

УДК 536.42; 550.41; 552.11

## Математическая модель формирования рудных отложений скандия в ликвирующих магматических расплавах

В.К. Черепанова<sup>1,2</sup>, А.Н. Черепанов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Новосибирский государственный технический университет

<sup>2</sup>Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН, Новосибирск

E-mail: vera\_cherepanova@mail.ru

Формирование минеральных отложений редкоземельных элементов может происходить при затвердевании ликвирующих силикатных магматических расплавов. На примере квазибинарной системы  $\text{SiO}_2\text{--Sc}_2\text{O}_3$  численно исследованы процессы охлаждения и направленного затвердевания расплава в интрузивной камере, определены скорости перемещения фазовых фронтов и ширина области расслоения. С помощью флуктуационного подхода разработана модель зарождения и роста дисперсной фазы в процессе непрерывного охлаждения ликвирующего расплава, определены условия захвата дисперсных включений затвердевающей матричной фазой. Предложенная физико-математическая модель позволяет получить количественные оценки размеров и числа включений в единице объема затвердевшей породы в зависимости от условий затвердевания и исходного химического состава расплава.

**Ключевые слова:** ликвация, расслоение, фазообразование, скандий, силикатный магматический расплав, затвердевание, рудные включения, математическая модель.

### Введение

Редкоземельные элементы находят разнообразное применение, в том числе и в высоких технологиях. Особый интерес среди них представляет скандий как элемент, почти не имеющий собственных промышленных месторождений и извлекаемый обычно попутно при разработке руд других металлов, но нередко образующий аномалии в золах углей, вплоть до промышленно значимых концентраций [1]: все обогащенные им угольные месторождения приурочены к геохимически специализированным блокам горных пород, насыщенным базитовыми комплексами с повышенным содержанием скандия.

Описание месторождений редкоземельных элементов во всем мире (лидирующие позиции занимает Китай) и прогноз потенциальных месторождений приведены в работе [2]. По данным работы [3] 82,22 % массы скандия находятся в метаморфических и осадочных породах, а во всех магматических породах сконцентрировано всего лишь 17,66 % массы скандия. При этом среднее содержание скандия в верхней части континентальной коры составляет 0,0015 %, среднее содержание скандия в базитах — 0,0039 %.

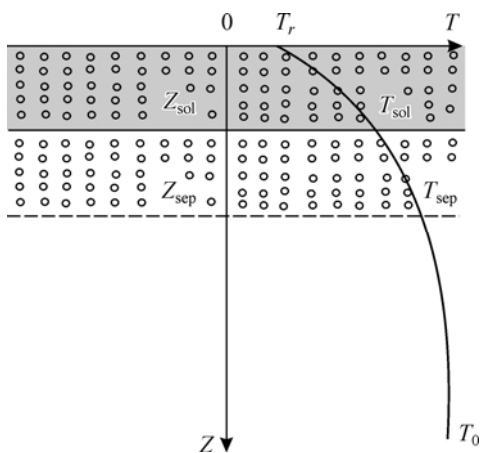
Очевидно, что содержание скандия в магматических породах существенно меньше, нежели в породах осадочных и метаморфических. Однако это не исключает необходимости не только экспериментального, но и теоретического исследования процесса рудообразования скандия при затвердевании магмы. В этом контексте большой интерес представляет ликвация силикатных расплавов, которая также может приводить к образованию редкоземельных минеральных отложений [4, 5]. В представленной работе предлагается новый подход к изучению механизмов рудообразования в расслаивающихся расплавах. В качестве примера с использованием современных представлений о закономерностях явлений фазообразования предложена математическая модель процесса формирования отложений скандия при ликвации силикатного расплава.

Задача о ликвации и кипении магматического расплава в процессе затвердевания ранее рассматривалась авторами в работах [6–8] применительно к квазибинарной системе  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4\text{--FeS}$ . При этом из всей совокупности термогидродинамических процессов, происходящих в магматических камерах, были выделены наиболее существенные с точки зрения фазообразования: кристаллизация, ликвация и ретроградное кипение. Такой подход позволяет наиболее просто оценивать порядки скоростей перемещения нескольких фазовых фронтов, получать представление об их соотношениях в реальных интрузивных телах, определять размеры и количество включений в единице объема затвердевшей породы в зависимости от условий затвердевания и исходного состава расплава. Основываясь на идеях, успешно реализованных для системы  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4\text{--FeS}$ , рассмотрим динамику ликвации при затвердевании расплава  $\text{SiO}_2\text{--Sc}_2\text{O}_3$  после заполнения магматической камеры.

### Постановка задачи

Квазибинарный ликвирующий расплав занимает полуограниченный горизонтальный массив, который либо внизу, либо вверху контактирует с более холодной вмещающей породой. В результате теплообмена вместе их контакта в системе идет процесс охлаждения и последующего затвердевания, фронт кристаллизации при этом движется вглубь массива (рис. 1).

Состав расплава соответствует области расслоения при снижении температуры до некоторого равновесного значения  $T_{\text{sep}}^*$  на бинальной кривой диаграммы состояния (рис. 2). В результате непрерывного охлаждения при достижении критического пересыщения исходная гомогенная жидкость распадается на две жидкие фазы. Первая из них (матричная), имеющая исходную концентрацию примесного компонента  $C_{10}$ , количественно преобладает, в ней однородно распределяются зародыши второй (дисперсной) жидкой фазы с концентрацией  $C_{20}$ . Температура затвердевания первой жидкости выше, чем у второй.



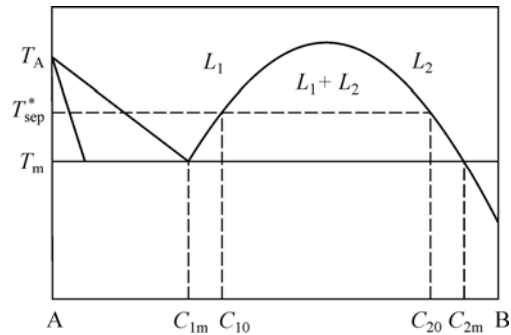
В рассматриваемой квазибинарной системе  $\text{SiO}_2\text{--Sc}_2\text{O}_3$  плотность второй жидкости больше, чем первой. Поэтому в зависимости от положения в магматической камере рассматриваемых областей расплава,

Рис. 1. Схема затвердевания полуограниченного массива магмы с областью ликвации расплава.

$Z_{\text{sep}}$  — координата фронта расслоения,  $Z_{\text{sol}}$  — координата фронта затвердевания,  $T_{\text{sol}}$  — температура затвердевания первой (матричной) жидкости,  $T_{\text{sep}}$  — температура расслоения,  $T_r$  — температура вмещающей породы,  $T_0$  — исходная температура расплава.

Рис. 2. Схема диаграммы состояния с областью расслоения.

