

MINERALOGICZNO-GEOCHEMICZNA CHARAKTERYSTYKA PRODUKTÓW KOROZJI ŻELAZA Z KOPALNI SOLI „WIELICZKA”

Mineralogical and geochemical characteristics of the iron corrosion products from the Wieliczka Salt Mine

Łukasz MALINOWSKI¹, Zbigniew SAWŁOWICZ¹
& Jerzy PRZYBYŁO²

¹*Institut Nauk Geologicznych UJ; ul. Oleandry 2a, 30-063 Kraków;
e-mail: Lukasz.Malinowski@uj.edu.pl, Zbigniew.Sawlowicz@uj.edu.pl*

²*Kopalnia Soli „Wieliczka” SA; Park Kingi 1, 32-020 Wieliczka;
e-mail: geologia@kopalnia-pp.pl*

Treść: Korozja jest to proces stopniowego fizykochemicznego niszczenia metali pod wpływem działania środowiska otaczającego (przeważnie cieplego i gazowego). Jednym z nich jest środowisko o podwyższonym zasoleniu, w którym proces ten zachodzi wyjątkowo szybko. Próbkę do badań została pobrana w czasie kilku zjazdów do Kopalni Soli „Wieliczka”. Były to różne metalowe fragmenty (rury, łańcuch, zawory). Makroskopowo zaobserwowano, że pobrane próbki uległy korozji w różnym stopniu: częściowo lub całkowicie. W próbkach, które uległy korozji całkowicie wydzielono dwie główne jej warstwy (warstwę zewnętrzną „A” oraz wewnętrzną „B”). Każda warstwa następnie została podzielona na dwie podwarstwy. Dodatkowo wyróżniono czarne pęcherze, które powstały głównie na fragmencie łańcucha. Wykonane badania XRD wykazały, że minerały budujące poszczególne warstwy to: akaganeit, hematyt, goethyt, halit, lepidokrokit oraz magnetyt. Skład mineralny poszczególnych warstw w znacznym stopniu wpływa na ich zabarwienie. W mikroskopie skaningowym z systemem analitycznym EDS wyróżniono w warstwach różne formy morfologiczne o różnicowanym składzie chemicznym.

Słowa kluczowe: Kopalnia Soli „Wieliczka”, produkty korozji, akaganeit

Abstract: Corrosion is a process of physico-chemical destruction of metals under the influence of surrounding environment. In a salt mine, where the salinity of air and water is high, the destruction is very fast and efficient. Metal fragments (pipes, chain), at different progress of corrosion, were collected underground in the Wieliczka Salt Mine. Two main layers of corrosion were distinguished (external “A” and internal “B”), each of them was further subdivided into two sublayers. In addition, black blebs, present on the surface of different metal fragments, were studied. XRD determinations showed that the studied layers were composed of different amounts of: akaganeite, hematite, goethite, halite, magnetite, and subordinate amounts of lepidocrocite. The mineral composition greatly affects the color of the layers. SEM-EDS studies revealed various morphological forms of different chemical composition.

Keywords: Wieliczka Salt Mine, corrosion products, akaganeit

WPROWADZENIE

Obecnie nie ma właściwie żadnej dziedziny przemysłu i górnictwa, która nie opiera się na wykorzystaniu metalowych części i konstrukcji. Jednym z największych problemów, a zarazem minusów użycia metalowych stopów do produkcji tych materiałów jest ich bardzo szybko postępująca korozja, która zachodzi w różnym tempie w różnych środowiskach. Proces ten powoduje zmniejszenie wytrzymałości danych materiałów i może wyrządzać bardzo duże szkody. W związku z minimalizowaniem szkód związanych z korozją, a także jej zapobieganiem, należy jak najlepiej poznać mechanizm jej przebiegu oraz produkty powstające w jej wyniku.

Jednym z głównych czynników przyspieszających korozję jest obecność chlorku sodu, np. w formie aerozoli. Szczególnym środowiskiem, w którym proces korozji jest bardzo intensywny, są kopalnie soli.

Korozja jest to proces stopniowego fizykochemicznego niszczenia metali pod wpływem działania środowiska otaczającego (przeważnie ciekłego i gazowego). Proces zniszczenia korozyjnego najogólniej prowadzi do utlenienia metalu, co w efekcie powoduje jego bezpowrotną utratę (Tomaszow 1962).

Proces korozji można podzielić ze względu na mechanizm jej przebiegu następująco (Tomaszow 1962):

- korozja chemiczna,
- korozja elektrochemiczna.

Korozja chemiczna polega przede wszystkim na oddziaływaniu na metale suchych gazów oraz cieczy, które nie posiadają zdolności do przewodzenia prądu elektrycznego. Korozja elektrochemiczna, która jest o wiele częstszym zjawiskiem, polega na oddziaływaniu na metal roztworów lub atmosfery, które powodują powstanie procesów elektrochemicznych na powierzchni korodowanego metalu.

Celem przeprowadzonych badań było poznanie składu chemicznego oraz mineralogicznego produktów korozji metalowych części z Kopalni Soli „Wieliczka”.

METODYKA BADAŃ

Próbki do badań zostały pobrane w czasie kilku zjazdów do Kopalni Soli „Wieliczka”. Próbkami tymi były metalowe fragmenty orurowania kopalnianego oraz fragmenty urządzeń i narzędzi kopalnianych takie jak: łańcuch, zawory oraz sprężyny. Próbki zostały pobrane z wyrobisk kopalni na poziomach II_n (rejon pochylni Modena) oraz III (rejon podłużni Koberwein).

Według danych z działu wentylacji i utrzymania ruchu Kopalni Soli „Wieliczka” temperatura w wyrobiskach oddalonych od szybów (a z takich pobrano próby) waha się w granicach 13–16°C, średnio wynosi około 14°C, natomiast wilgotność zamyka się w granicach około 55–75%, średnio wynosi około 63–65%.

