

اثر کربنات ها و کلیمانیت زنجان در رشد کریستال های لعاب کریستالین بوردار

کاوه ارزانی^۱، زیارتعلی نعمتی^۲، محسن گودرزی^۱

^۱ دانشکده مهندسی مواد، واحد علوم و تحقیقات دانشگاه آزاد اسلامی

^۲ دانشکده مهندسی علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف

dr_kaveh_arzani@yahoo.com

چکیده: ایجاد کریستال های درشت در داخل لعاب کاشی و پرسلان باعث اختلاف در انکسار نور گشته و علاوه بر ایجاد ماتی در سطح، عامل ایجاد رنگ نیز به شمار می رود. لذا مطالعه نحوه تشکیل و رشد کریستال ها در لعاب، مطالعه رفتار نوری کریستال ها و تاثیر مواد اولیه مورد استفاده در ساخت لعاب دارای اهمیت فراوانی است. در این تحقیق فریت پایه ترانسپارنت حاوی عنصر بور با پودر اکسید روی به عنوان عامل اصلی ایجاد کریستال سیلیکات روی سنتزی (ویلیمیت) در لعاب پایه مورد استفاده قرار گرفت و اثر کربنات های باریم، استرانسیم، منیزیم و کلیمانیت زنجان در ایجاد کریستال های درشت (ماکروکریستال) سیلیکات روی در سطح لعاب پخته شده مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که رشد کریستال های سیلیکات روی در دمای ۱۰۱۰ الی ۱۱۸۰ °C شروع گشت، بطوریکه سرد کردن سطح لعاب در دمای فوق باعث ایجاد میکروکریستال ها شد. مطالعات فوق مشخص نمود کربنات باریم سبب ماتی در سطح لعاب، رشد کریستال ها و مانع از ایجاد میکرو کریستال ها و تکثیر آن ها ضمن سرد کردن می گردد. کربنات استرانسیم سبب ماتی در سطح لعاب، رشد کریستال و عامل ایجاد میکرو کریستال ها ضمن سرد کردن می شود. کربنات منیزیم سبب ماتی وزیبابی سطح لعاب، ایجاد کریستال های متراکم و عامل ایجاد میکرو کریستال ها و تکثیر مناسب آن ها ضمن سرد کردن می گردد. کلیمانیت زنجان یک برات کلسیم- منیزیم است. افزایش مقدار بور در ترکیب لعاب پایه باعث کم شدن ویسکوزیته فاز مذاب و امکان رشد بیشتر کریستال ها می شود. افزایش مقدار کلسیم و منیزیم در ترکیب لعاب پایه تاثیر منفی در رشد کریستال ها نشان می دهد و در مجموع کلیمانیت زنجان را به عنوان یک ماده نامناسب در تولید لعاب مات معرفی می نماید.

کلمات کلیدی: ماکروکریستال، میکرو کریستال، انکسار نور، اکسیدروی، ویلیمیت.

۱- مقدمه

از نظر واژه شناسی، لعاب به ماده شیشه ای شفاف (ترانسپارنت^۱) یا کدر (اوپک^۲) می گویند که طی فرایند پخت به منظور ایجاد ویژگی هایی از قبیل: زیبایی و عدم نفوذ پذیری در برابر رطوبت و ... در سطح بدنه های سرامیکی به شکل پوششی به ضخامت ۰/۱۵ تا ۰/۴ میلیمتر چسبیده به سطح بدنه ایجاد شده است [۱]. به طور کلی می توان چهار مکانیزم را علت کدری^۳ لعاب معرفی کرد. مثل کدری ناشی از حضور رنگ دانه ها در لعاب، کدری ناشی از جدایش فازی در لعاب، کدری ناشی از عدم همگنی لعاب و کدری ناشی از حضور گازها در لعاب. در مکانیزم کدری لعاب های کریستالین، کدری از جدا شدن کریستال ها هنگام تبرید ایجاد می شود. برای این منظور باید امکاناتی را فراهم کرد تا جوانه های کریستالی زیادی به وجود آیند. یک چنین تبلوری از ذرات کوچک با ضریب شکست زیاد باعث ایجاد مرزهای فازی واضح و مشخص و توزیع یکنواخت نور می شود. بهترین شرایط برای کدر کردن لعاب در این روش، به دست آوردن اندازه مناسب و توزیع مناسب ذرات کریستالی است که از طریق ترکیب، سیالیت مذاب و سرعت تبرید مناسب حاصل می شود [۲]. همچنین اگر کریستال های ایجاد شده، سطح اولیه مذاب را شکسته و از آن محل به سمت

