УДК 552.1(12+16)

Ю.Л. ГУЛЬБИН, *канд.геол.-минерал.наук, доцент, gulbin@spmi.ru*
Санкт-Петербургский государственный горный институт (*технический университет*)

Yu.L.GULBIN, *PhDr.g.-m. Sci.*, *Assistant Professor*, *gulbin@spmi.ru*
Saint-Petersburg State Mining Institute (*Technical University*)

МОРФОМЕТРИЯ АГРЕГАТОВ И МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРИ МЕТАМОРФИЗМЕ

Рассмотрены некоторые общие закономерности, связывающие структуру метаморфических пород и механизмы фазовых реакций. К числу подобных закономерностей следует отнести влияние кинетики нуклеации и роста кристаллических зародышей на гранулометрические характеристики агрегатов. Дан краткий обзор существующих моделей генезиса гранулометрических распределений, на примере гранатов метапелитов проанализированы кинетические зависимости и факторы метаморфической кристаллизации, включая явление лавинообразной нуклеации зародышей при конечном перегреве пород и рост порфиробластов в условиях диффузионного лимита. Продемонстрированы новые подходы к моделированию природных гранулометрических кривых.

Ключевые слова: гранат, гранулометрическое распределение, зональность, кинетика, кристаллизация, метаморфический агрегат, моделирование, морфометрия.

MORPHOMETRY OF AGGREGATES AND MODELING OF PHASE TRANSITION KINETICS UNDER METAMORPHISM

The paper discusses some general relations between the structure of metamorphic rocks and mechanisms of phase reactions. Among these relations is the influence of nucleation and growth of kinetics on the crystal size distribution. A brief overview is made of theoretical models which have been proposed to explain granulometric properties of rocks, and kinetic laws and factors on the metamorphic crystallization are considered by the example of metapelitic garnets, including the phenomenon of avalanche nucleation at finite overheating as well as the growth of porphyroblasts under diffusion-limited conditions. As a result, a new approach to modeling of native granulometric curves is presented.

Key words*:* crystallization, garnet, grain size distribution, kinetics, metamorphic aggregate, modeling, morphometry, zoning.

Проблема генезиса гранулометрических распределений в метаморфических породах обсуждается в литературе с начала 60-х годов прошлого столетия. Сначала К.Джонс и А.Голви [8, 10], а вслед за ними Р.Кретц [13], исследовав вероятностные распределения размеров зерен некоторых метаморфических минералов (граната, титанита, флогопита), пришли к выводу, что с их помощью может быть получена ценная информация о форме кинетического уравнения фазового перехода. Для того, чтобы извлечь эту информацию, следует уточнить вид наблюдаемой гранулометрической кривой. Названные авторы для решения поставленной задачи использовали методы последовательной сошлифовки образцов и растворения несиликатной матрицы. Позже с той же целью стали применять методы стереологических реконструкций и компьютерной рентгеновской томографии [1, 5, 9, 11, 18, 19]. В результате было показано, что наиболее типичными являются унимодальные симметричные и правоасимметричные гра-

нулометрические распределения. Гораздо реже встречаются экспоненциальные распределения и распределения с отрицательной асимметрией.

Для объяснения наблюдаемых закономерностей предложено несколько моделей генезиса природных гранулометрических кривых. В модели «баланса популяции» Б. Марша [16, 17] процесс формирования гранулометрического распределения анализируется в терминах уравнения неразрывности, описывающего поток зародышей в пространстве размеров. В случае закрытых систем его решением является не какая-то конкретная функция, а целый класс функций произвольного вида, среди которых автор выбирает экспоненциальную. Предполагается, что механизмом, генерирующим показательное распределение размеров, является экспоненциальная зависимость скорости нуклеации от перегрева или переохлаждения.

В модели «пропорционального роста» Д. Эберла с соавторами [6] за основу берется логнормальное распределение. Предполагается, что форма логнормальной гранулометрической кривой создается не в процессе нуклеации, а в процессе роста зародышей. Математическое описание закона роста сводится к итерационному уравнению, основой которого является пропорциональная зависимость между скоростью роста и размером зародыша.

Даже с учетом экспериментального подтверждения подобной зависимости [12], роль эффекта «пропорционального роста» в природных системах остается неясной. Тем более трудно предположить, что данный механизм (рост кристаллов с ускорением) является главенствующим при метаморфической кристаллизации. Чтобы не быть голословным, обратимся к фактической стороне вопроса.