Obserwacje mikroskopowe oraz analiza składu chemicznego zostały przeprowadzone przy użyciu mikroskopu skaningowego z emisją polową Hitachi S 4700 z systemem anali-

tycznym EDS Vantage firmy Noran. Wyniki analiz chemicznych należy traktować z pewną rezerwą, ponieważ bardzo duże zróżnicowanie morfologii analizowanych warstw mogło spowodować otrzymanie błędnych zawartości poszczególnych pierwiastków w poszczególnych warstwach.

Badania rentgenowskie wykonano przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego Philips X'Pert ADP z monochromatorem grafitowym. Zakres pomiarowy wynosił od $4-80^{\circ} 2\theta$. Interpretacja widm została wykonana przy użyciu programu Philips X'Pert. Zawartości minerałów w poszczególnych warstwach mogą odbiegać nieco od realnego składu w związku z trudnościami w rozdzieleniu poszczególnych warstw.

WYNIKI BADAŃ

Obserwacje makroskopowe

W wyniku obserwacji makroskopowych próbki zostały podzielone na dwie grupy w zależności od stopnia zaawansowania korozji. Do pierwszej grupy (Fig. 1, 2) zaliczono próbki, które nie uległy całkowitej zmianie korozyjnej, pozostawiając część metalu w stanie nieskorodowanym. Druga grupa próbek (Fig. 3) uległa w całości procesowi korozji, pozostawiając jedynie bardzo cienkie kruche fragmenty pierwotnego metalu. W przypadku, gdy korozja spowodowała całkowite zniszczenie metalowej części wyróżniono dwie podstawowe warstwy produktów korozji (Fig. 4): warstwę zewnętrzną „A” oraz warstwę wewnętrzną „B”.



Fig. 1. Skorodowany fragment łańcucha kopalnianego

Fig. 1. Corroded fragment of the chain



Fig. 2. Skorodowany fragment zaworu kopalnianego

Fig. 2. Corroded part of the valve



Fig. 3. Skorodowane fragmenty orurowania kopalni

Fig. 3. Corroded fragments of the metal pipes

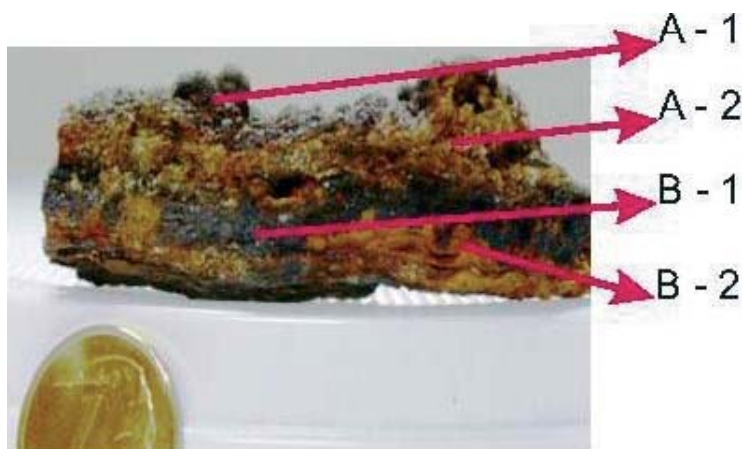


Fig. 4. Strefowość produktów korozji w przekroju poprzecznym przez rurę

Fig. 4. Layers of corrosion products in the cross-section through the metal pipe

Warstwa zewnętrzna została następnie podzielona na dwie podwarstwy „A-1” oraz „A-2”. Podwarstwa „A-1” na powierzchni rury charakteryzuje się groniastymi skupieniami minerałów (Fig. 5) o barwie szarobrązowej. Ulega ona bardzo łatwemu odspojeniu, ujawniając poniżej podwarstwę „A-2”, która charakteryzuje się bardzo niewielką zwięzłością, jasnobrązową barwą oraz dużą ilością widocznych makroskopowo drobnych kryształów soli (Fig. 6).



