

文章编号: 1000-4734(2018) 01-0036-05

顽火辉石中 Li 同位素扩散与分馏

梁光明^{1,2} 蒋佳俊^{1,2} 靳佳冀^{1,2} 张飞武^{1,3,4*}

(1. 中国科学院 地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002; 2. 中国科学院大学, 北京 100049;
3. 苏州科技大学 数理学院, 江苏 苏州 215009; 4. 中国科学院 地质与地球物理研究所 地球与行星物理重点实验室, 北京 100029)

摘 要: 顽火辉石作为斜方辉石晶系的重要 Mg 端元矿物, 是地球上地幔主要组成矿物之一。Li 同位素作为重要的地幔地球化学示踪剂, 在主要地幔矿物中(如橄榄石、辉石等)的扩散分馏相关性质的研究显得尤为重要。我们通过经典力学的方法, 计算模拟了原子尺度下 Li 同位素在顽火辉石晶格以 2 种不同的迁移机制(填隙机制和取代空位机制)迁移的活化能和其在不同晶格位上不同温度条件下的分馏作用程度。计算结果表明 Li 同位素易以填隙位机制在顽火辉石中迁移。重同位素⁷Li 会更多的进入晶格填隙位中, 而⁶Li 相对更多进入 Mg 位。温度是影响这种分馏作用的 1 个关键因素, 相应的结果可用来解释地幔 Li 同位素组成特征及冷却条件下的同位素分馏等科学问题。

关键词: 顽火辉石; 锂同位素; 扩散; 分馏; 计算模拟

中图分类号: P592. 2; P597. 2 文献标识码: A doi: 10.16461/j.cnki.1000-4734.2018.004

作者简介: 梁光明, 男, 1992 年生, 硕士研究生, 从事理论地球化学研究。Email: liangguangming@mail.gyig.ac.cn

Theoretical study on lithium diffusion and fractionation in enstatite

LIANG Guang-ming^{1,2}, JIANG Jia-jun^{1,2}, JIN Jia-ji^{1,2}, ZHANG Fei-wu^{1,3,4*}

(1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. School of Mathematics and Physics, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China; 4. Key Laboratory of Earth and Planetary Physics, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China)

Abstract: Enstatite is one of the major mantle minerals in the earth, which is an important Mg end member of the orthopyroxene system. Li isotopes are important tracers of mantle geochemistry, and they are very important for studying related properties of diffusion and fractionation in the major mantle minerals (such as olivine and pyroxene). We have modelled and calculated the activation energies of Li diffusion in enstatite lattice via two different migration mechanisms (interstitial and substitutional mechanism) at atomic level and degree of isotopes fractionations on different lattice sites at different temperatures. Our calculation shows that Li isotopes are more likely to migrate through enstatite by interstitial mechanism. Moreover, ⁷Li will incorporate on interstitial sites while ⁶Li prefers to move into Mg vacancies. The temperature is one of the key factors affecting fractionation, and the corresponding results can be used to explain isotopic composition of mantle Li and isotope fractionation under cooling conditions.

Keywords: enstatite; Li isotopes; diffusion; fractionation; modelling

近年来, Li 同位素作为地球化学示踪剂被广泛的用于研究地幔物质演化和俯冲带壳幔循环^[1-9]。由于⁶Li 和⁷Li 拥有较大的相对质量差(约 17%), 而且具有不同的扩散速率, 所以在高温条件下, 也会发生较大的与质量相关的分馏作

用^[10-11]。顽火辉石(Mg, Fe) SiO₃ 是地球上地幔圈层的重要组成矿物之一, 属辉石族的斜方辉石晶系。从成因上, 顽火辉石主要是岩浆作用的产物, 是基性、超基性岩的主要造岩矿物, 常与橄榄石、单斜辉石、尖晶石共生, Li 同位素组成相对共

收稿日期: 2017-03-13

基金项目: 中组部“青年千人计划”(编号: Y5CR06400), 中国科学院“百人计划”(编号: Y4CJR01000)

*通讯作者, E-mail: zhangfeiwu@vip.gyig.ac.cn

生的单斜辉石较重^[12-13]。研究发现, Li 可以取代 Mg 空位的方式进入斜方辉石中^[14-15], 并可通过填隙位与取代空位的机制在其中迁移^[16], 但是对于 Li 在原子水平上是如何在斜方辉石中迁移的, 在上地幔共生矿物相中 Li 同位素组成存在差异的原因, 这些问题都不清楚。本文通过经典力场的方法计算模拟了 Li 同位素在斜方辉石的 Mg 端元—顽火辉石中原子水平上的扩散机制和矿物内 Li 同位素的分馏, 探讨 Li 同位素在顽火辉石中由于扩散导致的同位素组成特征以及 Li 同位素在地幔矿物中的分布等相关问题。

