

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ**

УДК 552.3:666.19

**ГАББРО-БАЗАЛЬТОВОЕ СЫРЬЕ РОССИИ:
МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ, МЕТОДЫ МОДИФИЦИРОВАНИЯ
И КОМПЛЕКСНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ**

© 2021 г. В. А. Кренев^а, Е. Н. Печенкина^а, С. В. Фомичев^{а, *}

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: fomichev@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 10.04.2020 г.

После доработки 02.07.2020 г.

Принята к публикации 20.07.2020 г.

Проведены исследования с целью использования магматических горных пород месторождений России для производства современных материалов. Предложены методы расчета минерального состава габбро-базальтовых пород и влияния на него условий плавления (кристаллизации). Разработаны новые методы модифицирования химического и минерального состава габбро-базальтового сырья. Получены образцы каменной керамики (в том числе из высокодисперсного порошка), защитных антикоррозионных покрытий и фрикционных материалов на основе измельченного базальта и рубленых непрерывных волокон. Созданы физико-химические основы для комплексной переработки габбро-базальтового сырья.

Ключевые слова: магматические породы, комплексная переработка

DOI: 10.31857/S0044457X21020112

ВВЕДЕНИЕ

По официальным данным, на сегодняшний день насчитывается более 50 месторождений пород габбро-базальтовой группы [1], по корпоративным (неофициальным) данным – больше 300. Перспективные запасы, по самым скромным оценкам, составляют свыше двух миллиардов кубометров, т.е. практически неограниченный сырьевой ресурс. В настоящее время переработка основного объема габбро-базальтового сырья ведется для получения щебня, облицовочного камня и других продуктов неглубокой переработки и лишь незначительная его часть используется для производства изделий каменного литья (петрургии) и минеральных волокон, а также функциональных материалов на их основе. Проблема заключается в том, что исследования по глубокой переработке габбро-базальтового сырья еще со времен СССР проводились на основе украинских месторождений, и применить эти наработки к российскому сырью нельзя, так как в большинстве случаев оно представлено кислыми породами, требующими модифицирования химического и минерального состава. Переход на отечественное сырье в настоящее время бесспорно актуален и требует проведения научных исследований, направленных на создание современных способов оценки технологических свойств габбро-базальтового сырья месторождений РФ на основе ком-

пьютерного физико-химического моделирования (ФХМ), на разработку принципиально новых способов модифицирования состава сырья и создание научных основ комплексной переработки габбро-базальтового сырья, а также на разработку методов получения каменной керамики и функциональных материалов на ее основе.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Объектами исследований служили габбро-базальтовые породы месторождений России различных семейств и видов [2]. Методологический подход был основан на методах компьютерного ФХМ природных и технологических процессов переработки этого сырья с последующей экспериментальной проверкой полученных результатов.

Важнейшими характеристиками сырья являются его химический и минеральный состав. Сведения о химическом составе имеются для каждого месторождения, а минеральный состав пород практически всегда отсутствует. Экспериментальное определение минерального состава является сложной задачей. В настоящее время на основе данных химического анализа с помощью методов ФХМ можно выявить закономерности формирования порообразующих минералов не только при кристаллизации природных магм, но и в техноло-

гических процессах переработки минерального сырья.

В 2012 г. совместно с коллегами из Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН была опубликована статья [3] о физико-химическом взаимодействии в системе Si–Al–Ti–Fe–Mg–Ca–Na–K–O с учетом образования твердых растворов при моделировании процессов плавления и кристаллизации различных видов базальтов. Химический и минеральный состав рассматриваемых пород был взят тогда из монографии [4]. Расчеты выполняли с помощью программно-вычислительного комплекса СЕЛЕКТОР-С [5]. Модель для расчета была построена на основе базы термодинамических данных [6] и включала газовую фазу (H₂, O₂, H₂O), твердые однокомпонентные фазы: альбит (Ab), анортит (An), ортоклаз (Ort), диопсид (Di), гиперстен (Hyp), кварц (Q), магнетит (Mt), ильменит (Ilm) и их твердые растворы. Сравнение результатов расчетов минеральных составов с имеющимися экспериментальными данными показало, что результаты ФХМ находятся в пределах допустимых погрешностей (3–4%), предъявляемых к минеральному составу сырья для получения волокон и изделий каменного литья.