Fig. 5. Podwarstwa „A-1” ze skupieniami groniastymi

Fig. 5. “A-1” sublayer with acinic aggregates

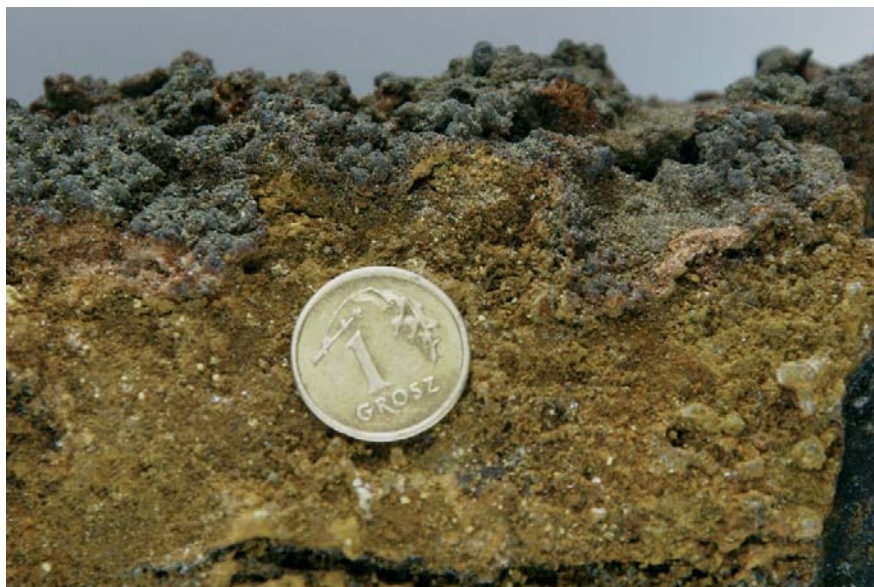


Fig. 6. Podwarstwa „A-2” o barwie jasnobrazowej

Fig. 6. “A-2” sublayer of light brown colour



Fig. 7. Pęcherze na fragmencie metalowego łańcucha

Fig. 7. Blebs on the metal chain

Warstwę wewnętrzną „B” ze względu na zabarwienie można podzielić na dwie podwarstwy: czarną „B-1” oraz pomarańczową „B-2”. Makroskopowo charakteryzują się one podobną zwięzłością (trudno ulegają pokruszeniu). Podwarstwa czarna występuje zawsze powyżej podwarstwy pomarańczowej. Granica pomiędzy nimi jest wyraźna i ostra, nie zaobserwowano żadnych warstw przejściowych o mieszanym składzie. Miejscami można zaobserwować zanikanie jednej z podwarstw.

Ostatnim wydzielonym makroskopowo typem korozji były pęcherzykowate formy, występujące sporadycznie na powierzchniach analizowanych próbek, o barwie czarnej i szklistym połysku, wypełnione wewnątrz pomarańczowymi produktami korozji (Fig. 7).

W wyniku obserwacji makroskopowych do dalszych badań dyfrakcyjnych oraz mikroskopowych wytypowano próbki o największej zmienności produktów korozji i wyraźnej ich strefowości.

SEM/EDS

Obserwacje mikroskopowe SEM i mikroanalizę EDS wykonano na powierzchniach oraz przekrojach próbek, w poprzek poszczególnych stref korozji. W wyniku obserwacji stwierdzono występowanie kilku zróżnicowanych form morfologicznych w różnych warstwach. W podwarstwie zewnętrznej „A-1” charakterystyczną morfologią są groniaste skupienia minerałów (Fig. 8) o pokroju igiełkowym (Fig. 9), które zawierają żelazo (75–80 % wag.), chlor (7–9 % wag.) i tlen (10–30 % wag.) (Tab. 1). W podwarstwie wewnętrznej „A-2” ilość tych minerałów jest niewielka, natomiast dominują w niej skupienia izometrycznych kryształów halitu, które tworzą liczne przerastające się bliźniaki (Fig. 10).

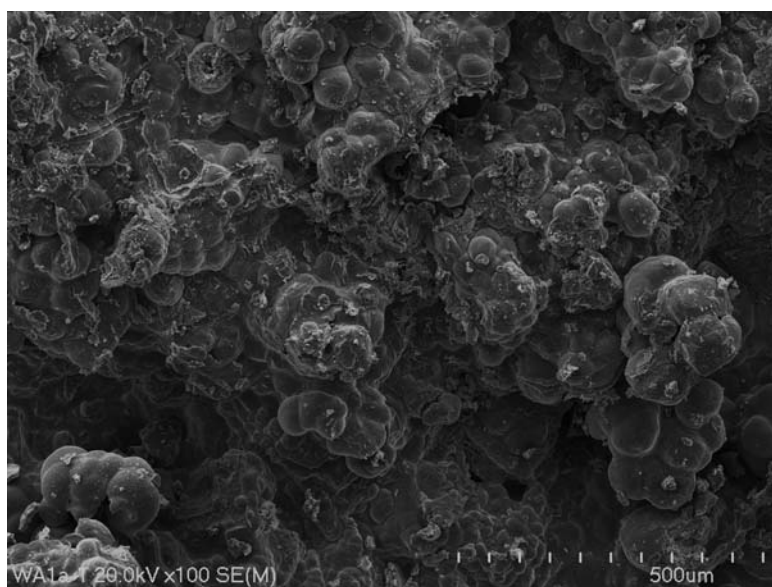


Fig. 8. Groniaste skupienia w podwarstwie „A-1”

Fig. 8. Acinic aggregates in “A-1” sublayer



Fig. 9. Przekrój przez skupienia kuliste, tworzące grona mineralne w podwarstwie „A-1”

Fig. 9. Section through the spherical forms, forming acinic aggregates in “A-1” sublayer

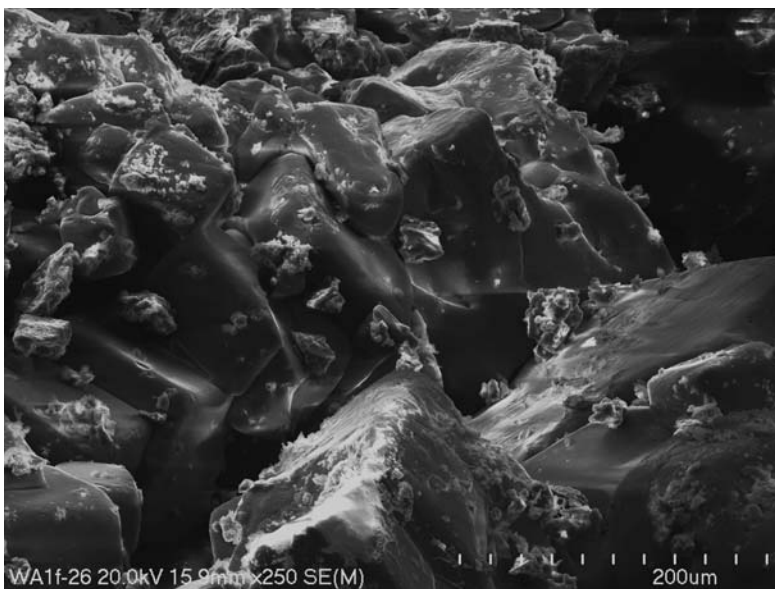


Fig. 10. Przerastające się kryształy halitu w podwarstwie „A-2”

