

Канд. техн. наук А. С. Заверткин, д-р геол.-минерал.
наук В. В. Шипцов, В. П. Ененко
Институт геологии Карельского научного центра
РАН, ООО «Термостроймонтаж»

УДК 666.762.15

ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ ОГНЕУПОРОВ КИАНИТОВ ХИЗОВААРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Показана промышленная значимость кианитов Хизоваарского месторождения (Северная Карелия) для использования в производстве огнеупорных смесей и изделий. На основании результатов сопоставления с другими российскими объектами и прогнозируемым спросом рынка на кианит делается акцент на том, что Хизоваарское месторождение относится к одним из наиболее перспективных в качестве потенциального источника российского кианитового сырья.

Обожженный кианит является недорогим источником муллита для высокоглиноземистых формованных и неформованных огнеупоров, используемых для футеровки ряда агрегатов: ковшей, желобов, печей и др. Эти огнеупоры должны быть стойкими к расплавам черных и цветных металлов, иметь низкие теплопроводность и температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР), нулевую линейную усадку и высокую термостойкость.

Существенное значение в качестве природного сырья, богатого глиноземом, имеют три минерала из группы силлиманита: кианит, силлиманит и андалузит, имеющие одинаковую химическую формулу Al_2SiO_3 и содержащие 63,1 % Al_2O_3 . Вредными примесями в этих минералах являются прежде всего щелочные оксиды [1].

Кианит — минерал метаморфических, богатых глиноземом пород, в структуру которого может входить незначительное количество трехвалентного железа. Минерал содержит примеси щелочных оксидов, иногда оксиды Ca, Mg, Ti и Sr. В островной структуре кианита атомы кислорода образуют слабо искаженную кубическую плотную упаковку. Тетраэдры SiO_4 связаны с атомами Si и Al, добавочные атомы кислорода — только с атомами Al.

По данным [2], кианит имеет триклинную структуру, твердость варьирует от 4 до 7,5 по шкале Мооса, широко распространены таблитчатые формы, встречаются радиально-лучистые агрегаты, средняя плотность $3,6 \text{ г/см}^3$, при $\sim 1300 \text{ }^\circ\text{C}$ превращается в муллит и стекло, содержит небольшое количество TiO_2 , Fe_2O_3 , K_2O , H_2O . Окраска часто беловатая и светло-голубая, в иных случаях черная благодаря примеси пылеобразных частиц графита, в шлифах бесцветный, в толстых пластинах возможен плеохроизм, цвет может исчезать при нагревании. От силлиманита и андалузита отличается

прежде всего косым угасанием, в отдельных случаях также цветом и плеохроизмом [3].

Процесс минералообразования группы силлиманита определяют давление и температура [4]. Кианит образуется в условиях высокобарного метаморфизма богатых глиноземом бокситов и бокситоносных глин. При существенных изменениях условий (температуры и давления) в природе формируются другие модификации — силлиманит или андалузит. В атмосферных условиях при нагревании до высоких температур в минералах группы силлиманита происходит перестройка кристаллической решетки с образованием одного и того же минерала — муллита и кремнеземистого стекла. Наиболее плотная модификация — кианит превращается в муллит с наибольшим увеличением объема [1].

В условиях атмосферного давления минералы группы силлиманита являются метастабильными, тогда как муллит — стабильный минерал. Поэтому в системе $Al_2O_3-SiO_2$ при атмосферном давлении муллит представляет собой единственно устойчивую фазу состава $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. Образующийся в процессе нагревания минералов группы силлиманита (при атмосферном давлении) муллит содержит оксиды в соотношении $Al_2O_3:SiO_2 = 3:2$, исходные минералы в соотношении 1:1. Он содержит 71,8 % Al_2O_3 и 28,2 % SiO_2 [5]. Эвтектика муллита с кремнеземом имеет температуру $1585 \text{ }^\circ\text{C}$ при содержании 5,5 % Al_2O_3 и 94,5 % SiO_2 [1].

Муллит состоит из соединенных кристаллов, устойчивых до $1850 \text{ }^\circ\text{C}$. Он обладает высокими огнеупорностью и температурой деформации под нагрузкой. Кроме того, муллит устойчив к тепловым ударам благодаря низкому ТКЛР, обладает удовлетворительной теплопроводностью, устойчив к химическому и абразивному воздействию. При одинаковом составе минералов объемы их элементарных ячеек, показатели преломления

света, параметры решетки и изменение объема при превращении в процессе нагревания определяются плотностью упаковки атомов в решетке.

