

А.В. Зайчук, Е.В. Шовкопляс

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ МЕЖДУ ОПТИКО-ЦВЕТОВЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ХРОМСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИЦИЙ СИСТЕМЫ CaO–MgO–SiO₂, ИХ ХИМИЧЕСКИМ СОСТАВОМ И ТЕМПЕРАТУРОЙ СИНТЕЗА

ГВУЗ “Украинский государственный химико-технологический университет”, г. Днепропетровск

Проведенными исследованиями установлены общие закономерности и особенности изменения окраски композиционных смесей системы CaO–MgO–SiO₂ в широком температурном интервале обжига при введении в качестве хромофора оксида хрома. Выделены перспективные области составов для последующего направленного синтеза пигментов зеленой цветовой гаммы с использованием различных сырьевых материалов, в том числе и вторичных.

Система CaO–MgO–SiO₂ играет существенную роль в технологии получения большого числа технических силикатных продуктов: магнезиальных вяжущих и керамических масс, различных видов огнеупоров, металлургических шлаков и стеклокристаллических материалов [1]. В то же время отдельные соединения данной системы, а также области, охватывающие поля их кристаллизации, имеют важное практическое значение и при синтезе керамических пигментов, в частности, зеленой цветовой гаммы (рис. 1).

а именно, в полях кристаллизации псевдоволластонитовой и диопсидовой фаз, а также различных модификаций кремнезема. Зеленые никельсодержащие пигменты преимущественно получены с форстеритовой, волластонитовой и диопсидовой структурами и также характеризуются достаточно широкими пределами изменения концентрации базовых оксидов изучаемой тройной системы (рис. 1).

В тоже время в литературе в целом отсутствуют данные о влиянии количественного соотношения компонентов в композициях кальциймагнийсиликатной системы на изменение окраски и оптико-цветовых характеристик при введении в их составы, как оксида хрома, так и оксида никеля. Знание такой взаимосвязи позволило бы более обоснованно и направленно подходить к выбору практических составов керамических пигментов с заданным комплексом оптико-цветовых показателей.

Закономерности изменения окраски в системе CaO–MgO–SiO₂ изучали с использованием симплекс-решетчатого метода планирования эксперимента 4-го порядка на природном и технически чистом сырье (кварцевый песок, ГОСТ 7031–75; оксид магния марки Ч, ГОСТ 4526-75; химически осажденный мел, ГОСТ 12085-88). Для керамических пигментов зеленой цветовой гаммы в качестве хромофора чаще всего используют оксид трехвалентного хрома, который отличается большей устойчивостью к действию высоких температур и агрессивных стеклорасплавов, а также сравнительно низкой стоимостью. Поэтому исследовались композиции, содержащие Cr₂O₃ марки ЧДА, ТУ 6-094272-84 в минимальном количестве (2,5 мас.ч.), достаточном для оценки эффективности и направленности изменения окраски в изучаемой

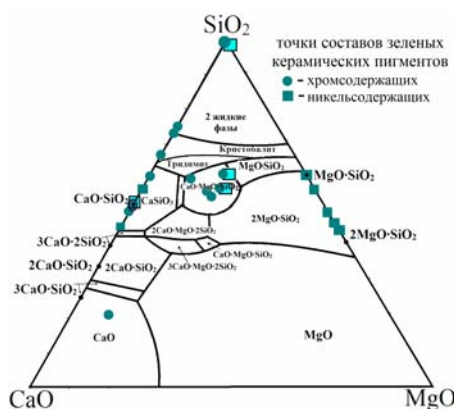


Рис. 1. Расположение точек составов зеленых керамических пигментов, известных из литературы [2–12], в пересчете на кальциймагнийсиликатную систему

Так, анализ данных литературы [2–12] показывает, что составы известных керамических пигментов зеленого ряда, содержащих в качестве хромофора оксид хрома (III), сосредоточены в области кальциймагнийсиликатной системы, обогащенной диоксидом кремния и оксидом кальция, © А.В. Зайчук, Е.В. Шовкопляс, 2012

системе.

Расположение экспериментальных точек приведено на рис. 2, матрица планирования эксперимента представлена в табл. 1, а химический состав опытных композиций — в табл. 2. Принимая во внимание температуру синтеза зеленых керамических пигментов, известных из литературы, обжиг исследуемых хромосодержащих композиций проводили в температурном интервале 900–1200°C.