1 模拟方法

1.1 supercell 方法

在晶体缺陷的计算模拟中, 我们采用了由 Gale 教授^[17]提供的 GULP 软件包, 并用超晶胞 (supercell) 方法处理与缺陷晶体动力学有关的问题。Supercell 方法在构造缺陷晶体模型时, 使用单晶胞周期性重复后的大晶胞作为框架, 其中包含着相应的缺陷 (杂质离子、空缺和填隙离子等)。缺陷的存在使得其附近的原子受到极化作用并重新弛豫达到平衡, 形成含缺陷的超晶胞。这个方法要求超晶胞要足够大, 使得周期性重复的晶胞内缺陷, 其间的相互作用和晶胞边缘的原子弛豫作用可以被忽略。与第一性原理相比, 超元胞方法有 2 个大的优点: 一是可以用于计算含较多原子的大晶胞, 在时间上较为经济可行; 二是可以计算各种缺陷类型, 对于电中性或者带电的缺陷体系都适用。我们对顽火辉石使用 $1 \times 2 \times 3$ 的超晶胞 (180.1 nm \times 173.8 nm \times 158.8 nm, 90°, 90°, 90°) 进行计算, 其中包含 480 个原子, 并在 0 K 下进行结构优化。我们对短程相互作用势的最大作用范围分别为选取 100 nm 和 200 nm 进行收敛性测试, 得到相应的超晶胞的晶格能的相对误差小于 10^{-5} , 因此, 认为选取最大作用范围为 100 nm 是可行的。另外所选取的超晶胞最小边长为 158.8 nm, 大于相互作用势的最大作用范围 100 nm, 故而认为所模拟计算的超晶胞已经足够大, 避免了可能存在的缺陷-缺陷相互作用。

1.2 晶格能的模拟

本文中完美晶体和缺陷晶体的能量都是在 Born 近似条件下计算得到的。在这种近似下, 用下式描述相距为 r 的 2 离子间的相互作用:

$$U_{ij}(r) = \frac{Z_i Z_j e^2}{r} + A_{ij} \exp\left(\frac{-r}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r^6}$$

上式中的第 1 项为长程库仑相互作用, 后 2 项是用 Buckingham 势描述的短程原子间相互作用能。 Z_i , Z_j 分别为原子 i 和 j 的核电核数, A_{ij} , ρ_{ij} 和 C_{ij} 是需要程序拟合的势参数, 具有不唯一性和可转移性。由于晶格中存在的缺陷会极化周围的其他离子, 因此考虑了离子极化率 α 。它可以用壳模型来处理: 把原子或离子分成核和壳层 2 部分, 其中核具有质量核正电荷 Y , 壳层则没有质量, 但有负电荷 $Z-Y$ (Z 为表观电荷) 核和壳通过 1 个弹性系数 K 相关联。这样, 因电子极化而引起的壳层电子相对与核的位移就能通过下式得到很好的处理:

$$\alpha = \frac{Y^2}{K}$$

本文选取了 Catlow^[18] 和 Lewis 和 Catlow^[19] 对 MgO、SiO₂ 和 Li₂O 拟合的 Buckingham 短程势参数来描述 O 原子与各阳离子间的非共价键相互作用, 并用调和三体项、来描述 Si-O 四面体的方向性^[20], 可表示为: $1/2k(\theta - \theta_0)$, 其中 θ 代表 O-Si-O 的钝角角度。这组势参数数据对氧化物的模拟已十分成熟, 并成功用来模拟存在多种阳离子的材料的相关性质^[21-23]。详细的相关参数值如表 1 所示, 其中短程相互作用势的最大作用范围取 100 nm。

2 计算结果

2.1 顽火辉石中 Li 的点缺陷计算模拟

顽火辉石晶格中共有 2 种 Mg 的位置, 即 Mg1 和 Mg2, 所以 Li 以空缺取代机制存在的可能性有 2 种— Li_{Mg1}^{\cdot} 和 Li_{Mg2}^{\cdot} (用 Kroger-Vink 缺陷表示法表示), 而 Li 在填隙位的点缺陷可表示为: Li_i^{\bullet} 。在 Mg1 和 Mg2 位的空缺表示为: V_{Mg1}'' 和 V_{Mg2}'' 。计算 $1 \times 2 \times 3$ 的顽火辉石超元胞中各种 Li 的点缺陷的能量得到表 2。