Наиболее плотная упаковка атомов наблюдается в кристаллической решетке кианита, значительно меньшая — в решетке силлиманита и наименее плотная — в решетке андалузита. Кианит наименее стабильный (разлагается до муллита при наиболее низкой температуре), самый мягкий и наиболее анизотропный минерал среди всей силлиманитовой группы, он обладает максимальным расширением в процессе разложения до муллита [2]. Кианит при 1350 °С превращается в муллит с увеличением объема на 18 %. В то же время объем андалузита при температуре превращения 1380 °С увеличивается на 5 %, силлиманита при 1550 °С — на 7 %.

При нагреве до 1100 °С на зернах кианита образуется тонкая каемка стекловидного вещества. Повышение температуры до 1200 °С приводит к выделению в тонкой поверхностной каемке кристаллического муллита. После нагрева до 1350 °С все зерна кианита муллитизируются с образованием стекловидного вещества. При нагреве до температуры выше 1350 °С происходит рост зерен муллита. Превращение начинается от поверхности зерен и распространяется к их центру. При повышении температуры и увеличении длительности выдержки образуются зернистые агрегаты кристаллов муллита, превращение вызывает увеличение объема зерен. В отличие от кианита в силлиманите образование муллита происходит в объеме кристаллов силлиманита, вследствие чего кристаллы муллита получаются небольших размеров.

Во многих случаях кианит перед использованием в огнеупорах плавят или обжигают. Сырой кианит используется преимущественно в огнеупорах как компенсатор уменьшения объема при спекании других компонентов. Это основная область применения тонкозернистого флотоконцентрата кианита.

При введении в шихту необожженного кианитового концентрата объемные изменения порошков при обжиге будут зависеть от величины их зерен. Образцы, приготовленные на основе концентрата фракции мельче 0,2 мм, при повышении температуры до 1500 °С дают рост до 14 %, при дальнейшем повышении температуры начинается усадка, в результате чего при 1700 °С конечный рост снижается до 6 %. Спекание происходит при 1650 °С с конечной усадкой 5 %, при этом открытая пористость исчезает, закрытая увеличивается до 13 % [1]. Скорость муллитизации кианита возрастает при повышении температуры обжига и продолжительности выдержки.

Объемные изменения при нагревании кианита, силлиманита и андалузита различны, поэтому при выборе этих материалов для разных видов огнеупоров методы применения их в производстве могут дифференцироваться.

Для кианита необходим предварительный обжиг с целью снижения его объемного расширения в набивных массах, тогда как для андалузита предварительный обжиг нежелателен. Например, при изготовлении кианитового шамота сырье из карельского кианитового концентрата необходимо тонко измельчать, брикетировать и обжигать. При этом часть сырья следует вводить в массу в тонкоизмельченном виде и необожженным, образование муллита может быть различным из-за неодинакового зернового состава в партиях концентрата, а также отсутствия стабильности химического состава связующего при изготовлении брикетов.

При производстве огнеупорных масс на основе кианита и глинозема в шихту могут быть специально введены добавки для оказания различного влияния на синтез муллита. При введении добавок Be^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} количество муллита увеличивается с 53 % без добавки до 60–90 % с добавками (особенно эффективно введение в смесь добавок Ba^{2+} и Ca^{2+}). Добавки Fe^{3+} , Ni^{2+} и V^{3+} вызывают снижение скорости образования муллита [1].

При нагревании добавка взаимодействует с кремнеземом и образует расплав, растворяющий глинозем. Характер взаимодействия зависит от атомной массы и радиуса катиона щелочного или щелочноземельного металла, а также от температуры. В расплаве образуются алюминий–кремний–кислородные и алюминий–кислородные группы. Группы Si–O–Al являются структурным элементом расплава, так же как и группы Al–O–Al. В первых Al находится в четвертой координации, а во вторых — в шестерной. Из этих групп строится кристаллическая решетка муллита. Количественное соотношение в расплаве указанных групп определяется природой катиона добавки: чем больше групп Si–O–Al и Al–O–Al, тем интенсивнее выделяется муллит. Подобный взгляд на механизм муллитизирующего действия добавок позволяет распространять на муллит механизм тридимитизирующего действия добавок. Способность природных соединений или смесей, содержащих глинозем и кремнезем, к образованию муллита при нагревании позволит использовать их для изготовления муллитосодержащих огнеупоров [1].

