

同结线附近 $Ab_xAn_xDi_y$ 系列硅酸盐熔体结构及其结晶相的光谱研究*

谭劲 王卫锋 赵珊茸 张德 莫宣学

TAN Jin, WANG WeiFeng, ZHAO ShanRong, ZHANG De, MO XuanXue

中国地质大学材料科学与化学工程学院, 武汉 430074

Department of Materials Science and Chemical Engineering, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

2002-01-24 收稿, 2002-09-15 改回.

Tan J, Wang WF, Zhao SR, Zhang D and Mo XX. 2003. Studies on melt structure and crystallization of $Ab_xAn_xDi_y$ silicate melts near cotectic-line by Raman spectroscopy. *Acta Petrologica Sinica*, 19(1):120-124

Abstract From high-temperature molten, a series of silicate melts near cotectic-line were quenched or cooled with different rate. The experiment samples are analyzed by micro-Raman spectroscopy. The changes of melt structure of $Ab_xAn_xDi_y$ silicate melts across phase border are compared systematically. The heredity of crystal structure from melt structure is also discussed. It is shown that the relative concentration of melt structure unit varies abruptly in some extent across the phase border. The changes of melt structure have different effects on melt viscosity and density. The Raman spectroscopy measurements indicate that silicate glass structure is insensitive to cooling rate. From the point of heredity of crystal from melt, it means that the crystal growth units are closely related with melt structure units.

Key words Silicate melt, Melt structure, Raman spectroscopy, Phase diagram, Crystallization

摘要 通过高温熔融, 对同结线附近一系列硅酸盐熔体进行淬冷或不同速度冷却。实验获得的样品经过显微拉曼光谱分析, 对比研究了 $Ab_xAn_xDi_y$ 系列熔体在同结线附近熔体结构跨相区变化情况, 以及析出晶体对相应熔体结构的继承特点。熔体结构单元相对含量, 在相界线两侧有某种程度的突变。熔体结构的变化对熔体的粘度、密度影响不同。拉曼光谱检测显示, 硅酸盐玻璃的结构对降温速度变化不敏感。晶体对其相应熔体结构的部分继承作用, 可能意味着晶体生长单元与熔体结构单元密切相关。

关键词 硅酸盐熔体; 熔体结构; 拉曼光谱; 相图; 结晶作用

中图法分类号 P588.114

1 引言

岩浆是一个多组分的复杂硅酸盐熔体, 在岩浆作用过程中所发生的各种物理化学变化与熔体结构紧密相关。随着熔体结构检测方法的改进和计算机技术的发展, 在认识硅酸盐熔体结构方面正朝着原位实时 (*in-situ*) 以及量化的方向发展 (Mysen *et al.*, 1994, 1996)。通过对各种成分的熔体在不同的温度条件下的研究, 硅酸盐熔体的聚合结构理论日

益完善, 并且发现在大多数所研究的成分和温度范围内, 熔体中共存的结构单元主要是: $SiO_3(Q^2)$, $Si_2O_5(Q^3)$, $SiO_2(Q^4)$ 等类型, 它们之间存在着相互平衡的制约关系: $2Q^3 = Q^2 + Q^4$, 其中 Q 的上标表示结构单元中所含的桥氧数量。碱金属、碱土金属等变网离子, 在熔体结构中的位置基本上遵循等价互换; 成网离子 Si、Al 在四面体基本结构单元的作用相同, 并且也可以互换 (Stebbins *et al.*, 1995; Neuvill *et al.*, 1996)。由于研究手段还是有限, 硅酸盐熔体结构的研究仍然困难重重, 尤其是相对复杂的熔体系统。

* 国家自然科学基金(项目编号:49903005)资助项目。

第一作者简介: 谭劲, 男, 1966年10月生, 硕士, 副教授, 岩石学及无机材料, E-mail: jin.tan@kcl.ac.uk

钠长石 (Ab) - 钙长石 (An) - 透辉石 (Di) 三元体系, 即 $NaAlSi_3O_8 - CaAl_2Si_2O_8 - CaMgSi_2O_6$ 硅酸盐体系, 很早就用来研究模拟中基性岩浆的作用过程 (Weill *et al.*, 1980)。这次选取该体系三元相图成分中线交于同结线附近的系列成分 $Ab_xAn_xDi_y$, 高温熔体通过淬冷成玻璃或以不同降温速度快速冷却, 获得的样品用显微拉曼光谱检测分析其熔体结构, 以及结晶产物的晶体结构。试图找出熔体结构在该体系相图的相界线附近的变化规律, 熔体结构与非平衡态析出晶体的结构关系。