В то время как распределение кристаллов по размерам позволяет исследовать вид кинетического уравнения нуклеации, зональность минералов несет информацию о форме кинетического уравнения роста зародышей. Первым на это обстоятельство обратил внимание Р.Кретц, предложивший использовать концентрационные профили в гранатах для экспериментальной проверки вида кинетического уравнения роста [14, 15]. Согласно Р. Кретцу, если рост зародышей происходил на фоне непрерывной нуклеации, то для популяции разноразмерных кристаллов зависимость между нормированными величинам $r^*(C_i) = r(C_i) / r(C_i)_{\max}$ (расстоянием от центра кристалла до середины зоны роста с заданной концентрацией) и $dr^*(C_i) = dr(C_i) / dr(C_i)_{\max}$ (шириной зоны роста) позволяет судить о влиянии размера зародыша на скорость его роста (нормировка выполняется относительно наибольшего кристалла популяции). Если рост зародышей происходил в кинетической области, выполняется соотношение $dr^* = 1$; если в диффузионной – $dr^* = 1/r^*$.

Р.Кретц использовал рассмотренный метод для реконструкции кинетики роста порфиробластов граната из сланцев Йеллоунайф, Канада. Он показал, что кинетика роста в исследованных образцах описывается степенным уравнением с показателем, промежуточным между 1 и 0,5, т.е. не соответствует в чистом виде ни кинетическому, ни диффузионному режиму. К. Финлэй и А. Керр [7], применив аналогичный подход для изучения сланцев Северного Сезерлэнда, Шотландия, получили двойственный результат. С одной стороны они продемонстрировали возможность кристаллизации граната в кинетическом режиме, с другой – обратили внимание на гипотетическую зависимость скорости роста порфиробластов, которая пропорциональна размеру зародышей. Перечень кинетических моделей дополнила работа У. Карлсона [4], привлекшего данные о зональности гранатов метапелитов комплекса Пикурис Рэндж, США для обоснования диффузионного режима роста порфиробластов, осложненного температурной зависимостью коэффициента диффузии в ходе прогрессивного метаморфизма.

Нами для оценки вида кинетического уравнения роста с помощью метода Кретца были исследованы гранаты метапелитов Северного Приладожья. В ходе исследования было показано, что в породах, переходных от фации зеленых сланцев к амфиболитовой (биотит-гранат-ставролитовых сланцах), бо-

лее крупные кристаллы граната обладают прямой зональностью с понижением содержания марганца от центра к краям зерен. Более мелкие зерна по составу (марганцовистости) соответствуют краевым зонам крупных кристаллов; зональность в них проявлена слабо или отсутствует. Из графиков зональности следует, что мелкие зерна начинали кристаллизоваться позднее крупных и росли с большей скоростью. Будучи вынесена на диаграмму Кретца, подобная зависимость свидетельствует о росте порфиробластов в условиях диффузионного лимита [2].

Полученные результаты заставляют поновому взглянуть на обсуждаемую проблему. Продемонстрированная в эксперименте множественность кинетических режимов роста порфиробластов гранатов лишний раз подчеркивает главный недостаток рассмотренных кинетических моделей – преобладание формального подхода над содержательным и преувеличение роли отдельно взятого фактора кристаллизации.

Подобного взгляда на предмет постарался избежать У.Карлсон, предложивший для описания кинетики фазового перехода эмпирическую модель нуклеации и роста, в которой важное место отводится диффузии [4]. У.Карлсон постулировал экспоненциальное увеличение интенсивности нуклеации при постоянной скорости нагрева вмещающих пород (в ходе прогрессивного метаморфизма) и рост порфиробластов в условиях диффузионного лимита. Дополнительно в качестве механизма, ограничивающего нуклеацию, он учел процесс разрастания деплетированных зон, окружающих зародыши, в пределах которых нуклеация угнетена. Это позволило (с помощью нескольких подгоночных параметров, заложенных в кинетические зависимости) получить гранулометрические распределения, имитирующие природные гранулометрические кривые граната в метапелитах.