$L_1$  — первая жидкая фаза,  $L_2$  — вторая жидкая фаза,  $L_1 + L_2$  — область существования двух жидких фаз,  $T_m$  — температура монотектики,  $T_{sep}^*$  — равновесная температура расслоения,  $C_{1m}$  и  $C_{2m}$  — монотектические концентрации,  $C_{10}$  и  $C_{20}$  — концентрации, соответствующие температуре расслоения.



примыкающих к нижнему или верхнему контакту с вмещающей породой, каплевидные включения второй фазы будут двигаться либо навстречу фронту кристаллизации первичной (матричной) жидкости, либо вглубь массива. Соответственно, эти капли могут расти, попадая в более холодную, а значит имеющую большее пересыщение, область расплава, или, в противном случае, растворяться. Возможность захвата образовавшейся капли фронтом затвердевания магмы будет зависеть от нескольких условий: 1) от соотношения скоростей движения капли и фронта; 2) от гидрофильности или гидрофобности жидких фракций и твердой фазы. Помимо этого расплав может содержать растворенный газ, однако динамика насыщения расплава растворенными в нем летучими компонентами в настоящей задаче не обсуждается.

Ниже рассмотрим в отдельности указанные случаи охлаждения расплава. Выберем систему декартовых координат с осью  $z$ , направленной вглубь массива, и началом отсчета, лежащим на поверхности контакта вмещающей породы с расплавом (см. рис. 1). Примем, что теплофизические параметры среды — постоянные величины, равные средним значениям в интервале изменения температуры. С учетом принятых допущений уравнения теплопереноса и краевые условия имеют вид

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a_s \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}, \quad 0 \leq z \leq Z_{sol}(t), \quad (1)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a_l \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}, \quad z > Z_{sol}(t), \quad (2)$$

$$T|_{z=0} = T_r, \quad T|_{z \rightarrow \infty} = T_0, \quad T|_{t=0} = T_0, \quad (3)$$

$$\lambda_s \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{Z_{sol}} - \lambda_l \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{Z_{sol}} = \kappa \rho_s \dot{Z}_{sol}, \quad T|_{Z_{sol}} = T_{sol}, \quad (4)$$

где  $T$  — температура,  $t$  — время,  $a$ ,  $\lambda$  — температуропроводность и теплопроводность соответственно,  $T_r$  — температура вмещающей породы,  $T_0$  — исходная температура расплава,  $T_{sol}$  — температура затвердевания первой (матричной) жидкости, равная температуре монотектики  $T_m$ ,  $\kappa$  — теплота кристаллизации,  $\rho$  — плотность,  $Z_{sol}$  — координата фронта кристаллизации первой (матричной) жидкости, индексами  $s$ ,  $l$  обозначены величины, относящиеся к твердой и жидкой фазам соответственно, точка означает производную по времени.

#### Автомодельное решение уравнений теплопереноса

Задача (1)–(4) имеет автомодельное решение вида  $T = T(\xi)$ , где  $\xi = z/\sqrt{a_l t}$ . При этом функция  $T(\xi)$  определяется уравнениями

$$T'' + \frac{a_l}{a_s} \cdot \frac{\xi}{2} T' = 0, \quad 0 \leq \xi \leq \xi_{sol}, \quad (5)$$

$$T'' + \frac{\xi}{2} T' = 0, \quad \xi > \xi_{\text{sol}}, \quad (6)$$

$$T|_{\xi=0} = T_r, \quad T|_{\xi \rightarrow \infty} = T_0, \quad (7)$$

$$\lambda_s T'|_{\xi_{\text{sol}}^-} - \lambda_l T'|_{\xi_{\text{sol}}^+} = \frac{a_l}{2} \kappa \rho_s \xi_{\text{sol}}, \quad T|_{\xi_{\text{sol}}} = T_{\text{sol}}, \quad (8)$$

где штрих означает производную по  $\xi$ ,  $\xi_{\text{sol}}$  — константа, характеризующая закон движения фронта кристаллизации

$$Z_{\text{sol}} = \xi_{\text{sol}} \sqrt{a_1 t}. \quad (9)$$

Решение уравнений (5), (6) при граничных условиях (7), (8) имеет вид

$$T = A_1 \int_0^{\xi} e^{-\bar{a}_1 \xi^2 / 4} d\xi + T_r, \quad 0 \leq \xi < \xi_{\text{sol}},$$

$$T = A_2 \int_{\xi_{\text{sol}}}^{\xi} e^{-\xi^2 / 4} d\xi + T_{\text{sol}}, \quad \xi \geq \xi_{\text{sol}},$$

$$A_1 = \frac{T_{\text{sol}} - T_r}{\int_0^{\xi_{\text{sol}}} e^{-\bar{a}_1 \xi^2 / 4} d\xi}, \quad A_2 = \frac{T_0 - T_{\text{sol}}}{\int_{\xi_{\text{sol}}}^{\infty} e^{-\xi^2 / 4} d\xi}, \quad \text{где } \bar{a}_1 = a_1 / a_s,$$

Величина  $\xi_{\text{sol}}$  определяется из решения уравнения

$$A_1 e^{-\bar{a}_1 \xi_{\text{sol}}^2 / 4} - \frac{\lambda_l}{\lambda_s} A_2 e^{-\xi_{\text{sol}}^2 / 4} = \frac{\kappa a_1}{2 c_s} \xi_{\text{sol}}. \quad (10)$$

Приведем схему расчета. Вычислив из решения уравнения (10) собственное значение  $\xi_{\text{sol}}$ , определим безразмерную координату расслоения  $\xi_{\text{sep}}$  из условия равенства температуры жидкой фазы температуре расслоения  $T(\xi) = T_{\text{sep}} \approx T_{\text{sep}}^*$ . Теперь помимо закона движения фронта кристаллизации (9) известен и закон фронта расслоения —  $Z_{\text{sep}} = \xi_{\text{sep}} \sqrt{a_1 t}$ . Соответственно скорости фронта кристаллизации и фронта расслоения будут определяться выражениями

$$\dot{Z}_{\text{sol}} = \frac{\xi_{\text{sol}}}{2} \sqrt{\frac{a_1}{t}}, \quad \dot{Z}_{\text{sep}} = \frac{\xi_{\text{sep}}}{2} \sqrt{\frac{a_1}{t}}.$$

Полученные результаты позволяют теперь перейти к задаче самого процесса расслоения и формирования капель второй фазы внутри матричного расплава, а также количественно оценить условия захвата этих капель фронтом затвердевания.

### Расслоение гомогенного расплава

Для количественного описания кинетики зарождения частиц второй жидкости воспользуемся сформулированной ранее флуктуационной моделью, которая была успешно применена для расслаивающихся бинарных металлических систем [9, 10], а также для ликвирующей природной квазибинарной системы  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4\text{-FeS}$  [7].

