

УДК 620.193.013

ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЗМА ЛОКАЛЬНОЙ АКТИВАЦИИ МЕДИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ РОДАНИД- И ПЕРХЛОРАТ-ИОНОВ В ГИДРОКАРБОНАТНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ТЕПЛОПЕРЕДАЧЕ

© С.А. Калужина, И.В. Кобаненко

Kaluzhina S.A., Kobanenko I.V. Peculiarities of the mechanism of copper local activation in hydro-carbonate solutions in the presence of thiocyanate- and perchlorate-ions under elevated temperature and heat-transfer. The influence of temperature, heat-transfer, and ion-activator on the kinetics of copper local activation in 0,1 M NaHCO₃ + 0,1 M KCNS and 0,1 M NaHCO₃ + 0,01 M NaClO₄ are considered. Local activation is observed at potentials more electropositive than E_{st} and depends on the thermal conditions that are inadequate in these electrolytes. In the presence of CNS⁻-anions, temperature increase leads to suppression of the local activation while thermal flux increase leads to the intensification of the local activation. In solutions with ClO₄⁻-anions, the temperature and thermal flux act in conjunction to decrease of metal stability. The experimental results are explained on the basis of several previously derived models for pitting initiation. The details of these mechanisms are to be described.

Локальная активация (ЛА) служит причиной наиболее опасных видов локального разрушения теплообменного оборудования из меди и ее сплавов, интенсивность которого зависит от природы иона-активатора [1]. Научное прогнозирование рациональных способов защиты в этих случаях должно базироваться на знании механизма указанного процесса в термических и гидродинамических условиях, отвечающих эксплуатационным, с учетом состава коррозионной среды. Это определило постановку настоящей работы, в которой предпринята попытка решить указанную проблему применительно к процессу ЛА меди в гидрокарбонатных средах с добавками роданид- и перхлорат-ионов.

Эксперименты посредством комплекса электрохимических методов (инверсионной и циклической вольтамперометрии (ИВА, ЦВА), хроноамперометрии, электрохимического фазового анализа с использованием угольного пастового электрода (УПЭ)) осуществлялись на установке с вращающимся дисковым электродом [2]. Последняя позволяет моделировать условия термического равновесия с раствором (терморавновесный электрод (ТРЭ)) и передачи тепла от твердой фазы к жидкости (теплопередающий электрод (ТПЭ)). Диапазон рабочих температур составил 20–80° С, положительных тепловых потоков (ППТ) $Q = (21,2–63,6) \cdot 10^4$ Вт/м². В качестве рабочих были выбраны электролиты на основе раствора NaHCO₃ с добавками CNS⁻ и ClO₄⁻-анионов.

На рис. 1, 2 представлены анодные поляризационные кривые (АПК) (снятые в указанных средах после предварительной катодной поляризации), которые демонстрируют изменение кинетики анодных процессов меди в зависимости от состава раствора и термических условий. Представленные АПК имеют сложную форму, характерную для пассивирующихся металлов и изменяющуюся в зависимости от природы иона-активатора и термических условий на границе раздела фаз. Форма АПК меди в гидрокарбонатно-роданидном растворе (рис. 1) зависит от термических условий, а их

роль проявляется лишь в изменении высоты пика в зоне потенциалов (–0,040) – (–0,170) В, и ширины двух областей независимости тока от потенциала: первой, более узкой ($\Delta E = 0,150–0,200$ В), соответствующей первичной пассивации меди [3, 4], второй, варьирующей с ростом температуры по ширине ($\Delta E = 0,500–0,600$ В (ТРЭ), $\Delta E = 0,300$ В (ТПЭ)) и величинам анодных токов ($i = 1000–3160$ мкА/см²) – репассивации питтингов. При этом зона ЛА предшествует второй из описанных областей и располагается при достаточно низких анодных потенциалах ($E = 0,000–0,260$ В). Представленные данные подтверждаются хроноамперометрическим анализом и микроскопическим контролем поверхности электрода.