Рост применения кианита в огнеупорной промышленности имеет прямую зависимость от увеличения объемов использования монолитных футеровок из неформованных материалов. От 90 до 95 % общего объема минералов силлиманито-

вой группы и синтетического муллита потребляется огнеупорной промышленностью. Иногда тонкомолотый кианит применяют наряду с андалузитом и силлиманитом для снижения усадки используемых без дальнейшей обработки огнеупорных бетонов в процессе их обжига при эксплуатации. В зависимости от того, является ли огнеупорный материал раствором, бетоном, пластичной или набивной массой, торкрет-смесью, для получения минимальной усадки и уменьшения растрескивания материала во время первоначального разогрева в него вводят от 5 до 90 % кианита [4].

Хизоваарское месторождение кианитовых руд относится к промышленной сырьевой базе высокоглиноземистых пород России и расположено в Лоухском районе северной Карелии [6]. В рудах метаморфического типа кианит приурочен к графитизированным гранат-кианит-биотитовым сланцам фации альмандиновых амфиболитов [7]. Содержание Al_2O_3 превышает 24 %. К наиболее крупным объектам с таким типом руд относятся Северная линза и Восточная линза. Северная линза прослеживается на расстоянии более 500 м при мощности от 8 до 40 м. Восточная линза имеет неправильную ветвящуюся форму с удлинёнными «язычками» как результат проявления изоклинальной складчатости. Средняя длина составляет ~ 700 м с раздувом мощности до 150 м.

Наибольший промышленный интерес в силу более глубокой изученности и технико-экономического обоснования представляет участок «Южная линза», который расположен в 12 км от железнодорожной станции Еловая в юго-восточном направлении и связан с ней грунтовой дорогой. На этом участке обнаружены 6 залежей, установленная глубина составляет более 150 м, мощность наносов от 1 до 6 м. Суммарная мощность определяется от 40 до 100 м, средняя 55 м, протяженность 950 м.

На данном участке залегают кианитовые кварциты метаморфогенно-метасоматического типа. Это светло-серые до серых со стальным оттенком руды, включающие лучистый (сноповидный и радиально-лучистый) кианит.

Руды с игольчатым кианитом составляют 91 % всего объема руд. Содержание кианита 10–25 %, кварца 75–85 %, мусковита 0,5–1 %. Второстепенные минералы: пирит, пирротин, магнетит, плагиоклаз, биотит, графит; акцессорные: рутил, апатит, сфен, гранат.

Руды с лучистым кианитом содержат 50–80 % кварца, 10–49 % кианита, до 10 % рудных минералов (рис. 1). Запасы месторождения подсчитаны и приняты на государственный баланс запасов.

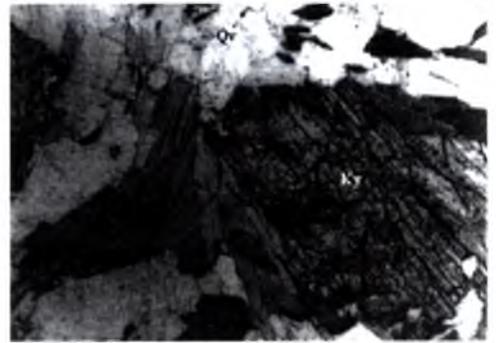


Рис. 1. Образец X-10 кианитовых кварцитов Хизоваарского месторождения (Южная линза): Ку — кианит; Qv — кварц. $\times 40$

Хизоваарское месторождение кианитовых руд относится к промышленной сырьевой базе высокоглиноземистых пород России [8]. На участке Южная линза запасы по категории В+С₁ составляют 2881 тыс. т по руде, ресурсы категорий P₁+P₂ — 16378 тыс. т.