Пусть система А + В в исходном состоянии при температуре  $T > T_{\text{sep}}^*$  представляет собой гомогенный расплав с концентрацией растворенного вещества В, равной  $C_{10}$ . Расплав непрерывно охлаждается до температуры  $T_{\text{sep}}^*$ , соответствующей на бинадальной кривой диаграммы состояния (см. рис. 2) исходной концентрации  $C_{10}$ . Ниже этой температуры

однофазная жидкость становится метастабильной по отношению к бесконечно малым флуктуациям состава [11], и для перехода ее в нестабильное состояние требуется конечная флуктуация, то есть образование критического зародыша второй жидкой фазы с концентрацией  $C_{20}$ . Чтобы внутри исходной жидкости протекал процесс гомогенного зародышеобразования капель второй жидкой фазы, необходимо некоторое критическое пересыщение  $\Delta C_{cr}$  по отношению к концентрации  $C_{10}$  (по аналогии с переохлаждением). В результате такого процесса исходный расплав распадается на две жидкие фазы. При этом одна из них — матричная фаза — количественно преобладает, а вторая — однородно (дисперсно) распределяется в первой в виде кластеров, способных при дальнейшем охлаждении образовывать капельные обособления второй жидкости. В этом случае рассматриваемый объем расплава можно условно разбить на некоторые сферические ячейки роста таких обособлений (рис. 3). Размер такой ячейки —  $Y$  — это половина расстояния между центрами капель, значение величины которого много меньше характерного размера рассматриваемого массива расплава.

На основе предлагаемой физической модели рассмотрим динамику возникновения и устойчивого роста сферически симметричной капли в расплаве с исходной концентрацией примесного компонента  $C_{10}$ . Процесс расслоения будем считать состоящим из двух стадий. Первая стадия характеризуется флуктуационным возникновением зародышей второй жидкой фазы, а вторая — только их ростом. Концентрация  $N_0(R_0)$  критических зародышей радиусом  $R_0$ , образовавшихся в результате флуктуаций, связана с концентрацией единичных молекул  $n_0$  соотношением [12]

$$N_0 = n_0 \exp[-A(R_0)/kT],$$

где  $A(R_0) = 4\pi R_0^2 \sigma_{L_1L_2} / 3$  — работа образования критического зародыша,  $\sigma_{L_1L_2}$  — поверхностное натяжение на границе раздела жидких фаз,  $k$  — константа Больцмана. Радиус критического зародыша при его возникновении из пересыщенного раствора определяется формулой Томсона [13]

$$R_0 = \frac{2\sigma_{L_1L_2} V_m}{kT \ln(C/C_{10})} \approx \frac{2\sigma_{L_1L_2} V_m C_{10}}{kT \Delta C}, \quad \text{при } \Delta C/C_{10} \ll 1, \quad (11)$$

где  $V_m$  — молекулярный объем вещества зародыша,  $\Delta C = C - C_{10}$  — пересыщение. Скорость образования критических зародышей согласно [14] представим в виде

$$I = \nu n_0 \exp \left[ -\frac{16\pi\sigma_{L_1L_2}^3}{3kT} \left( \frac{V_m C_{10}}{kT \Delta C} \right)^2 \right],$$

где  $\nu$  — частота перехода атомов через границу раздела «зародыш–расплав».

Учитывая далее резкую (экспоненциальную) зависимость функции  $I$  от  $\Delta C$ , примем ее равной нулю в области  $\Delta C < \Delta C_{cr}$ , где  $\Delta C_{cr}$  — критическое пересыщение, после которого величина  $I$  быстро достигает своего максимального значения при  $\Delta C = \Delta C_{max}$ . В силу резкого роста скорости зародышеобразования интервал  $\Delta C_{max} - \Delta C_{cr} \ll \Delta C_{max}$ , поэтому будем считать, что  $\Delta C_{cr} = \Delta C_{max}$ , а изменением величин  $T$  и  $\Delta C$

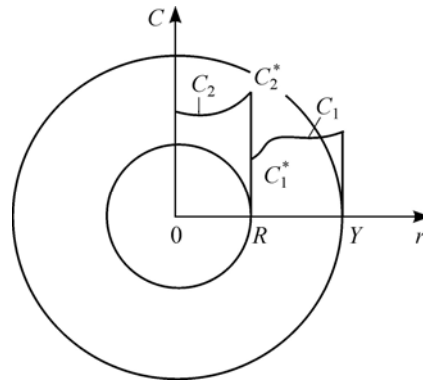


Рис. 3. Схема ячейки роста капли.  
Обозначения см. в тексте.

за время образования надкритических зародышей можно пренебречь. Тогда за время  $\tau^* = b^*/v$  число возникших зародышей, способных к росту, определяется приближенно соотношением

$$N = I(\Delta C_{\max})\tau^* = b^* n_0 \exp \left[ -\frac{16\pi\sigma_{L_1 L_2}^3}{3kT_{\text{sep}}} \left( \frac{V_m C_{10}}{kT_{\text{sep}} \Delta C_{\max}} \right)^2 \right], \quad (12)$$

где  $b^*$  — эмпирическая константа. Как будет видно из последующих расчетов, ее значение с достаточной точностью можно принять равным единице. Очевидно, это означает, что зародыш правомерно считать надкритическим даже при увеличении его объема лишь на один атом, как это допускается в работе [15]. В формуле (12) температура  $T_{\text{sep}}$  определяется как

$$T_{\text{sep}} = T_{\text{sep}}^* - \Delta T_{\max},$$

где  $\Delta T_{\max}$  — переохлаждение, соответствующее значению  $\Delta C_{\max}$ .

При однородном распределении дисперсных частиц вокруг каждой из них можно условно обозначить сферу объемом  $1/N$ , радиус которой с учетом (12) определим соотношением

$$Y = \left( \frac{3}{4\pi n_0 b^*} \right)^{1/3} \exp \left[ \frac{16\pi\sigma_{L_1 L_2}^3}{9kT_{\text{sep}}} \left( \frac{V_m C_{10}}{kT_{\text{sep}} \Delta C_{\max}} \right)^2 \right]. \quad (13)$$

Согласно принятому допущению, после достижения в системе критического пере-сыщения происходит полное расслоение исходного расплава, и в последующем процесс его охлаждения сопровождается лишь ростом образовавшихся зародышей второй жидкости, лимитируемым диффузией растворенного вещества в обеих фазах.

С учетом принятых допущений дифференциальные уравнения массопереноса и краевые условия, характеризующие рост капли в рассматриваемой ячейке (см. рис. 3), в сферической системе координат могут быть записаны в следующей форме:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{D_i}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial C_i}{\partial r} \right), \quad i = 1, 2, \quad (14)$$

$$\left. \frac{\partial C_2}{\partial r} \right|_{r=0} = 0, \quad C_2|_{r=R(t)} = C_2^*(T), \quad 0 \leq r \leq R(t), \quad (15)$$

$$\left. \frac{\partial C_1}{\partial r} \right|_{r=Y} = 0, \quad C_1|_{r=R(t)} = C_1^*(T), \quad R(t) < r \leq Y, \quad (16)$$

$$D_1 \left. \frac{\partial C_1}{\partial r} \right|_{r=R+0} - D_2 \left. \frac{\partial C_2}{\partial r} \right|_{r=R-0} = (C_2^* - C_1^*) \frac{dR}{dt}, \quad (17)$$

$$C_i|_{t=0} = C_{i0}, \quad R|_{t=0} = R_0, \quad (18)$$

где  $C_i$  — концентрация  $i$ -го компонента,  $t$  — время,  $r$  — радиальная координата,  $R$  — текущий радиус капли дисперсной жидкости,  $C_1^*(T)$ ,  $C_2^*(T)$  — равновесные концентрации компонентов (рис. 3), определяемые соответственно левой и правой ветвями бинодали рассматриваемой диаграммы состояния,  $D_i$  — коэффициент диффузии вещества в  $i$ -той жидкости.