我们发现 Li 取代 Mg 需要的能量在 Mg2 位比 Mg1 位低 0.74 eV, 证明 Li 取代 Mg2 位上的 Mg 比在 Mg1 位更为稳定。在不考虑其他元素参与的电价平衡中, Li 存在于顽火辉石中可能的电价平衡方案有 2 种:

- ① $Li_i^{\bullet} + V_{Mg}''$, 2 个填隙位 Li+1 个 Mg 空位;
- ② $Li_i^{\bullet} + Li_{Mg}^{\cdot}$, 1 个填隙位 Li+1 个取代 Mg 位的 Li

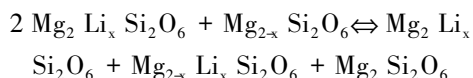
表 1 本文用于计算模拟顽火辉石($\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$)的经验势参数

Table 1. Empirically derived potential parameters used in enstatite modelling			
壳模型参数			
离子	Core	Shell	Core-shell 弹性系数/ ($10^2 \text{nm}^{-2} \text{eV}$)
Li^+	1.00		
Mg^{2+}	2.00		
Si^{4+}	4.00		
O^{2-}	0.8482	-2.8482	74.90
短程势参数			
相互作用	A/eV	ρ/nm	$C/(10^{-6} \text{nm}^6 \text{eV})$
$\text{Li}^+ - \text{O}^{2-}$	632.0	0.291	0.0
$\text{Mg}^{2+} - \text{O}^{2-}$	1430.0	0.295	0.0
$\text{Si}^{4+} - \text{O}^{2-}$	1280.0	0.321	10.70
$\text{O}^{2-} - \text{O}^{2-}$	22800.0	0.149	27.90
三体项参数			
		$k/(\text{eV}/\text{rad}^{-2})$	$\theta_0/(^\circ)$
$\text{O}^{2-} - \text{Si}^{4+} - \text{O}^{2-}$		2.097	109.47

表 2 顽火辉石($\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$) supercell($1 \times 2 \times 3$) 中含不同点缺陷的晶格能及纯净的 supercell($1 \times 2 \times 3$) 的晶格能
Table 2. Lattice energies for defective supercells of enstatite ($1 \times 2 \times 3$). The perfect supercell energies are given as well

点缺陷类型	顽火辉石的 supercell($1 \times 2 \times 3$) 中含不同缺陷的晶格能和完美晶体的晶格能/ eV
V''_{Mg1}	-16365.26
V''_{Mg2}	-16366.78
Li'_{Mg1}	-16374.37
Li'_{Mg2}	-16375.11
Li_i^*	-16395.22
Perfect supercell	-16390.63

为比较这 2 种方案那种更为稳定,我们构造下面的反应:



左右 2 边分别代表①、② 2 种方案,考虑到 Li 在 Mg_2 位更加稳定,所以 Li 取代 Mg 空位的点缺陷能量值选用 Li'_{Mg2} 的数据。根据表 2 中的能量值,我们发现反应式右边的能量相对较低,证明在不考虑除 Li 外其他杂质元素的影响,方案②为 Li 在顽火辉石中最可能的电价平衡方式。这与 Zhang 和 Wright^[24] 计算的 Li 在镁橄榄石中的电价平衡方式是一致的。在自然界的顽火辉石晶格中,由于多种阳离子(Fe^{3+} 和 Al^{3+} 等)的存在,会有多种电价平衡的方式,这些离子的存在能够平衡更多的 Li 离子,从而增加辉石对 Li 的吸收^[15]。

2.2 锂离子在顽火辉石中的微观扩散机制

扩散是引起地幔物质中同位素和化学组成不均一性的一个重要原因,讨论离子在矿物中的扩散有助于了解元素分配的原因和离子扩散的微观机制。因为 Li 会以点缺陷的形式在矿物晶格中的填隙位和取代空位存在,所以我们考虑了 Li 在顽火辉石晶格中 Mg 空位以及填隙位间的迁移路径,并计算出 Li 沿这些可能的路径迁移时的活化能,以此来衡量沿着该路径 Li 的迁移能力的大小,从而确定在能量趋向上, Li 更会以哪条路径进行迁移。

