

УДК 625.06:504.064:658.567.3

**Э. Б. ХОБОТОВА**, д-р хим. наук, проф., **Ю. С. КАЛМЫКОВА**  
*Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет,*  
*г. Харьков*

### **СВОЙСТВА ШЛАКОЩЕЛОЧНЫХ ВЯЖУЩИХ НА ОСНОВЕ СОДОЩЕЛОЧНОГО ПЛАВА И МЕТАСИЛИКАТА НАТРИЯ**

Приведены результаты разработки шлакощелочных вяжущих (ШЩВ) на основе доменных шлаков. Определен минералогический состав ШЩВ. В работе использованы физико-химические методы исследования: рентгенофазовый анализ и электронно-зондовый микроанализ. Прочность образцов ШЩВ определяли на прессе. Выявлен механизм твердения, показана гидравлическая стойкость продуктов твердения. Испытания на прочность при сжатии доказали целесообразность использования отвальных доменных шлаков для получения шлакощелочных вяжущих.

**Ключевые слова:** шлак, шлакощелочные вяжущие, минерал, гидравлическая активность

### **Хоботова Е. Б., Калмыкова Ю. С. ВЛАСТИВОСТІ ШЛАКОЛУЖНИХ В'ЯЖУЧИХ НА ОСНОВІ СОДОЛУЖНОГО ПЛАВУ І МЕТАСИЛІКАТУ НАТРІЯ**

Наведено результати розробки шлаколужних в'язучих (ШЛВ) на основі доменних шлаків. Визначено мінералогічний склад ШЛВ. У роботі використані фізико-хімічні методи дослідження: рентгенофазовий аналіз та електронно-зондовий мікроаналіз. Міцність зразків ШЛВ визначали на пресі. Виявлено механізм твердіння, показана гідралічна стійкість продуктів твердіння. Випробування на міцність при стисненні довели доцільність використання відвальних доменних шлаків для отримання шлаколужних в'язучих.

**Ключові слова:** шлак, шлаколужні в'язучі, мінерал, гідралічна активність

### **Khobotova E., Kalmykova Ju. THE PROPERTIES OF SLAG-ALKALINE BINDERS BASED ON SODA-ALKALINE MELT AND SODIUM METASILICATE**

The results of development of slag-alkaline binders based on blast furnace slags have been presented. The mineralogical composition of slag-alkaline binders was determined. We used the physical and chemical methods: X-ray diffraction and electron probe microanalysis. Strength of the samples was determined on the slag-alkaline binders press. The mechanism of hardening was revealed, the hydraulic resistance of hardening products was shown. The tests of compressive strength proved the feasibility of blast furnace slag using for slag-alkaline binders production.

**Keywords:** slag, slag-alkaline binders, mineral hydraulicity

#### **Введение**

Сегодня, в результате развития научно-технического прогресса, требуется значительный вклад научных исследований в решение актуальных проблем, возникающих при изготовлении строительных материалов, а именно:

- уменьшение использования природных материалов;
- повышение эффективности использования вторичных материалов;
- управление структурообразованием для получения строительных материалов с заданными свойствами.

Металлургические шлаки являются сырьевым материалом для строительной промышленности. Однако, для разработки технологических решений по переработке ме-

таллургических шлаков и получения на их основе качественных строительных материалов четкое определение и понимание процессов формирования механизмов структурообразования как самих шлаков, так и материалов, на их основе, позволит управлять этими процессами и получать строительные материалы с заданными свойствами [1]. Сложный физико-химический состав и структура отходов ряда промышленных производств позволяют рассматривать их как реальную сырьевую базу промышленности строительных материалов, в том числе производства вяжущих веществ [2].

Составы шлаков изучены ранее [6, 10]. Показано, что отвальные шлаки содержат достаточное количество аморфизированных веществ [3, 11], чтобы рассматриваться в

качестве сырьевых компонентов производства ШЩВ.

