO_4 四面体形成的致密晶格，显著提高了He原子的迁移能垒。

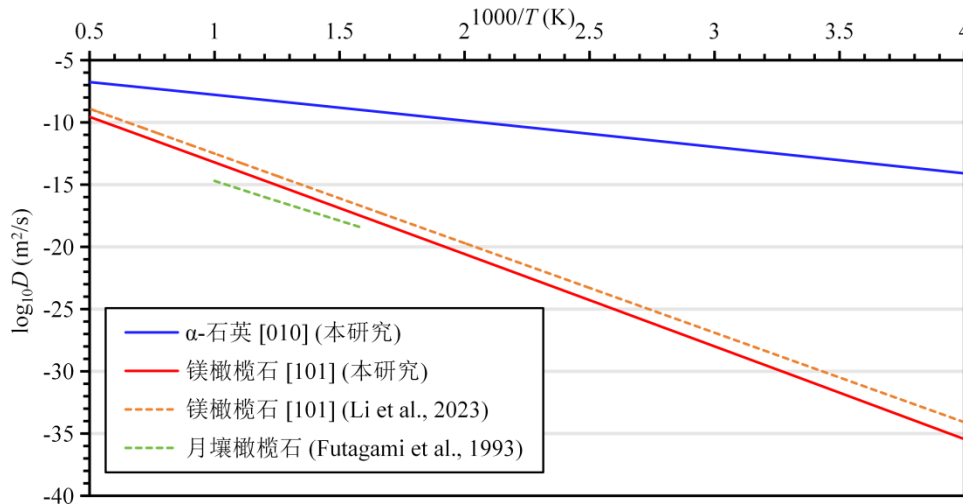


图 7 α -石英与镁橄榄石中氦扩散系数的温度依赖性及与文献中实验和理论结果的比较

Fig.7 Temperature dependences of diffusion coefficients of He in α -quartz and forsterite and comparison of experimental and theoretical results from the literatures

当前月壤研究尚未在硅酸盐矿物中观测到明显的氦气泡结构。因此，太阳风氦在注入后主要以间隙原子形式存在，并通过晶格扩散逐渐损失。在矿物表层纳米尺度范围内注入的低能太阳风氦更容易通过快速扩散逸出，而注入深度较大的高能氦则更可能在矿物内部得以保存。由于低能氦在早期阶段即受到显著的扩散损失影响，不同硅酸盐矿物之间的氦的扩散能力存在差异，导致内部氦丰度存在差异，例如辉石中的氦丰度通常比斜长石高约一个数量级（Signer et al., 1977）。

不同硅酸盐矿物间的氦保留能力差异与矿物晶体结构对间隙扩散通道的控制作用有关。 α -石英作为具有开放网络特征的结构端元，其中由六元环与八元环构成的开放通道，在结构上与斜长石等架状硅酸盐具有相似性。斜长石的三维骨架中存在较为开放的结构空隙，可为氦间隙原子提供更为连通的迁移路径。因此， α -石英揭示的低能垒扩散路径可视为此类开放矿物氦迁移的动力学上限，合理解释了斜长石中氦的高迁移率与低滞留特征。相对地，镁橄榄石作为具有致密结构特征的结构端元，其所代表的致密岛状结构更接近辉石矿物。辉石属于单链硅酸盐结构，其 SiO_4 四面体沿链方向连接形成相对受限的扩散通道。因此，镁橄榄石的高能垒特征作为致密矿物氦迁移的物理上限，揭示了此类矿物具备更强氦保存能力的根本原因。需要注意的是，月壤颗粒内部Fe、Al的引入往往会进一步增强泡利排斥或诱发结构扭曲，使其真实的扩散能垒高于理想矿物，但并不改变矿物骨架的基本特征，因此上述端元模型具有普遍性。