Самая важная стадия при переработке габбро-базальтового сырья – это формирование расплава с заданными физико-химическими и технологическими свойствами. Экспериментальное изучение его фазового состава и последующей кристаллизации затрудняют высокие температуры, многокомпонентность системы, кристаллизация трех–четырех фаз со значительным перекрытием областей их образования и др. Однако современные возможности ФХМ позволяют в ряде случаев рассчитать равновесный минеральный состав этих систем.

Применение ФХМ для модифицирования сырья

В вулканических процессах магма образуется, существует и кристаллизуется в поле градиентов температуры, давления и гравитации. В этих условиях наряду с образованием твердой фазы происходят процессы ее тепло- и массообмена с расплавом и газовой фазой (атмосферой), сопровождаемые химическими реакциями, что обуславливает разделение компонентов в соответствии с их термодинамическими и физическими свойствами. Подобно магме при кристаллизации технологического расплава образуются твердые фазы, плотность которых отличается от плотности расплава. В условиях, когда температура расплава остается постоянной, а высокая вязкость исключает конвективное перемешивание, на первый план выходит процесс гравитационной дифференциации, с помощью которого можно изменять состав расплава в нужном направлении. Эксперименталь-

ное подтверждение процесса гравитационной дифференциации расплава пикробазальта месторождения Булатовское приведено в работе [7].

Базальты, содержащие 47–52 мас. % SiO₂, в среднем состоят из плагиоклазов (Pl) – 55, пироксенов (Px), подразделяемых на клино- (Cpx) и орто- (Opx) – 35, оливина (Ol) – 3, кварца (Q) – 3, магнетита (Mt) – 5 и ильменита (Ilm) – 2 [8]. Плотность (г/см³) Pl составляет 2.5–2.8, Px – 3.1–3.7, Ol – 3.2–4.4, рудных минералов (Rm), Mt, акцессорных минералов и Ilm – 4.7–5.3 г/см³. После протекания процесса гравитационной дифференциации поверхностный слой расплава будет содержать (% от общего содержания оксида в породе): SiO₂ 49, Al₂O₃ 33 и практически все количество Na₂O и K₂O, а придонный – SiO₂ 2, Fe₂O₃ 90, FeO 72 и MgO 17. Поэтому частичный отбор поверхностного слоя позволяет снизить содержание в расплаве Si, Al, Na и K, а частичный отбор придонного слоя – Fe и Mg.

Современные возможности ФХМ позволяют рассчитать количество того или иного минерала, перешедшее в расплав при определенной температуре. Например, порода месторождения Марусинское (Хабаровский край), представленная базальтом, имеет следующий химический состав (%): SiO₂ 52.93, TiO₂ 2.22, Al₂O₃ 15.74, Fe₂O₃ 9.28, FeO 4.29, MgO 5.85, CaO 7.19, Na₂O 3.36, K₂O 1.29 и значение коэффициента кислотности K:

$$K = (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2) / (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO} + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) = 2.44,$$

что не позволяет использовать это сырье ни для получения волокон, ни для каменного литья [9]. Однако расчет показывает, что при нагревании шихты из породы этого месторождения до 950°C в расплав переходит (%): 13.1 Ab, 2.3 An, 4.9 Ort, 1.5 Di, 0.4 энстатита (En) и 0.9 фаялита (Fa). Отделение этого расплава позволяет снизить значение K до 2.28 и использовать сырье для получения минеральных волокон. Кроме этого, можно использовать другие способы модифицирования состава сырья на стадии формирования расплава [10].

Общее содержание Fe(II) и Fe(III), а также их соотношение являются одной из важнейших характеристик сырья. Находясь в разных степенях окисления, Fe одновременно содержится в силикатах и в оксидах, а также эти катионы принимают участие в процессах изоморфного замещения (Fe²⁺ ↔ Mg²⁺) и (Fe³⁺ ↔ Al³⁺). При производстве минеральных волокон плавление целесообразно проводить в окислительной среде (газовая фаза), что позволяет снизить температуру верхнего предела кристаллизации и уменьшить взаимодействие расплава с платина-родиевыми питателями и фильерами. Восстановительную среду обычно используют в петрургии для улучшения физико-механических свойств отливок.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Нами проведен цикл исследований по ФХМ процессов плавления в окислительной (O_2), восстановительной (H_2) и инертной (Ar) атмосфере различных магматических пород. Так, основные plutонические породы подотряда нормально щелочных ($45 \leq SiO_2 \leq 52$, $0.5 \leq Na_2O + K_2O \leq 5$) были представлены горнблендитом [11] и оливиновым габброноритом [12], а вулканические – пикробазальтом [7]. Средние plutонические породы подотряда нормально- и низкощелочных ($52 \leq SiO_2 \leq 63$, $1.5 \leq Na_2O + K_2O \leq 7$) представлены кварцевым диоритом [13], вулканические – андезибазальтом [14] и андезитом [15], а средняя plutоническая порода подотряда умеренно-щелочных ($50 \leq SiO_2 \leq 67.5$, $5 \leq Na_2O + K_2O \leq 12$) – кварцевым монцодиоритом [16].