Помимо схематичности, наиболее слабым звеном в модели У.Карлсона является предположение о значительном (порядка 100 К) температурном интервале кристаллизации порфиробластов. Этот тезис противоречит представлениям ряда авторов о лавинообразном возникновении зародышей при конечном перегреве пород и буферирующем действии теплового эффекта реакции фазового перехода на температуру [3]. Лавинообразная нуклеация учитывается классической теорией и не должна игнорироваться при петрологических построениях. Данный постулат был взят за основу при разработке оригинальной модели кинетики порфирокластеза.

Базовыми соотношениями для модели служат уравнения Гиббса

$$r_* = \frac{2\sigma V}{\Delta S}\frac{1}{\Delta T},$$

Фольмера – Вебера

$$J = N_1 i_* \frac{kT}{h}\exp\left(-\frac{\Delta G_A}{RT}\right)\exp\left(-\frac{\Delta G_*}{RT}\right)$$

и Гиббса – Томсона

$$RT\ln\frac{C_r}{C_\infty} = \frac{2\sigma V}{r},$$

связывающие воедино главные переменные фазового перехода, а также уравнение Максвелла

$$r^2 = \frac{2D}{\gamma}(C - C_\infty)t,$$

описывающее кинетику роста сферического кристалла в условиях диффузионного лимита. Принципиальное значение для решения задачи имеют представление о гетерогенной нуклеации и формула вычисления работы образования куполовидного зародыша

$$\Delta G_* = \frac{1}{3}\pi r^2\sigma\left[2(1-\cos\theta) - \sin^2\theta\cos\theta\right].$$

Параметрами модели выступают термодинамические свойства системы горная порода – флюид в ходе метаморфической кристаллизации (см.таблицу). Присутствие среди свойств термодинамических характеристик водных растворов алюминия обусловлено его лимитирующей ролью в процессах кристаллизации силикатов. Свободными параметрами являются: краевой угол сферического зародыша, скорость нагрева пород и относительная степень пересыщения межгранулярного флюида. Переменными, значения которых из-

Параметры фазового перехода

Символ	Параметр	Численное значение
T	Температура, К	723
σ	Поверхностное натяжение граната, Дж / м^2	0,8
V	Мольный объем граната, м^3 / моль	$1{,}15\cdot10^{-4}$
γ	Плотность граната, кг / м^3	4250
ΔS	Энтропия образования граната, Дж / (моль·К)	160
ΔH	Энтальпия образования граната, Дж / моль	1000
C	Концентрация алюминия в межгранулярном флюиде, моль / м^3	1,0
D	Коэффициент диффузии алюминия в межгранулярном флюиде, м^2 / с	$5\cdot10^{-13}$
N_1	Число атомов алюминия в единичном объеме межгранулярного флюида, м$^{-3}$	$6{,}02\cdot10^{23}$
ΔG_A	Энергия активации диффузии, Дж / моль	140000
γ_S	Плотность кристаллического сланца, кг / м^3	2700
c_p	Удельная теплоемкость кристаллического сланца, Дж / (кг·К)	982
k	Постоянная Больцмана, Дж / К	$1{,}38\cdot10^{-23}$
h	Постоянная Планка, Дж·с	$6{,}63\cdot10^{-34}$
R	Универсальная газовая постоянная, Дж / (моль·К)	8,314
η	Скорость нагрева метаморфической толщи, К/млн лет	1-100
θ	Краевой угол зародыша, град.	2-15
C-C_∞	Пересыщение межгранулярного флюида, моль/м^3	0,05-0,0005

меняются со временем, служат: перегрев ΔT, радиус критического зародыша r_*, число атомов на поверхности критического зародыша i_*, работа образования критического зародыша ΔG_*, радиус сферического кристалла r, отношение равновесной концентрации межгранулярного флюида над искривленной поверхностью сферического кристалла к равновесной концентрацией флюида над плоской поверхностью раздела фаз C_r/C_∞. В качестве моделируемого процесса рассматривается одна из фазовых реакций дегидратации, протекающих в ходе прогрессивного метаморфизма в условиях зеленосланцевой и эпидот-амфиболитовой фаций. В метапелитах подобные реакции часто сопровождаются образованием марганцовистого (спессартин – альмандинового) граната, содержание которого достигает нескольких процентов.