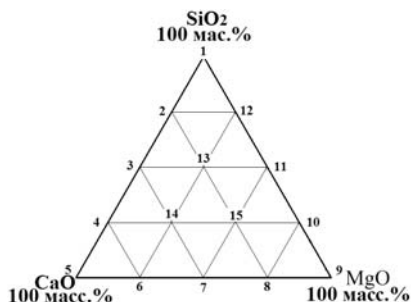


Рис. 2. План расположения экспериментальных точек составов композиций в кальциймагнийсиликатной системе

Общий вид уравнения регрессии, характеризующего взаимосвязь между оптико-цветовыми характеристиками обожженных композиционных смесей и содержанием псевдокомпонентов, следующий:

$$y = b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + b_3 \cdot x_3 + b_4 \cdot x_1 \cdot x_2 + b_5 \cdot x_1 \cdot x_3 + b_6 \cdot x_2 \cdot x_3 + b_7 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot (x_1 - x_2) + b_8 \cdot x_1 \cdot x_3 \cdot (x_1 - x_3) + b_9 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot (x_2 - x_3) + b_{10} \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_1^2 + b_{11} \cdot x_1 \cdot x_3 \cdot (x_1 - x_3)^2 + b_{12} \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot (x_2 - x_3)^2 + b_{13} \cdot x_1^2 \cdot x_2 \cdot x_3 + b_{14} \cdot x_1 \cdot x_2^2 \cdot x_3 + b_{15} \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3^2 \quad (1)$$

Характеристика хромосодержащих композиций, полученных в системе CaO–MgO–SiO₂ и обожженных в температурном интервале 900–1200°C, представлена в табл. 3, а зависимость

Таблица 1

Матрица планирования для {3, 4} – решетки [13]

Номер опыта по рис. 2	Содержание псевдокомпонентов			Y _и
	X ₁	X ₂	X ₃	
1	1	0	0	y ₁
2	3/4	1/4	0	y ₁₁₁₂
3	1/2	1/2	0	y ₁₂
4	1/4	3/4	0	y ₁₂₂₂
5	0	1	0	y ₂
6	0	3/4	1/4	y ₂₂₂₃
7	0	1/2	1/2	y ₂₃
8	0	1/4	3/4	y ₂₃₃₃
9	0	0	1	y ₃
10	1/4	0	3/4	y ₁₃₃₃
11	1/2	0	1/2	y ₁₃
12	3/4	0	1/4	y ₁₁₁₃
13	1/2	1/4	1/4	y ₁₁₂₃
14	1/4	1/2	1/4	y ₁₂₂₃
15	1/4	1/4	1/2	y ₁₂₃₃

оптико-цветовых показателей от содержания базовых компонентов в их составе — на рис. 3.

Полученные уравнения регрессии, характеризующие взаимосвязь оптико-цветовых показателей с химическим составом хромосодержащих композиций системы CaO–MgO–SiO₂, являются адекватными и имеют следующий вид:

— для длины волны

$$y = 576 \cdot x_1 + 500 \cdot x_2 + 505 \cdot x_3 + 507 \cdot x_1 \cdot x_2 + 512 \cdot x_1 \cdot x_3 + 512 \cdot x_2 \cdot x_3 + 521 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot (x_1 - x_2) + 550 \cdot x_1 \cdot x_3 \cdot (x_1 - x_3) + 584 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot (x_2 - x_3) + 586 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot (x_1 - x_2)^2 + 590 \cdot x_1 \cdot x_3 \cdot (x_1 - x_3)^2 + 590 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot (x_2 - x_3)^2 + 500 \cdot x_1^2 \cdot x_2 \cdot x_3 + 509 \cdot x_1 \cdot x_2^2 \cdot x_3 + 511 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3^2 \quad (\text{при } 900^\circ\text{C}).$$

$$y = 578 \cdot x_1 + 555 \cdot x_2 + 502 \cdot x_3 + 505 \cdot x_1 \cdot x_2 + 540 \cdot x_1 \cdot x_3 + 500 \cdot x_2 \cdot x_3 + 505 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot (x_1 - x_2) + 510 \cdot x_1 \cdot x_3 \cdot (x_1 - x_3) + 585 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot (x_2 - x_3) + 589 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot (x_1 - x_2)^2 + 590 \cdot x_1 \cdot x_3 \cdot (x_1 - x_3)^2 + 590 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot (x_2 - x_3)^2 + 500 \cdot x_1^2 \cdot x_2 \cdot x_3 + 505 \cdot x_1 \cdot x_2^2 \cdot x_3 + 506 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3^2 \quad (\text{при } 1050^\circ\text{C}).$$

$$y = 578 \cdot x_1 + 557 \cdot x_2 + 570 \cdot x_3 + 520 \cdot x_1 \cdot x_2 + 506 \cdot x_1 \cdot x_3 + 500 \cdot x_2 \cdot x_3 + 502 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot (x_1 - x_2) + 505 \cdot x_1 \cdot x_3 \cdot (x_1 - x_3) + 586 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot (x_2 - x_3) + 589 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot (x_1 - x_2)^2 + 591 \cdot x_1 \cdot x_3 \cdot (x_1 - x_3)^2 + 592 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot (x_2 - x_3)^2 + 592 \cdot x_1^2 \cdot x_2 \cdot x_3 + 503 \cdot x_1 \cdot x_2^2 \cdot x_3 + 504 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3^2 \quad (\text{при } 1200^\circ\text{C}).$$