Анализ полученных данных позволяет сделать следующие выводы. Наиболее значительным изменениям при плавлении как в восстановительной, так и в инертной атмосфере подвергается фазовый состав горнблендитового сырья. В атмосфере H_2 в 4 раза, а в Ar в 2 раза возрастает содержание в расплаве Px и увеличивается количество OI . Последнее обстоятельство обусловлено низким содержанием в горнблендитах SiO_2 , что легко устраняется его добавлением в шихту. Значение коэффициента кислотности используемого оливинового габбронорита равно 2.16, т.е. это сырье можно непосредственно использовать для производства минеральных волокон, а для целей петрургии его можно модифицировать путем частичного отбора расплава, состоящего из Ab и санидина (San), при плавлении в любой атмосфере.

Плавление пикробазальтов в восстановительной или инертной атмосфере нецелесообразно, так как содержание Px при этом снижается, а OI – возрастает. Оба процесса ухудшают качество исходного сырья для производства как минеральных волокон, так и изделий каменного литья. Вместе с тем при плавлении пикробазальта в инертной атмосфере можно сформировать расплав без OI , который пригоден для получения минеральных волокон (дискретных и непрерывных).

Результаты ФХМ процесса плавления и кристаллизации кварцевого диорита в атмосфере H_2 и Ar показали, что биотит (Bt) [17] и роговая обманка (Hrn) [18], входящие в минеральный состав этой породы, плавятся инконгруэнтно, в результате образуется в 6 раз больше Px и в 3 и 9 раз меньше кварца, чем в исходной породе. В результате этого расплав становится пригодным для получения каменного литья. В составе андезибазальта и андезита присутствует вулканическое стекло (от 35 до 95%) и продукты его разложения, что делает невозможным корректное применение к этим породам методов ФХМ. Фазовые составы

расплавов кварцевого монцодиорита, полученные в разных окислительно-восстановительных условиях, не удовлетворяют требованиям производства ни минеральных волокон, ни изделий каменного литья. Вместе с тем расчеты показывают, что при нагревании этого сырья до $1100^\circ C$ в окислительной атмосфере в расплав переходит (%): 31 Ab , 5.5 An и 19 San . При “отборе” этого расплава можно снизить значение коэффициента кислотности до величин, позволяющих получать из него минеральные волокна.

В настоящее время к содержанию железа в минеральных волокнах, используемых для производства электроизоляционных материалов, несущих конструкций антенн, локаторов, предъявляются особые требования. В этой связи нами были проведены исследования по разделению измельченного базальта на магнитно-обогащенную и магнитно-обедненную (далее магнитная и немагнитная) фракции [19]. Необходимым условием магнитной сепарации является тонкое измельчение сырья, поэтому использовали фракцию $-1.6 + 0.063$ мм (-1.6 – размер отверстий верхнего сита, а $+0.063$ – нижнего). Магнитную сепарацию осуществляли с помощью магнитов с индукцией 3 мВб/м² (магнит 1) и 22 мВб/м² (магнит 2). Если извлечение ферромагнитных составляющих материала с помощью магнита 1 составляло не более 9%, то с помощью магнита 2 эта величина возрастала до 42%. Установлено, что фракциям с наиболее крупными частицами отвечает максимальная доля содержания ферромагнитных компонентов. Так, при использовании магнита 2 фракция $+0.063$ мм содержала 1.24% магнитной составляющей, а фракция $+1.6$ мм – 42.51%. Таким образом, была показана принципиальная возможность использования метода магнитной сепарации для модифицированного химического и фазового состава габбро-базальтового сырья.