**Цель работы** – обоснование ресурсной ценности отвальных доменных шлаков ПАО «Мариупольского металлургического комбината имени Ильича» (ММК) и ОАО «АрселорМиттал Кривой Рог» («Арселор-Миттал»), расширение сырьевой базы про-

### Методы исследования

Представительские пробы доменных шлаков отбирались в соответствии с правилами, изложенными в рекомендациях [5]. Рассеивание на гранулометрические фракции проводилось с помощью набора сит.

В работе использованы физико-химические методы исследования: рентгенофазовый анализ и электронно-зондовый микроанализ. Минералогический состав ШЩВ определен с помощью рентгенофазового анализа. Измельченные образцы ШЩВ ( $0,5 \text{ см}^3$ ) помещали в стеклянную кювету с рабочим объемом  $2 \times 1 \times 0,5 \text{ мм}^3$  для регистрации дифрактограмм. Полнопрофильные дифрактограммы измерены в интервале углов  $5 < 2\theta < 100^\circ$  с шагом  $0,02$  и временем накопления  $60 \text{ с}$ . Первичный поиск фаз, выполненный по картотеке PDF-1 [13], выявил фазы, дающие близкие дифракционные картины. Поэтому результаты поиска подтверждены расчетами по методу Ритвельда с использованием программы FullProf [14]. Уточнены параметры решетки и профилей

### Результаты исследования

**Химический состав ШЩВ.** Результаты рентгенофазового анализа ШЩВ, полученных на основе средних проб отвальных доменных шлаков ММК и «АрселорМиттал», приведены в таблице 1. Несмотря на большое время экспозиции, линии на всех дифрактограммах имеют небольшую интенсивность, что может быть обусловлено неполной кристаллизацией образцов. В скобках указаны стандартные отклонения величин, полученные в результате уточнения, которые следует считать нижним пределом ошибки определения. Уточнение многофазной системы является довольно сложной задачей, при решении которой неучтенные факторы (микропримеси, неточность описания состава фаз, наличие преимущественной ориентации частиц для некоторых

изводства ШЩВ за счет применения продуктов техногенного происхождения.

### Задачи работы:

— обоснование утилизации отвальных доменных шлаков и побочного продукта производства содощелочного плава (СЩП) в производстве ШЩВ;

— определение элементного, оксидного и минералогического состава ШЩВ.

рентгеновских линий. Для учета инструментальной функции профиля использована рентгенограмма гексаборида лантана.

Доменные шлаки измельчали на шаровой мельнице до удельной поверхности  $S_{уд.} = 2700-4950 \text{ см}^2/\text{г}$ . Для затворения использовали  $42,4 \%$  раствор метасиликата натрия  $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$  и содощелочной плав (СЩП) с массовыми долями компонентов:  $33,8 \%$   $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $0,7 \%$   $\text{NaOH}$ . Массовая доля  $\text{NaOH}$  и плотность растворов щелочных компонентов (за исключением раствора  $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ ) отвечают оптимальным интервалам, соответственно  $5-15 \%$  от массы шлака и  $\rho = 1,15-1,2 \text{ г/см}^3$ .

Из вяжущего теста формовали кубики  $2 \times 2 \times 2 \text{ см}^3$  и уплотняли на лабораторном вибростоле с частотой  $3000 \text{ кол./мин}$ . Прочность образцов ШЩВ определяли на прессе марки  $P-5$  с тремя шкалами чувствительности, кН:  $0-10$ ;  $0-25$ ;  $0-50$ . Скорость прессования  $3 \text{ мм/мин}$ .

фаз и др.) приводят к тому, что реально наблюдаемый в процессе уточнения разброс приведенных в таблице 1 величин в 2-3 раза превосходит стандартные отклонения. Количество фаз в образцах больше, чем указано в таблице 1, а учет всех фаз невозможен ввиду ограничений на число уточняемых фаз в программе и отсутствия структурных данных по новым фазам, содержащимся в этих образцах. Ввиду большого числа минералов в каждом образце микроструктурные характеристики фаз определить не удалось.