此外，太阳风粒子入射月壤颗粒后可引发离子注入、溅射以及晶格缺陷生成等一系列过程，使矿物表面产生缺陷积累甚至非晶化。这些结构变化将进一步调制氦的捕获与扩散行为：在辐射初期，注入产生的点缺陷可作为有效捕获位点，从而增强He原子的局部束缚并抑制扩散；而在长期或强辐射作用下，矿物内部的重元素被溅射、逸出，矿物表层结构形成富Si—O的非晶层，结构约束减弱，这可能使得氦在非晶相中的扩散速率高于晶态。因此，实际非晶层的迁移机制更为复杂，实际非晶化区域的氦迁移可据结构非晶化程度相应增强或减弱。

3 扩散过程中的同位素分馏效应

3.1 微观结构对扩散分馏的影响

基于计算获得的迁移能垒及Arrhenius方程，本研究进一步分析了He原子在 α -石英与镁橄榄石中的扩散同位素分馏特征及其温度依赖性（表3）。

计算结果表明，两种矿物的同位素分馏行为存在显著差异。对于镁橄榄石而言， ^3He 相较于 ^4He 表现出更高的迁移能力，其 D^*/D 值随温度升高而逐渐减小，并在高温区间趋于稳定，受温度影响变

化显著。这是由于He的质量较小，轻同位素在跨越扩散能垒时具有更高的跃迁频率，因此表现出更快的扩散速率；随着温度升高，热激活过程增强，不同同位素在扩散速率上的差异得以体现（图8）。

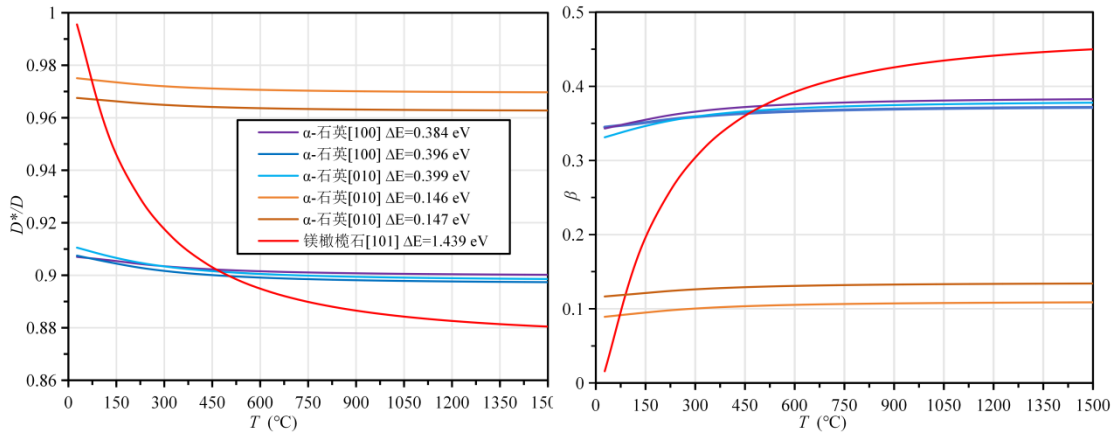


图8 (a) α -石英与镁橄榄石不同晶向的氦同位素扩散系数比 (D^*/D) 在 0~1500℃范围内的温度变化；(b) α -石英与镁橄榄石不同晶向的氦同位素分馏系数 β 在 0~1500℃范围内的温度变化

Fig.8 Temperature dependences of the isotopic diffusion coefficient ratios (D^*/D) (a) and the isotopic fractionation factor β (b) for helium along different crystallographic orientations in α -quartz and forsterite over temperatures ranging from 0℃ to 1500℃

相比之下， α -石英中氦的扩散同位素分馏对温度变化的敏感性较弱，其分馏幅度主要受扩散通道结构特征控制（图8）。在约0.147 eV的低能垒路径下， D^*/D 值约为0.97，且随温度变化较小；而在约0.396 eV的高能垒路径中， D^*/D 值约为0.90，表现出较为明显的同位素分馏效应（表3）。这表明，在扩散能垒较低的硅酸盐矿物中，同位素分馏主要受扩散路径及能垒差异控制，而温度对分馏幅度的影响相对有限。