Fig. 10. Intergrowing halite crystals in “A-2” sublayer

Tabela (Table) 1

Skład chemiczny poszczególnych typów morfologicznych produktów korozji
The chemical composition of different morphological types of corrosion products

Warstwa <i>Layer</i>	Podwarstwa <i>Sublayer</i>	Formy morfologiczne <i>Morphologic forms</i>	Fe [%]	O [%]	Cl [%]	Na [%]
A	A-1	skupienia groniaste <i>acinic aggregates</i>	75–80	10–30	7–9	<0.1–0.5
	A-2	skupienia izometrycznych kryształów halitu <i>aggregates of isometric halite crystals</i>	<0.1–5	<0.1–5	40–50	40–50
B	B-1	skupienia ziarniste <i>granular aggregates</i>	75–95	1–25	<0.1–1	<0.1–1
	B-2	skupienia kuliste <i>spherical aggregates</i>	60–80	10–30	7–10	<0.1–0.5
		skupienia bezładne <i>structureless aggregates</i>	60–78	20–30	2.5–3.3	<0.1–0.5
		skupienia rozetkowe <i>rosettes aggregates</i>	70–75	20–30	5–10	<0.1–1
Formy pęcherzy- kowate <i>Blebs</i>	warstwa zewewnętrzna <i>outer layer</i>	skupienia włókniste <i>fibrous aggregates</i>	60–95	2–35	1–9	<0.1–0.5
	wypełnienie <i>fulfillment</i>	skupienia kuliste <i>spherical aggregates</i>	60–70	20–25	7–9	7–9

Podział warstwy wewnętrznej „B” na dwie, zasugerowane wcześniej w trakcie obserwacji makroskopowych, podwarstwy znalazł swoje odzwierciedlenie w zróżnicowanej morfologii i składzie chemicznym. Granica pomiędzy „B-1” i „B-2” jest bardzo ostra, nie stwierdzono występowania form przejściowych pomiędzy nimi, które charakteryzowałyby się obecnością form morfologicznych typowych dla poszczególnych warstw (Fig. 11). Podwarstwa „B-1” charakteryzuje się występowaniem ziarnistych skupień kulistych form mineralnych (Fig. 12) składających się głównie z żelaza (75–95% wag.) i tlenu (1–25% wag.), z niewielką domieszką chloru i sodu (poniżej 1% wag.) (Tab. 1). W porównaniu z podwarstwą „B-1” podwarstwa „B-2” charakteryzuje się większym zróżnicowaniem morfologicznym. Pierwszym typem morfologicznym produktów korozji są sferyczne skupienia minerałów o pokroju igielkowym (Fig. 13), które pod względem składu chemicznego są bardzo podobne do tych występujących w warstwie „A” (Tab. 1). Drugim typem morfologicznym są bezładne skupienia minerałów (Fig. 14), które również charakteryzują się pokrojem igielkowym. Stwierdzono także nieznaczne różnice w zawartości chloru pomiędzy tymi dwoma morfologiami. W pierwszej formie morfologicznej jego zawartość waha się w granicach od 5% wag. do 10% wag. podczas gdy jego średnia wartość w drugim typie morfologii wynosi około 1–3.3% wag. (Tab. 1). Ostatnim typem morfologicznym, który występuje w tej podwarstwie, są blaszkowe minerały, tworzące skupienia rozetkowe (Fig. 15), o składzie podobnym do pierwszego typu morfologicznego (Tab. 1).

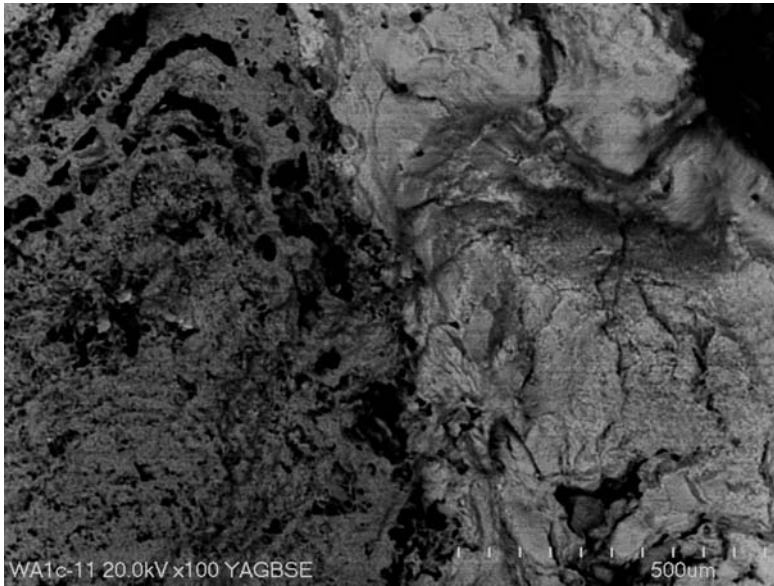


Fig. 11. Granica pomiędzy podwarstwą „B-1” (jasna) i „B-2” (ciemna)
Fig. 11. The boundary between “B-1” (light) and “B-2” (dark) sublayers