Этот объект среди всех других российских наиболее подготовлен к освоению. В 90-е годы ООО ИМК произвело опытную добычу кианитовой руды в карьере Южная линза (рис. 2). При сравнительных испытаниях в ВИАМе (Москва) установлено, что керамические формы из карельского кианита для литья турбинных лопаток самолетных и ракетных двигателей после обжига при 1060 °С обладают прочностью, превосходящей в 3 раза прочность подобных материалов, изготовленных с использованием украинского кианит-силлиманита. Руда по крепости (шкала буримости) относится к VIII категории. Отработка целесообразна многоступенным карьером с оставлением целиков на неблагоприятных местах. Обогащение кианитовых руд данного участка проводилось методом флотации. Коэффициент извлечения кианита по рекомендуемой для месторождения схеме обогащения составил 65–70 % извлечения кианита из руды. Характеристика готовой кианитовой продукции: химический состав: $Al_2O_3 \geq 55 \%$, $SiO_2 \geq 40 \%$, $(Fe_2O_3 + FeO) \leq 0,5 \%$, $TiO_2 \leq 1,20 \%$, $F \leq 0,1\%$, $S \leq 0,3 \%$; минеральный состав: кианит $\geq 90 \%$, кварц 5–10 %, слюда $\leq 1,5 \%$, полевой шпат и прочие $< 0,5 \%$; зерновой состав определяется фракцией мельче 315 мкм, влажность $\leq 1 \%$, кажущаяся плотность 3,6 г/см³.

На Кольском полуострове в узкой полосе мощностью 5–7 км и протяженностью до 120 км выявлены кианитовые руды Кейвской группы, относимой к месторождениям-гигантам. По данным разведки и поисковых работ на 23 месторождениях, запасы кианитовых руд превышают 2 млрд т. В отдельности эти месторождения сопо-



Рис. 2. Опытный карьер кианитовых руд Хизоваарского месторождения

ставимы с Хизоваарским, но Кейвская группа располагается в труднодоступной части Кольского полуострова, а поэтому в настоящее время для разработки имеет относительно неблагоприятные экономико-географические условия.

В России в начале 1995 г. было основано ОАО «Кианит» в г. Пласт Челябинской области. Объединение разрабатывает Андрее-Юрьевское россыпное месторождение кианита. Разработка этого месторождения была организована в июне 1996 г. для обеспечения сырьем Семилукского и Сухоложского огнеупорных заводов. На Украине кианит-силлиманитовый порошок, который почти полностью поставляется Запорожскому алюминиевому заводу, производит Вольногорский государственный горно-металлургический завод (ВГМЗ), часть его продукции поступает на внешний рынок.

Из проведенного в 1990 г. компанией «Roskill» опроса европейских потребителей кианита можно сделать выводы, что существуют два пути для поставок карельского кианита в Европу. Первый путь состоит в замене кианита там, где он используется, второй — в замене других материалов группы силлиманита в производстве огнеупоров. Признается, что возможности продажи карельского или челябинского кианита на европейском рынке могут быть реальными. При этом свойства кианита, поставляемого в Европу, должны соответствовать требованиям потребителей, а цена за тонну продукции должна быть хотя бы чуть ниже существующей.

Относительно кианита Хизоваарского месторождения в отчете компании «Elkem AS» за 1990 г. перечисляется ряд областей возможного его применения: в производстве формованных и неформованных огнеупоров для черной и цветной металлургии, стекольной промышленности, других отраслей промышленности, в которых требуется термообработка; для нужд литейного производства; при получении огнеупорного фарфора и керамических изделий, которые не подвергаются нагреву.

Возможно увеличение применения кианита в

производстве санитарного фарфора и керамической плитки для облицовки стен зданий и помещений, для подготовки форм для точного литья, в производстве электрического фарфора и фильтров.

Специалисты компании «Elkem AS» опробовали карельский кианит в составе сверхнизкоцементных бетонных смесей, приготовленных на основе чистого глинозема. Не подвергнутый термообработке карельский кианит в процессе эксплуатации расширяется примерно на 18 %. Если увеличение объема в процессе эксплуатации не требуется, то кианит должен быть предварительно обожжен. В исследованиях ставилась задача узнать, каким образом будет влиять добавка карельского кианита к известным огнеупорным составам на основе глинозема. При исследованиях не проводили химический анализ и не определяли структурные превращения в материале. В процессе исследований был приготовлен сверхнизкоцементный состав на основе чистого глинозема, обожженного (кальцинированного) карельского кианита и микрокремнезема. Карельский кианит с размером зерен 74 мкм вводили в количестве 2 и 5 %. Из смесей изготавливали образцы-призмы размером 40×40×160 мм, сушили их при 110 °С в течение 24 ч и обжигали при максимальной температуре в течение 1 сут. На этих образцах измеряли постоянное изменение длины. Другие физические свойства определяли на образцах размером 25×25×150 мм. После обжига измеряли кажущуюся плотность и открытую пористость этих образцов иммерсионным методом.