Вид АПК меди в гидрокарбонатно-перхлоратном растворе меняется с ростом температур ТРЭ и ТПЭ (рис. 2). Самой простой является АПК электрода с $t_f = 20^\circ$ С. Повышение t_f ТРЭ и ТПЭ приводит к разделению пассивной области на два участка: первый ($\Delta E = 0,100$ В) соответствует первичной пассивации меди (CuOH/Cu₂O) [3, 4]. Второй отвечает зоне квазипассивного состояния и проявляет тенденцию к сокращению от 0,400 до 0,300 В на ТРЭ и от 0,600 до 0,500 В на ТПЭ [4]. Согласно диаграмме Пурбэ [5], на этом участке происходит образование сложного защитного слоя из соединений Cu²⁺ (CuO, CuCO₃·Cu(OH)₂). Дальнейшее смещение потенциалов в область положительных значений приводит к резкому увеличению скорости анодного процесса в результате ЛА [6].

Для количественной оценки склонности металла к локальному поражению в современной теории коррозии используются значения потенциала ЛА ($E_{ла}$) и стойкости к ЛА ($\Delta E_{ла} = E_{ла} - E_{ст}$, где $E_{ст}$ – стационарный потенциал коррозии металла или сплава) [6]. Последняя характеристика является более объективной, поскольку учитывает изменение $E_{ст}$ под влиянием внешних условий (состава среды, термического и гидродинамического режимов). Так, применительно к рассматриваемым системам $E_{ст}$ разлагается с

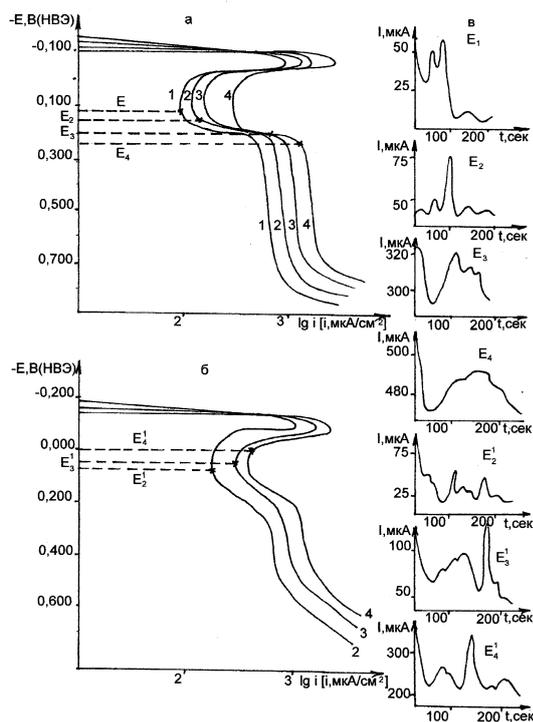


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые ТРЭ (а) и ТПЭ (б) из меди в 0,1 М NaHCO₃ + 0,1 М KCNS и хроноамперограммы, снятые при $E = E_{ла}$ (в): 1 – 20° С, 2 – 40° С, 3 – 60° С, 4 – 80° С

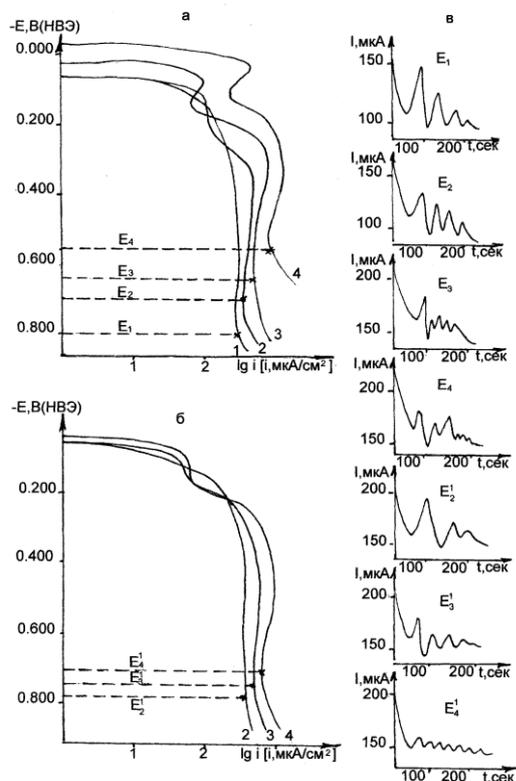


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые ТРЭ (а) и ТПЭ (б) из меди в 0,1 М NaHCO₃ + 0,1 М NaClO₄ и хроноамперограммы, снятые при $E = E_{ла}$ (в): 1 – 20° С, 2 – 40° С, 3 – 60° С, 4 – 80° С