¹ Transparent

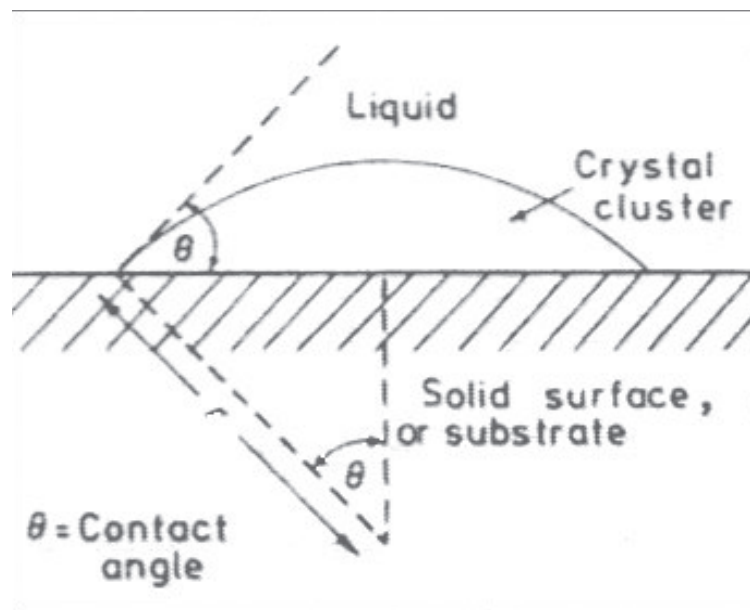
² Opaque

³ opacity

داخل لایه رشد کند، منجر به مات شدن سطح خارجی لعاب می شوند [۳].

۲- مطالعات نظری

در جلاسنج ها، بازتاب نور تحت همان زاویه تابش اندازه گیری می گردد. فاکتورهایی که بر روی شدت بازتاب انعکاسی مؤثرند، صافی سطح و ضریب شکست نور لعاب هستند [۱]. وقتی در سطح لعابی کریستال ها پخش شده باشند، مرز داخلی بین اجزاء لعاب می تواند دچار بازتاب شوند و باعث ماتی لعاب می گردد. این بازتاب پراکنشی با فرض آنکه کریستال ها از حالت کره ای شکل دور نشوند توسط تئوری مای محاسبه می شود [۱]. در این حالت کدوری لعاب، در اثر تابش و شکست نور در نتیجه برخورد آن با ذرات پراکنده موجود در لعاب بوجود می آید. کریستال ها می توانند از مواد مذاب (بر اساس تئوری کینیتیکی) و یا از محلول ها، حتی گازها ساخته شوند [۴]. ایجاد کریستال در اجسام بر اساس جوانه زنی می باشد [۵]. در لعاب های سرامیکی جوانه زنی از نوع هتروژن است. در جوانه زنی هتروژن، جوانه بر روی سطح جامد خارجی که به نام زیر پایه خوانده می شود تشکیل می گردد. این زیر پایه ممکن است دیواره های ظرف باشد. شکل ۱ ذره ای را نشان می دهد که بر روی سطح جامدی (زیر پایه) که در داخل مایع واقع است تشکیل گردیده است. زاویه θ به زاویه تماس موسوم است. تغییرات انرژی آزاد در اثر تشکیل ذره فوق بر اساس رابطه ای تعریف شده است [۴].