Для последующего рассмотрения приведем систему (14)–(18) к безразмерному виду:

$$\frac{\partial A}{\partial \tau} = \frac{1}{\xi^2} \cdot \frac{\partial}{\partial \xi} \left( \xi^2 \frac{\partial A}{\partial \xi} \right), \quad (19)$$

$$\frac{\partial B}{\partial \tau} = \frac{D}{\xi^2} \cdot \frac{\partial}{\partial \xi} \left( \xi^2 \frac{\partial B}{\partial \xi} \right), \quad (20)$$

$$\frac{\partial A}{\partial \xi} \Big|_{\xi=1} = 0, \quad \frac{\partial B}{\partial \xi} \Big|_{\xi=0} = 0, \quad (21)$$

$$\frac{\partial A}{\partial \xi} \Big|_{\xi=X(\tau)} - D \frac{\partial B}{\partial \xi} \Big|_{\xi=X(\tau)} = [B^*(\tau) - A^*(\tau)] \frac{dX}{d\tau}, \quad (22)$$

$$A(X, \tau) = A^*(\tau), \quad B(X, \tau) = B^*(\tau), \quad (23)$$

$$A(\xi, 0) = A^*(0), \quad B(\xi, 0) = B^*(0), \quad X(0) = X_0, \quad (24)$$

где  $A = C_1/C_{10}$ ,  $A^* = C_1^*/C_{10}$ ,  $B = C_2/C_{10}$ ,  $B^* = C_2^*/C_{10}$ ,  $D = D_2/D_1$ ,  $\tau = t/(Y^2/D_1)$ ,  $\xi = r/Y$ ,  $X = R/Y$ . Значение безразмерного критического радиуса зародыша  $X_0$  определяется на основе формул (11) и (13) при  $T = T_{\text{sep}}$ .

### Решение уравнений массопереноса

При нахождении критического пересыщения воспользуемся аналогией с закономерностью формирования дендритной структуры при кристаллизации сплавов [16], согласно которой размер дендритной ячейки будет таким, что диффузионное (концентрационное) переохлаждение в ней равно максимальному значению, свойственному данному сплаву. Согласно этому определим безразмерное критическое пересыщение  $\Delta A_{\text{cr}}$  как некоторое максимальное значение пересыщения  $\Delta A_{\text{max}}$  первой жидкости, которое достигается в рассматриваемой ячейке в процессе роста капли при заданной безразмерной скорости охлаждения  $\bar{v}_T = v_T Y^2 / D_1 (T_{\text{sep}}^* - T_m)$ . Величину  $\Delta A_{\text{max}}$  найдем из решения системы уравнений (19)–(24), задавая в нулевом приближении некоторым значением безразмерного критического радиуса капли  $X_0$ . Таким образом, определив пересыщение как  $\Delta A_{\text{cr}} = \Delta A_{\text{max}}$  и подставив его в формулу (11), получим значение  $X_0$  в первом приближении и используем его для решения указанной системы уравнений и нахождения  $\Delta A_{\text{max}}$  в следующем приближении и т.д. Вычислив с заданной точностью величину максимального пересыщения, определим достигнутый к этому моменту времени  $t_d$  радиус капли  $R_d = R(t_d)$ , а также радиус ячейки  $Y$  из соотношения (13).

Для решения системы уравнений (19)–(20) с граничными условиями (21)–(24) был использован метод интегральных соотношений [17], что позволило свести исходную систему к трем обыкновенным дифференциальным уравнениям. Для этого левые и правые части уравнений (19) и (20) умножались на  $\xi^2$  и интегрировались по  $\xi$  от  $X(\tau)$  до 1 и от 0 до  $X(\tau)$  соответственно; учитывая при этом условия (21)–(24), получаем

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \int_X^1 A \xi^2 d\xi + A^* X^2 \dot{X} = -X^2 \frac{\partial A}{\partial \xi} \Big|_{\xi=X(\tau)}, \quad (25)$$

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \int_0^X B \xi^2 d\xi - B^* X^2 \dot{X} = DX^2 \frac{\partial B}{\partial \xi} \Big|_{\xi=X(\tau)}, \quad (26)$$

здесь и далее точка сверху означает производную по  $\tau$ .

Функции  $A$  и  $B$  разложим в степенной ряд вблизи точки  $\zeta = X$ . С учетом условий (21)–(24) получим выражения

$$A = A^*(\tau) + a(\tau)(1 - X)^2 - a(\tau)(1 - \zeta)^2, \quad (27)$$

$$B = B^*(\tau) - b(\tau)(X^2 - \zeta^2), \quad (28)$$

где коэффициенты  $a = a(\tau)$ ,  $b = b(\tau)$  зависят от времени. Тогда безразмерное пересыщение внутри диффузионной ячейки для первой и второй жидкой фаз будет определяться следующим образом:

$$\Delta A = A(1, \tau) - A^*(\tau) = a(\tau)(1 - X)^2,$$

$$\Delta B = B^*(\tau) - B(0, \tau) = b(\tau)X^2.$$

Подставив (27) и (28) в (25) и (26) с учетом граничного условия (22), получим систему обыкновенных дифференциальных уравнений

$$\dot{a} = \frac{\dot{A}(1 - X^3) + 6aX^2(1 - X) - 2a(1 - X^3)(1 - X)\dot{X}}{X(2 - X)(1 - X^3) - 1,5(1 - X^4) + 0,6(1 - X^5)}, \quad (29)$$

$$\dot{b} = -5b \frac{\dot{X}}{X} - \frac{15}{2} \cdot \frac{2Db - \dot{B}^*/3}{X^2}, \quad \dot{X} = 2 \frac{a(1 - X) - DbX}{B^* - A^*} \quad (30)$$

с начальными условиями

$$a|_{\tau=0} = 0, \quad b|_{\tau=0} = 0, \quad X|_{\tau=0} = X_0, \quad (31)$$

здесь точка означает производную по безразмерному времени  $\tau$ . Полученная система уравнений решалась методом Адамса [18]. Для этого отрезки левой и правой ветвей бинадальной кривой диаграммы состояния (рис. 2) в рассматриваемом интервале концентраций с достаточной для расчетов степенью точности аппроксимировались линейными зависимостями:

$$T_{\text{sep}}^* - T = \beta_1(C_{10} - C_{1m}^*), \quad T_{\text{sep}}^* - T = \beta_2(C_{2m}^* - C_{20}), \quad (32)$$

где  $\beta_1 = (T_{\text{sep}}^* - T_m)/(C_{10} - C_{1m}^*)$ ,  $\beta_2 = (T_{\text{sep}}^* - T_m)/(C_{2m}^* - C_{20})$ ,  $C_{1m}$  и  $C_{2m}$  — значения концентраций, соответствующие точкам пересечения бинадальной кривой с монотектической горизонталью. С целью упрощения задачи было принято, что скорость охлаждения расплава изменяется слабо, что справедливо для внутренних областей интрузива, поэтому ее величину считали постоянной ( $v_T = \text{const}$ ), равной некоторому среднему значению в рассматриваемом интервале затвердевания. В этом случае изменение температуры расплаивающейся жидкости со временем при  $T \leq T_{\text{sep}}^*$  можно представить в виде

$$T = T_{\text{sep}}^* - v_T t. \quad (33)$$

Соотношения (32) и (33) определяют величины  $A^*(t)$  и  $B^*(t)$ , входящие в краевые условия (29)–(31).