— для коэффициента диффузного отражения

$$y = 48,17 \cdot x_1 + 31,40 \cdot x_2 + 46,18 \cdot x_3 + 59,71 \cdot x_1 \cdot x_2 + 67,61 \cdot x_1 \cdot x_3 + 67,00 \cdot x_2 \cdot x_3 + 66,59 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot (x_1 - x_2) + 62,27 \cdot x_1 \cdot x_3 \cdot (x_1 - x_3) + 72,71 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot (x_2 - x_3) + 71,31 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot (x_1 - x_2)^2 + 68,53 \cdot x_1 \cdot x_3 \cdot (x_1 - x_3)^2 + 65,70 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot (x_2 - x_3)^2 + 43,87 \cdot x_1^2 \cdot x_2 \cdot x_3 + 65,29 \cdot x_1 \cdot x_2^2 \cdot x_3 + 60,99 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3^2 \quad (\text{при } 900^\circ\text{C}).$$

Таблица 2

Химический состав композиций кальциймагнийсиликатной системы, мас. %

Номер композиции в соответствии с рис. 2	Наименование компонентов		
	SiO ₂	CaO	MgO
1	100	–	–
2	75	25	–
3	50	50	–
4	25	75	–
5	–	100	–
6	–	75	25
7	–	50	50
8	–	25	75
9	–	–	100
10	25	–	75
11	50	–	50
12	75	–	25
13	50	25	25
14	25	50	25

$$y = 46,46 \cdot x_1 + 39,47 \cdot x_2 + 33,15 \cdot x_3 + 51,89 \cdot x_1 \cdot x_2 + 56,83 \cdot x_1 \cdot x_3 + 63,89 \cdot x_2 \cdot x_3 + 59,41 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot (x_1 - x_2) + 55,66 \cdot x_1 \cdot x_3 \cdot (x_1 - x_3) + 75,05 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot (x_2 - x_3) + 74,74 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot (x_1 - x_2)^2 + 70,46 \cdot x_1 \cdot x_3 \cdot (x_1 - x_3)^2 + 66,46 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot (x_2 - x_3)^2 + 41,95 \cdot x_1^2 \cdot x_2 \cdot x_3 + 53,26 \cdot x_1 \cdot x_2^2 \cdot x_3 + 50,94 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3^2$$

(при 1050°C).

$$y = 42,51 \cdot x_1 + 41,45 \cdot x_2 + 39,21 \cdot x_3 + 41,60 \cdot x_1 \cdot x_2 + 41,04 \cdot x_1 \cdot x_3 + 40,26 \cdot x_2 \cdot x_3 + 40,15 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot (x_1 - x_2) + 37,00 \cdot x_1 \cdot x_3 \cdot (x_1 - x_3) + 66,26 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot (x_2 - x_3) + 73,11 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot (x_1 - x_2)^2 + 66,48 \cdot x_1 \cdot x_3 \cdot (x_1 - x_3)^2 + 61,44 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot (x_2 - x_3)^2 + 54,00 \cdot x_1^2 \cdot x_2 \cdot x_3 + 40,13 \cdot x_1 \cdot x_2^2 \cdot x_3 + 41,65 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3^2$$

(при 1200°C).

Полученные экспериментальные данные в целом показывают, что область формирования зеленой окраски с повышением температуры обжига исследуемых композиций несколько сужается и преимущественно концентрируется в поле

базовой системы, обогащенном оксидами кальция и магния, что наглядно проиллюстрировано на рис. 4.

В частности же, в бинарной системе CaO—SiO₂ при температуре синтеза 900°C получен зеленый цвет композиций, интенсивность которого постепенно увеличивается с ростом содержания диоксида кремния в их составе до 75 мас.%, что подтверждается как визуальной оценкой цвета (табл. 3), так и смещением значения цветового тона (512 нм) в более коротковолновую часть зеленой области спектра — 500 нм, и значительным снижением коэффициента диффузного отражения (КДО) полученных порошков от 67,61 до 31,40% (рис. 3). Дальнейшее же повышение концентрации SiO₂ в составе опытных шихт приводит к формированию оливковой окраски, которой соответствует λ=576 нм и показатель диффузного отражения 48,17%.