Массовая кристаллизация зародышей граната начинается в тот момент, когда перегрев породы относительно равновесной температуры фазового превращения становится заметной величиной (составляет по разным оценкам от нескольких кельвинов до первых десятков кельвинов). Для заданного значения перегрева можно оценить радиус критического зародыша, работу его образования и интенсивность нуклеации (число зародышей, возникающих в единичном объеме породы за малый промежуток времени). Допуская, что рост зародышей происходит в диффузионном режиме при постоянном пересыщении межгранулярного флюида, можно рассчитать приращение радиуса зародышей первой генерации (и более поздних генераций) для всех последующих моментов времени.

Через малый промежуток времени после начала кристаллизации, благодаря тому, что часть тепла, поступающего извне, расходуется на осуществление фазовой реакции (главным образом на разрушение кристаллических решеток водосодержащих силикатов), значение перегрева изменяется. Это изменение, в свою очередь, вызывает изменение скорости нуклеации (зависящей от перегрева). На первых порах (пока зародышей мало) тепловой эффект фазовой реакции невелик, но впоследствии его роль становится доминирующей (и он подавляет нуклеацию).

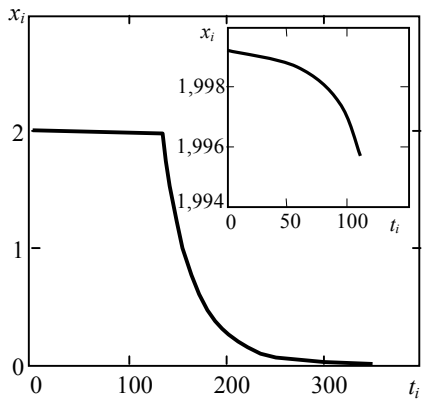


Рис.1. Зависимость массовой концентрации раствора x_i в относительных единицах от условного времени t_i в проточном реакторе с ограниченным количеством осадка $k_1 = 0{,}03$, $k_2 = 10$

Рассмотренный сценарий приводит нас к интегральному уравнению

$$J(t) = K_1 \exp[-K_2 T^{-1}(\{Qt - K_3 \int_0^t d\zeta \int_0^\zeta J(\xi) \times$$

$$\times(\zeta - \xi) d\zeta d\xi\} / c_p)^{-2}],$$

$$t > \zeta > \xi,$$

где K_1 – предэкспоненциальный множитель в формуле Фольмера – Вебера; K_2, K_3 – константы, зависящие от термодинамических свойств системы; Q – количество тепла, сообщаемое породе за единицу времени; t, ζ, ξ – моменты времени, прошедшего с начала кристаллизации.

Заменяя интегралы дискретными суммами, мы получаем систему уравнений или итерационную последовательность, которая задает кинетическую кривую нуклеации. На ее основе строится модельное гранулометрическое распределение.

Расчеты показывают, что для разных условий (в первую очередь, для разной степени переступания через равновесие) при равномерном нагреве пород кривая нуклеации проходит через максимум. Форма кривой близка к симметричной, следствием чего является симметричное распределение размеров зародышей.

Как указывалось выше, симметричные гранулометрические распределения встречаются в метаморфических породах, однако более распространены распределения с положительной асимметрией. Сказанное означает, что на заключительных стадиях фазового перехода, помимо теплового баланса, действует еще один механизм, ограничивающий образование зародышей. Это уменьшение содержаний компонентов новообразованной фазы в минеральной системе. Вероятными причинами падения содержаний являются: 1) рэлеевское фракционирование компонентов; 2) формирование вокруг растущих зародышей деплетированных зон с пониженной вероятностью нуклеации; 3) расходование фаз-реагентов, участвующих в реакции.

Как показали исследования, наиболее эффективным способом подавления нуклеации служит последнее явление. Оно допускает формальное описание в рамках модели проточного реактора с ограниченным количеством осадка. Параметрами модели выступают: масса растворяющегося вещества M_1, коэффициенты массообмена k_1 и растворимости k_2. Графиком зависимости является кривая с очень быстро возрастающим углом наклона (рис.1).

Аналогичная зависимость может быть использована для описания кинетики растворения фаз-реагентов в горной породе при условии, что скорость их растворения многократно превышает скорость кристаллизации фаз-продуктов. Учет этой зависимости в ходе численных экспериментов приводит к радикальному изменению формы кривой нуклеации (которая становится резко асимметричной) и позволяет генерировать правоскошенные гранулометрические распределения (рис.2).