2 实验与检测方法

在钠长石 (Ab)- 钙长石 (An)- 透辉石 (Di) 三元体系的相图中, 沿成分中线近似等间距跨相区选取四种硅酸盐成分。成分点在同结线附近的位置如图 1 所示。样品的化学组成及其有关参数见表 1 所列。样品用分析纯级的碳酸盐和氧化物混料配制, 于 1450℃ 温度用铂坩埚熔制 1 小时, 取出置于水中淬冷成玻璃。玻璃样品经过粉碎过 200 目筛后, 又重新熔制一遍。经过再次粉碎后, 玻璃样过 350 目筛, 加少量聚乙烯醇溶液作粘结剂压制成片, 作为原始样品待用。

表 1 硅酸盐熔体的化学成分 (wt%) 和有关参数

Table 1 Silicate melt chemical composition (wt%) and related parameters

Sample number	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	Ab-An-Di Composition	NBO/T	Liquidus temperature (°C)
1	55.54	14.01	18.21	9.40	2.84	Ab ₂₂ An ₂₂ Di ₅₆	0.768	1275
2	55.54	16.00	17.13	8.10	3.24	Ab _{25.5} An _{25.5} Di ₄₉	0.649	1250
3	55.56	17.64	16.22	7.01	3.57	Ab _{28.5} An _{28.5} Di ₄₃	0.547	1250
4	55.56	18.98	15.49	6.14	3.84	Ab ₃₁ An ₃₁ Di ₃₈	0.469	1275

把原始样品分割成锥形, 放置于铂丝环中 (直径约 4mm), 用铂丝悬挂于高温淬冷炉的均温区, 进行高温实验。炉内温度用单 PtRh(S 分度) 热电偶测定, 温度变化由程序控制, 控温精度 ±3℃。样品在高温状态会由于熔体的表面张力作用, 而成液滴状附着在铂环上。实验是在常压空气中进行的。所有样品均缓慢升温到 1350℃ 处保温 1 小时, 接着分两种情况处理。一是直接从最高温状态让样品落入水中淬冷成玻璃, 作为熔体结构分析用的样品。二是以不同的降温速度冷却到 600℃ 再淬冷; 当冷却速度低于 5℃/min 时, 样品会发生结晶作用。以上获得的样品, 经过轻度压碎处理后, 可直接用来进行显微拉曼光谱的检测, 或者磨制成薄片再测试。所用的显微拉曼光谱仪的型号为: Renishaw System RM-100, 激光源为 Ar 离子 514nm 绿激光。玻璃样品的拉曼光谱由于信噪比不大, 进行了背景基线校正和 85% 的平滑处理; 晶体的信号很强, 拉曼光谱未作平滑校正处理。

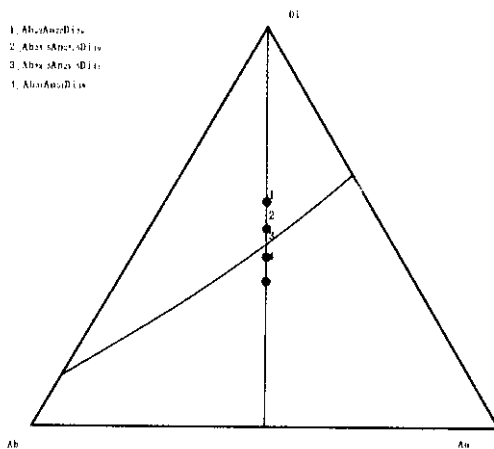


图 1 $Ab_xAn_xDi_y$ 系列硅酸盐熔体在 Ab - An - Di 相图中的位置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the position of $Ab_xAn_xDi_y$ series silicate melts in Ab - An - Di phase diagram

3 结果与讨论

3.1 淬冷玻璃样品的拉曼光谱结构特点

$Ab_xAn_xDi_y$ 系列熔体的淬冷玻璃, 其拉曼光谱具有相似的谱线形状, 如图 2 所示。光谱可以分为高频区: 850 ~ 1250 cm^{-1} 和低频区: 400 ~ 650 cm^{-1} 。高频区是一个较强并且较宽的频带 (半高宽约 120 cm^{-1}), 谱峰中心在 1000 cm^{-1} 。而低频区存在两个可明显分辨出来的频带谱峰, 中心分别靠近 500 cm^{-1} 和 600 cm^{-1} 。