表3 α -石英与镁橄榄石不同扩散路径下重、轻 He 同位素扩散系数之比 (D^*/D) 随温度变化
Table 3 Temperature dependences for ratios of heavy to light isotopic diffusion coefficients (D^*/D) of helium along different diffusion paths in α -quartz and forsterite

$t/^\circ\text{C}$	α -石英 ($\Delta E=0.147\text{ eV}$)	α -石英 ($\Delta E=0.396\text{ eV}$)	镁橄榄石 ($\Delta E=1.439\text{ eV}$)
26.85	0.967 542	0.907 476	0.995 547
126.85	0.966 510	0.904 989	0.952 897
226.85	0.965 476	0.902 828	0.928 879
326.85	0.964 731	0.901 311	0.914 262
426.85	0.964 211	0.900 264	0.904 806
526.85	0.963 843	0.899 526	0.898 379
626.85	0.963 577	0.898 993	0.893 831
726.85	0.963 379	0.898 597	0.890 503
826.85	0.963 229	0.898 296	0.887 999
926.85	0.963 112	0.898 063	0.886 070
1026.85	0.963 020	0.897 879	0.884 554
1126.85	0.962 945	0.897 731	0.883 341
1226.85	0.962 885	0.897 610	0.882 357
1326.85	0.962 835	0.897 511	0.881 548
1426.85	0.962 794	0.897 428	0.880 874

月表表层温度普遍低于300 K。该温度区间内， α -石英中氦同位素扩散系数之比 ($^3D/D$) 几乎无变化，这意味着其内部保留的氦同位素组成更接近原始太阳风的。相比之下，镁橄榄石的分馏效应虽然随温度升高而增强，但在常规月表低温环境下仍较弱，仅在微陨石撞击等热事件引发的局部高温 (>800 K) 下，分馏效应才会显著增强，并导致残余氦同位素组成的剧烈改变。这表明月表常规温度下且忽略矿物缺陷的理想条件下，硅酸盐矿物的氦扩散分馏对同位素记录的改造作用有限，仅撞击热事件会引发明显分馏。需要指出的是，实际月表矿物普遍经历太空风化作用，其内部产生的各类晶格缺陷（如点缺陷、位错、非晶化）可能显著改变氦的捕获与迁移行为，从而使实际的分馏效应更为复杂。

3.2 扩散分馏效应对月壤中氦赋存及同位素记录的约束

原子间隙扩散的迁移速率由明确的扩散能垒控制，该过程通常伴随一定程度的动力学同位素分馏。若月壤矿物中氦的热释放主要受晶格间隙扩散控制，则在逐步加热实验中应表现出典型的扩散分馏的特征：低温阶段优先释放扩散能力强的轻同位素，高温阶段逐渐释放扩散受限的重同位素。在硅酸盐颗粒内部未观察到氦泡，氦以间隙原子的形式赋存并迁移。在利用硅酸盐矿物反演月壤氦同位素组成时，需考虑不同矿物及不同扩散通道所经历不同分馏程度的差异。对于以低能垒扩散路径为主导的矿物，其同位素分馏对温度变化相对不敏感，更有利于保留接近原始太阳风注入的同位素特征。然而，由于低能垒对应于较高的扩散速率，在短暂撞击加热事件或长期月表热循环作用下，这类矿物中的氦发生显著扩散损失，过去注入的氦大部分耗散甚至排空，此时月壤颗粒主要记录的是最近一次太阳风辐照的同位素特征。由此，当前在斜长石中观察到的一定程度的氦同位素分馏现象 (Zhang et al., 2025)，应主要来源于太阳风注入过程中的分馏，而非后期热扩散。