Выводы

На основе физико-химического моделирования впервые дано непротиворечивое объяснение широкого распространения в метаморфических породах симметричных и правоасимметричных гранулометрических распределений. Показано, что фазовые превращения (по крайней мере, в случае относительно простых реакций образования граната в условиях

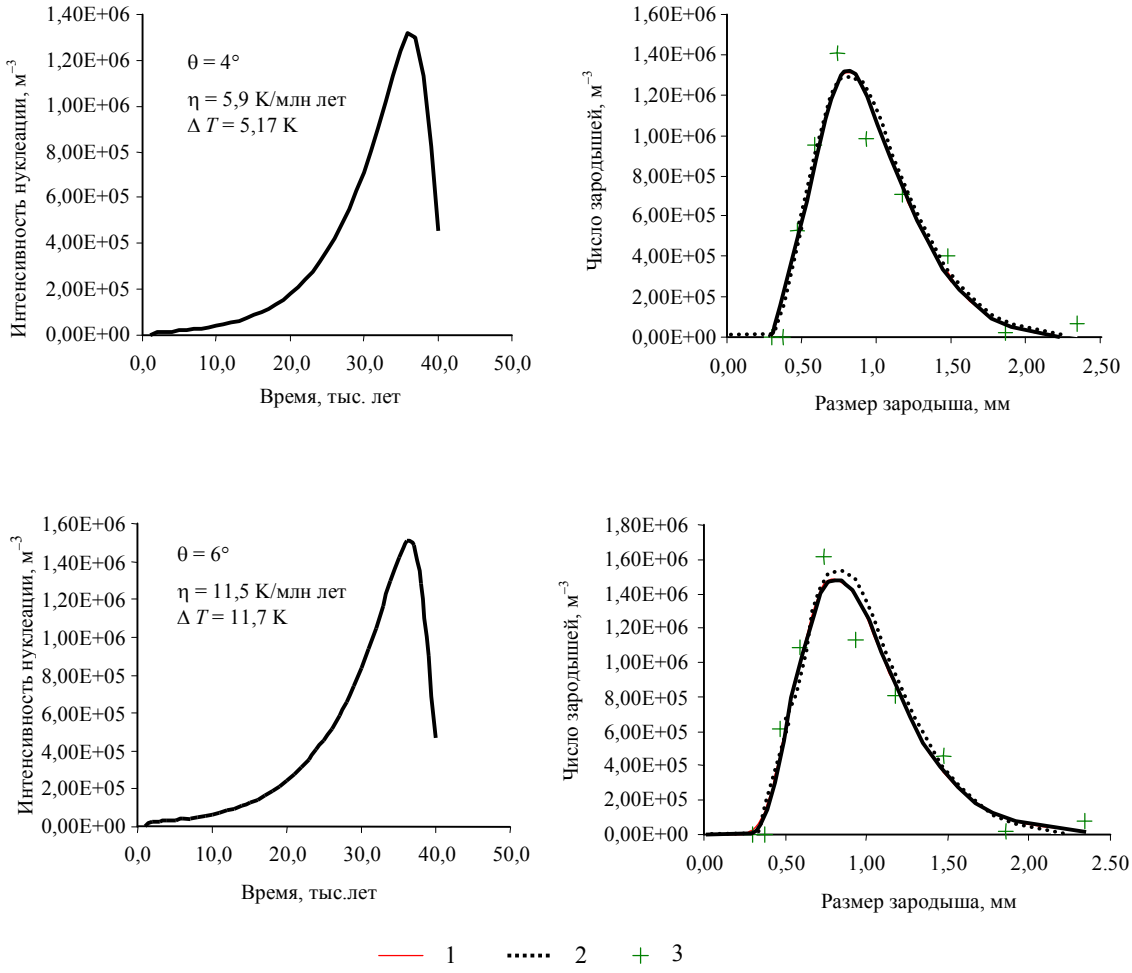


Рис.2. Результаты моделирования кинетики порфиробластеза. Слева – кривые нуклеации, справа – гранулометрические кривые:

1 – модельная, 2 – кривая логнормального распределения,
3 – кривая распределения размеров зерен граната в природном образце

зеленосланцевой и эпидот-амфиболитовой фаций) протекают в изотермических условиях при существенном (первые градусы – первые десятки градусов) перегреве пород. Среди механизмов роста порфиробластов большое значение имеет диффузионный режим кристаллизации. На заключительных стадиях фазового перехода важную роль, наряду с тепловым балансом, играет процесс уменьшения содержаний компонентов новообразованной фазы, вызванный расходованием фаз-реагентов. Выявленные закономерности могут быть испольэоны для оценки кинетических параметров минералообразования путем анализа морфометрических характеристик минеральных индивидов и агрегатов.