Численные расчеты для решения системы уравнений (29) и (30) с начальными условиями (31) проводились до момента достижения максимального пересыщения в расплаве, затем фиксировался рассчитанный радиус капли  $R_d$ , а радиус ячейки  $Y$  определялся из соотношения (13).

### Условия захвата частиц фронтом затвердевания

В соответствии с соотношением плотностей двух жидкостей в системе  $\text{SiO}_2\text{--Sc}_2\text{O}_3$  капли второй фазы оседают вниз. Рассмотрим ситуацию, когда холодный контакт магматического массива находится внизу и фронт затвердевания движется снизу вверх.



Образовавшиеся зародыши капель второй жидкости в этом случае будут расти, попадая в более холодную, а значит, имеющую большее пересыщение, область расплава. Оценки показывают, что в данной задаче диффузионные процессы протекают намного медленнее тепловых ( $D_i/a_1 \ll 1$ ), это приводит к тому, что на начальных этапах охлаждения радиус капли остается практически неизменным к тому моменту, когда он оказывается вблизи фронта затвердевания матричной жидкости:  $R \approx R_0$ . Однако по мере расширения области ликвидации расплава создаются благоприятные условия для диффузионного роста зародышей и достижения каплями своего предельного в данных условиях размера  $R_d$ .

Предварительные оценки показывают, что для рассматриваемой системы допустимо считать фронт затвердевания плоским [19], поскольку даже в случае возникновения ячеистой субструктуры радиус кривизны фронта будет намного (более чем на порядок) превышать радиусы жидких капель. Вопрос захвата включений движущимся плоским фронтом кристаллизации изучался многими авторами [20–25]. Наиболее приемлемым для рассматриваемой задачи представляется подход, предложенный в работе [23], основанный на условии равновесия всех сил, действующих на частицу. Авторами настоящей публикации этот подход был ранее применен для расслаивающихся бинарных металлических систем [10].

Предположим, что вблизи движущегося фронта кристаллизации находится жидкая капля второй фазы, достигшая в результате диффузионных процессов конечного радиуса  $R_d$ . В нашем случае плотность вещества капли  $\rho_2$  больше, чем у жидкой матричной фазы  $\rho_1$ , поэтому равнодействующая силы тяжести и выталкивающей силы будет прижимать ее к фронту. Вторая жидкость смачивает кристалл, если выполняется условие [26]:

$$\Delta\sigma = \sigma_{L_1L_2} - (\sigma_{S_1L_1} + \sigma_{L_1L_2}) < 0, \quad (34)$$

где  $\sigma_{S_1L_1}$ ,  $\sigma_{S_1L_2}$ ,  $\sigma_{L_1L_2}$  — коэффициенты поверхностного натяжения на границах раздела «твердая фаза 1 — жидкая фаза 2», «твердая фаза 1 — жидкая фаза 1» и «жидкая фаза 1 — жидкая фаза 2» соответственно. В этом случае надвигающийся фронт захватит каплю.

В случае несмачивания ( $\Delta\sigma > 0$ ) дальнейшее движение капли зависит от того, достаточно ли быстро продвигается фронт затвердевания чтобы преодолеть расклинивающее давление, действующее на каплю в зазоре между ней и фронтом [20–25]. Чтобы оценить эту критическую скорость, используем подход, основанный на соотношении сил тяжести, Архимеда, Стокса и силы расклинивающего давления, действующих на частицу.

Расклинивающее давление, действующее на каплю в зазоре, создает силу отталкивания [23]:

$$F_\sigma = 2\pi R_d \Delta\sigma (d_{\min}/d)^n,$$

где  $d$  — расстояние между каплей и фронтом,  $d_{\min}$  — минимальная ширина зазора ( $10^{-9}$ – $10^{-7}$  м),  $n$  — положительное число, соответствующее типу кристалла, в нашем случае  $n = 2$  (ионный кристалл). Если фронт под частицей плоский, то сила Стокса, действующая на движущуюся каплю жидкости и, соответственно, прижимающая ее к фронту, будет иметь вид [20, 27]

$$F_S = 2\pi\mu_1 v_d^* \frac{2\mu_1 + 3\mu_2}{\mu_1 + \mu_2} \cdot \frac{R_d^2}{d_{\min}},$$

где  $\mu_i$  — динамическая вязкость первой ( $i = 1$ ) и второй ( $i = 2$ ) жидкостей,  $v_d^*$  — скорость отталкивания капли от фронта. В результате скорость движения капли  $v_d^*$ , а значит, и критическая скорость движения фронта кристаллизации будет определяться формулой [23], записанной для случая захвата капли на половину ее диаметра:

$$v_{cr} = \frac{1}{2\mu_1} \cdot \frac{d_{min}}{R_d^2} \cdot \frac{\mu_1 + \mu_2}{2\mu_1 + 3\mu_2} \left[ \frac{2\Delta\sigma d_{min}}{n-1} + \frac{4}{3} R_d^3 g(\rho_1 - \rho_2) \right], \quad (35)$$

где  $g$  — ускорение свободного падения.

Таким образом, если опустившаяся к фронту затвердевания частица второй жидкой фазы не смачивает затвердевшую первую фазу ( $\Delta\sigma > 0$ ), то и в этом случае захват капли фронтом кристаллизации возможен, если скорость его продвижения будет превышать критическое значение ( $\dot{Z}_{sol} > v_{cr}$ ). Если же условие смачивания выполняется ( $\Delta\sigma < 0$ ), то фронт обязательно захватит дисперсную частицу.