Получение керамики, защитных и фрикционных покрытий из габбро-базальтового сырья

Наряду с созданием петрургических производств еще в СССР была разработана технология каменно-керамических изделий [20], их свойства практически по всем показателям близки к каменному литью. При этом используемая технология значительно проще камнелитейной. Нами выполнены исследования процесса спекания базальта месторождения Васильевское (Кемеровской область) фракций $-0.125 + 0.063$ мм и $-0.063 + 0.045$ мм методом дифференциальной сканирующей калориметрии на установке DSC-2000k фирмы Setaram (Франция) [21]. При спекании в интервале температур $1080-1150^\circ C$ были получены плотные ($1.96-2.27$ г/см³) образцы керамики достаточно высокой кислото- и щелочестойкости (96.44 и 98.78%).

Дальнейшие исследования были направлены на разработку способа получения керамических изделий [22]. Предложенный способ позволяет получать изделия плотностью от 0.7 до 2.4 г/см³ с твердостью от 130 до 330 НВ (по Бринеллю).

Керамика из высокодисперсного порошка базальта

Керамика из порошков с размерами частиц 5–10 мкм позволяет получить более плотные, однородные и сложные малоразмерные изделия с улучшенным качеством поверхности. Для измельчения базальтового порошка применяли метод ультразвукового диспергирования (УЗД) в жидких средах [23, 24]. Образцы керамики из этого порошка по сравнению с образцами из тонкодисперсного порошка имеют более высокую плотность (2.95 г/см³) и твердость (419 НВ).

Антикоррозионные покрытия из габбро-базальтов

Нами разработан способ получения антикоррозионного защитного слоя из мелких фракций (–0.045 + 0.037 мм) габбро-базальтового сырья, являющихся отходами основных производств. Такие покрытия способны заменить дорогие и экологически опасные материалы, например свинец. К тому же габбро-базальты – достаточно термостойкий и относительно легкий материал (температура размягчения $\geq 800^\circ\text{C}$, плотность 2.4–2.7 г/см³).

Связующим компонентом служила алюмофосфатная связка (АФС) [25], приготовленная растворением мелкодисперсного $\text{Al}(\text{OH})_3$ в H_3PO_4 . Применялась также алюмохромфосфатная связка (АХФС), получаемая добавлением к АФС Cr_2O_3 в количестве 5%. АХФС более стабильна при хранении, обладает хорошей совместимостью с различными наполнителями и имеет большую механическую прочность. Процесс отверждения этой связки происходит даже при комнатной температуре. Определение адгезии защитного покрытия на металлической (сталь марки 45) поверхности было выполнено с помощью прибора Elcometer 107 по ГОСТ 15140-78. Величина среднего отслаивания покрытий, полученных с использованием как АФС, так и АХФС, соответствовала устойчивости 58%. Полученные образцы покрытий имели равномерную толщину по всей площади поверхности (в пределах 0.3–0.8 мм). Твердость покрытий, определенная твердомером ТЭМП-3, составляла 180 НВ.

Фрикционные материалы на основе базальта и рубленых непрерывных волокон

Наиболее распространенным компонентом фрикционных материалов (ФМ) является асбе-

стовое волокно, применение которого в настоящее время запрещено ЮНЕСКО. Одним из путей решения проблемы является применение базальтоволоконитов (БВ), имеющих высокий коэффициент трения (0.2–0.6) и низкий уровень износа. Линейная интенсивность их изнашивания ($I = h/L$, где h – толщина истертого слоя, L – путь трения) в условиях широкого диапазона скоростей скольжения, нагрузок и температур составляет 1×10^{-7} . БВ позволяют композиту работать в более высоком температурном интервале. Данные ФМ имеют низкие значения таких показателей, как “схватывание”, “задир” и “заедание”. Средние значения механических свойств непрерывных БВ составляют: прочность на разрыв – 1800–3900 кПа, модуль упругости – 85–90 ГПа, предельная деформация 2–4%. Выполнены также исследования по получению композита из базальтовой керамики с добавлением к наполнителю рубленых непрерывных БВ из ровинга с линейной плотностью 1200 текс и длиной 5–10 мм. Связующее получали смешиванием порошка базальта (удельная поверхность 360–650 см²/г) с 50%-ной H_3PO_4 (т : ж ≈ 3.00). Пресс-материал (базальтоволоконит) изготавливали методом погружения, что обеспечивало требуемую степень наполнения и облегчало удаление избытка H_3PO_4 . Полученный композит обладал высоким коэффициентом трения (0.65–0.72), низким линейным изнашиванием (10^{-7} – 10^{-6}), высокой износостойкостью при повышенных температурах, вибрациях и в агрессивных средах, высоким сопротивлением заеданию в широком диапазоне рабочих давлений, абсолютной негорючестью и экологическими преимуществами.