Работа поддержана грантами РФФИ (06-05-64312) и Американского фонда гражданских исследований и развития (ST-015-02).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Гульбин Ю.Л.* Компьютерное моделирование и оценка точности стереологических реконструкций при гранулометрическом анализе минеральных агрегатов // Обогащение руд. 2007. N 3. С. 24-28.

2. *Гульбин Ю.Л.* Исследование кинетики порфиробластеза (на примере гранатов Северного Приладожья) / Ю.Л. Гульбин, Е.А. Сорокина, И.М. Гайдамако // Труды III Ферсмановской сессии (Апатиты, 27-28 апреля 2006 г.). Апатиты: Изд-во K&M, 2006. С. 116-118.

3. *Ридли Дж.* Роль кинетики в развитии метаморфических моноструктур минералов / Ридли Дж., Томп-

сон А.Б. // Взаимодействие флюид – порода при метаморфизме / Под ред Дж.Уолтера и Б.Вуда. М.: Мир, 1989. С. 182-224.

4. *Carlson W.D.* The significance of intergranular diffusion to the mechanisms and kinetics of porphyroblast crystallization // Contrib. Mineral. Petrol. 1989. V.103, pp. 1-24.

5. *Denison C.* Three-dimensional quantitative textural analysis of metamorphic rocks using high-resolution computed X-ray tomography. Part II: Application to natural samples / C.Denison, W.D.Carlson // J.Metamorph. Geol. 1997. V.15, pp. 45-57.

6. *Eberl D.D.* On geological interpretation of crystal size distributions: Constant vs. proportionate growth / D.D.Eberl, D.E.Kile, V.A.Drits// Am. Miner. 2002. V.87, pp.1235-1241.

7. *Finlay C.A.* Evidence for differences in growth rate among garnets in pelitic schists from Northern Sutherland, Scotland / C.A.Finlay, A.Kerr // Miner. Mag. 1987. V.51, pp. 569-576.

8. *Galwey A.K.* Crystal size frequency distribution of garnets in some analysed metamorphic rocks from Mallaig, Inverness, Scotland / A.K.Galwey, K.A.Jones // Geol. Mag. 1966. V.103, pp.143-152.

9. *Higgins M.D.* Measurement of crystal size distributions // Am. Mineral. 2000. V.85, pp.1105-1116.

10. *Jones K.A.* A study of possible factors concerning garnet formation in rocks from Ardara, Co. Donegal, Ireland / K.A.Jones, A.K.Galwey// Geol. Mag. 1964. V.101, pp.76-93.

11. *Kaneko Y.* Crystal-size distributions of garnets in metapelites from the northeastern Bushveld contact aureole, South Africa / Y.Kaneko, T.Tsunogae, T.Miyano // Am Mineral. 2005. V.90, pp.1422-1433.

12. *Kile D.E.* On the origin of size-dependent and size-independent crystal growth: Influence of advection and diffusion / D.E.Kile, D.D.Eberl // Am. Miner. 2003. V.88, pp.1514-1521.

13. *Kretz R.* Grain-size distribution for certain metamorphic minerals in relation to nucleation and growth // J. Geol. 1966. V.74, pp.147-173.

14. *Kretz R.* Kinetics of the crystallization of garnet at two localities near Yellowknife // Can. Mineral. 1973. V.12, pp. 1-20.

15. *Kretz R.* Some models for the rate of crystallization of garnet in metamorphic rocks // Lithos. 1974. V.7, pp. 123-131.

16. *Marsh B.D.* Crystal size distribution (CSD) in rocks and kinetics and dynamics of crystallization. I. Theory // Contrib. Mineral. Petrol. 1988. V.99, pp.277-291.

17. *Marsh B.D.* On the interpretation of crystal size distributions in magmatic systems // J.Petrol. 1998. V.39, pp. 553-599.

18. *Sahagian D.L.* 3D particle size distributions from 2D observations: stereology for natural applications / D.L.Sahagian, A.A.Proussevitch // J. Volcanol. Geotherm. Res. 1998. V.84, pp.173–196.