Рассмотрим другую ситуацию, когда холодный контакт магматического массива находится сверху и фронт затвердевания движется сверху вниз. Формула Стокса, определяющая скорость установившегося падения шарообразной капли второй жидкости, происходящего под действием силы тяжести, будет выглядеть следующим образом [27]:

$$v_d = \frac{2R_d^2 g(\rho_2 - \rho_1)(\mu_1 + \mu_2)}{3\mu_1(2\mu_1 + 3\mu_2)}. \quad (36)$$

В случае, если эта скорость окажется больше скорости продвижения фронта расслоения  $\dot{Z}_{sep}$ , существует большая вероятность «рассасывания» капли-зародыша ввиду того, что она попадает в область расплава, где пересыщение уменьшается. В противном случае капля сохраняет свой размер  $R_d$ . Если скорость продвижения фронта кристаллизации  $\dot{Z}_{sol}$  будет превышать скорость движения капли  $v_d$  в матричной жидкости, то фронт приблизится к капле и их дальнейшее взаимодействие будет зависеть от того, выполняется ли условие смачивания (34) или нет. Если оно выполняется, то фронт захватит каплю. Если вторая жидкость не смачивает кристалл, то фронт будет дополнительно отталкивать частицу. Поэтому для ее захвата фронтом необходимо, чтобы скорость его продвижения превышала критическое значение (35). Следовательно, и в том случае, когда капли второй жидкой фазы удаляются от фронта затвердевания под действием силы тяжести, захват дисперсной жидкой частицы фронтом кристаллизации возможен при достижении скоростью фронта значений  $\dot{Z}_{sol} > v_d$  в случае смачивания или  $\dot{Z}_{sol} > v_{cr}$  в случае несмачивания.

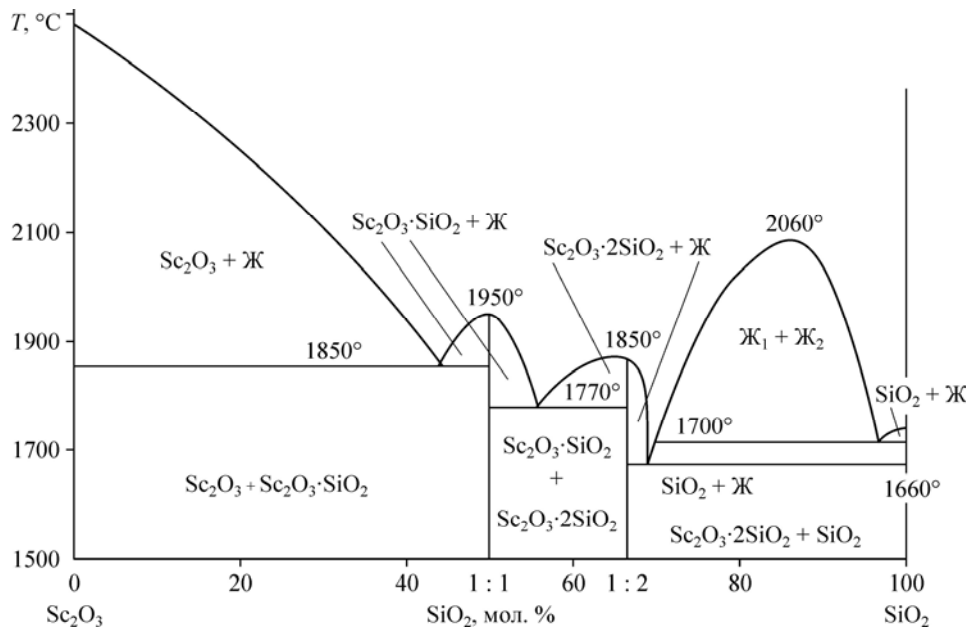
Следует отметить, что в рамках рассматриваемой модели не учитывались термокапиллярные эффекты, а влияние конвективных движений в жидкой фазе приближенно оценивалось эффективным коэффициентом теплопроводности.

Таким образом, для решения задачи зарождения и роста капель второй фазы внутри матричного расплава, а также определения условий захвата этих капель фронтом затвердевания первой жидкости использовалась следующая схема расчета: решаем систему уравнений (29)–(31), рассчитываем максимальное (критическое) пересыщение, необходимое для расслоения исходного гомогенного расплава, определяем величину радиуса критического зародыша  $R_0$ , рассчитываем предельный радиус капли дисперсной фазы  $R_d$  и радиус ячейки роста  $Y$ , после чего с учетом условия смачивания (34) определяем характер взаимодействия частицы с фронтом кристаллизации и вычисляем предельные скорости (35) или (36).

### Анализ результатов

На рис. 4 приведена диаграмма состояния квазибинарной ликвирующей системы  $\text{SiO}_2\text{--Sc}_2\text{O}_3$  из справочника [28].

Численные эксперименты по исследованию этой системы были проведены при следующих значениях исходных параметров [29, 30]:  $T_{sep}^* = 2043$  К,  $T_0 = 2070$  К,  $T_r = 400$  К,

Рис. 4. Фазовая диаграмма системы  $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ .

$T_{\text{sol}} = T_{\text{m}} = 1973 \text{ K}$ ,  $C_{10} = 4,44 \text{ мол. \%}$ ,  $C_{20} = 28,9 \text{ мол. \%}$ ,  $C_{1\text{m}} = 3,46 \text{ мол. \%}$ ,  $C_{2\text{m}} = 30,02 \text{ мол. \%}$ ,  $V_{\text{m}} = 5,986 \cdot 10^{-29} \text{ м}^3$ ,  $D_1 = (1 - 5) \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ ,  $D_2 = (5 - 10) \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ ,  $\kappa = 1,4 \cdot 10^5 \text{ Дж/кг}$ ,  $\mu_1 = 10^5 \text{ Па}\cdot\text{с}$ ,  $\mu_2 = 3 \cdot 10^3 \text{ Па}\cdot\text{с}$ ,  $\lambda_1 = 1,8 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ ,  $\lambda_s = 1,38 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ ,  $a_1 = 6,44 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$ ,  $a_s = 4,95 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$ ,  $c_s = 1052 \text{ Дж/(кг}\cdot\text{К)}$ ,  $\rho_1 = 2,32 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ ,  $\rho_2 = 2,413 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ ,  $\rho_f = 3,5 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ ,  $\Delta\sigma = 0,05 \text{ Н/м}$ ,  $d_{\text{min}} = 10^{-10} \text{ м}$ .

К сожалению, надежные экспериментальные данные по коэффициентам поверхностного натяжения на границе раздела двух жидкостей  $\sigma_{L_1L_2}$  для большинства сложных веществ, тем более для природных систем, отсутствуют. Поэтому при проведении численных экспериментов использовались «разумные» диапазоны значений этого параметра —  $\sigma_{L_1L_2} = 0,01\text{--}0,1 \text{ Н/м}$ . С целью наиболее полного учета условий охлаждения в магматических системах при решении задачи диффузионного роста каплей скорость охлаждения варьировалась в широком диапазоне —  $v_T = 0,05\text{--}1,5 \text{ К/с}$ .

На рис. 5 показано изменение во времени координат фронтов затвердевания  $Z_{\text{sol}}$  и расслоения  $Z_{\text{sep}}$  (рис. 5a) и скорости их движения  $\dot{Z}_{\text{sol}}$  и  $\dot{Z}_{\text{sep}}$  (рис. 5b). Характер динамики фронтов показывает, что ширина области расслоения  $Z_{\text{sep}} - Z_{\text{sol}}$  после примерно 400 часов с начала процесса охлаждения составляет около 1 м, а далее меняется очень медленно. Скорость перемещения фронтов при этом снижается до значений порядка  $10^{-6} \text{ м/с}$ .