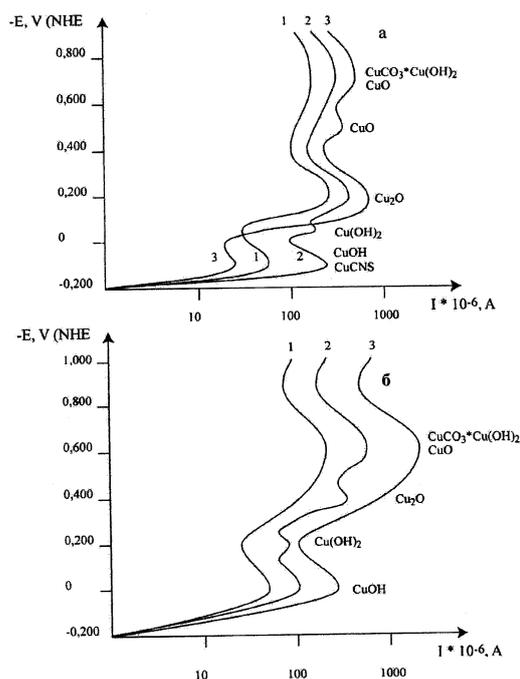


Рис. 3. Катодные участки циклограмм меди в растворах 0,1 М NaHCO₃ + 0,1 М KCNS (а) и 0,1 М NaHCO₃ + 0,01 М NaClO₄ (б): 1 – 20° С, ТРЭ; 2 – 80° С, ТРЭ; 3 – 80° С, ТПЭ

повышением температур ТРЭ и ТПЭ на 0,040 (0,030) В в гидрокарбонатно-роданидном электролите и на 0,085 (0,025) В в гидрокарбонатно-перхлоратном растворе.

Экспериментальные результаты (вид АПК, хроноамперограммы, микроскопический анализ поверхности после опыта) показали, что медь подвергается ЛА в рассмотренных средах во всем диапазоне исследованных температур и ТПП. Однако интенсивность разрушения металла в значительной степени определяется природой активирующей добавки и термическим режимом на границе раздела фаз металл/электролит. Так, в системе Cu/NaHCO₃ + CNS⁻ рост температуры ТРЭ и ТПЭ повышает стойкость металла к ЛА в первом случае и снижает ее во втором (рис. 1). Это заключение подтверждается следующими данными – увеличением $\Delta E_{ла}$ (от 0,300 до 0,400 В) и уменьшением числа и размеров питтингов на ТРЭ и, напротив, снижением $\Delta E_{ла}$ (от 0,300 до 0,150 В) и ростом области и глубины поражения на ТПЭ. В то же время, количественная оценка стойкости металла к ЛА системы Cu/NaHCO₃ + ClO₄⁻ демонстрирует аналогично в поведении ТРЭ и ТПЭ: в обоих случаях стойкость меди к ЛА снижается, причем значительно в изотермических условиях (рис. 2). Последнее подтверждается уменьшением $\Delta E_{ла}$ (от 0,740 до 0,600 В (ТРЭ), от 0,740 до 0,680 В (ТПЭ)) и увеличением числа и размеров питтингов, наиболее эффективным на ТРЭ.