*Образцы ШЩВ приготовленные на основе СЩП* и отвальных шлаков «Арселор-Миттал» и ММК существенно отличаются друг от друга по минералогическому составу. Образцы ШЩВ на основе отвальных

шлаков «АрселорМиттал» на 28 и 90 сутки твердения сходны по своему составу и характеризуются высокой степенью превращения минералов исходных шлаков [7]. По сравнению со шлаками в ШЩВ уменьшилось содержание ранкинита и ларнита, не обнаружены минералы окерманит, бредигит, якобит и микроклин. Вместо сребродольскита  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  зарегистрирована кальциферратная фаза  $\text{Ca}_2\text{Fe}_9\text{O}_{13}$ .

Образцы шлака ММК и ШЩВ на его основе выявляют значительное сходство по составу. Видимо, степень превращения исходных шлаков при обработке СЦП в этих образцах невелика. Общие для шлака и ШЩВ минералы: кварц, псевдоволластонит, окерманит, микроклин, содержание двух последних фаз в ШЩВ ниже по сравнению со шлаком [7]. Претерпели превращение и отсутствуют в составе ШЩВ энстатит, иллит, фторопатит. В ШЩВ образовались новые фазы: геленит (высокое содержание), кальцит, катоит, киллалаит, мусковит, стеллерит, гейлюссит и  $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$ . Присутствуют в незначительных количествах натрий- и гидроксид-содержащие фазы (табл. 1).

*Образцы ШЩВ приготовленные на основе метасиликата натрия  $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ .* Образцы ШЩВ на основе шлака «АрселорМиттал» по составу подобны ранее исследованным образцам шлака [8], хотя имеются некоторые отличия: уменьшается содержание ларнита, брегидита и ранкинита, вместо этого появляются новые кальцийсиликатные фазы: хатрурит, деллаит ( $\text{C}_3\text{S}$ ) и параволластонит, псевдоволластонит ( $\text{CS}$ ). В образцах ШЩВ наблюдается образование новых карбонатных и гидроксидсодержащих фаз: кальцита и гидрокалюмита, а также железосодержащие фазы.

Из таблицы 1 видно, что наиболее существенное отличие при обработке шлака «АрселорМиттал» метасиликатом натрия по сравнению со СЦП состоит в том, что в нем заметно больше содержание деллаита и отсутствуют примесные карбонатные и гидроксид-содержащие фазы, а содержание некоторых из них, например, гидрокалюмина – падает.

При этом наблюдается появление других примесных фаз – параволластонита, псевдоволластонита, сребродольскита и др. Как и образцы ШЩВ на основе шлака «Ар-

селорМиттал» и СЦП данные ШЩВ характеризуются наибольшей степенью превращения по сравнению с исходными шлаками и, видимо, являются довольно перспективными для получения на их основе цементующих составов.

Образец ШЩВ на основе метасиликата натрия и отвального доменного шлака ММК по содержанию основных минералов отличается самого шлака ММК [7], а именно: повышено содержание калицийсиликатных фаз бредигита, геленита, ранкинита, псевдоволластонита и кальцио-оливина (фаза, присущая только ШЩВ); понижено содержание кварца, окерманита и мусковита. В незначительном количестве в ШЩВ появляется кальцит.

ШЩВ на основе метасиликата натрия и шлака ММК существенно отличается от образцов ШЩВ с использованием шлака «АрселорМиттал». Данное ШЩВ выявляет заметные отличия от ШЩВ на основе СЦП, прежде всего, по увеличению содержания геленита, уменьшению количества кальцита, отсутствию карбонатных и гидроксид-содержащих фаз, образующихся при обработке СЦП.

**Твердение ШЩВ.** Обнаруженные в ШЩВ минералы можно разделить на два вида: продукты взаимодействия исходных минералов шлака со щелочными компонентами или углекислым газом воздуха и цементные фазы, характерные для доменных шлаков. В ШЩВ отмечено присутствие цементных фаз с высоким содержанием кальция (ранкинит, хатрурит, деллаит), во время твердения увеличивается содержание ларнита, ранкинита и хатрурита.