Физико-химические основы методов комплексной переработки отходов габбро-базальтового сырья

Результаты экспериментальных исследований процесса сплавления базальта месторождения Васильевское с Na_2CO_3 (при 1000–1200 $^\circ\text{C}$) и последующего выщелачивания продуктов спекания хлороводородной кислотой (HCl), отделения SiO_2 и разделения перешедших в раствор Al, Fe, Mg и Ca гидрометаллургическими методами представлены в работе [26]. Содержание Ti в габбро-базальтовом сырье в среднем составляет 1.8%, и выделение его в отдельную фракцию нецелесообразно. Что касается таких аксессуарных металлов, как Mn и Cr, то их целевое извлечение из габбро-базальтового сырья вряд ли может быть рентабельным. Однако при попутном извлечении этот процесс может стать экономически целесообразным. В пользу такого предложения говорит и ситуация с этими металлами в РФ. В Государственном докладе “О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов РФ” [27] еще в 2013 г. отмечалось, что “марганцевые руды в России являются остро-

дефицитным сырьем”. Перспективы выявления в РФ новых месторождений качественных руд Mn и Cr невелики, поэтому зависимость страны от импорта сохранится. Попутное извлечение Mn и Cr из отходов габбро-базальтового сырья вряд решит проблему, но полученные нами результаты представляют не только научный, но и практический интерес. Среднее содержание MnO в рассматриваемом сырье составляет 1–2%, а Cr₂O₃ – 1%. При модифицировании состава сырья методом гравитационной дифференциации расплава [10] MnO и Cr₂O₃ концентрируются в “придонном” слое, количество которого составляет ~10% от общей массы расплава, т.е. количество MnO будет составлять 10–20%, а Cr₂O₃ – 10%. Для переработки такого сырья можно использовать схему переработки хромсодержащих силикатов [28].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрено состояние вопроса и задачи исследований в области использования магматических горных пород месторождений РФ для производства функциональных материалов, применяемых в различных отраслях промышленности.

На основе ФХМ и результатов экспериментальных исследований разработаны бесподшипниковые методы целенаправленного модифицирования химического и минерального состава габбро-базальтового сырья и получения на его основе каменной керамики различного назначения, антикоррозионных покрытий, фрикционных материалов.