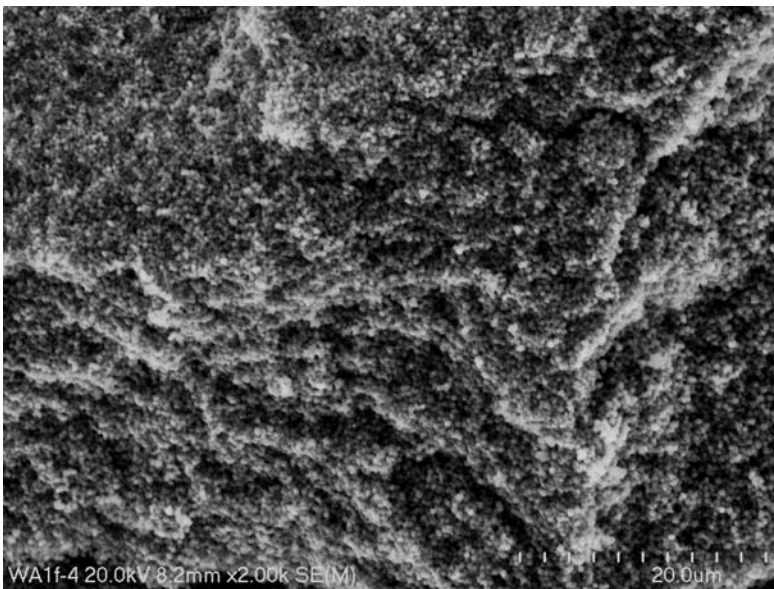


Fig. 12. Ziarniste skupienia minerałów w podwarstwie „B-1”
Fig. 12. Granular aggregates of minerals in “B-1” sublayer

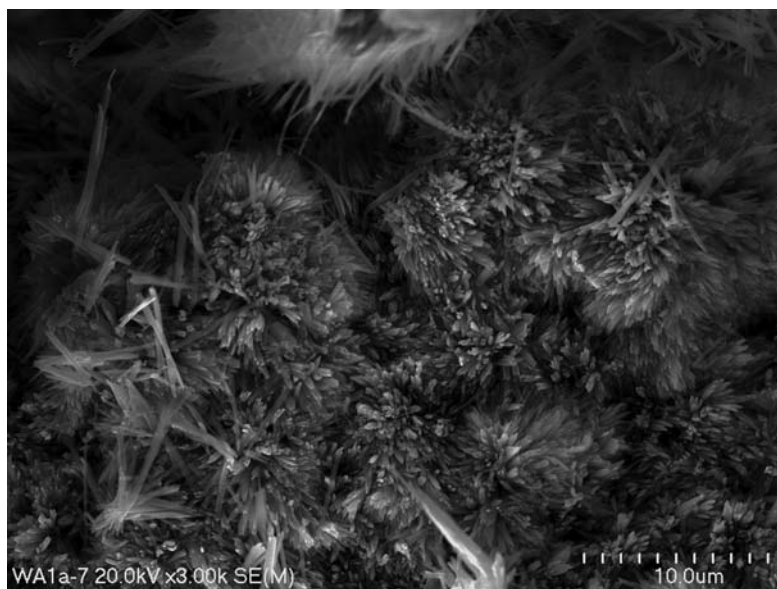


Fig. 13. Kuliste skupienia minerałów o pokroju igielkowym w podwarstwie „B-2”

Fig. 13. Spherical forms built of needle-shape minerals in “B-2” sublayer

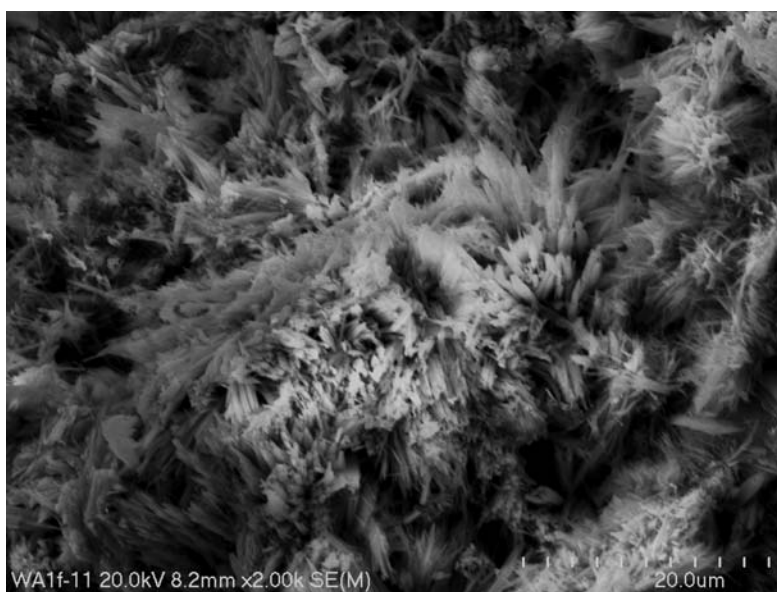


Fig. 14. Bezlądnie ułożone minerały o pokroju igielkowym w podwarstwie „B-2”

Fig. 14. Structureless forms built of needle-shape minerals in “B-2” sublayer

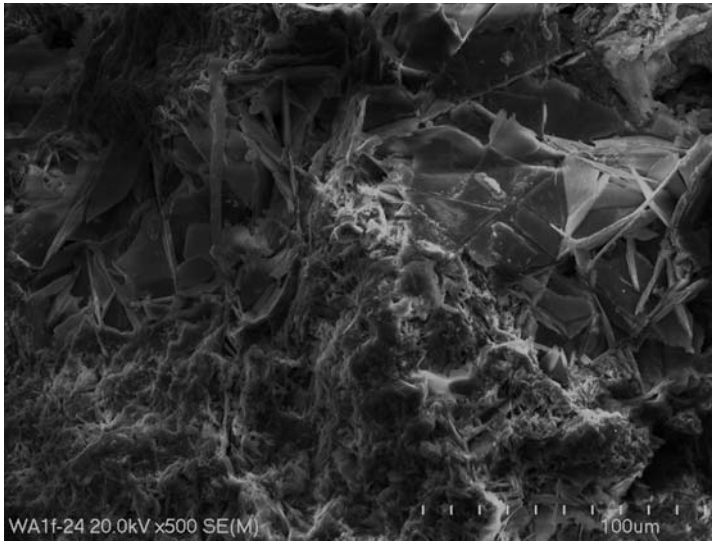


Fig. 15. Skupienia rozetkowe minerałów o pokroju blaszkowym w podwarstwie „B-2”

Fig. 15. Rosette aggregates of platy minerals in “B-2” sublayer

Ciekawym zjawiskiem występującym lokalnie w podwarstwie „B-1” i „B-2” są pokrywy z halitu przykrywające opisane wcześniej formy morfologiczne (Fig. 16). Pod mikroskopem zaobserwowano wzrost ilości pokryw NaCl w warstwie „B” w kilka miesięcy od pobrania próbek.