高频区谱峰呈不对称状, 峰的肩部在 950 cm^{-1} 附近, 峰的长尾部在 1200 cm^{-1} 附近。该高频范围的频带, 一般认为是各种熔体结构单元, 如 Q^2 、 Q^3 、 Q^4 的 Si-O 伸缩振动的复合结果, 其中 O 可以是桥氧或是非桥氧。但是从主峰位置在 1000 cm^{-1} 附近, 可知以含非桥氧比例大的结构单元的贡献为

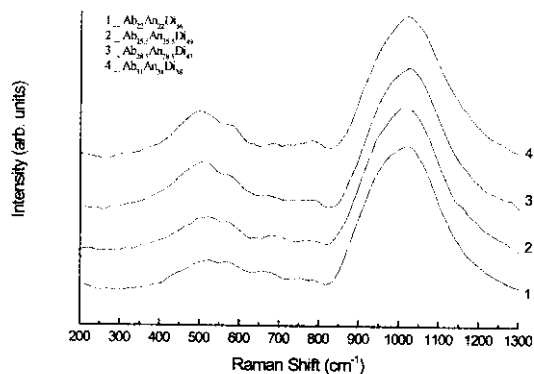


图2 $Ab_xAn_xDi_y$ 系列硅酸盐熔体淬冷成玻璃样品的拉曼光谱对比

Fig. 2 Raman spectra comparison of quenched glass samples of $Ab_xAn_xDi_y$ series silicate melts

主,而且 Q^2 结构单元在熔体中应该是占主导含量(Mysen *et al.*, 1994, 1996; McMillan *et al.*, 1992)。详细的熔体结构单元的含量分布,需要通过曲线拟合,以及在结构单元的散射截面因子可知的条件下才能获得。在这次实验的该系列硅酸盐熔体成分范围,高频区谱峰变化较小,只是在斜长石首晶区的比在透辉石首晶区的谱峰略微尖锐,在这里不作进一步曲线拟合分析。从总体的拉曼图谱特征来看,该高频区占主体地位,反映了熔体中具有丰富的含非桥氧结构单元。这一特征与该系列熔体的 NBO/T 值在 0.768~0.467 之间是比较吻合的。

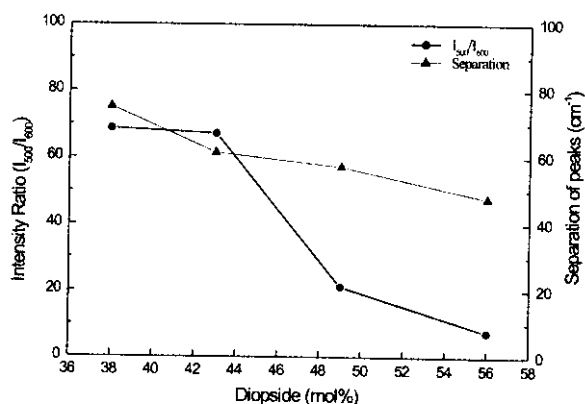


图3 拉曼光谱中 500cm^{-1} 和 600cm^{-1} 附近的谱峰强度比值以及两峰间距随透辉石含量的变化

Fig. 3 The variation of intensity ratio of near 500cm^{-1} and 600cm^{-1} peaks in Raman spectra and the separation of these two peaks as a function of diopside content