Объяснение наблюдаемых температурных эффектов должно базироваться на знании механизма ЛА меди, который, в свою очередь, связан с предшествующей образцу, то есть с природой его пассивного состояния. Для определения последней были проведены дополнительные эксперименты с использованием методов ИВА и ЦВА [7] и электрохимического фазового анализа [8]. На рис. 3 представлены катодные

участки циклограмм меди в гидрокарбонатных растворах с добавками CNS^- и ClO_4^- -ионов в различных термических условиях. Присутствие пиков на них свидетельствует о восстановлении нерастворимых анодных продуктов меди при соответствующих потенциалах [7, 9]. Идентификация таковых с привлечением литературных данных [3, 5, 10] и результатов собственных экспериментов [9, 11–14] показала, что пассивное состояние меди обусловлено присутствием на ее поверхности следующих соединений: CuOH , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, Cu_2O , CuO , $\text{CuCO}_3\text{-Cu}(\text{OH})_2$. Кроме того, в растворе 0,1 М NaHCO_3 + 0,1 М KCNS при всех исследованных температурах зафиксировано присутствие CuCNS , количественное содержание которого с ростом температуры ТРЭ уменьшается, а ТПЭ, напротив, увеличивается (рис. 3а). Этот результат коррелирует с описанным выше эффектом подавления или усиления ЛА в соответствующих термических условиях и наводит на мысль о непосредственном участии трудно растворимого соединения CuCNS в процессе ЛА. Для системы с ClO_4^- -ионом обращает на себя внимание иной экспериментально обнаруженный факт: обратная зависимость между толщиной пассивной пленки и стойкостью металла к ЛА.

Вышепредставленные результаты, таким образом, позволяют трактовать механизм иницирования питтинга (в соответствии с современной классификацией подобного рода теорий [1]) как адсорбционно-пенетрационный. Однако естественно предположить, что различное влияние температуры и ТПП на анодное поведение меди в присутствии CNS^- и ClO_4^- -ионов обусловлено различиями в механизмах иницирования питтинга.

Для подтверждения этого и для детализации механизма ЛА данные настоящего исследования были сопоставлены с положениями наиболее распространенных современных теорий питтингообразования. В частности, с работами Ю.И. Кузнецова [15] (рассматривающего начальную стадию иницирования питтинга как реакцию нуклеофильного замещения пассивирующих частиц (воды, гидроксид-ионов) в адсорбционном комплексе на металле агрессивными анионами), Т. Окада [16] (который берет за основу «дегенерацию» пассивной пленки в результате формирования галогенидных зародышей на ней и роста последних внутрь фазы) и с моделью точечных дефектов Д. Макдональда [17] (в рамках которой нарушение пассивности трактуется как результат усиления потока катионных вакансий от границы пленка/раствор к границе металл/пленка при адсорбции агрессивных анионов по вакансиям кислорода).

Таблица 1

Значения n_{CNS^-} при расчете различными методами

Теоретическая база	Уравнение (1)	Уравнение (2)	Уравнение (3)	Уравнение (4)
Термический режим	n_{CNS^-}	n_{CNS^-}	n_{CNS^-}	n_{CNS^-}
$t_f = 20^\circ \text{C}$, $Q = 0$	0,20	0,40	0,83	0,72
$t_f = 80^\circ \text{C}$, $Q = 0$	0,25	0,51	0,74	0,60
$t_f = 80^\circ \text{C}$, $Q > 0$	0,55	0,70	0,79	0,70

Поскольку в рамках формальной кинетики знание порядка реакции иницирования питтинга позволяет судить о механизме этого процесса, расчет значения последнего может быть использован для установления применимости соответствующей теории иницирования питтинга к условиям эксперимента [18]. В связи с этим, для системы Cu /гидрокарбонатно-роданидный раствор значения порядков реакции по CNS^- -ионам были сопоставлены при обработке опытных данных в критериальных координатах для классической зависимости:

$$i = kC_{\text{акт}}^n, \quad (1)$$

модели Ю.И. Кузнецова

$$I/\tau_{\text{ind}} = kC_{\text{акт}}^n \quad (2)$$

и теории Т. Окада

$$E_{\text{ла}} = \text{const}_1 - nRT \ln C_{\text{акт}} / \xi F \quad (3)$$

$$\ln \tau_{\text{ind}} = \text{const}_2 - 2n \ln C_{\text{акт}} - 2\xi FE_{\text{ла}}/RT, \quad (4)$$

где τ_{ind} – индукционный период ЛА, $E_{\text{ла}}$ – потенциал ЛА, n – порядок реакции по агрессивным ионам, $C_{\text{акт}}$ – концентрация иона-активатора, ξ – константа, учитывающая растворимость соответствующего моногалогенида (в данном случае CuCNS).