相反，在扩散受限、扩散能垒较高的矿物中（如镁橄榄石），氦的扩散速率较低，在月表昼夜温度循环下扩散损失不彻底，可长期保留历史太阳风注入的氦。其内部同位素组成信号往往反映为扩散残余组分与新注入太阳风组分的叠加。同时，高能垒矿物中的氦扩散同位素分馏对温度敏感，在较高温度下扩散分馏效应更加明显，因而此类矿物更可能记录包括微陨石撞击在内的太空风化历史时期的瞬时高温事件引发热扩散分馏。

原子间隙扩散与气泡迁移在同位素行为上的响应存在显著差异。气泡迁移则多表现为集体迁移，几乎不存在扩散同位素分馏。由此钛铁矿中氦的迁移机制可能不同于硅酸盐矿物中的原子间隙扩散过程。若氦在钛铁矿内部主要以原子间隙扩散形式迁移，则理论上应产生明显的同位素分馏信号。然而，针对月球钛铁矿的逐步加热实验并未观察到上述规律。多项研究显示，钛铁矿中释放的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比值在整个加热过程中基本保持恒定，并未呈现明显的温度依赖性 (Fu et al., 2011; Song et al., 2021)。同时，热释放实验拟合得到的表观扩散活化能约 ~ 0.6 eV (Fu et al., 2011)，显著低于镁橄榄石中基于第一性原理计算的原子间隙迁移能垒 (~ 1.4 eV)。按照原子间隙扩散模型，这种能垒差异理论上应产生明显的同位素分馏，但实验结果却表现出近乎“零分馏”的特征。上述差异表明，钛铁矿中氦的赋存与迁移主要受气泡或缺陷聚集体的形成、迁移及破裂控制，而非原子的晶格间隙长程扩散。这一机制合理解释了其独特的热释放行为。此外，不同于硅酸盐矿物，钛铁矿内部太阳风注入氦的赋存机制更有利于保留低能氦。在硅酸盐矿物中，低能氦主要在矿物颗粒浅层以间隙原子形式存在，易于受到热驱动而逸散，导致整体氦丰度下降。相比之下，注入钛铁矿的氦可形成气泡或被缺陷聚集体捕获，即使是低能氦也不易扩散损失，从而保留了大量历史与近期太阳风注入氦。这使得钛铁矿成为月壤中氦丰度最高的矿物，其氦丰度通常比硅酸盐矿物高约二三个数量级。

4 扩散行为对月壤挥发分的指示意义

氦作为月壤中典型的太阳风来源轻挥发分，其在矿物晶格中的赋存、扩散与分馏行为，对研究H、Ne和Ar等其他惰性气体及碱金属、卤素等挥发分的迁移规律具有重要参考意义。氦的原子尺度扩散行为对矿物微结构变化具有高度敏感性。本研究以氦为探针，解析了 α -石英与镁橄榄石两种典型结构硅酸盐的挥发分容纳与迁移机制，其结果为揭示轻挥发分的整体赋存特征、迁移规律及来源演化提供理论依据。

研究结果显示，氦在硅酸盐中的稳定占位、扩散能垒取决于晶体结构致密性、间隙空间大小，及扩散通道的几何特征。开放型架状硅酸盐晶体结构中间隙空间大、扩散通道连通性好，对氦的束缚能力弱；而致密型岛状硅酸盐晶体结构中间隙空间窄、扩散通道受限，对氦的容纳与保留能力更强。该结论可合理解释月壤中架状结构斜长石的氦丰度普遍低于岛状结构橄榄石、链状结构辉石（Slyuta and Turchinskaya, 2023）的现象。

实验数据表明同为致密硅酸盐结构端元的辉石与橄榄石在氦含量上存在差异，辉石的氦含量约为橄榄石的2倍（Baur et al., 1972; Frick et al., 1973）。这一差异并不能简单归因于氦晶格扩散能力的差别，真实的月壤矿物普遍经历强烈的太空风化，氦在月壤矿物中的最终赋存状态是太阳风注入效率、晶格扩散损失，以及太空风化产生的缺陷捕获多种过程竞争的结果。辉石与橄榄石的缺陷类型、密度以及对氦的捕获效率可能存在差异，使得两者虽然同为致密结构端元模型，但是氦丰度却出现偏差。因此，在将基于理想晶格的扩散理论模型应用于解释月壤样品时，有必要考虑太空风化改造带来的结构改造，结合不同风化程度样品的微区结构特征，对实测数据进行综合分析。