在低频区,谱峰的极大值靠近 500cm^{-1} 的频带,归属于完全聚合的结构单元 $\text{SiO}_2(Q^4)$ 中 $\text{Si}-\text{O}^0$ (其中 O^0 指桥氧) 的摇摆振动的结果。谱峰极大值靠近 600cm^{-1} 的频带归属于解聚的结构单元,如 $\text{SiO}_3(Q^2)$, $\text{Si}_2\text{O}_5(Q^3)$ 等中 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 弯曲振动的结果(Phillips, 1984; Kubicki *et al.*, 1992; Mysen *et al.*, 1994)。该系列硅酸盐熔体淬冷样品的拉曼光谱中,这两个谱峰的强度比值(I_{500}/I_{600})以及两峰中心的相对距离,随 Di 含量变化而变化的情况,如图 3 所示。需要注意的是,熔体成分沿相图端元组分 Di 到对边的中线的变化是近等间距的。两个谱峰的强度比值(I_{500}/I_{600})在样品 $Ab_{25.5}An_{25.5}Di_{19}$ 与样品 $Ab_{28.5}An_{28.5}Di_{43}$ 之间发生了一定程度的突变,这正好与熔体成分跨越相图中相界线吻合。若是以 I_{500}/I_{600} 的比值大小代表熔体中完全聚合的结构单元与解聚的结构单元的相对含量,则就意味着在 $Ab-An-Di$ 体系中,在同结线两边的结晶区里,完全聚合的结构单元与解聚的结构单元的相对含量发生了一定程度的突变。正如在两个结晶区里首先结晶出来的晶体种类不同的情形那样。从上述结果可知,相图的结晶区划分可能有着熔体结构的内在因素。

熔体粘度主要取决于熔体的实际聚合程度(莫宣学, 1985; Mysen *et al.*, 1988)。同结线两边熔体结构的突变性,也就决定了熔体粘度在同结线两边的不连续性。这恰好与 Weill *et al.* (1980) 研究 $Ab-An-Di$ 体系液相线面的粘度在同结线附近的分布是一致的。从图 3 中还可知,沿这一成分中线方向,在斜长石结晶区里 I_{500}/I_{600} 比值的连线斜率要比透辉石结晶区 I_{500}/I_{600} 比值的连线斜率小些,符合相图中该方向的粘度变化趋势。

在一定成分范围,熔体密度的变化可以从 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ (Al) 的键角大小的变化来分析(Xue *et al.*, 1991)。从图 2 和图 3 中低频区谱峰特征可知,随着熔体成分的变化,当 Di 从 56% 到 38% 时,即 $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Si})$ 从 0.23 到 0.29 时, 600cm^{-1} 的谱峰基本上没有变化,而对应于 500cm^{-1} 的谱峰则略微向低频方向移动。表明该系列熔体的密度逐渐减小,主要缘自于完全聚合的结构单元中 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ (Al) 的键角逐渐增大。但谱峰的移动是渐变的,在同结线的两侧没有明显的跳跃。因此,熔体的密度变化也是近似连续的。这一特征与 Weill (1980) 的结果也是吻合的。另外,也说明了在相界线两边,并不是所有的熔体性质都要发生较大变化。

3.2 不同冷却速度形成的玻璃样品的拉曼光谱结构特点

把各种成分的硅酸盐熔体,以不同冷却速度形成玻璃样品。实验结果表明,不论是复杂的 $Ab-An-Di$ 硅酸盐体系,还是简单的 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ 硅酸盐体系,在常规淬冷或冷却方法的降温速度变化范围内,某一样品在不同降温速度下形成的玻璃样品,拉曼光谱学特征区别很少,如图 4 所示。对于成分为 $Ab_{28.5}An_{28.5}Di_{43}$ 的样品,由于成分复杂,谱峰较宽。在分析误差范围内,基本上看不出变化。不过对于成分相对简单的 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ 熔体,可以发现随着降温速度的增加,

代表解聚结构单元中 Si—O—Si 弯曲振动的 600cm^{-1} 谱峰以及代表链状环状结构单元的 $\text{SiO}_3(\text{Q}^2)$ 中 Si—O⁻ (其中 O⁻ 表示非桥氧) 伸缩振动的 950cm^{-1} 谱峰得到微弱但明显的增强。参照高温熔体实时测量的资料 (Mysen *et al.*, 1994), 这一特点说明了随着降温速度的增加, 淬冷形成的玻璃越来越有利于保留高温熔体结构。所以, 熔体冷却的热历史对熔体(玻璃)的结构是有影响的, 而且对不同成分的熔体的影响程度不一样。