Результаты представлены в табл. 1.

Опираясь на результаты температурно-кинетического анализа, в соответствии с которыми контролирующей в процессе иницирования питтинга является твердофазная диффузия, порядок реакции по CNS^- -ионам должен быть равен 1. Лучшая корреляция данных отмечена для модели Т. Окада [16], где $n \sim 1$ во всех рассмотренных термических условиях. Тот факт, что значения последних сопоставимы при определении разными методами (уравнения (3) и (4)), дополнительно подтверждает правомочность использования этой модели, учитывающей адсорбцию агрессивных ионов на поверхности защитной пленки с образованием центров кристаллизации CuCNS . В этих условиях на высокотемпературном ТРЭ подавление ЛА обусловлено повышением растворимости CuCNS в горячем электролите при параллельном уплотнении пассивирующего слоя в результате его гидратации. При ТПП, напротив, усиления ЛА следует ожидать из-за повышения дефектности пленки и снижения растворимости CuCNS в холодном растворе. Последнее подтверждено значениями ξ , не меняющимися на ТРЭ с $t_f = 20^\circ \text{C}$ ($\xi = 0,55$ (0,50)) и ТПЭ с $t_f = 80^\circ \text{C}$ ($\xi = 0,54$ (0,47)), тогда как на ТРЭ с $t_f = 80^\circ \text{C}$ $\xi = 0,43$ (0,34).

Для второй из рассмотренных систем $\text{Cu}/0,1 \text{ M NaHCO}_3 + 0,01 \text{ M NaClO}_4$ использование представленной Т. Окада [16] является неприемлемым, поскольку медь не образует с ClO_4^- -ионами трудно растворимого соединения, и температурные эффекты являются иными. В то же время факт участия ClO_4^- -ионов в процессе ЛА был доказан данными о кинетическом порядке реакции, рассчитанном, как и ранее, с использованием уравнений (1) ($n = 0,80\text{--}0,90$) и (2) ($n = 0,50\text{--}0,55$) во всех рассмотренных термических режимах.

Обнаруженная зависимость между толщиной пассивной пленки и стойкостью металла к ЛА (о чем

Таблица 2

Величина α для модели Д. Макдональда

Теоретическая база	Уравнение (5)	Уравнение (6)
Термический режим	α	α
$t_f = 20^\circ \text{C}, Q = 0$	0,198	0,210
$t_f = 80^\circ \text{C}, Q = 0$	0,776	0,651
$t_f = 80^\circ \text{C}, Q > 0$	0,350	0,364

было сказано ранее) позволила проанализировать количественные характеристики последней ($E_{\text{ла}}, \tau_{\text{инд}}$) в критериальных координатах для модели точечных дефектов Д. Макдональда [17]:

$$E_{\text{ла}} = \text{const}_3 - 2,3 RT \log a_{\text{акт}} / \alpha F, \quad (5)$$

$$\tau_{\text{инд}} = \xi_1 [\exp(-zF\alpha\Delta E/2RT)] + \text{const}_4, \quad (6)$$

где ΔE – перенапряжение процесса в зоне ЛА ($\Delta E = E - E_{\text{ла}}, E > E_{\text{ла}}$), ξ_1 – критический размер конгломерата катионных вакансий, α – константа, учитывающая падение потенциала в пленке.

Расчет значений α по уравнениям (5) и (6) дает результаты (табл. 2), удовлетворительно коррелирующие друг с другом в заданных термических условиях, что подтверждает правомочность использования этой модели для объяснения механизма ЛА. Проматривается следующая закономерность: чем выше толщина пассивной пленки, тем больше значение α (табл. 2, рис. 3б).

При этом механизм ЛА возможно трактовать следующим образом: адсорбируясь на пассивном слое, ClO_4^- -ионы приводят к генерации пар катионная вакансия – анионная вакансия по реакции Шоттки. Падение потенциала внутри защитного слоя способствует миграции катионных вакансий от границы пленка/раствор к границе металл/пленка, причем, чем больше напряженность электрического поля, тем выше скорость миграции. Согласно Д. Макдональду, это приводит к образованию конгломерата катионных вакансий сверх критических размеров ξ_1 , когда пленка становится нестабильной и происходит ее разрушение.