氦在硅酸盐中主要以晶格间隙原子形式存在，低能太阳风注入的氦易通过间隙扩散快速逸散，且扩散速率与温度呈显著正相关，这一过程是硅酸盐相氦丰度偏低的核心原因。对于H、Ne、Ar等其他轻挥发分，其在月壤硅酸盐中同样存在大量间隙赋存形式，且月表昼夜温度循环、微陨石撞击热扰动等环境因素，会持续驱动此类挥发分通过晶格间隙扩散发生表层逸散。本研究获得的扩散能垒、扩散系数及温度依赖性参数，可为建立月壤轻挥发分的微观迁移模型提供定量基准，同时明确了间隙扩散是月壤表层轻挥发分早期损失的关键机制。

He与H、Ne、Ar等太阳风来源挥发分均通过太阳风注入进入月壤，且在矿物中的赋存位点、迁移机制具有相似性，因此其在月壤中的空间分布、矿物赋存特征存在共性；而不同挥发分的原子/子半径、与晶格的相互作用存在差异，导致其扩散能垒、保留能力不同，进而表现出分异性。原子半径更小的H，其扩散能垒更低、逸散速率更快，与氦的共生性较弱。因此，在 ^3He 勘探靶区，可同步开展Ne、Ar等惰性气体的勘探，实现多挥发分的协同开发；而在H的勘探中，需重点关注缺陷发育、非晶化程度高的矿物相，此类相对H的捕获能力更强（He et al., 2023）。

此外， ^3He 作为一种清洁、高效的核聚变燃料，在月球上原位提取可为月球基地或深空探测提供能源。He原子在不同矿物中的扩散能垒差异，决定了其热释气的温度阈值与效率存在显著不同，可为原位释气工艺设计提供定量参考。对于石英、斜长石等低能垒开放结构硅酸盐，氦扩散容易、易逸散，无需高温加热，在采样、分选环节通过低温控制即可实现 ^3He 的原位收集；对于橄榄石、辉石等高能垒致密结构硅酸盐，氦扩散受温度影响显著，需采用定向高温热激发，基于本研究确定扩散系数温度依赖性公式，可优化加热温度，在高效释放 ^3He 的同时避免过度加热导致的矿物结构破坏，提升资源回收率。

5 结论

本研究基于密度泛函理论的第一性原理计算，以开放型架状硅酸盐典型矿物 α -石英和致密型岛状硅酸盐典型矿物镁橄榄石为结构端元模型，揭示了晶体结构对氦扩散行为与同位素分馏的调控机制，结合月壤实际环境得出以下认识：

（1）硅酸盐的矿物晶体结构特征决定了He原子的本征扩散属性。开放扩散端元（ α -石英）中氦迁移能垒偏低（ $\sim 0.15 \sim 0.4 \text{ eV}$ ），扩散速率高；而致密岛状端元（镁橄榄石）的迁移能垒高（ ~ 1.43

eV)，扩散显著受限。该差异决定了两类硅酸盐对太阳风注入矿物颗粒浅层的低能氦保留能力不同，导致月壤硅酸盐矿物中氦丰度的系统性分异。

(2) 氦的晶格间隙扩散伴随一定程度的动力学同位素分馏效应。低能垒体系(α -石英)中的分馏对温度变化不敏感，主要受扩散通道结构控制；而高能垒体系(镁橄榄石)中的热扩散分馏对温度敏感，随温度升高分馏显著增强。这也解释了热释气实验中观察到的钛铁矿零分馏特征，源于钛铁矿与硅酸盐内部氦赋存形式的本质不同。