Рисунок 6 иллюстрирует зависимости начального радиуса капли  $R_0$  (рис. 6a), конечного размера жидкой частицы  $R_{\text{ф}}$ , радиуса ячейки роста, равного половине расстояния между центрами соседних частиц,  $Y$  (рис. 6b) от скорости охлаждения для квазибинарной системы  $\text{SiO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ . Величина коэффициента поверхностного натяжения на границе раздела двух жидких сред при численных экспериментах варьировалась в некотором диапазоне, представленные графики соответствуют расчетам, проведенным при двух значениях этих коэффициентов.

Начальные радиусы жидких частиц  $R_0$  могут составлять порядка нескольких десятков ангстрем (рис. 6a). При скоростях охлаждения, соответствующих температурным градиентам и скоростям движения фронтов в системе после 400 часов с начала охлаждения (см. рис. 5),

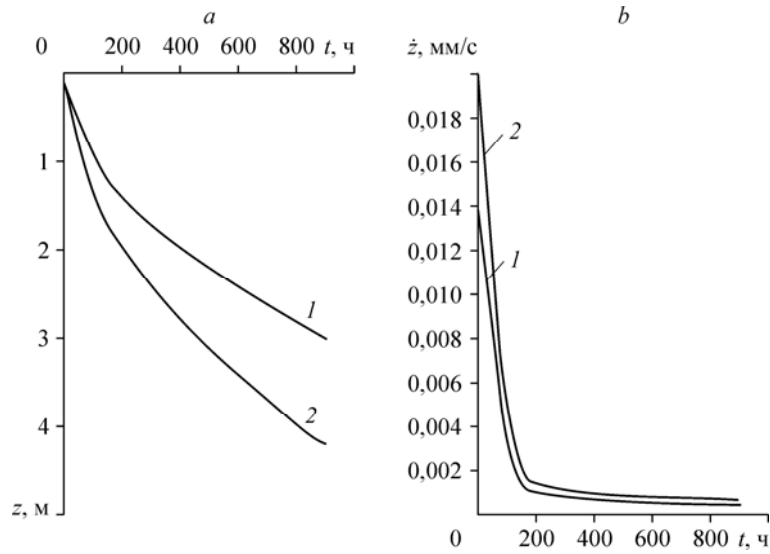


Рис. 5. Зависимости координат фронтов кристаллизации  $Z_{\text{sol}}(1)$  и расслоения  $Z_{\text{sep}}(2)$  (a) и скоростей фронтов кристаллизации  $\dot{Z}_{\text{sol}}(1)$  и расслоения  $\dot{Z}_{\text{sep}}(2)$  (b) от времени.

конечные радиусы капель  $R_d$  могут достигать  $\sim 200$  мкм, расстояния между центрами частиц  $2Y \sim 1000$  мкм (рис. 6a). Размер образовавшихся зародышей капель (рис. 6a) составляет  $\sim 2,5 \cdot 10^{-9}$  м, скорость их оседания (36)  $\sim 3 \cdot 10^{-20}$  м/с. Таким образом, можно считать, что на начальном этапе такие маленькие капли практически неподвижны, при этом на них надвигается фронт кристаллизации, то есть капли попадают в область более холодного расплава, что приводит к их диффузионному росту. За счет переохлаждения по отношению к температуре расслоения (и, соответственно, пересыщения) капля может вырасти при заданных условиях до  $\sim 200$  мкм (рис. 6b), в этом случае скорость ее оседания составит  $1,2 \cdot 10^{-10}$  м/с. Из графиков на рис. 5b видно, что за первые 200 часов процесса

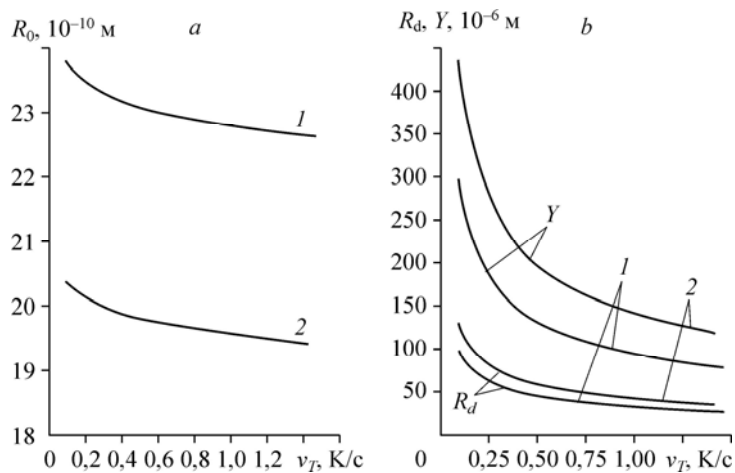


Рис. 6. Зависимости начального радиуса зародыша  $R_0$  (a), конечного размера жидкой частицы  $R_d$  и радиуса ячейки роста частицы  $Y$  (b) от скорости охлаждения  $v_T$  при  $\sigma_{L_1L_2} = 0,05$  (1),  $0,07$  (2) Н/м.

охлаждения скорости фронтов кристаллизации и расслоения уменьшаются более чем на порядок, а затем меняются очень слабо. При этом значения скоростей фронтов затвердевания матричной жидкости и расслоения почти равны и составляют на квазистационарном участке (после 400 часов с начала процесса охлаждения) около 0,5 мкм/с. Точные данные о том, смачивает вторая жидкость затвердевшую первую или нет, отсутствуют, поэтому были рассмотрены оба варианта при условии  $|\Delta\sigma| = 0,05$  Н/м.

Если затвердевание идет снизу вверх, то более тяжелая капля второй жидкой фазы неизбежно встретится с фронтом, который захватит ее, если выполняется условие смачивания ( $\Delta\sigma < 0$ ). Если же опустившаяся к фронту затвердевания частица второй жидкой фазы не смачивает затвердевшую первую фазу ( $\Delta\sigma > 0$ ), то и в этом случае захват капли фронтом кристаллизации возможен, поскольку скорость его продвижения ( $\sim 0,5$  мкм/с) превысит величину критической скорости (35), которая в нашем случае ( $R_d \sim 200$  мкм) составляет  $\sim 6 \cdot 10^{-17}$  м/с.

В случае направленного затвердевания сверху вниз соотношение скоростей движения фронта кристаллизации и скорости оседания сформировавшейся капли ( $v_d \sim 10^{-10}$  м/с) показывает, что фронт сможет ее «догнать». Как уже упоминалось ранее, в случае смачивания второй жидкой фазой затвердевшей породы фронт кристаллизации обязательно захватит жидкую частицу. В случае несмачивания определяющую роль играет величина критической скорости, значение которой оказывается много меньше скорости фронта кристаллизации.