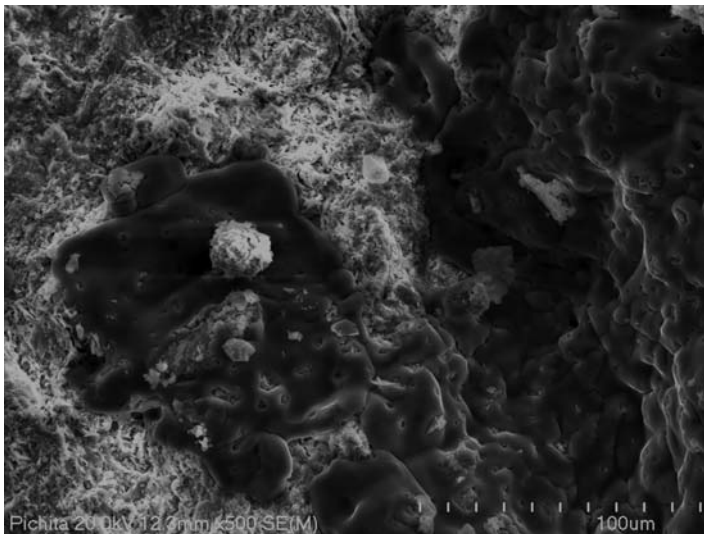


Fig. 16. Bezpostaciowe pokrywy solne w warstwie „B” (zarówno „B-1”, jak i „B-2”)

Fig. 16. Amorphous salt blankets in “B” layer (both in “B-1” and “B-2” sublayers)

Morfologicznie niezmiernie interesujące są pęcherzykowane formy (Fig. 17). Tworzące je warstwy o grubości 20–30 μm zbudowane są z cienkich skupień włóknistych minerałów o pokroju igielkowym (Fig. 18).

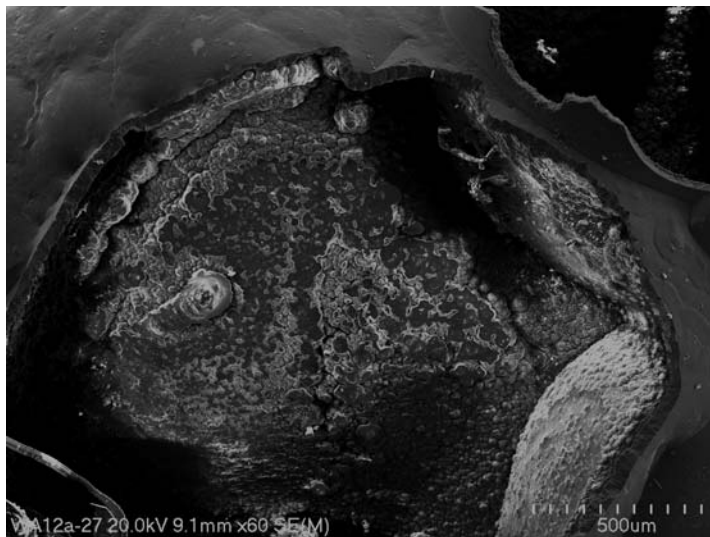


Fig. 17. Pęcherze wraz z widocznym wypełnieniem

Fig. 17. Blebs with minerals infilling their interiors

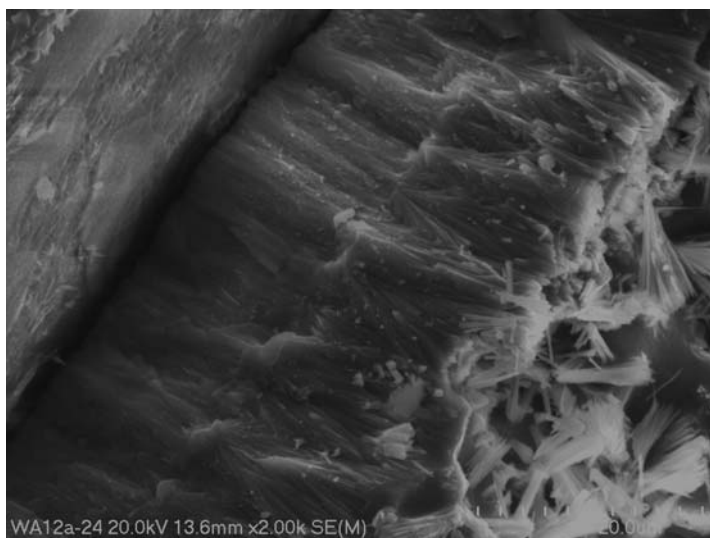


Fig. 18. Przekrój przez zewnętrzną powłokę pęcherza

Fig. 18. Cross-section through the envelope of the bleb

Ich skład chemiczny jest podobny do składu chemicznego warstwy „B–2” (Tab. 1). Pęcherze te wypełnione są charakterystycznymi kulistymi skupieniami minerałów o pokroju igielkowym, tworzącymi na ogół formy groniaste (Fig. 19). Ich skład chemiczny jest identyczny jak w przypadku samych pęcherzyków.