(3) 低能垒的开放结构体系内部氦扩散速率高，热扩散分馏对温度不敏感，矿物则更可能保留近期、未受显著热改造的太阳风原始同位素特征。而高能类的致密结构体系内部氦则记录了受到月表热事件影响的多期太阳风注入信号。因此，若要研究原始太阳风演化记录，应优先选择斜长石等低能垒开放结构硅酸盐。

本研究基于完美晶格模型，而真实月壤矿物经历的太空风化，辐照产生的点缺陷可捕获挥发分、抑制扩散，而表层非晶化会降低扩散能垒、促进挥发分逸散。这些过程复杂地影响氦的扩散行为。未来可研究可进一步结合实验观测与多尺度模拟，进一步研究缺陷类型及非晶程度对氦在硅酸盐矿物中扩散及同位素分馏的影响。

作者贡献声明：覃睿，论文构思、模型构建、数据计算、结果分析、图表绘制、论文撰写；何雨旸，项目设计、论文构思、论文指导、论文撰写、修改定稿；赵柯欣、张志明、张徐航、黄圣轩，数据计算、参数测试、结果讨论、论文修改；朱旭东、张一宁、何洪涛，理论框架、结果讨论、论文修改；张志刚、贺怀宇，研究思路、理论框架、论文修改。

利益冲突声明：作者保证本文无利益冲突。

参考文献 (References) :

Anufriev G S. 2010. Flux and isotopic composition of helium in the ancient solar wind. *Cosmic Research*, 48(1): 101–107

Baur H, Frick U, Funk H, Schultz L, Signer P. 1972. Thermal release of helium, neon, and argon from lunar fines and minerals. In: *Proceedings of the Lunar Science Conference 3rd*, Houston, USA, 1947, 2:1947–1966

Burgess K D, Stroud R M. 2018. Phase-dependent space weathering effects and spectroscopic identification of retained helium in a lunar soil grain. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 224: 64–79

Eberhardt P, Geiss J, Graft H, Groegler N, Mendia M D, Moergeli M, Schwaller H, Guggisberg S, Stettler A, Krähenbühl U, Gunten H R. 1972. Trapped solar wind noble gases in Apollo 12 lunar fines 12001 and Apollo 11 breccia 10046. In: *Proceedings Lunar Planet Science Conference 3rd*, Houston, USA, vol. 2, pp. 1821–1856.

Eyring H. 1935. The activated complex in chemical reactions. *The Journal of Chemical Physics*, 3(2): 107–115

Frick U, Baur H, Ducati H, Funk H, Phinney D, Signer P. 1975. On the origin of helium, neon, and argon isotopes in sieved mineral separates from an Apollo 15 soil. In: *Lunar Science Conference, 6th*, Houston, Tex., March 17–21, 1975, *Proceedings*, 2: (A78-46668 21-91).

Frick U, Baur H, Funk H, Phinney D, Schäfer C, Schultz L, Signer P. 1973. Diffusion properties of light noble gases in lunar fines. In: *Proceedings Lunar Science Conference 4th*, Houston, USA, 2: 1987–2002

Fu X H, Zou Y L, Zheng Y C, He H Y, Ouyang Z Y. 2011. Noble gas diffusion mechanism in lunar soil simulant grains: Results from 4He^+ implantation and extraction experiments. *Journal of Earth Science*, 22(5): 566–577

付晓辉, 邹永廖, 郑永春, 欧阳自远. 2011. 月球表面太空风化作用及其效应. *空间科学学报*, 31(6): 705–715 [Fu X H, Zou Y L, Zheng Y C, Ouyang Z Y. 2011. Space weathering processes and effects on the Moon. *Chinese Journal of Space Science*, 31(6): 705–715 (in Chinese with English abstract)]

Fujino K, Sasaki S, Takéuchi Y, Sadanaga R. 1981. X-ray determination of electron distributions in forsterite, fayalite and tephroite. *Acta Crystallographica Section B*, 37(3): 513–518

Futagami T, Ozima M, Nagai S, Aoki Y. 1993. Experiments on thermal release of implanted noble gases from minerals and their implications for noble gases in lunar soil grains. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(13): 3177–3194