### Заключение

Таким образом, новизна предложенной математической модели заключается в том, что она позволяет теоретически определять размеры и количество включений в единице объема затвердевшей породы в зависимости от условий затвердевания и исходной концентрации примеси в расплаве. В данном случае определяющую роль играет скорость кристаллизации магмы и в меньшей степени это зависит от характера смачивания поверхности растущих кристаллов. Опираясь на результаты расчетов, можно предполагать, что на начальном этапе охлаждения системы будет происходить захват мелких ( $\sim 10^{-9}$  м) жидких включений второй фазы ( $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ) фронтом затвердевания матричной жидкости ( $\text{SiO}_2$ ). После выхода процесса затвердевания на квазистационарный режим размер жидких включений второй фазы, сформировавшихся за счет диффузионных процессов, будет возрастать до величины порядка  $2 \cdot 10^{-4}$  м.

Недостаток надежных опытных данных об условиях охлаждения магматических пород в природных условиях, к сожалению, не позволяет провести корректное сравнение результатов расчетов с наблюдаемыми значениями. Однако расчетная степень дисперсности рудных включений в затвердевшей породе по порядку величины совпадает с результатами наблюдений [3–5]. Как уже было сказано ранее, при построении математической модели из всей совокупности термогидродинамических процессов, происходящих в магматических камерах, были выделены наиболее существенные с точки зрения фазообразования. Очевидно, такое допущение позволяет считать, что полученные расчетные значения соответствуют «оценке снизу» для реальных магматических систем.

### Список литературы

1. **Arbuzov S.I., Volostnov A.V., Mezhibor A.M., Rybalko V.I., Ilenok S.S.** Scandium (Sc) geochemistry in coals (Siberia, Russian Far East, Mongolia, Kazakhstan, and Iran) // Intern. J. of Coal Geology. 2014. Vol. 125. P. 22–35.
2. **Kanazawa Y., Kamitani M.** Rare earth minerals and resources in the world // J. of Alloys and Compounds. 2006. Vol. 408–412. P. 1339–1343.
3. **Григорьев Н.А.** Распределение скандия в верхней части континентальной коры // Литосфера. 2011. № 1. С. 115–125.

4. Vasyukova O., Williams-Jones A.E. Fluoride–silicate melt immiscibility and its role in REE ore formation: evidence from the Strange Lake rare metal deposit, Québec-Labrador, Canada // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2014. Vol. 139. P. 110–130.
5. Ellison A.J.G., Hess P.C. Solution properties of rare earth elements in silicate melts: Inferences from immiscible liquids // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1989. Vol. 53, Iss. 8. P. 1965–1974.
6. Черепанов А.Н., Шарапов В.Н., Попов В.Н., Черепанова В.К. Модель динамики формирования структуры при охлаждении расслаивающегося базитового расплава // *Геохимия*. 2000. № 1. С. 48 – 54.
7. Шарапов В.Н., Черепанов А.Н., Черепанова В.К., Жмодик А.С. К динамике роста капель рудных расплавов в охлаждающейся базитовой жидкости // *Геохимия*. 2000. № 12. С. 1294–1304.
8. Черепанов А.Н., Черепанова В.К., Шарапов В.Н. Динамика фронтов кристаллизации, ликвирования и кипения у верхнего контакта плоских интрузивных тел // *Докл. АН*. 2004. Т. 396, № 4. С. 535–540.
9. Черепанова В.К., Черепанов А.Н., Шарапов В.Н. Кинетика образования и роста дисперсной фазы при охлаждении расслаивающихся жидкостей // *Физическая мезомеханика*. 1999. Т. 2, № 5. С. 99–103.
10. Черепанов А.Н., Черепанова В.К., Шарапов В.Н., Борисов В.Т. Формирование композиционной структуры при направленном затвердевании расслаивающихся сплавов // *Физическая мезомеханика*. 2003. Т. 6, № 5. С. 53–62.
11. Sahn J.W., Charles R.J. The initial stages of phase separation in glasses // *Physics and Chemistry of Glasses*. 1965. Vol. 6, No. 5. P. 181–191.
12. Фольмер М. Кинетика образования новой фазы. М.: Наука, 1986. 206 с.
13. Лившиц Е.М., Питаевский Л.П. Физическая кинетика. М.: Наука, 1979. 527 с.
14. Turnbull D., Fisher J.D. Rate of nucleation in condensed systems // *J. Chem. Phys.* 1949. Vol. 17. P. 71–73.
15. Костровский В.Г. Зародышеобразование между паром и жидкостью: Дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.04. Новосибирск, 1999. 249 с.
16. Rohatgi P.K., Adams C.M. Dendritic solidification of Al-Cu alloys // *Trans. Metall. Soc. AIME*. 1967. Vol. 239. P. 737–746.
17. Крылов В.И., Бобков В.В., Монастырский П.И. Вычислительные методы. М.: Наука, 1976. 237 с.
18. Березин И.С., Жидков И.П. Методы вычислений. Т. 2. М.: Физматгиз, 1952. 620 с.
19. Чалмерс Б. Теория затвердевания. М.: Металлургия. 1968. 288 с.
20. Uhlmann D.R., Chalmers B., Jackson K.A. Interaction between particles and a solid-liquid interface. // *J. Appl. Phys.* 1964. Vol. 35, No. 10. P. 2986–2993.
21. Чернов А.А., Темкин Д.Е., Мельникова А.М. Теория захвата твердых включений при росте кристаллов из расплава // *Кристаллография*. 1976. Вып. 4. С. 652–660.
22. Sasicumar R., Ramamohan T. R. Distortion of the temperature and solute concentration fields due to the presence of particles at the solidification front — effects on particle pushing. // *Acta Metall. Mater.* 1991. Vol. 39, No. 4. P. 517–522.
23. Oprea Fl., Agop M., Carcea I., Buzea C. Gh., Buzea C. An analysis of several models describing the phenomenon of particle expulsion-incorporation by the solid-liquid interface // *Metalurgia*. 1996. Vol. 1, No. 1. P. 29–34.
24. Rempel A.W., Worster M.G. The interaction between a particle and an advancing solidification front // *J. Cryst. Growth*. 1999. Vol. 205, Iss. 3. P. 427–440.
25. Garvin J.W., Udaykumar H.S. Effect of a premelted film on the dynamics of particle–solidification front interactions // *J. Cryst. Growth*. 2006. Vol. 290, Iss. 2. P. 602–614.
26. Chadwick G.A. Monotectic solidification // *Brit. J. Appl. Phys.* 1965. Vol. 16. P. 1095–1097.
27. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 6. Гидродинамика. М.: Наука, 1986. 736 с.
28. Минералы. М.: Наука, 1974. Т. 2. 415 с.
29. Лебедев Е.Б., Хитаров Н.И. Физические свойства магматических расплавов. М.: Наука. 1979. 200 с.
30. Schlackenatlas (Slag atlas). Doderecht: Verlag stahleisen M.B.H., 1981. 109 p.

*Статья поступила в редакцию 16 ноября 2015 г.,  
после доработки — 21 марта 2016 г.*