شکل ۱- تشکیل ذره بلوری بر روی پایه جامدی که در داخل مایع واقع شده است [۱]

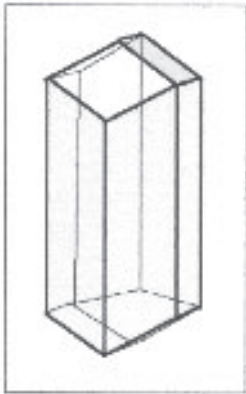
۲-۱- عوامل مؤثر در ساخت لعاب مات کریستالی

۲-۱-۱- کریستال سیلیکات روی (ویلیمیت سنتزی)

کریستال های سیلیکات روی سنتزی (ویلیمیت^۴) از لحاظ ساختاری رمیوهدرال^۵ هستند [۶] و در لعاب با توجه به مقطع هر می شکل کریستالی که تشکیل می دهد رشد طولی زیادی را دارند (شکل ۲). کریستال سیلیکات روی چون به راحتی رشد می کند لذا در ایجاد لعاب مات یک کریستال مطلوب بشمار می آید. در لعاب های حاوی سیلیکات روی، کریستال ها قابلیت رشد را با هر طولی دارا هستند، اما رشد عرضی آنها یک دوازدهم ضخامت موی انسان است.

^۴ Willmit Zn_2SiO_4

^۵ Rhombohedral



شکل ۲- کریستال ویلمیت [۶]

۲-۱-۲- بدنه مناسب

رنگ بدنه بر روی طرح های حاصل از ایجاد کریستال در لعاب اثر گذار است. با تجربیات حاصله رشد کریستال ها بر روی بدنه های ساخته شده از مواد اولیه خالص، بهتر از بدنه های دارای ناخالصی می باشد [۴]. اهل فن با این نکته موافقتند که مناسبترین بدنه برای اعمال لعاب کریستالین بدنه پرسلانی فاقد ناخالصی های رنگی است. نکته حائز اهمیت وجود مواد سیلیسی یا آلومینایی درشت دانه است که می توانند در روی سطح بدنه نقاط شروع جوانه زنی بلورها شوند و باعث به وجود آمدن مقادیر زیادی کریستال گردند. [۷].

۲-۱-۳- اجزاء تشکیل دهنده

در حالت کلی، لعاب های پایه کریستالی شامل فریت^۶، اکسید روی، سیلیکا و مواد افزودنی دیگری مثل برخی از کربنات ها و اکسیدهای فلزی و می باشد [۴].

۲-۱-۴- پخت

برای انجام تست های آزمایشگاهی کوره های الکتریکی مناسب تر هستند اما باید توجه داشت که در کوره های گازی می توان به نتایجی مانند ایجاد رنگ قرمز مسی در لعاب دست یافت. چون کریستال ها در لعاب های کریستالین در دوره سرد شدن به حالت دانه ریز تکثیر می شوند، لذا چگونگی کنترل دما در این محدوده در میزان و چگونگی رشد کریستال ها نقش به سزایی دارد. در دمای بالا، کریستال ها تمایل دارند سوزنی شکل شوند و به موازات کاهش دما، کریستال ها شکل های گوناگونی تولید می کنند. در صورت تمایل می توان دما را در یک نقطه ثابت نگاه داشت و کریستالی را بدست آورد که ساختار داخلی آن منظم است و یا با تغییر دما، کریستال هایی به شکل گل تولید کرد. کلاً کریستال های موجود در لعاب های کریستالین در دوره سرد شدن رشد می کنند. این مسئله، در طبیعت اطراف ما نیز به نوعی وجود دارد [۸]. بنابراین نکته اساسی در رشد کریستال ها، کنترل روند سرد شدن تا حدی است که شرایط دلخواه برای رشد کریستالها حاصل شود [۹]. با توجه به مطالعات نظری رنج دمای لازم که در آن بلورهای سیلیکات روی در لعاب شروع به رشد می نمایند در محدوده ۱۰۱۰ تا ۱۱۸۰ درجه سانتیگراد معرفی گشته است [۱۰].

۳- فعالیت های تجربی

در این تحقیق فریت پایه ترانسپارنت (شفاف) حاوی عنصر بور با پودر اکسید روی به عنوان عامل اصلی ایجاد کریستال سیلیکات روی سنتزی (ویلیمیت) در پایه لعاب مورد استفاده قرار گرفت و اثر کربنات های

^۶ Frit



باریم^۷، استرانسیم^۸، منیزیم^۹ و کلمانیت^{۱۰} زنگار در رشد کریستال سیلیکات روی در سطح لعاب پخته مورد بررسی قرار گرفت. در روند مطالعه چگونگی و اثر عناصر مختلف بر تشکیل فازها و نوع فازها از روش آنالیز عنصری (XRF) و روش آنالیز فازی (XRD) و جهت مطالعه بلورها (کریستال ها) از میکروسکوپ نوری استفاده شد.