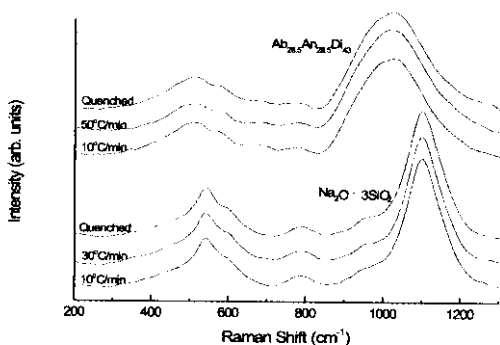


图 4 $Ab_{28.5}An_{28.5}Di_{43}$ 熔体与 $Na_2O \cdot 3SiO_2$ 熔体在不同降温速度冷却下所形成的玻璃拉曼光谱对比

Fig. 4 Comparison of Raman spectra of $Ab_{28.5}An_{28.5}Di_{43}$ and $Na_2O \cdot 3SiO_2$ glasses formed under different melt cooling rate

由于这种熔体结构差异较小, 也说明在降温过程中, 熔体结构可以有时间和能力松弛调整到与低温基本对应的结构状态, 因此给准确检测降温速度变化给玻璃结构的细微差异带来了很大困难。即使在玻璃转化点附近, 可能这种结构的调整会有较大的滞后, 过冷熔体会保留一些相对高温的结构特征, 但由于温度间距不大, 结构的差别也不会太大, 如上面的 $Ab_{28.5}An_{28.5}Di_{43}$ 的样品, 拉曼谱上反映不明显。但是, 大量实验结果表明, 不同的热历史条件下 (例如不同的降温速度) 形成的硅酸盐淬冷玻璃样品, 其密度、热焓等物性的测量值是明显不同的 (Wilding *et al.*, 1995, 1996)。这些现象可能与硅氧结构单元在三维空间的无序连接方式有关, 比如, 结构中的空隙大小、空隙的多少等, 属于更高一级的结构特点。拉曼光谱是通过分子或原子振动能量来反映成份、键强、键长、配位等结构信息的, 即近程的基本结构信息。所以, 对于不同的热历史条件下形成的硅酸盐淬冷玻璃样品的结构差异, 还需要谱学手段与量热学方法、分子动力学模拟等其他手段结合起来进一步研究。

3.3 快冷结晶的晶体拉曼光谱特点

当熔体的降温速度减少到 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的时候, $Ab_{22}An_{22}Di_{56}$ 样品和 $Ab_{31}An_{31}Di_{38}$ 样品, 均会在液滴状样品上发生由表及里的结晶作用。它们分别结晶出透辉石和斜长石, 两个

样品中的结晶体积含量可达 5% 左右。结晶种类与熔体成分所处的相图结晶区一致。在结晶量较少的时候, 与晶体共存的主体玻璃基质的拉曼谱与淬冷玻璃几乎一样。在当降温速度为 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 时, 两个样品的结晶体积含量可达 30%。透辉石的晶体形貌呈现较为规则的枝晶, 而斜长石的晶体形貌为帚状的不规则枝晶。这些晶体形貌及样品整体光学显微结构, 与一种快冷的火山岩—玻镁安山岩 (Boninite) (谭劭等, 1998) 的显微结构很相似, 也十分类似 Lofgren (1980) 报导的有关实验研究硅酸盐结晶动力学的矿物形貌。

在降温速度为 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 的时候, $Ab_{22}An_{22}Di_{56}$ 样品中的透辉石和 $Ab_{31}An_{31}Di_{38}$ 样品中斜长石, 它们的拉曼光谱如图 5 所示。其中透辉石的图谱特征与拉曼谱仪的标准数据库较为吻合, 表现为: 代表 Si—O⁻ (其中 O⁻ 表示非桥氧) 伸缩振动的 1000cm^{-1} 谱峰很强, 代表辉石晶体中链状聚合体 Si—O—Si 弯曲振动的峰从熔体中的 600cm^{-1} 向高频端移动到 670cm^{-1} , 其谱峰强度大为增强, 指示在晶体中 Si—O—Si 键长变短或键角的变小。这两个谱峰强度的明显增加和半高宽的变窄, 对应于晶体中长程有序度的主导地位。斜长石的拉曼图谱特征与拉曼谱仪的标准数据库有较大的差别, 表现为: 除了代表完全聚合结构单元中 Si—O⁰ 的摇摆振动峰很强以外, 其谱峰的极大值靠近 500cm^{-1} 的频带; 同时还有代表非桥氧参与的 Si—O⁻ 伸缩振动的 1000cm^{-1} 谱峰, 以及代表链状或环状聚合体的 Si—O—Si 弯曲振动 670cm^{-1} 的谱峰也较强。对该样品中多个斜长石的测量都得出了如上一致的结果。根据曾荣树 (1986) 的研究, 在过冷度较大的非平衡条件下, 结晶出来的斜长石晶体中, 会发生不同程度 Ca+Mg 取代 Al 的置换作用, 导致有一定量的麦肯齐分子 ($\text{CaMgSi}_3\text{O}_8$) 作为斜长石的端元组分。 $\text{CaMgSi}_3\text{O}_8$ 的 NBO/T = 1.33, 指示在非平衡条件下结晶的斜长石必然会有非桥氧结构单元的存在。这次非平衡结晶斜长石的拉曼结果也就映证了上述结论, 反过来也可利用 1000cm^{-1} 峰的相对强度来推测麦肯齐分子的相对含量。由于显微拉曼光谱的激光束直径为几个微米, 分辨率有限, 因此也不能排除在斜长石结晶过程中, 有微米级以下的透辉石成分以某种生长机制方式并入 (或镶嵌进入) 主体斜长石晶体的可能性。