He H C, Ji J L, Zhang Y, Hu S, Lin Y T, Hui H J, Hao J L, Li R Y, Yang W, Tian H C, Zhang C, Anand M, Tartèse R, Gu L X, Li J H, Zhang D, Mao Q, Jia L H, Li X G, Chen Y, Zhang L, Ni H W, Wu S T, Wang H, Li Q L, He H Y, Li X H, Wu F Y. 2023. A solar wind-derived water reservoir on the Moon hosted by impact glass beads. *Nature Geoscience*, 16(4): 294–300

Heiken B G, Vaniman D, French B M, Schmitt H. 1991 *Lunar sourcebook*. Cambridge UK Cambridge University Press.

- Hintenberger H, Weber H W, Takaoka N. 1971. Concentrations and isotopic abundances of the rare gases in lunar matter. *Lunar and Planetary Science Conference Proceedings*, 2: 1607
- Lakatos S, Heymann D, Yaniv A. 1973. Green spherules from Apollo 15: Inferences about their origin from inert gas measurements. *The Moon*, 7(1): 132–148
- Leclaire A D, Lidiard A B. 1956. LIII. Correlation effects in diffusion in crystals. *Philosophical Magazine*, 1(6): 518–527
- Levien L, Prewitt C T, Weidner D J. 1980. Structure and elastic properties of quartz at pressure. *American Mineralogist*, 65: 920–930
- Li C L, Hu H, Yang M F, Liu J J, Zhou Q, Ren X, Liu B, Liu D W, Zeng X G, Zuo W, Zhang G L, Zhang H B, Yang S H, Wang Q, Deng X J, Gao X Y, Su Y, Wen W B, Ouyang Z Y. 2024. Nature of the lunar far-side samples returned by the Chang'E-6 mission. *National Science Review*, 11(11): nwae328
- 李琛, 李阳, 魏奎先, 郭壮, 余涵, 陈秀敏, 李雄耀, 马文会, 刘建忠. 2023. 嫦娥五号月壤的表面特征研究. *中国科学: 物理学 力学 天文学*, 53(3): 31–39 [Li C, Li Y, Wei K X, Guo Z, Yu H, Chen X M, Li X Y, Ma W H, Liu J Z. 2023. Study on surface characteristics of Chang'E-5 fine grained lunar soil. *Scientia Sinica (Physica, Mechanica & Astronomica)*, 53(3): 31–39 (in Chinese with English abstract)]
- Li X F, Zhang Y N, Liu Y. 2022. Diffusional isotope effect based on the transition-state theory of interstitial mechanism in solids[J]. *ACS Earth and Space Chemistry*, 7(1): 28–40
- Li P F, Liu X H, Chen M H, Lin P Z, Ren X G, Lin L, Yang C, He L X. 2016. Large-scale *ab initio* simulations based on systematically improvable atomic basis. *Computational Materials Science*, 112: 503–517
- Lilensten J, Coates A J, Dehant V, Dudok de Wit T, Horne R B, Leblanc F, Luhmann J, Woodfield E, Barthélemy M. 2014. What characterizes planetary space weather. *The Astronomy and Astrophysics Review*, 22(1): 79
- Lin K J, Ding H P, Demkowicz M J. 2016. Formation, migration, and clustering energies of interstitial He in α -quartz and β -cristobalite. *Journal of Nuclear Materials*, 479: 224–231
- Lin P Z, Ren X G, Liu X H, He L X. 2024. Ab initio electronic structure calculations based on numerical atomic orbitals: Basic formalisms and recent progresses. *WIREs Computational Molecular Science*, 14(1): e1687
- Liu H, Wang L L, Li S C, Yang Y C, Tian H, Sun F X, Xu C W, Liu L, Li Y, Cui Y J, Li Y, Zhao J J. 2021. A first-principles study of helium diffusion in quartz and coesite under high pressure up to 12 GPa. *Geoscience Frontiers*, 12(2): 1001–1009
- Lora A, Patron P, Elena A M, Allan N L, Pinilla C. 2024. Understanding noble gas incorporation in mantle minerals: An atomistic study. *Scientific Reports*, 14: 13493
- Marsch E. 2006. Kinetic physics of the solar corona and solar wind. *Living Reviews in Solar Physics*, 3(1): 1