۳-۱- مواد اولیه و بدنه

بر اساس اطلاعات کسب شده از مراجعه، بدنه های مناسب پوشش دادن با لعاب کریستالین باید تا حد امکان دارای پخت سفید، فاقد ترکیبات تیتانیوم و اکسید آهن، تا حد امکان فاقد ترکیبات کربناتی، دارای پرت حرارتی پائین، قابل تامین از منابع داخلی و بعثت تنوع ترکیب بدنه ها دارای محدوده رنج پخت وسیعی در محدوده ۱۱۹۰ تا ۱۲۳۰ درجه سانتیگراد باشند. جهت تامین بدنه های مورد نیاز براساس دستورالعمل های آزمایشگاهی چندین فرمول طراحی و آزمایش گشت نهایتاً بدنه آزمایشگاهی دارای خواص مناسب با مخلوطی از فلدسپات سدیک و پتاسیک دلیجان، فلدسپات سدیک زنگار، بالکلی آباده، کائولن طبس و سیلیس همدان طراحی گشت. که در مجموع دارای ترکیب شیمیائی آمده در جدول (۱) بود.

جدول ۱- آنالیز شیمیائی بدنه خام.

L.O.I	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	اکسیدها
۲/۴۲	۰/۱۷	۳/۷۵	۲/۸۹	۰/۲۲	۰/۶۰	۰/۱۶	۰/۴۰	۱۶/۷۵	۷۲/۴۲	درصد

۳-۲- لعاب پایه

چون بدنه مورد استفاده از نوع پرسلانی است لازم است که دمای کاربرد فریت مناسب آن در حدود ۱۱۸۰ درجه سانتیگراد باشد. لذا از فریتی با ترکیب آمده در جدول ۲، با آنالیز مواد در جدول ۳ با نسبت زگر معرفی شده در جدول ۴ استفاده گردید. از این فریت برای ساخت لعاب پایه با نهایی با ترکیب ۵۰ وزنی فریت، ۲۵٪ وزنی اکسید روی و ۲۵ درصد وزنی کوارتز استفاده شد. این لعاب پایه " نیلوفر " نامیده شد. آنالیز شیمیائی آن در جدول ۵ و فرمول زگر آن در جدول ۶ ارائه شده است.

جدول ۲- فریت پایه و در صد مواد اولیه بکار گرفته شده در آن.

اجزاء	اسید بوریک ترکیه	نیترات پتاسیم چینی	فلدسپات سدیک پتاسیک سمنان	کربنات سدیم چینی	کربنات کلسیم الیگودرز	کائولن خراسان	سیلیس همدان
درصد	۳/۹	۱/۷	۱۹/۶	۲۰/۴	۹/۸	۱/۱	۴۳/۴

جدول ۳- آنالیز شیمیائی فریت.

اکسید	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	SiO ₂
درصد	۳/۷	۲/۶	۶/۳	۲/۳	۱۵/۳	۶۹/۸

جدول ۴- فرمول زگر فریت.

فریت					
RO/R ₂ O		R ₂ O ₃		RO ₂	
CaO	0/2932	Al ₂ O ₃	0/9450	SiO ₂	3/0315
K ₂ O	0/0638	B ₂ O ₃	0/0968		
Na ₂ O	0/6431				

⁷ Witherit BaCO₃

⁸ Strontianit SrCO₃

⁹ Magnesit MgCO₃

¹⁰ Colemanit 2CaO.3B₂O₃.5H₂O



جدول ۵- آنالیز شیمیایی لعاب پایه (نیلوفر)