Повышение температуры раствора до 80°C увеличивает толщину пленки, падение потенциала в ней и приэлектродную концентрацию ClO_4^- -ионов, вызывая результирующий рост числа катионных вакансий и скорости их миграции, следовательно, и снижение стойкости металла к ЛА. В условиях ПТП этот эффект оказывается ниже в силу уменьшения приэлектродной концентрации ClO_4^- -ионов, толщины защитной пленки и падения потенциала в ней. В то же время и на ТПЭ отмечается общее усиление ЛА относительно ТРЭ с $t_f = 20^\circ \text{C}$, что подтверждается увеличением α от 0,200 до 0,350.

Таким образом, проведенный анализ продемонстрировал правильность объяснения механизма иницирования питтинга с позиций и адсорбционных и пенетрационных теорий при доминирующей роли той или иной из них в зависимости от природы активирующей добавки. При этом обнаруженные температурные эффекты могут служить дополнительными критериями выбора концепции.

ВЫВОДЫ:

1. С использованием комплекса физико-химических методов исследования на установке с вращающимся дисковым теплопередающим электродом контактного нагрева проанализировано влияние анионного состава электролита и термических условий (температуры и теплового потока) на процесс ЛА меди в гидрокарбонатных растворах с добавками роданид- и перхлорат-ионов.

2. Установлено, что стойкость металла к ЛА варьирует в широких пределах в зависимости от природы добавки и термических условий. В гидрокарбонатно-роданидном растворе отмечено противоположное влияние температуры на стойкость к ЛА ТРЭ и ТПЭ: в первом случае она возрастает, во втором – снижается с ростом температуры поверхности металла. Напротив, в гидрокарбонатно-перхлоратном электролите склонность меди к ЛА с повышением температуры поверхности ТРЭ и ТПЭ увеличивается, однако, в последнем случае обнаружены более низкие эффекты.

3. На основе результатов электроаналитических исследований (методы ИВА, ЦВА, УПЭ) показано, что пассивное состояние меди в изученных растворах определяется следующим набором продуктов: CuOH , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, Cu_2O , CuO , $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$. Кроме того, в присутствии роданид-ионов обнаружены труднорастворимые соединения CuCNS . При этом стойкость металла к ЛА снижается по мере увеличения количественного содержания CuCNS в пленке и уменьшения его растворимости в холодном электролите. Вместе с тем, во всех изученных электролитах повышение температуры поверхности сопровождается увеличением общей массы пленки, однако наибольшие эффекты отмечены на высокотемпературном ТПЭ в гидрокарбонатно-роданидном растворе и на ТРЭ с той же температурой поверхности в присутствии перхлорат-ионов. Установлена корреляция ряда по снижению стойкости меди к ЛА и увеличению массы пассивирующего слоя во всех рассмотренных системах.

4. Теоретический анализ полученных результатов с привлечением современных теорий ЛА (развитых в работах Ю.И. Кузнецова, Т. Окада, Д. Макдональда) и аппроксимированных к условиям повышенных температур и тепловых потоков показал, что природа иона-активатора служит фактором, определяющим механизм иницирования питтинга. Обнаруженные температурные эффекты, неадекватные в различных системах, могут быть использованы в качестве дополнительного критерия для идентификации механизма ЛА.

5. Установлено, что в гидрокарбонатно-роданидном растворе первичной стадией иницирования питтинга является адсорбция активатора на поверхности пленки с образованием CuCNS в соответствии с модельными представлениями Т. Окада. Подтверждением этого служат наблюдаемые термические эффекты. Так, одновременное повышение температуры металла и раствора, уплотняя защитный слой и усиливая растворяющее действие нагретого электролита, уменьшает концентрацию и размеры CuCNS и вероятность достижения ими поверхности металла, что вызывает подавление или прекращение ЛА. Напротив, условия ПТП, способствуя увеличению концентрации CuCNS

и дефектности пленки, облегчают прорастание CuCNS вглубь фазы и стимулируют развитие ЛА.