Натрий- и карбонат-содержащие фазы ШЩВ: рихтерит, нортупит, катоит, доусонит, стеллерит, гейлюссит, гидрокалюмит и  $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$ , отсутствовали в случае затворения шлаков щелочью [4, 9]. Минералы, присущие только ШЩВ, затворенным СЦП и метасиликатом натрия, в таблице 1 выделены. Содержание рихтерита, нортупита, фторапофиллита, катоита, киллалаита, мусковита,  $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$ , стеллерита, гейлюссита и микроклина увеличивается в процессе твердения.

Таблиця 1

Результаты рентгенофазового анализа образцов шлаковых вяжущих, полученных на СЩП и метасиликате натрия

Фаза / Образец шлака, агент затворения, сутки твердения	отвальный шлак «АрселорМиттал»			отвальный шлак ММК		
	СЩП		метасиликат натрия	СЩП		метасиликат натрия
	28	90	28	28	90	28
Ларнит $\beta$ - $\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)$	14,4(8)	17,2(1)	13,5(9)			
Ранкинит $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$	9,6(1)	10,3(9)	7,9(1)	14,0(4)	13,6(3)	15,1(3)
Хатрурит $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$	11,6(4)	12,2(5)	13,4(5)			
*Деллаит $\text{Ca}_6(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)(\text{OH})_2$	7,1(8)	6,1(9)	16,3(1)			
Наколит $\text{NaHCO}_3$	2,6(6)					
*Гидрокалюмит $\text{Ca}_8\text{Al}_4(\text{OH})_{24}(\text{CO}_3)\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_{1,6}(\text{H}_2\text{O})_8$	16,6(7)	11,0(7)	4,0(5)			
*Кальцит $\text{CaCO}_3$	8,0(5)	5,9(4)	6,8(6)	7,3(2)	6,51(19)	3,1(2)
*Рихтерит $\text{K}_{0,954}(\text{Ca}_{1,02}\text{Na}_{0,98})\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	8,6(4)	11,8(5)	10,0(5)			
*Нортупит $\text{Na}_3\text{Mg}(\text{CO}_3)_2\text{Cl}$	1,6(4)	4,2(6)				
Клиноэнстатит $\text{MgSiO}_3$	4,7(6)	5,6(1)	8,8(7)			
Гематит $\text{Fe}_2\text{O}_3$	2,3(3)	2,5(3)	3,6(6)			
$\text{Ca}_2\text{Fe}_9\text{O}_{13}$	4,7(5)	4,5(7)	3,6(5)			
*Фторапофиллит $\text{KCa}_4\text{Si}_8\text{O}_{20}\text{F}(\text{H}_2\text{O})_8$	4,3(5)	6,1(6)				
*Доусонит $\text{NaAl}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)$	4,0(4)	2,9(4)				
Геленит $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{Al},\text{Si})_2\text{O}_7$				37,8(6)	37,3(6)	46,1(6)
Псевдоволластонит $\text{CaSiO}_3$			2,8(4)	10,5(2)	9,9(2)	11,2(2)
Бредигит $\text{Ca}_{14}\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)_8$			1,4(4)	10,5(3)	7,9(2)	8,8(2)
Кварц $\text{SiO}_2$				4,68(12)	3,35(11)	3,58(10)
Окерманит $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$				5,7(4)	6,7(4)	5,8(4)
*Катоит $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$				0,20(4)	0,35(8)	
*Киллалаит $\text{Ca}_{6,43}\text{Si}_4\text{O}_{16}\text{H}_{3,17}$				2,9(4)	4,4(3)	
*Мусковит $\text{K}_{0,94}\text{Na}_{0,06}\text{Al}_{1,83}\text{Fe}_{0,17}\text{Mg}_{0,03}(\text{Al}_{0,91}\text{Si}_{3,09}\text{O}_{10})(\text{OH})_{1,65}\text{O}_{0,12}\text{F}_{0,23}$				0,23(5)	0,53(14)	1,22(9)
* $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$				1,7(2)	2,69(17)	2,6(3)
*Стеллерит $\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_{14}\text{O}_{36}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$				0,38(12)	0,65(13)	
*Гейлюссит $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$				4,1(3)	4,2(3)	
Параволластонит $\text{CaSiO}_3$			4,3(5)			
Сребродольскит $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$			2,2(3)			
Ферросилит-III $\text{FeSiO}_3$			2,2(6)			
Кальцио-оливин $\gamma$ - $\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)$						2,5(2)
*Микроклин $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$					2,86(17)	
*Продукты твердения ШЩВ / алюмосиликаты Ca и Mg и проч.	50,2 / 49,8	48,0 / 52,0	37,1 / 62,9	16,8 / 83,2	22,2 / 77,8	7,0 / 93,0