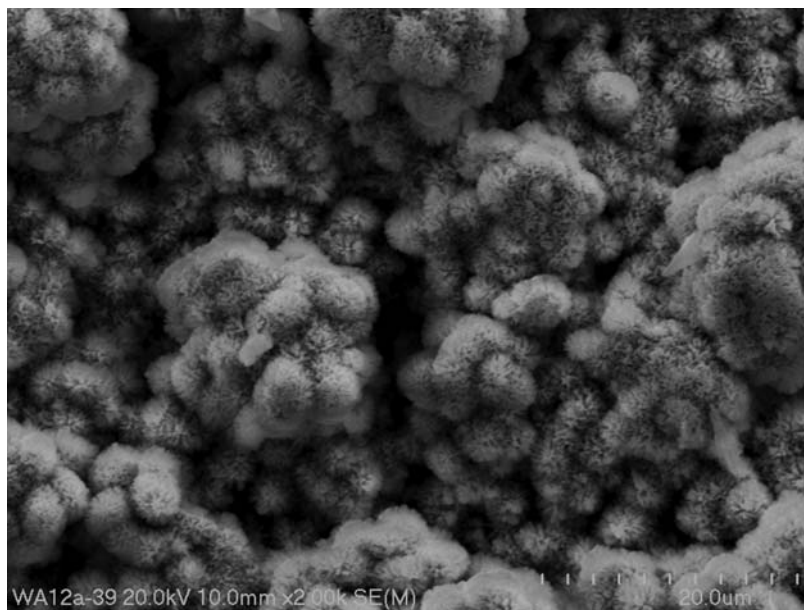


Fig. 19. Kuliste skupienia minerałów igielkowych wypełniające pęcherze

Fig. 19. Spherical aggregates of needle-shape minerals infilling the bleb

XRD

Badania XRD zostały przeprowadzone dla poszczególnych wydzielonych wcześniej makroskopowo warstw oraz podwarstw korozyjnych „A”, „B–1” oraz „B–2”. W ich wyniku stwierdzono występowanie takich minerałów, jak: akaganeit [$\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})\text{O}_4$], goethyt [$\text{FeO}(\text{OH})$], magnetyt [$\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})\text{O}_4$], halit oraz lepidokrokit [$\text{FeO}(\text{OH})$] (Fig. 20).

Udało się zaobserwować, że każda z wydzielonych makroskopowo warstw ma odmienny skład mineralogiczny. Warstwa „A” składa się w zdecydowanej większości z halitu, z którym współwystępuje goethyt. Podwarstwa „B–1” zbudowana jest z magnetytu, który występuje w niej zdecydowanie najliczniej. Oprócz niego stwierdzono w niej występowanie halitu, goethytu i lepidokrokitu. Podwarstwa „B–2” charakteryzuje się innym składem niż podwarstwa „B–1”. Głównym minerałem w niej występującym jest akaganeit, ponadto zidentyfikowano również halit, goethyt oraz śladowo magnetyt. W ostatnim analizowanym produkcie, którym są pęcherzykowate narośla wraz z ich wypełnieniem, stwierdzono podobny skład mineralny jak w podwarstwie „B–2”, tzn. głównie akaganeit, który współwystępuje z goethytem.

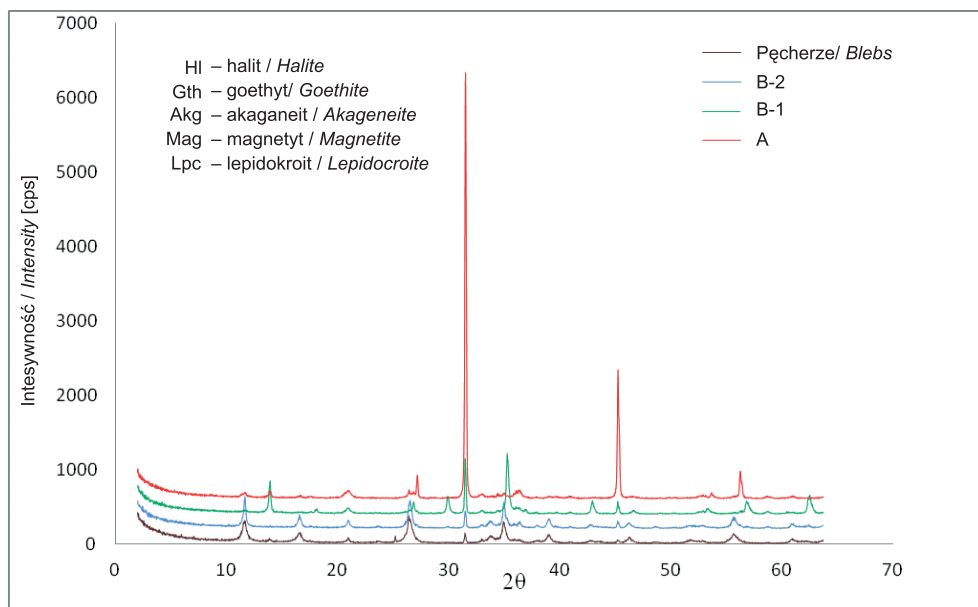


Fig. 20. Dyfraktogramy rentgenowskie poszczególnych warstw korozji

Fig. 20. X-ray diffraction patterns of the corrosion layers

PODSUMOWANIE

Strefowość produktów korozji metalu jest obserwowana zarówno w środowisku o normalnym, jak i zwiększonym zasoleniu (np. Nagies & Heusler 1997, Antunes *et al.* 2003). Strefy różnią się przede wszystkim barwą, która jest wynikiem obecności halitu, różnych minerałów Fe, także domieszek chloru w strukturze tych ostatnich. Na podstawie wykonanych badań próbek z Wieliczki wyróżniono dwie główne warstwy produktów korozji metalu, z których każda została następnie podzielona na dwie podwarstwy. Dodatkowo wydzielono także powierzchniowe pęcherzykowate formy.