19. *Zeh A.* Crystal size distribution (CSD) and textural evolution of accessory apatite, titanite and allanite during four stages of metamorphism: an example from the Moine Supergroup, Scotland // J. Petrol. 2004. V.45, pp. 2101-2132.

REFERENCES

1. *Gulbin Yu.L.* On estimation and hypothesis testing of the grain size distribution by the Saltykov method // Image. Anal. Stereol. 2008. V.27, pp.163-174.

2. *Gulbin Yu.L., Sorokina E.A., Gaidamako I.M.* Investigation of porphyroblast forming (on an example of garnets from North Ladoga region) // Proc. III Fersman session. Apatity, Russia, 27-28 April, 2006. Apatity, 2006, pp. 116-118.

3. *Ridley J., Thompson A.B.* The role of mineral kinetics in the development of metamorphic microtextures / Fluid-rock interactions during metamorphism. WaltherJ.V., Wood B.J., Eds. (Advances in Physical Geochemistry, V.5. New York: Springer-Verlag, 1986, pp.154-193.

4. *Carlson W.D.* The significance of intergranular diffusion to the mechanisms and kinetics of porphyroblast crystallization // Contrib. Mineral. Petrol. 1989. V.103, pp.1-24.

5. *Denison C.*, *Carlson W.D.* Three-dimensional quantitative textural analysis of metamorphic rocks using high-resolution computed X-ray tomography. Part II: Application to natural samples // J. Metamorph. Geol. 1997. V.15, pp. 45-57.

6. *Eberl D.D.*, *Kile D.E.*, *Drits V.A.* On geological interpretation of crystal size distributions: Constant vs. proportionate growth // Am. Miner. 2002. V. 87, pp.1235-1241.

7. *Finlay C.A.*, *Kerr A.* Evidence for differences in growth rate among garnets in pelitic schists from Northern Sutherland, Scotland // Miner. Mag. 1987. V.51, pp. 569-576.

8. *Galwey A.K.*, *Jones K.A.* Crystal size frequency distribution of garnets in some analysed metamorphic rocks from Mallaig, Inverness, Scotland. Geol. Mag. 1966. V.103, pp.143-152.

9. *Higgins M.D.* Measurement of crystal size distributions // Am. Mineral. 2000. V.85. pp.1105-1116.

10. *Jones K.A.*, *Galwey A.K.* A study of possible factors concerning garnet formation in rocks from Ardara, Co. Donegal, Ireland // Geol. Mag. 1964. V.101, pp.76-93.

11. *Kaneko Y.*, *Tsunogae T.*, *Miyano T.* Crystal-size distributions of garnets in metapelites from the northeastern Bushveld contact aureole, South Africa // Am Mineral. 2005. V.90, pp.1422-1433.

12. *Kile D.E.*, *Eberl D.D.* On the origin of size-dependent and size-independent crystal growth: Influence of advection and diffusion // Am. Miner. 2003. V.88, pp.1514-1521.

13. *Kretz R.* Grain-size distribution for certain metamorphic minerals in relation to nucleation and growth // J. Geol. 1966. V.74, pp. 147-173.

14. *Kretz R.* Kinetics of the crystallization of garnet at two localities near Yellowknife // Can. Mineral. 1973. V.12, pp.1-20.

15. *Kretz R.* Some models for the rate of crystallization of garnet in metamorphic rocks // Lithos. 1974. V.7, pp. 123-131.

16. *Marsh B.D.* Crystal size distribution (CSD) in rocks and kinetics and dynamics of crystallization. I. Theory // Contrib. Mineral. Petrol. 1988. V.99, pp.277-291.

17. *Marsh B.D.* On the interpretation of crystal size distributions in magmatic systems // J. Petrol. 1998. V.39, pp.553-599.

18. *Sahagian D.L.*, *Proussevitch A.A.* 3D particle size distributions from 2D observations: stereology for natural applications // J. Volcanol. Geotherm. Res. 1998. V.84, pp. 173-196.

19. *Zeh A.* Crystal size distribution (CSD) and textural evolution of accessory apatite, titanite and allanite during four stages of metamorphism: an example from the Moine Supergroup, Scotland // J. Petrol. 2004. V.45, pp. 2101-2132.