По сравнению с использованием щелочного затворяющего агента 20 % раствора NaOH для ШЩВ на основе отвального шлака «АрселорМиттал» и СЦП существенно выше содержание продуктов гидратационного твердения.

Для ШЩВ на основе обоих видов шлаков характерно более высокое содержание продуктов гидратации при использовании щелочного агента СЦП. То есть в присутствии метасиликата натрия механизм в большей мере проявляется контактно-конденсационный механизм твердения ШЩВ [12], по крайней мере, в первоначальный период твердения. Содержание образующихся по контактно-конденсационному механизму силикатов кальция можно расположить ряды увеличения в зависимости от использования отвальных доменных шлаков металлургических предприятий:

– ММК  $CS < C_3S < C_2S$ ;

– «АрселорМиттал»  $CS < C_2S < C_3S$ ,

причем минералы группы CS отсутствуют при затворении шлака «АрселорМиттал» содощелочным плавом.

Содержание продуктов гидратационного твердения выше для ШЩВ на основе отвального доменного шлака «Арселор-

Миттал», чем для ШЩВ на основе шлака ММК при использовании обоих щелочных агентов. Однако во времени суммарное содержание продуктов гидратации уменьшается при использовании шлака «АрселорМиттал», для шлака ММК – противоположная тенденция.

Водные вытяжки из ШЩВ на основе СЦП имеют сильнощелочную реакцию (таблица 2), что обусловлено присутствием в ШЩВ несвязанной  $Ca(OH)_2$ , непрореагировавшей NaOH и выделением щелочей при гидролизе минералов шлаков и их взаимопревращениях. Большое остаточное содержание щелочи NaOH еще раз подтверждает ее роль как активатора процесса твердения ШЩВ без вхождения в состав минералов. Таким образом, суммарное количество щелочей является косвенным показателем гидратационной активности ШЩВ. Согласно результатам таблицы 2 остаточное содержание несвязанных щелочей выше в ШЩВ на основе отвального шлака «АрселорМиттал», что подтверждает большую гидратационную активность отвального доменного шлака «АрселорМиттал» в шлакощелочных композициях по сравнению со шлаком ММК.

Таблица 2

**Содержание несвязанных щелочей в ШЩВ, полученных на основе СЦП и отвальных доменных шлаков**

Условия получения водной вытяжки: соотношение «ШЩВ : вода» = 10 г : 300 мл, длительность выдержки 3 суток

ШЩВ на основе шлака	рН водной вытяжки из шлаков	Содержание CaO и Na <sub>2</sub> O в шлаках, определенное по растворению в воде, экв/г
«АрселорМиттал», средняя проба	11,63	$6,81 \cdot 10^{-3}$
ММК, фракция 2,5-5,0 мм	11,47	$2,7 \cdot 10^{-3}$

**Выводы**

Данные по минералогическому составу ШЩВ на основе СЦП и  $Na_2O \cdot nSiO_2$  подтверждают реализацию двух механизмов твердения вяжущих: гидратационного и контактно-конденсационного.

Отвальные шлаки «АрселорМиттал» и ММК являются перспективными для получения на их основе ШЩВ с щелочными компонентами: СЦП и  $Na_2O \cdot nSiO_2$ .

**Литература**

1. Куличенко И. И. Ресурсо- и энергосберегающие технологии при строительстве и реконструкции промышленных и гражданских объектов / И. И. Куличенко, В. И. Большаков, Ю. С. Вербицкий, В. А. Мартыненко. // Сборник науч-

ных трудов «Строительство, материаловедение, машиностроение». Вып. 10. – Днепропетровск: Gaudeamus, 2000. - С. 272-274.