W opisanych warstwach wyróżniono kilka charakterystycznych form morfologicznych. Pierwszą z nich są zróżnicowane formy (kuliste, sferyczne, włókniste oraz bezładne) skupień kryształów akaganeitu oraz goethytu o pokroju igiełkowym, które najczęściej współwystępują ze sobą w poszczególnych analizowanych warstwach (z wyjątkiem „B-1”). W przypadku akaganeitu obserwuje się występowanie form bezładnych przy zawartości chloru nieprzekraczającej 3.3% wag., podczas gdy formy regularne zawierają 5–10% wag. Drugą zaobserwowaną formą morfologiczną są ziarniste skupienia magnetytu, które występują na bardzo rozległych obszarach. W opisanych powyżej formach ciekawym zjawiskiem jest występowanie licznych na nich pokryw NaCl. Są one najprawdopodobniej efektem wtórnej krystalizacji, związanej ze zmianą warunków środowiskowych po pobraniu próbek. Próbkę w kopalni były silnie przesycone jonami chloru i sodu, zaś w warunkach laboratoryjnych rozpoczął się proces krystalizacji soli na ich powierzchni, który postępował

w czasie, prowadząc do narastania coraz większych pokryw solnych. Kolejną wyróżnioną formą są blaszkowe kryształy akaganeitu, tworzące skupienia rozetkowe. Ich powstanie związane jest prawdopodobnie z występowaniem większych pustek w analizowanej warstwie, co pozwalało na swobodny wzrost kryształów. Ostatnią zaobserwowaną formą były kryształy halitu (warstwa „A-2”), które bardzo często tworzyły skupienia w postaci przrastających się izometrycznych kryształów. Mogą one być wynikiem wtórnej krystalizacji, która zachodziła w pustkach powstałych pod podwarstwą „A-1”, a ich izometryczny pokrój jest wynikiem ich wzrostu w różnych kierunkach bez żadnych ograniczeń.

Minerałami występującymi w poszczególnych podwarstwach są: akaganeit, hematyt, goethyt, lepidokrokit oraz magnetyt. Nadają one tym warstwom korozji charakterystyczne barwy. Pomarańczowa barwa warstwy „B-2” związana jest z występowaniem w niej goethytu oraz akaganeitu, natomiast brązowa barwa warstwy „A-2” oraz szarobrązowa barwa warstwy „A-1” związana jest z występowaniem w nich goethytu. Czarne zabarwienie warstwy „B-1” wynika najprawdopodobniej z obecności w niej magnetytu. Podobny skład mineralny produktów korozji został opisany przez Balasubramaniam *et al.* (2003) oraz Antunesa *et al.* (2003), przy czym akaganeit był obecny wyłącznie w środowisku o większym stopniu zasolenia.

LITERATURA

- Antunes R.A., Costa I. & de Faria D.L.A., 2003. Characterization of corrosion products formed on steels on the first months of atmospheric exposure. *Materia*, 8, 1, 27–34.
- Balasubramaniam R., Ramesh Kumar A.V. & Dillmann P., 2003. Characterization of rust on ancient Indian iron. *Current Science*, 85, 11, 1546–1555.
- Cole I.S., Muster T.H., Lau D. & Ganther W.D., 2004. Some recent trends in corrosion science and their application to conservation. *National Museum of Australia Canberra ACT*, 1–15.
- Corvo F., Mendoza A.R., Autie M. & Betancourt N., 1997. Role of water adsorption and salt content in atmospheric corrosion products of steel. *Corrosion Science*, 39, 4, 815–820.
- Nagies F. & Heusler K.E., 1998. Corrosion of metallic materials in hot salt brines. *Electrochemica Acta*, 43, 1–2, 41–51.
- Syed S., 2006. Atmospheric corrosion of materials. *Emirates Journal for Engineering Research*, 11, 1, 1–24.
- Tomaszow N.D., 1962. *Teoria korozji i ochrony metali*. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 165–196, 514–542.
- Veleva L., 2003. Phase transformation of iron hydroxide in the corrosion products formed in humid tropical climate. *Published by NACE International, Corrosion 2003*, Paper No. 03602.

Summary

Macroscopical observations allowed two main layers of corrosion (external “A” and internal “B”) to be distinguished, each of them was further subdivided into two sublayers

(Fig. 4). In addition, black blebs, present on the surface of different metal fragments, were studied (Fig. 7). XRD determinations showed that the studied layers were built of: akaganeite, hematite, goethite, halite, magnetite, and subordinate amounts of lepidocrocite. Where they dominate, the layers reveal specific colours: magnetite – black (“B-1”), goethite – light brown (“A-2”) and grey brown (“A-1”), goethite and lepidocrocite – orange (“B-2”) (Fig. 20). SEM-EDS studies revealed various morphological forms of different chemical composition. The sublayer “A-1” is composed of acinic aggregates of needle-shape goethite crystals (Fig. 8), whereas intergrown idiomorphic crystals of halite dominate in the sublayer “A-2” (Fig. 10). Finely granular aggregates of magnetite dominate in the sublayer “B-1” (Fig. 12). Goethite and akaganeite form spherical, fibrous and structureless aggregates in the sublayer “B-2” (Figs 13, 14). Forms of aggregates seem to depend on the chlorine content, 1–3.3% of Cl in the structureless aggregates and 5–10% of Cl in the regular ones (Tab. 1). Blebs are built of needle-shape akaganeite crystals, which form fibrous aggregates in the skin (Fig. 18) and spherical ones in the interior (Fig. 19). Chemical composition of those minerals is very similar to the chemical composition of the “B-2” sublayer.