При обжиге до 1300 °С происходило снижение прочности образцов, как полагают исследователи, из-за появления жидкой фазы кремнезема в контактной зоне с алюмосиликатом. При 1400 °С выделялся муллит, который укреплял структуру образца, иногда мелкие частицы кианита выполняли роль легирующего компонента при формировании муллита. Отмечается, что введение кианита не способствует более быстрому образованию муллита, очевидно, из-за того, что карельский кианит был слишком крупнозернистым, чтобы ускорить образование муллита. При исследованиях обнаружено увеличение открытой пористости образцов с добавкой 2 % кианита. При 1300 °С примеси, подобные Na_2O и K_2O , способствовали появлению жидкой фазы в образцах, снижая их огнеупорность и температуру деформации под нагрузкой. Кианит служил в качестве донора кремнезема и содействовал появлению большего количества жидкой фазы. При 1400 °С увеличение продолжительности обжига приводило к повышению огнеупорности образцов с 2 % кианита и без него. После проведения исследований был сделан вывод о том, что кианит противо-

действует усадке образцов в процессе их обжига и 2 % кианита достаточно, чтобы уменьшить усадку до 0. При добавлении 2 % кианита огнеупорность образцов при 1300 °С снижается, а при 1400 °С увеличение времени обжига при этой температуре огнеупорность образцов повышает, что связано с появлением в них большего количества муллита.

Нами были переданы образцы кианитовой руды норвежской компании «Elkem ASA Materials». Специалисты этой компании проверили действие алюмосиликатных добавок (минералов группы силлиманитов) на прочностные свойства огнеупорного бетона с низким и сверхнизким содержанием цемента. Обжиг образцов бетона проводили при 1100–1500 °С, изменяя время выдержки при заданных температурах. Было установлено, что при температурах обжига 1200 и 1300 °С эффект от введения алюмосиликатных добавок почти незаметен. После обжига образцов при 1300 °С в течение 24 ч прочность образцов заметно изменялась, тогда как при 1200 °С она оставалась низкой для всех составов. После обжига при 1400 °С происходило частичное выделение муллита, прочность образцов увеличивалась, при нагреве образцов до 1500 °С прочность образцов начинала снижаться. Вначале в состав бетонов вводили 5–8 % цемента, а затем тонкомолотые добавки для снижения влажности цементной смеси и пористости образцов с целью получения большей коррозионной стойкости жаропрочного бетона. В других составах содержание цемента снижали до 1 %, его вводили в комбинации с тонкозернистой составляющей, состоящей из двух фракций: от 1 до 100 мкм и от 0,01 до 0,1 мкм. Цементные смеси с такими добавками при изготовлении огнеупоров требуют виброуплотнения. Снижение влажности достигается за счет мелких частиц, которые заполняют поры между более крупными агрегатами. Для этого можно применять микрокремнезем. Этот порошок состоит из сферических частиц со средним диаметром ~0,15 мкм, получают его при производстве ферросилиция или силикона. При производстве силикона микрокремнезем имеет более чистый и стабильный химический состав. Он, как правило, вводится в состав огнеупорных бетонов. Массы, содержащие микрокремнезем, не снижают прочности бетона при нагреве до 1000 °С, но при 1200 °С их прочность существенно снижается из-за появления жидкой фазы в тройной системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. При 5–8 % цемента в бетонной смеси содержание CaO в ней остается все еще высоким. Снижения прочности бетона при температуре выше 1000 °С можно избежать путем введения в его состав тонкомолотых добавок Al_2O_3 или Cr_2O_3 , которые способствуют повышению прочности образцов при нагреве до температуры выше 1000 °С, но применение этих добавок мо-

жет быть ограничено из-за их дороговизны. Кроме того, Cr_2O_3 является токсичной нежелательной примесью. Для сохранения огнеупорности можно идти путем уменьшения количества жидкой фазы вследствие меньшей добавки (1–2 %), при этом в состав бетонной смеси необходимо добавить микрокремнезем и реактивный глинозем, которые в смеси с низким содержанием цемента дают сильную реакцию образования муллита при температуре ~1300 °С. Появление в образцах взаимно связанных иголок муллита улучшает структуру огнеупорного бетона при высоких температурах, повышая его огнеупорность. Однако наличие до 0,6 % CaO является нежелательной примесью, которая препятствует образованию муллита.