对比图 2 与图 5, 可以发现在 $Ab-An-Di$ 体系相图的两个结晶区, 首先结晶出来的晶体结构与对应的熔体结构有着部分的结构继承关系。尤其是在这种快冷的非平衡条件下, 这种结构继承特点表现得更为明显。斜长石晶体主要继承了完全聚合结构单元的特点, 使拉曼光谱中 500cm^{-1} 谱峰得到保留并且大为增强, 同时还明显继承了一些富含非桥氧的结构单元的特点。透辉石主要继承了含非桥氧的解聚结构单元, 在拉曼图谱中 1000cm^{-1} 谱峰明显, 而代表完全聚合结构单元的 500cm^{-1} 谱峰基本消失。

上述这种结构继承关系只是说明, 某种熔体的熔体结构中往往含有其对应的首先结晶晶体的相类似结构单元或结构片段, 但不是晶体结构本身。拉曼光谱的特征反映, 结晶

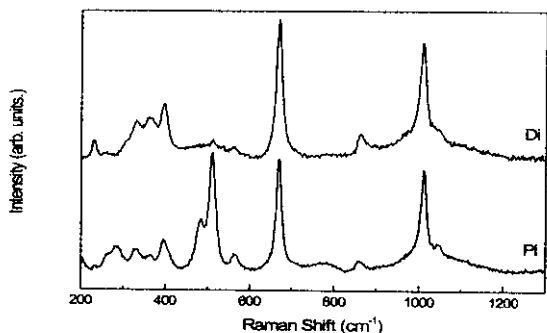


图5 以2°C/min降温冷却结晶出的透辉石(Di)和斜长石(Pl)拉曼光谱特征。透辉石结晶于 $Ab_{22}An_{22}Di_{56}$ 熔体,斜长石结晶于 $Ab_{31}An_{31}Di_{38}$ 熔体

Fig. 5 The Raman spectrum characteristics of diopside (Di) and plagioclase (Pl) crystallized at 2°C/min cooling rate. Diopside crystallized in $Ab_{22}An_{22}Di_{56}$ melt, plagioclase crystallized in $Ab_{31}An_{31}Di_{38}$ melt.

过程可能并不是单个原子或离子在晶体上的生长,很可能是离子集团的协同行为。结晶出来的晶体结构与熔体结构是有着本质不同的,当然有谱峰的消失和新的谱峰出现,晶体的谱峰锐利则很好地代表了长程有序的晶格点阵特点。

4 结论

经过高温实验以及样品的拉曼光谱分析和对比,从上述结果与讨论中可以得出如下几点认识。

(1) 熔体中的熔体结构单元相对含量,在相界线两侧有某种程度的突变。与熔体结构单元种类直接相关的粘度也会随着熔体结构的突变而不连续。但一定成分范围内的熔体的密度变化主要与硅氧键角有关,所以在相界线两侧的变化不大。

(2) 在常规的淬冷和冷却方法所导致的降温速度变化范围内,硅酸盐熔体所形成的玻璃的结构变化不大。玻璃转变温度以上,熔体在冷却过程有足够的能弛调整其结构与对应温度相适应。从实验也发现随着降温速度的增加,淬冷形成的玻璃越来越有利于保留高温熔体结构的特征。