我们用 Li 取代 Mg 的位置代表取代空位机制的点缺陷,将 Li 放置在晶格间隙中构造填隙位点缺陷。将 Li 放在多个填隙位位置上并再次进行晶格优化,计算得到相应的能量值,从而确定 Li 在晶格中稳定的填隙位位置,将其作为 Li 在顽火辉石晶格中以填隙位点缺陷存在的形式。我们模拟 Li 在顽火辉石中沿扩散路径迁移是从 1 个稳定的低能量位置迁移若干步后到另 1 个等价的低能量位置,这里的低能量位置可以是填隙位,也可以是空位取代位。Li 沿迁移路径迁移的每 1 步,进行晶格优化,固定 Li 原子平行于迁移路径的方向并使所有原子发生弛豫。我们将 Li 迁移的每 1 步的能量作图得到 Li 沿该路径迁移的能量变化,并将最大和最小能量值的差值作为 Li 沿该路径迁移所需的迁移活化能。对于纯净的 Mg 端元顽火辉石, Li 通过单纯的空缺机制迁移的可能路径有 3 条,即 A($\text{Mg}_1 - \text{Mg}_2$)、B($\text{Mg}_1 - \text{Mg}_1$) 和 C($\text{Mg}_2 - \text{Mg}_2$)。以填隙位机制迁移的路径为 D,见图 1。四条路径的迁移方向大致为 $[001]$ 方向。

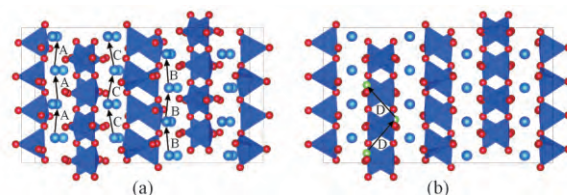


图 1 计算的 Li 在顽火辉石晶格中可能的迁移路径, (a) 图与 $[001]$ 方向平行; (b) 图垂直于 $[100]$ 方向。

Fig.1. Calculated possible diffusion paths in enstatite lattice. Possible migration pathways of lithium (a) paralleled to $[001]$ direction (b) and viewed along $[100]$.

通过计算发现, Li 以空位取代机制迁移时,

沿路径 A (Mg1-Mg2) 可得到最低的迁移活化能 (0.937 eV) ,以填隙机制迁移时(路径 D) ,迁移活化能为(0.749 eV) 。Li 沿其他迁移路径的活化能值及晶格能变化如表 3、图 2 所示。

表 3 Li 在顽火辉石晶格内沿着图 2 中可能的扩散路径迁移时迁移活化能

Table 3. Li diffusion activation energies in enstatite lattices along various possible paths viewed in Figure 2

可能的迁移路径	Li 沿该路径迁移的活化能/eV
空缺取代机制	
A	0.937
B	1.018
C	2.667
填隙机制	
D	0.749

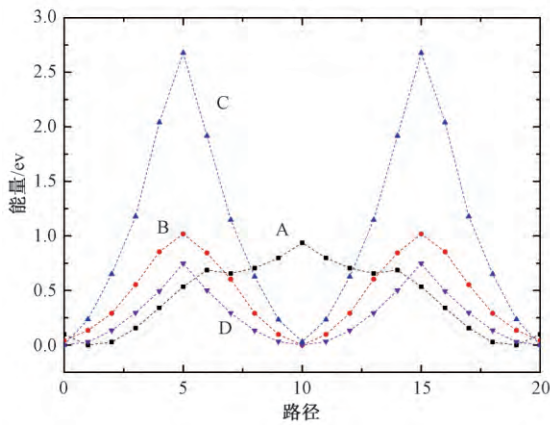


图 2 锂在顽火辉石晶格中沿着 A、B、C 和 D 等 4 条可能路径扩散的能量变化情况
Fig.2. Energy profiles for lithium diffusion along several possible paths (A , B , C , D) in enstatite lattice.