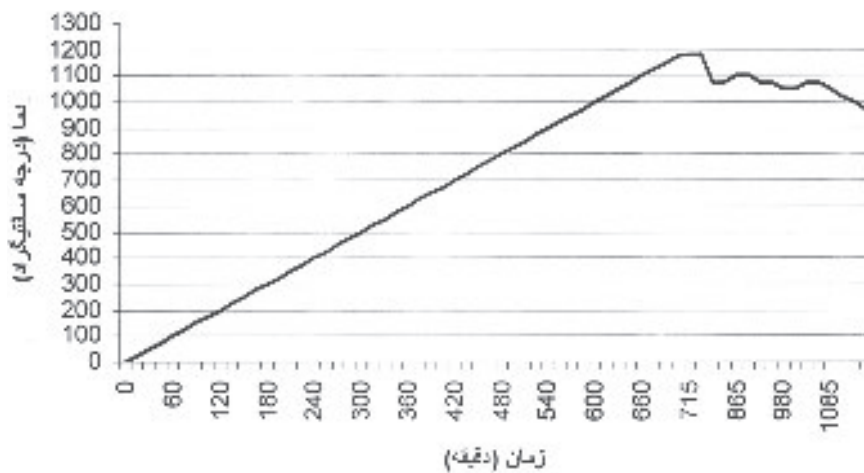
اکسید	ZnO	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
در صد	۲۵	۵۹/۸	۷/۷	۱/۱۵	۳/۱۷	۱/۳۲	۱/۸۶

جدول ۶- فرمول زگر لعاب پایه (نیلوفر)

لعاب پایه (نیلوفر)					
RO/R ₂ O		R ₂ O ₃		RO ₂	
CaO	۱۱۳۰/۰	Al ₂ O ₃	۰/۰۳۶	SiO ₂	۱/۹۸۱
K ₂ O	۰/۰۲۴۰	B ₂ O ₃	۰/۰۳۷		
Na ₂ O	۰/۲۴۷۰				
ZnO	۰/۶۱۶۰				

۳-۳- پخت

برای پخت از کوره الکتریکی آتین مدل 64-16 AHT استفاده شد. چون ترکیبات کربناتی بدنه ها پرسلانی ناچیز بود، لذا نیازی به بیسکویت کردن بدنه نبود. تعیین بهترین رنج دمایی برای پخت نمونه و ایجاد بهترین نتیجه جهت دستیابی به ماکرو کریستال های بزرگ صورت پذیرفت تا با مشخص شدن این رنج پخت بتوان با کم کردن میزان ماندگاری قطعه در دمای نهایی و یا با سرد کردن دفعاتاً قطعه در دمای مناسب از میزان رشد کریستال ها کاسته و پدیده فلتینگ^{۱۱} ظهور کند. لذا برنامه گرمایش (شکل ۳)، کوره تا دمای ۱۱۸۰ درجه سانتیگراد برای همه نمونه ها انجام پذیرفت. سپس کوره خاموش و قطعه به آرامی تا دمای زیر ۲۰۰ درجه سانتیگراد خنک شد. با توجه به بدنه و لعاب پایه مورد استفاده در این پژوهش، این رژیم پخت باعث ایجاد ماکرو کریستال های بزرگ شد.



شکل ۳- منحنی پخت لعاب پایه بر روی بدنه پرسلانی.

۳-۴- نقش افزودنیهای مختلف بر رشد کریستال ها

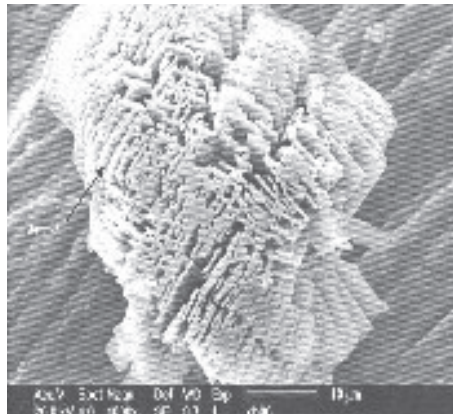
در ابتدا لعاب پایه " نیلوفر "، پس از اعمال روی بدنه پخته شد. نتایج مطالعه میکروسکوپ نوری در شکل ۴ نشان می دهند که دسته های کریستالی درشت سوزنی شکل دارای توزیع نه چندان جالب بود. بررسی تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) آمده در شکل ۵ نشاندهنده نحوه رشد و توزیع غیر یکنواخت کریستال ها است. بررسی نمودار فازی این کریستال ها معرف ایجاد مقدار زیادی کریستال سنتزی و یلمیت و مقادیر کمی کریستال های آلایت^{۱۲}، آلبیت^{۱۳} و کلسی بورات^{۱۴} است (شکل ۶).