(3) 相图的不同结晶区里析出的晶体,对其相应的熔体的结构有着部分继承的作用。在快速冷却的非平衡条件下,这种结构继承现象更加明显。在硅酸盐熔体中的晶体生长,熔体结构单元的协同行为很重要。

致谢 本研究工作是在国家自然科学基金资助下完成的,项目编号:49903005。作者感谢何谋春同志耐心细致的拉曼光谱测试工作。感谢沈上越教授、王文魁教授的帮助和讨论。

References

- Kubicki JD, Hemley RJ and Hofmeister AM. 1992. Raman and infrared study of pressure-induced structural changes in $MgSiO_3$, $MgCaSi_2O_6$ and $CaSiO_3$ glass. *American Mineralogist*, 77:258-269
- Lofgren G. 1980. Experiment studies on the dynamic crystallization of silicate melts. In: Hargraves (ed.). *Physics of magmatic processes*. New Jersey: Princeton University Press. 487-551
- McMillan P, Wolf GH and Poe B. 1992. Vibrational spectroscopy of silicate liquids and glasses. *Chemical Geology*, 96:351-366
- Mo Xuanxue. 1985. Magma melt structure. *Science and Technology Information of Geology*. 4(2):21-31 (in Chinese)
- Mysen BO. 1988. *Structure and properties of silicate melts*. Elsevier, Amsterdam
- Mysen BO and Frantz JD. 1994. Silicate melts at magmatic temperatures; in-situ structure determination to 1651°C and effect of temperature and bulk composition on the mixing behavior of structure units. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 117:1-14
- Mysen BO. 1996. Haploandesitic melts at magmatic temperatures; in-situ, high-temperature structure and properties of melts and the join $K_2Si_4O_9 - K_2(KAl)_4O_9$ to 1230°C at atmospheric pressure. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60:3665-3685
- Neuville DR and Mysen BO. 1996. Role of aluminium in the silicate network; In-situ, high-temperature study of glasses and melts on join $SiO_2 - NaAlO_2$. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60:1727-1737
- Phillips JC. 1984. Spectroscopy origin of anomalously narrow Raman lines in network glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 54:323-355
- Stebbins JF, Sen S and Farnan I. 1995. Silicate species exchange, viscosity and crystallization in a low-silica melts; In-situ high-temperature MAS NMR spectroscopy. *American Mineralogist*, 80:861-864
- Tan Jin, Zhao Shanrong, Mo Xuanxue and Den Jinfu. 1998. Morphology and crystal growth style of pyroxene in boninite. *Acta Mineralogica Sinica*, 18(2):225-229 (in Chinese)
- Weill DF, Hon R, and Navrotsky A. 1980. The igneous system $NaAlSi_3O_8 - CaAl_2Si_2O_8 - CaMgSi_2O_6$ variations on a classic theme by Bowen. In: Hargraves (ed.). *Physics of magmatic processes*. New Jersey: Princeton University Press. 49-92
- Wilding M, Webb S, Dingwell D. 1995. Evaluation of relaxation geospeedometer for volcanic glasses. *Chemical Geology*, 125:137-148
- Wilding M, Webb S, Dingwell D, Ablay G and Marti J. 1996. Cooling rate variation in natural volcanic glasses from Tenerife, Canary Islands. 125:151-160
- Xue X, Stebbins JF, Kanzaki M, McMillan PF and Peo B. 1991. Pressure-induced silicon coordination and tetrahedral structural changes in alkali oxide-silica melts up to 12 GPa; NMR, Raman, and infrared spectroscopy. *American Mineralogist*, 76:8-26
- Zeng Rongshu. 1986. MacKenzie's molecule ($CaMgSi_3O_8$) — The Mg-feldspar in the plagioclase solid solution in undercooled crystallization condition. *Abroad Geology*, 12:1-4 (in Chinese)

附中文参考文献

- 莫宣学. 1985. 岩浆熔体结构. *地质科技情报*, 4(2):21-31
- 谭劲, 赵珊茸, 莫宣学, 邓晋福. 1998. 玻镁安山岩中辉石枝晶的形貌与晶体生长方式. *矿物学报*, 18(2):225-229
- 曾荣树. 1986. 肖齐分子($CaMgSi_3O_8$)—在过冷却结晶条件下存在于斜长石固溶体的含镁长石. *国外地质*, 12:1-4