2.3 锂同位素在顽火辉石不同晶格位上的分馏作用

为了了解 Li 同位素在顽火辉石晶格内的分馏作用 ,我们计算了其在晶格填隙位和缺陷取代位间的分馏作用 相应的分馏系数用下式计算:

$$\alpha_{interstitial-vacancy} = \frac{[{}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}]_{interstitial}}{[{}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}]_{vacancy}} = \frac{\beta_{interstitial}}{\beta_{vacancy}}$$

其中 , $\alpha_{interstitial-vacancy}$ 代表 Li 同位素在不同晶格位间的分馏系数 β 代表与质量相关的同位素配分函数比 ,可通过下面一系列推导公式计算得到:

$$\beta = Q[{}^7\text{Li}] / Q[{}^6\text{Li}]$$

$$E = - k_B \cdot T \ln Q \Rightarrow Q = \exp\left(- \frac{E}{k_B \cdot T} \right)$$

那么 ,

$$\beta = \exp\left(- \frac{E}{k_B \cdot T} \right) = \exp\left(- \frac{E[{}^7\text{Li}] - E[{}^6\text{Li}]}{k_B \cdot T} \right)$$

其中 E 代表 Li 的 2 个同位素于特定温度压力条件下 ,在不同晶格位上存在时的吉布斯自由能 Q 代表 2 个同位素在某 1 种晶格位上的配分函数。 k_B 代表玻尔兹曼常数 , T 代表开尔文温度。通过上面的式子 ,我们就可以通过计算相应的吉布斯自由能的值得到 $\alpha_{interstitial-vacancy}$ 的值。我们选取 300、1000 和 1500 K 3 个温度点在 10 GPa 的压力条件下计算了相应的分馏系数值 ,见表 4。结果表明 ,在 10 GPa 条件下 ,温度从 300 K 升高到 1500 K ,分馏系数从 1.0510(51.0%) 迅速降低到 1.0026(2.6%) ,指示温度是 Li 同位素在顽火辉石晶格中不同晶格位上的分馏作用的 1 个重要的影响因素。

而且从表 4 的数据可以看出 ,Li 的重同位素更倾向于以填隙位的方式存在于顽火辉石晶格中 相反的轻同位素则更易进入 Mg 空位存在。

表 4 经典力场方法结合相关经验势参数计算 10 GPa , 300~1500 K 条件 Li 同位素在顽火辉石晶格的填隙位和空缺取代位间的分馏作用

Table 4. The force-field modelling combined relevant empirical potentials calculated fractionations between isotope Li species incorporated in the enstatite structure via the interstitial and vacancy substitution mechanisms at 10 GPa , 300-1500 K.

p/GPa	T/K	质量相关的同位素		同位素分	
		配分函数比		分馏系数	$\Delta_{inter-vac} / \%$
		$\beta_{interstitial}$	$\beta_{vacancy}$		
300		1.44095	1.37103	1.0510	51.0
10	1000	1.27698	1.26961	1.0058	5.8
	1500	1.26735	1.26409	1.0026	2.6

3 讨论与结论

Li 在顽火辉石中可通过填隙位机制和取代空位机制的路径进行迁移 ,通过我们的计算发现 ,Li 以填隙位机制迁移的迁移活化能为 0.749 eV ,以取代空位机制迁移的迁移活化能为 0.937 eV ,证明 Li 更容易以填隙位机制在顽火辉石晶格中迁移。Li 以取代空位机制迁移时一定程度上与 Li-Mg 交换速度 ,Mg 空位浓度有关。Li 同位素在不同晶格位上的分馏作用计算表明 , ${}^7\text{Li}$ 会更多的存在于晶格的填隙位上 , ${}^6\text{Li}$ 则会相对更多的进入 Mg 空位中。因为 Li 同位素这样的分馏行为 ,致

使共生矿物相间会存在 Li 同位素的组成差异。

在低温条件下,⁷Li 会被固定在填隙位上,当温度升高时,其移动性逐渐变强,而⁶Li 的迁移速率一定程度上会受控于 Mg 空位的浓度。我们认为这种 Li 在地幔矿物晶体内部不同晶格位上分馏的行为是绝大多数幔源物质中 Li 同位素分馏的主要原因,可用于解释浅部幔源岩石中低 $\delta^7\text{Li}$ 的特征^[25] 及冷却驱动的同位素分馏作用模型^[10] 等科学问题。

致谢:感谢 Julian Gale 教授提供最新版本的 GULP 软件包以及中国科学院百人计划、中组部“青年千人计划”、中国科学院地质与地球物理研究所地球与行星物理重点实验室开放课题的经费资助。

参 考 文 献:

- [1] Ionov D A, Seitz H M. Lithium abundances and isotopic compositions in mantle xenoliths from subduction and intra-plate settings: mantle sources vs. eruption histories [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2008, 266(3-4): 316-331.
- [2] Magna T, Day J M D, Mezger K, et al. Lithium isotope constraints on crust-mantle interactions and surface processes on Mars [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 162: 46-65.
- [3] Marschall H R, Pogge von Strandmann P A E, Seitz H M, et al. The lithium isotopic composition of orogenic eclogites and deep subducted slabs [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2007, 262(3-4): 563-580.
- [4] Seitz H M, Brey G P, Stachel T, et al. Li abundances in inclusions in diamonds from the upper and lower mantle [J]. *Chemical Geology*, 2003, 201(3-4): 307-318.
- [5] Seitz H M, Brey G P, Lahaye Y, et al. Lithium isotopic signatures of peridotite xenoliths and isotopic fractionation at high temperature between olivine and pyroxenes [J]. *Chemical Geology*, 2004, 212(1-2): 163-177.
- [6] Seitz H M, Woodland A B. The distribution of lithium in peridotitic and pyroxenitic mantle lithologies - an indicator of magmatic and metasomatic processes [J]. *Chemical Geology*, 2000, 166(1-2): 47-64.
- [7] Teng F Z, McDonough W F, Rudnick R L, et al. Lithium isotopic systematics of granites and pegmatites from the Black Hills, South Dakota [J]. *American Mineralogist*, 2006, 91(10): 1488-1498.
- [8] Trail D, Cherniak D J, Watson E, et al. Li zoning in zircon as a potential geospeedometer and peak temperature indicator [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2016, 171(3): 25.
- [9] Woodland A B, Seitz H M, Altherr R, et al. Li abundances in eclogite minerals: a clue to a crustal or mantle origin? [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2002, 144(1): 128-130.
- [10] Gallagher K, Elliott T. Fractionation of lithium isotopes in magmatic systems as a natural consequence of cooling [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2009, 278(3-4): 286-296.
- [11] Pogge von Strandmann P A E, Elliott T, Marschall H R, et al. Variations of Li and Mg isotope ratios in bulk chondrites and mantle xenoliths [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(18): 5247-5268.
- [12] Jeffcoate A B, Elliott T, Kasemann S A, et al. Li isotope fractionation in peridotites and mafic melts [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71(1): 202-218.
- [13] Magna T, Wiechert U, Halliday A. New constraints on the lithium isotope compositions of the Moon and terrestrial planets [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2006, 243(3-4): 336-353.
- [14] Lodders K. Solar system abundances and condensation temperatures of the elements [J]. *The Astrophysical Journal*, 2003, 591(2): 1220-1247.
- [15] Grant K J, Wood B J. Experimental study of the incorporation of Li, Sc, Al and other trace elements into olivine [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(8): 2412-2428.
- [16] Richter F, Watson B, Chaussidon M, et al. Lithium isotope fractionation by diffusion in minerals. Part 1: pyroxenes [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 126: 352-370.
- [17] Gale J D. GULP: a computer program for the symmetry-adapted simulation of solids [J]. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1997, 93(4): 629-637.
- [18] Catlow C R A. Oxygen incorporation in the alkaline earth fluorides [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1977, 38(10): 1131-1136.
- [19] Lewis G V, Catlow C R A. Potential models for ionic oxides [J]. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 1985, 18(6): 1149-1161.
- [20] Sanders M J, Leslie M, Catlow C R A. Interatomic potentials for SiO₂ [J]. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1984(19): 1271-1273.
- [21] Palin E J, Dove M T, Welch M D, et al. Computational investigation of Al/Si and Al/Mg ordering in aluminous tremolite amphiboles [J]. *Mineralogical Magazine*, 2005, 69(1): 1-20.
- [22] Palin E J, Guiton B S, Craig M S, et al. Computer simulation of Al-Mg ordering in glaucophane and a comparison with infrared spectroscopy [J]. *European Journal of Mineralogy*, 2003, 15(5): 893-901.
- [23] Zhang F W, Wright K. Coupled (Li⁺, Al³⁺) substitutions in hydrous forsterite [J]. *American Mineralogist*, 2012, 97(2-3): 425-429.
- [24] Zhang F W, Wright K. Lithium defects and diffusivity in forsterite [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, 91: 32-39.
- [25] Nishio Y, Nakai S I, Yamamoto J, et al. Lithium isotopic systematics of the mantle-derived ultramafic xenoliths: implications for EM1 origin [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2004, 217(3-4): 245-261.