¹¹ Felting

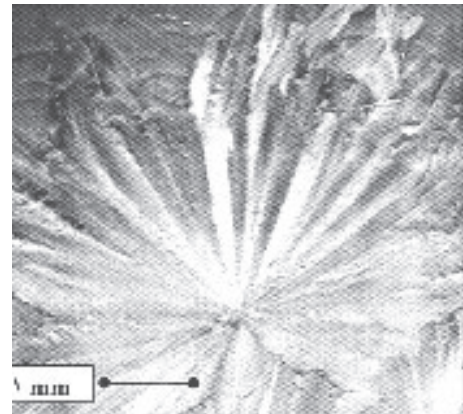
¹² Alit Ca₃SiO₅

¹³ Albit Na[AlSi₃O₈]

¹⁴ Calciborate CaBa₂O₄

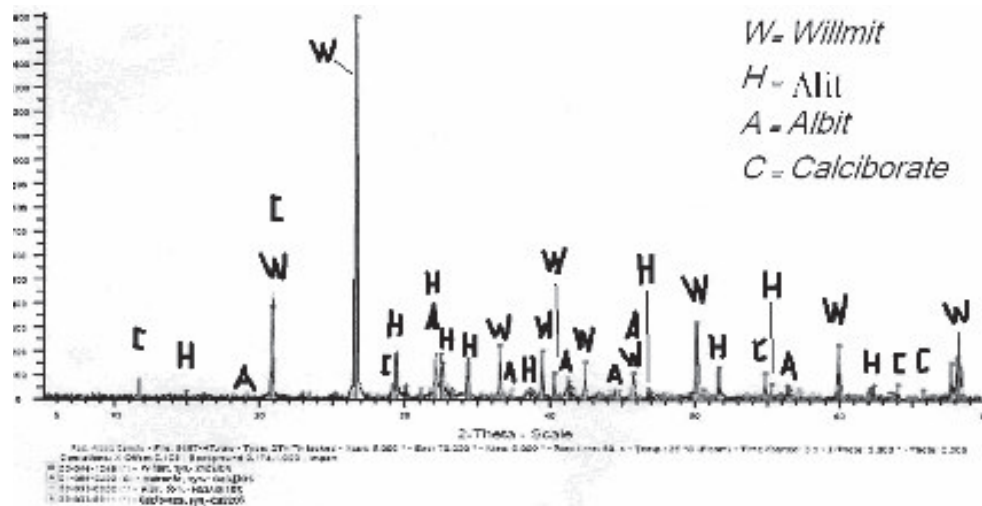


شکل ۵- تصویر (SEM) از کریستال های ناهمگن تشکیل شده در لعاب پایه (نیلوفر) پخته.



شکل ۴- تصویر میکروسکوپ نوری کریستالهای سیلیکات روی داخل لعاب پایه (نیلوفر) پخته.

جهت بررسی تاثیر انواع اکسید بر روند تشکیل و رشد کریستال در لعاب اقدام به افزودن کربنات باریم چینی میکرونیزه با خلوص ۹۹٪، کربنات استرانسیم میکرونیزه ایرانی با خلوص ۹۹٪، کربنات منیزیم چینی میکرونیزه با خلوص ۹۹/۵٪ و کلمانیت زنجان با آنالیز شیمیائی آمده در جدول ۷ در شرایط یکسان (۵ درصد وزنی) به لعاب پایه نیلوفر شد که در قسمت نتایج به تاثیر آنها پرداخته می شود.



شکل ۶- نمودار (XRD) لعاب پایه (نیلوفر) پخته

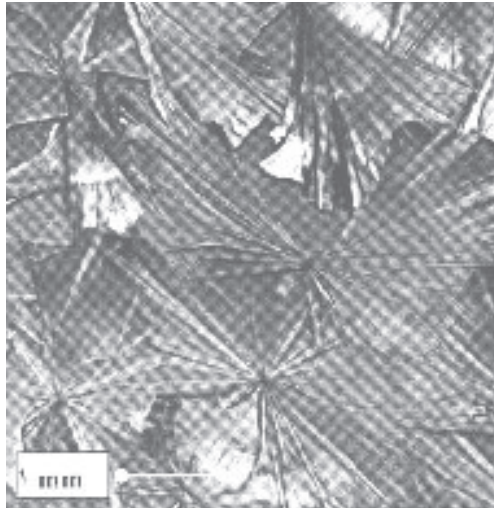
جدول ۷- آنالیز شیمیایی کلیمانیت زنجان.