Целесообразность применения пород группы силлиманита определяется как содержанием глинозема в обогащенном концентрате, так и количеством и природой засоряющих их примесей. Поэтому применение сырья месторождений Кейвской группы, Хизоваарского и других месторождений для производства огнеупоров будет зависеть еще и от его обогащения. Трудности полного обогащения кианитовой породы являются основной причиной ее сравнительно редкого применения для производства, например, высокоглиноземистых изделий и материалов, несмотря на значительные запасы этого сырья [9].

Некоторый опыт использования минералов группы силлиманита в производстве имеется в ОАО «Боровичский комбинат огнеупоров». При изготовлении муллитовых изделий марки МЛС-62 муллитокорундовый шамот в шихте был заменен импортными материалами группы силлиманита (кианитом и андалузитом). Физико-химические характеристики полученных изделий таким образом были улучшены. Они достигли уровня показателей изделий марки МЛУ-62, термомеханические характеристики также были улучшены и соответствовали показателям изделий марки МКС-90. В производстве изделий необходимо использовать кианит, предварительно обожженный при 1450–1500 °С для исключения роста изделий при обжиге [10].

Специалистами ОАО БКО разработан ряд неформованных огнеупорных материалов для изготовления низкоцементных огнеупорных бетонов (НЦОБ), применяемых при изготовлении постоянной наливной футеровки корундового и корундошпинельного составов промежуточных ковшей. Было определено, что замена корундового и шпинельного заполнителя на муллитокорундовый (шамот ШМК, китайский боксит) или муллитовый (андалузит, кианит) не ухудшает служебных характеристик бетона, но при этом существенно снижает его стоимость [11].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Технико-экономические расчеты показывают преимущества использования кианитовых пород Хизоваарского месторождения в производстве огнеупорных изделий и неформованных огнеупоров, а также литья. Огнеупорная промышленность России может быть обеспечена

на карельским кианитом в качестве высокоглиноземистого сырья для производства изделий и неформованных огнеупоров и добавок, компенсирующих усадку огнеупоров при обжиге, в необходимом количестве. Небольшой опыт использования кианита в производстве отечественных огнеупоров имеется.

Библиографический список

1. *Кайнарский И. С.* Процессы технологии огнеупоров. — М.: Металлургия, 1969. — 350 с.
2. *Винчелл А. Н., Винчелл Г.* Оптические свойства искусственных минералов. — М.: Мир, 1967. — 373 с.
3. *Луцицкий В. И.* Петрография. Т. 1. — М.: Гос. изд-во Мингео СССР, 1947. — 309 с.
4. *Джемерсон Х., Диксон Г. Б., Браун Дж. Дж.* Кианит: минерал для регулирования усадки и роста неформованных высокоглиноземистых огнеупоров // Новые огнеупоры. — 2004. — № 4. — С. 124–129.
5. *Хуберт П.* Преимущества использования андалузита в обожженных и безобжиговых огнеупорах // Новые огнеупоры. — 2000. — № 4. — С. 130–135.
6. Хизоваарское кианитовое поле (Северная Карелия). — Петрозаводск, 1988. — 102 с.

7. *Глебовицкий В. А.* Проблемы эволюции метаморфических процессов в подвижных областях. — Л.: 1973. — 127 с.
8. *Зальманг Г.* Физико-химические основы керамики. — М.: Гос. изд-во литературы по строит., archit. и строит. матер., 1959. — 231 с.
9. Технология керамики и огнеупоров / *П. П. Будников, А. С. Бережной, И. А. Булавин* и др. — М.: Металлургия, 1962. — 229 с.
10. *Схурихин В. В.* Огнеупоры для электролизеров, печей обжига анодов и прокаливания глинозема // Новые огнеупоры. — 2004. — № 10. — С. 66–71
11. Неформованные огнеупоры для монолитных футеровок сталеразливочных и промежуточных ковшей / *В. Я. Сакулин, В. П. Мигаль, А. П. Маргшвили* и др. // Новые огнеупоры. — 2004. — № 9. — С. 3–6. ■

Получено 22.11.04

© А. С. Заверткин, В. В. Щипцов, В. П. Ененко, 2005 г.