- Mehrer H. 2007. Diffusion in solids: fundamentals, methods, materials, diffusion-controlled processes. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- Olson A D. 2021. Lunar helium-3: Mining concepts, extraction research, and potential ISRU synergies. In: *ASCEND 2021, AIAA2021-4237*
- Page Y, Donnay G. 1976. Refinement of the crystal structure of low-quartz. *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 32(8): 2456–2459
- Perdew J, Burke K, Ernzerhof M. 1996. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77(18): 3865–3868
- Pfeiffer M, Hager P, Karl H, Koenen T, Stritzker B, Walter U. 2012. Retention of ion implanted hydrogen, nitrogen and noble gases in lunar regolith simulants. In: *42nd International Conference on Environmental Systems, AIAA2012-3501*
- Signer P, Baur H, Derksen U, Etique P, Funk H, Horn P, Wieler R. 1977. Helium, neon, and argon records of lunar soil evolution. In: *Lunar Science Conference*, 8th, Houston, Tex., March 14–18, 1977, Proceedings. 3: A78-41551 18–91, New York, Pergamon Press, Inc., 1977, 3657–3683. Swiss National Science Foundation, 8: 3657–3683
- Slyuta E N, Turchinskaya O I. 2023. Helium-3 in the lunar soil. In: *Advances in Geochemistry, Analytical Chemistry, and Planetary Sciences*. Cham: Springer International Publishing: 375–396
- Slyuta E N, Yakovlev O I, Voropaev S A, Dubrovskii A V. 2013. He implantation and concentrations in minerals and lunar regolith particles. *Geochemistry International*, 51(12): 959–967
- Song H Q, Zhang J, Sun Y Q, Li Y P, Zhang X G, Ma D Y, Kou J. 2021. Theoretical study on thermal release of helium-3 in lunar ilmenite. *Minerals*, 11(3): 319
- Vineyard G H. 1957. Frequency factors and isotope effects in solid state rate processes. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 3(1–2): 121–127
- Wang K, Brodholt J, Lu X C. 2015. Helium diffusion in olivine based on first principles calculations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 156: 145–153
- Wedlund C, Behar E, Nilsson H, Alho M, Kallio E, Gunell H, Bodewits D, Heritier K, Galand M, Beth A, Rubin M, Altwegg K, Volwerk M, Gronoff G, Hoekstra R. 2019. Solar wind charge exchange in cometary atmospheres: III. Results from the Rosetta mission to comet 67P/Churyumov-Gerasimenko[J]. *Astronomy & Astrophysics*, 630: A37
- Wert C, Zener C. 1949. Interstitial atomic diffusion coefficients. *Physical Review*, 76(8): 1169–1175
- Wieler R, Baur H, Signer P. 1986. Noble gases from solar energetic particles revealed by closed system stepwise etching of lunar soil minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50(9): 1997–2017

Wieler R, Heber V S. 2003. Noble gas isotopes on the Moon. *Space Science Reviews*, 106(1): 197–210

Wieler R. 2016. Do lunar and meteoritic archives record temporal variations in the composition of solar wind noble gases and nitrogen – A reassessment in the light of Genesis data. *Geochemistry*, 76(4): 463–480

Zhang X H, Su F, Avice G, Bekaert D V, Obase T, Otsuki Y, Stuart F M, Zhang Y N, Nie J Y, Li X G, Zhou R Q, Liu Z H, Li Y J, Li J N, Smith T, He H Y. 2025. He, Ne, and Ar isotope systematics in Chang'e-5 plagioclase reveal diffusive loss and reirradiation processes. *Earth and Planetary Science Letters*, 671: 119666