نام اکسید	B ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	L.O.I
درصد %	۴۸/۱	۳/۲	۱/۸	۱۲/۸	۹/۲	۲۴/۹

۴- نتایج و بحث

۴-۱- کربنات باریم

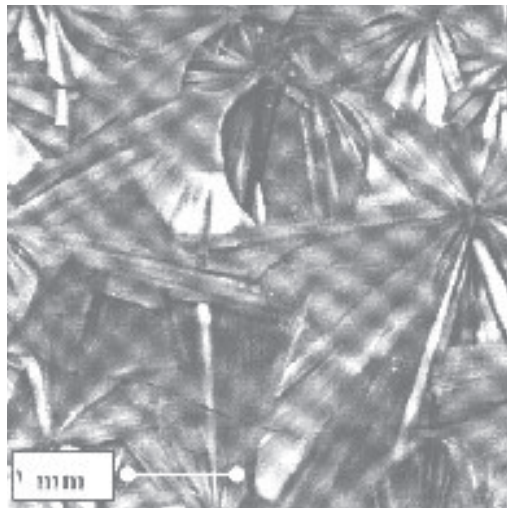
حضور کربنات باریم در لعاب پایه نیلوفر باعث رشد کریستال های سیلیکات روی گشت ولی سرد کردن آن اثر چندانی در ایجاد و تکثیر کریستال های کوچک نداشت و ضمناً لعاب حاصل از ماتی خوبی برخوردار بود، در شکل ۷ کریستال ها در بزرگنمایی تقریبی ۱۵۰X مشاهده می شوند. در مجموع کربنات باریم به دلیل توانایی ایجاد جوانه های زیاد و دارا بودن ضریب انکسار نور بالا لعاب مات حاوی بلورهای کوچک را می سازد.



شکل ۷- تصویر میکروسکوپ نوری بلورهای لعاب پایه (نیلوفر) و افزودنی ۵ وزنی در صد کربنات باریم.

۴-۲- کربنات استرانسیم

اکسید استرانسیم باعث کاهش ویسکوزیته فاز مذاب شد و فرصت را برای رشد کریستال ها ایجاد کرد و در نتیجه امکان رشد کریستالهای بزرگ که طی سرد شدن با ایجاد کریستال های کوچک همراه بودند فراهم شد. تکثیر کریستال ها باعث ماتی مناسب لعاب گشت (شکل ۸).



شکل ۸- تصویر میکروسکوپ نوری بلورهای لعاب پایه (نیلوفر) و افزودنی ۵ در صد وزنی کربنات استرانسیم

۴-۳- کربنات منیزیم

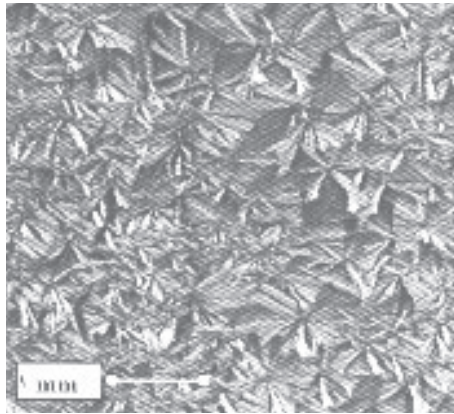
طی این آزمایش بر خلاف انتظار کریستال هائی در اندازه متوسط با تراکم زیاد تشکیل شد به گونه ای که در شکل ۹ مشاهده می شود. تکثیر کریستال ها ضمن سرد شدن باعث مات و زیبا جلوه نمودن آن شد.

۴-۴- کلمانیت زنجان

چون ترکیبات بور در جهت تشکیل کریستال در لعاب ها مفید می باشند و بعد از اکسید روی بیشترین نقش را دارند، بور از کلمانیت ($2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$) قابل تامین است. کلمانیت زنجان تامین کننده بور در این تحقیق بود. باید توجه داشت که کلمانیت زنجان یک برات کلسیم منیزیم است و شامل کانی زیرشاخه کلمانیت بنام هیدروبوراسیت^{۱۵} است [۱۱]. لذا حسن استفاده از کلمانیت عدم انحلال نسبی آن در آب