6. Доказано, что механизм иницирования питтинга на меди в электролитах с перхлорат-ионами, которые выступают в роли активаторов, удовлетворительно описывается в рамках концепций нуклеофильного замещения Ю.И. Кузнецова и точечных дефектов Д. Макдональда. Повышение температур ТРЭ и ТПЭ, вызывая параллельное увеличение приэлектродной концентрации агрессивных ионов, толщины пленки и падения потенциала в ней, в совокупности способствует снижению стойкости металла к ЛА, наиболее эффективному на ТРЭ.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Кеше Г.* Коррозия металлов. М.: Металлургия, 1984. 400 с.
2. *Калужина С.А.* Термогальваническая коррозия металлов и сплавов. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1988. 192 с.
3. *Drogowska M., Brossard L., Menard H.* Copper Dissolution in NaHCO_3 and $\text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$ Aqueous Solutions at pH 8 // *J. Electrochem. Soc.* 1992. V. 139. № 1. P. 55-64.
4. *Кобаненко И.В.* Локальная анодная активация меди в слабощелочных средах при повышенных температурах и теплопереносе: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Тамбов: ТГУ, 2000. 22 с.
5. *Pourbaix M.* Some Applications of Potential – pH Diagrams to the Study of Localized Corrosion // *J. Electrochem. Soc.: Reviews and News.* 1976. V. 123. № 2. P. 25C-36C.
6. *Фрейман Л.И.* Стабильность и кинетика развития питтингов // *Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии.* М., 1985. Т. 2. С. 3-59.
7. *Брайнина Х.З., Нейман В.* Твердофазные реакции в электроаналитической химии. М.: Химия, 1982. С. 264.
8. *Рожественская З.Б.* Методическое руководство по вольтамперометрии на минарально-угольном пастовом электроде. Алма-Ата, 1980. 80 с.
9. *Kaluzhina S.A., Kobanenko I.V., Malygin V.V.* // *Abstr. of ECSIA'99 / Sevilla, Spain, 1999.* P. 288.
10. *Tiller A., Thomas J.* Formation and Breakdown of Surface Films of Copper in Sodium Carbonate and Sodium Chloride // *J. Br. Corros.* 1972. V. 7. № 6. P. 256-267.
11. *Калужина С.А., Кобаненко И.В., Санина М.Ю.* Комплексная диагностика коррозии теплообменников // *Защита металлов.* 1996. Т. 32. № 6. С. 587-592.
12. *Kaluzhina S.A., Kobanenko I.V., Malygin V.V.* // *Proceed. of ECSIA'97 / Goteborg, Sweden, 1997.* P. 349-352.
13. *Kaluzhina S.A., Kobanenko I.V., Sanina M. Yu., Nafikova N.G.* // *Proceed. of the Symposium of Passivity and its Breakdown / Pennington, New-Jersey, USA, 1998.* V. 97-26. P. 961-972.
14. *Kaluzhina S.A., Kobanenko I.V., Malygin V.V.* // *Abstr. of AP-SIAC'98 / Singapore, 1998.* P. 125.
15. *Кузнецов Ю.И., Валуев И.А.* О роли анионов в кинетике зарождения питтингов на железе в водных растворах // *Электрохимия.* 1984. Т. 20. № 3. С. 424-427.
16. *Okada T.* Halide Nuclei Theory of Pit Initiation in Passive Metals // *J. Electrochem. Soc.* 1984. V. 131. № 2. P. 241-247.
17. *Macdonald D.D.* On the Mechanism of Growth of Anodic Oxide Films // *J. Electrochem. Soc.* 1987. V. 137. № 1. P. 57-76.
18. *Kaluzhina S.A., Kobanenko I.V., Malygin V.V., Ryzhkova I.E.* // *Proceed. of the Symposium of Passivity and its Breakdown / Pennington, New-Jersey, USA, 2000.* V. 99-26. P. 266-275.

БЛАГОДАРНОСТИ: Работа выполнена при поддержке Конкурсного центра Фундаментального естествознания при Санкт-Петербургском государственном университете, грант № 97-0-9.3-183.

Поступила в редакцию 5 сентября 2000 г.