Созданы физико-химические основы методов переработки отходов производств, использующих магматические горные породы.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований по теме № 46.4.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пономарев В.Б., Моженин В.И. Кадастр месторождений пород габбро-базальтовой группы. М., 1999. С. 70.
2. Петрографический кодекс России / Под ред. Богатикова О.А. и др. СПб.: Изд-во ВСЕГЕИ, 2009. С. 200.
3. Бычинский В.А., Фомичев С.В., Чудненко К.В. и др. // Журн. неорганической химии. 2012. Т. 57. № 6. С. 925.
4. Йодер Г.С., Тилли К.Э. Происхождение базальтовых магм. М.: Мир, 1965. С. 248.
5. Чудненко К.В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. Новосибирск: Гео, 2010. С. 287.
6. Berman R.G. // J. Petrol. 1988. V. 29. № 2. P. 445.
7. Krenev V.A., Dergacheva N.P., Fomichev S.V. et al. // Inorg. Mater. 2018. V. 54. № 4. P. 374. [Кренев В.А., Дергачева Н.П., Фомичев и др. // Неорганические материалы. 2018. Т. 54. № 4. С. 394]. <https://doi.org/10.1134/S0020168518040076>
8. Магматические горные породы / Под ред. Богатикова О.А. Ч. I и II. М.: Наука, 1983. С. 767.
9. Граменицкий Е.И., Котельников А.Р., Батанова А.М. и др. Экспериментальная и техническая петрология. М.: Научный мир, 2000. С. 416.
10. Бабиевская И.З., Гавричев К.С., Дергачева Н.П. и др. Способ плавления базальтового сырья. RU 2 297 986 С1. Оpubл. 27.04.2007. Бюл. № 12.
11. Krenev V.A., Kondakov D.F., Pechenkina E.N. // Glass Ceramics. V. 76. № 11–12. P. 40. [Кренев В.А., Кондаков Д.Ф., Печенкина Е.Н. и др. // Стекло и керамика. 2019. № 11. С. 40.]
12. Krenev V.A., Pechenkina E.N., Fomichev E.N. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 5. P. 645. [Кренев В.А., Печенкина Е.Н., Фомичев С.В. // Журн. неорганической химии. 2019. Т. 64. № 5. С. 532.] <https://doi.org/10.1134/S0036023619050127>
13. Krenev V.A., Fomichev S.V., Dergacheva N.P. et al. // Inorg. Mater. 2018. V. 54. № 8. P. 859. [Кренев В.А., Фомичев С.В., Дергачева Н.П. и др. // Неорганические материалы. 2018. Т. 54. № 8. С. 907.]
14. Krenev V.A., Fomichev S.V., Pechenkina E.N. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 11. P. 1446. [Кренев В.А., Фомичев С.В., Печенкина Е.Н. // Журн. неорганической химии. 2019. Т. 64. № 11. С. 1219.] <https://doi.org/10.1134/S0044457X19110096> <https://doi.org/10.1134/S0036023619110093>
15. Pechenkina E.N., Fomichev S.V., Krenev V.A. // Theor. Found. Chem. Eng. 2019. V. 53. № 5. P. 913. [Печенкина Е.Н., Фомичев С.В., Кренев В.А. // Химическая технология. 2018. Т. 19. № 12. С. 558.] <https://doi.org/10.31044/1684-5811-2018-19-12-558-562>
16. Кренев В.А., Печенкина Е.Н., Фомичев С.В. // Химическая технология. 2018. Т. 19. № 14. С. 650. <https://doi.org/10.31044/1684-58-11-2018-19-14-650-652>
17. Ушакова Е.Н. Биотиты магматических пород. Новосибирск: Наука, 1980. С. 328.
18. Минералы (справочник). Т. III. Вып. 3. М.: Наука, 1981. С. 398.
19. Drobot N.F., Noskova O.A., Khoroshilov A.V. et al. // Inorg. Mater. 2014. V. 50. № 3. P. 314. [Дробот Н.Ф., Носкова О.А., Хорошилов А.В. и др. // Неорганические материалы. 2014. Т. 50. № 3. С. 339.]
20. Липовский И.Е., Дорофеев В.А. Основы петрологии. М.: Металлургия, 1972. С. 320.
21. Fomichev S.V., Dergacheva N.P., Steblevskii A.V. et al. // Theor. Found. Chem. Eng. 2011. V. 45. № 4. P. 526. [Фомичев С.В., Дергачева Н.П., Стеблевский А.В. и др. // Хим. технология. 2010. Т. 11. № 2. С. 106.]

22. *Крнев В.А., Еременко И.Л., Кузнецов Н.Т. и др.* Способ получения керамических изделий. RU 2361844 С2. Оpubл. 20.07. 2009. Бюл. № 20.
23. *Фомичев С.В., Булычев Н.А., Дергачева Н.П. и др.* // Хим. технология. 2012. Т. 13. № 4. С. 193.
24. *Fomichev S.V., Dergacheva N.P., Babievskaya I.Z. et al.* // Theor. Found. Chem. Eng. 2013. V. 47. № 5. P. 626. [*Фомичев С.В., Дергачева Н.П., Бабиевская И.З. и др.* // Хим. технология. 2012. Т. 13. № 12. С. 666.]
25. *Судакас Л.Г.* Фосфатные вяжущие системы. СПб.: Анатолия, 2008. С. 234.
26. *Drobot N.F., Noskova O.A., Steblevskii A.V. et al.* // Theor. Found. Chem. Eng. 2013. V. 47. № 4. P. 484. [*Дробот Н.А., Носкова О.А., Стеблевский А.В. и др.* // Хим. технология. 2012. Т. 13. № 5. С. 286.]
27. Государственный доклад “О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов РФ в 2013 г.” / Под ред. Храмова О.Г. М.: Минерал-Инфо, 2014. С. 384.
28. Анализ минерального сырья / Под ред. Книповича Ю.Н., Морачевского Ю.И. Л.: ГХИ, 1959. С. 1056.