¹⁵ Hydroboracite $MgCa[B_3O_4(OH)_3]_2 \cdot 3H_2O$

می‌باشد با توجه به خاصیت فلاکس عنصر بور انتظار می‌رفت که کلمانیت باعث کاهش ویسکوزیته گردد و امکان رشد کریستال‌ها راحت‌تر شود. افزودن کلمانیت زنجان به لعاب پایه "نیلوفر" در ابتدا باعث رشد نسبی کریستال‌ها و توقف رشد آنها در ادامه شد (شکل ۱۰). شروع رشد کریستال‌ها را می‌توان در رابطه با افزایش بور در ترکیب لعاب پایه و توقف رشد کریستال‌ها در این لعاب را می‌توان در رابطه با افزایش مقدار کلسیم و منیزیم عنوان و تاثیر آن‌ها بر ماهیت لعاب عنوان کرد.



شکل ۱۰- تصویر میکروسکوپ نوری بلورهای لعاب پایه (نیلوفر) و افزودنی ۵ در صد وزنی کانی کلمانیت زنجان.



شکل ۹- تصویر میکروسکوپ نوری بلورهای لعاب پایه (نیلوفر) و افزودنی ۵ در صد وزنی کربنات منیزیم.

۵- نتیجه گیری

- بدنه مناسب اعمال لعاب کریستالین در این تحقیق، بدنه سفید پخت پرسلائی با تخلخل کم، دارای دانه‌های درشت آلومینا و سیلیس، با خواص مکانیکی قابل قبول بود.
- پایه لعاب کریستالین محتوی عنصر بور به تنهایی و بدون حضور اکسید مناسب قادر به ایجاد کریستالهایی با اندازه و توزیع مناسب نیستند.
- کربنات باریم ایجاد کریستالهای درشت و مات مناسب می‌نماید.
- کربنات استرانسیم باعث کاهش ویسکوزیته مذاب شده و فرصت رشد کریستالها را فراهم می‌سازد.
- کربنات منیزیم باعث رشد کریستالها می‌شود. این کریستالها طی سرد شدن به شکل دانه‌های کوچک تکثیر شده و ایجاد لعاب مات و زیبا با توزیع خوب کریستال‌ها می‌نمایند.
- کلمانیت زنجان باعث افزایش مقدار عنصر بور، کلسیم و منیزیم در لعاب می‌شود. افزایش مقدار کلسیم و منیزیم در ترکیب باعث جلوگیری از اثرگذازوری عنصر بور می‌گردد و در نتیجه سرعت کریستالیزاسیون را کاهش می‌دهد.

منابع

۱. شمس نظری، ه، "لعاب‌ها و پوشش‌های شیشه‌ای"، نوشته ریچارد. ا. اپلر، داگلاس. ر. پلر، نشر دانش ایران (۱۳۸۲).
2. Rawson, H, "Inorganic glass forming systems", Academic Press, London, New York(1967).
3. Volf.M.B., " Technical approach to glass", Elsevier, 15(1990) 26-35.
4. Shimbo, Fara, "Crystal Glazes Understanding the Process and Materials", Second Edition, Published and printed in Canada by Digitalfire Corporation(2003).
۵. مارقوسیان، و، "شیشه: ساختار، خواص و کاربرد"، مرکز انتشارات دانشگاه علم و صنعت ایران(۱۳۸۱).
6. Dayton, J., and Dayton, A., "Minerals Metals Glazing & Man", London, Harrap &

- Co.Ltd (1978) 47-83.
7. Speight. C. F., "Hands in Clay – An Introduction to Ceramics", Sherman Oaks (California), Alfred Publishing Co. (1979).
 8. Ghiorso M. S. and Carmichael I. S. E., 1985, "Applications in equilibrium crystallization, fractionation and assimilation", Chemical mass transfer in magmatic processes II. Contrib. Mineral. Petrol. 90 (1985) 121–141.
 9. Shennari, E., "Crystallization characteristics of certain Lithium Manganese Aluminosilicate Glasses and the effect of adding TiO_2 or ZrO_2 , Geochimia et Cosmochimia", Acta 50 (1998) 307–315.
 10. Likhachev.V.A., "On the Structure of Glass., Physics and Chemistry, Vol. 22, No.2 (1996)pp 80-91.
 11. Stranz, H., "Mineralogische Tabellen", 6 Auflage, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig (1977).