2. Данилович И. Ю. Использование топливных шлаков и зол для производства строитель-

3. ных материалов / И. Ю. Данилович, Н. А. Сканава. – М.: Высш. шк., 1988. – 72 с.

4. Исследование радиоактивных свойств доменного шлака / Э. Б. Хоботова, М. И. Уханёва, В. Н. Баумер, Ю. С. Калмыкова // Наук. пр. ДонНТУ. Сер. Хімія і хім. технологія. – Донецьк, 2009. – Вип. 13. – С. 118-127.

5. Калмыкова Ю. С. Перспективы использования отвальных доменных шлаков как компонентов вяжущих веществ / Ю. С. Калмыкова // Сб. науч. тр. XVIII междунар. науч.-техн. конф. «Экологич. и техногенная безопасность. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов». – Х.: УкрВОДГЕО, 2010. – С. 99-106.

6. Радиационно-гигиеническая оценка строительных материалов, используемых в гражданском строительстве СССР. – К., 1987. – 21 с.

7. Уханёва М. И. Минералогия отвального доменного шлака и возможности его использования в строительстве / М. И. Уханёва, Э. Б. Хоботова, В. Н. Баумер // Проблемы охраны навкол. природного середовища та екол. безпеки: зб. наук. пр. / УкрНДІЕП. – Х.: «Райдер», 2010. – Вип. XXXII. – С. 217-233.

8. Хоботова Э. Б. Минералогический состав отвального доменного шлака ПАО «Мариупольский металлургический комбинат» / Э. Б. Хоботова, Ю. С. Калмыкова // Наукові праці Донецького національного університету. – Донецьк, 2012. – Вип. 18. – С. 140-146.

9. Хоботова Э. Б. Сравнительный анализ химко-минералогического состава отвального и гранулированного доменного шлака / Э. Б. Хоботова, Ю. С. Калмыкова // Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ вогнетривів ім. А.С. Бережного». – Х., 2012. – № 112. – С. 230-237.

10. Хоботова Э.Б. Использование доменных шлаков в производстве вяжущих веществ /

Э. Б. Хоботова, Ю. С. Калмыкова // Екологічний інтелект-2013. Зб. матеріалів доповідей 14-15 травня. Дніпропетровськ, 2013. – С. 108-109.

11. Хоботова Э. Б. Отвальный доменный шлак как сырьевой компонент вяжущих веществ / Э. Б. Хоботова, Ю. С. Калмыкова // Екологія і прм-сть. – 2011. – № 1. – С. 35-40.

12. Хоботова Э. Б. Аморфная составляющая отвального доменного шлака ОАО «Запорожсталь» / Э. Б. Хоботова, М. И. Уханева, Ю. С. Калмыкова // Сб. науч. тр. XIX междунар. науч.-техн. конф. «Экологич. и техногенная безопасность. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов». – Х.: УкрВОДГЕО, 2011. – С. 452-457.

13. Шлакощелочные вяжущие и мелкозернистые бетоны на их основе / Под общ. ред. В.Д. Глуховского. – Ташкент: Узбекистан, 1980. – 482 с.

14. JCPDS PDF-1 File [Electronic resource] // ICDD : The International Centre for Diffraction Data, release 1994. PA, USA. — Acces mode : <http://www.icdd.com/>. – Title screen.

15. Juan Rodriguez-Carvajal. FullProf. 98 and WinPLOTR New Windows 95/NT Applications for Diffraction [Electronic resource] / Juan Rodriguez-Carvajal, Thierry Roisnel // EXTENDED SOFTWARE/METHODS DEVELOPMENT : International Union of Crystallography: Newsletter No. 20, Summer 1998. – P. 35-36. – Acces mode: [http://www.fkf.mpg.de/xray/CPD\\_Newsletter/cpd20.pdf](http://www.fkf.mpg.de/xray/CPD_Newsletter/cpd20.pdf). / – Title screen.

Надійшла до редколегії 21.02.2014