С повышением температуры обжига до

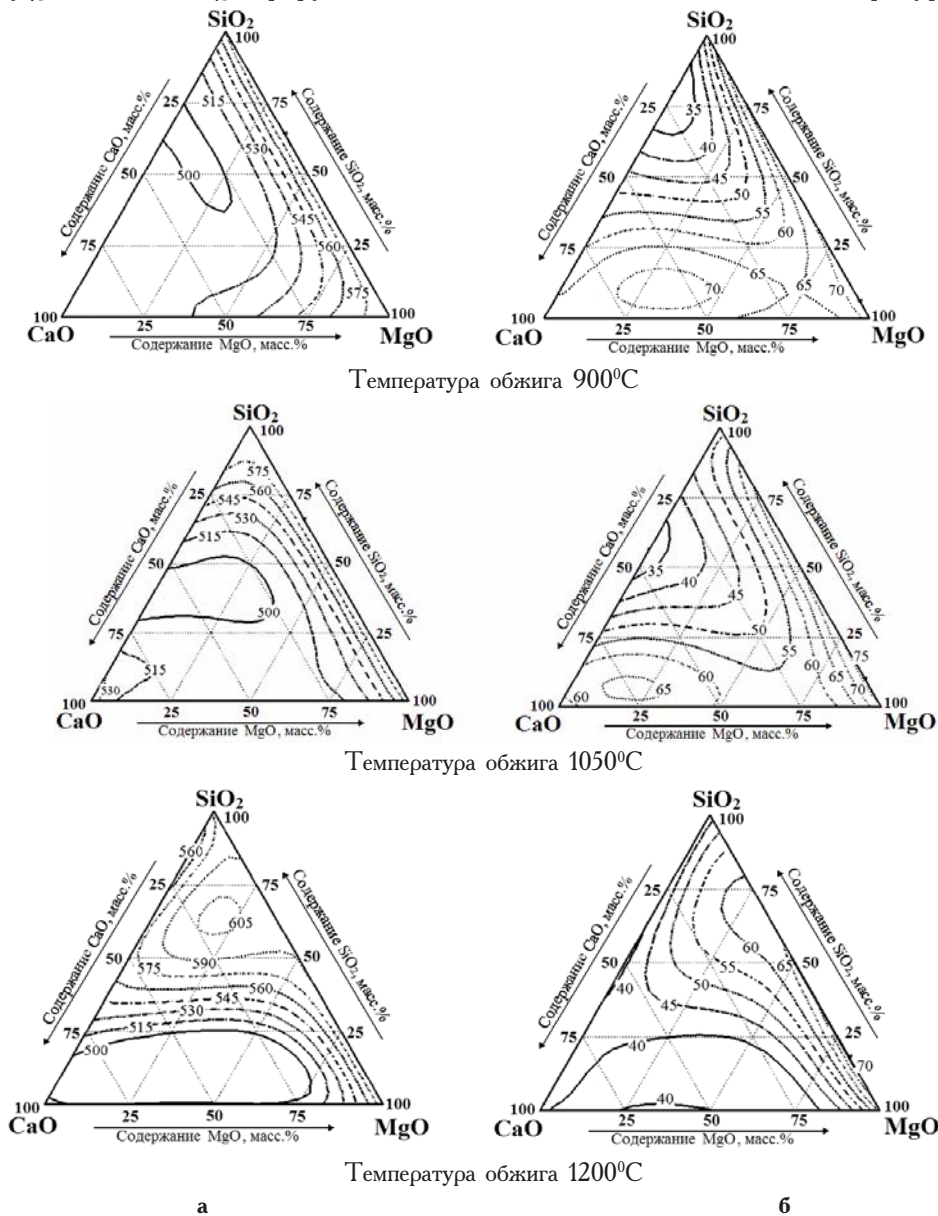


Рис. 3. Зависимость цветового тона (а) и КДО (б) исследуемых хромсодержащих композиций от содержания базовых компонентов в их составе

Таблица 3

Характеристика исследуемых хромсодержащих композиций системы CaO–MgO–SiO₂

Номер состава по табл. 2	Температура обжига композиционных шихт, °С													
	900						1050						1200	
	λ, нм	КДО, %	цвет (визуально)	λ, нм	КДО, %	цвет (визуально)	λ, нм	КДО, %	цвет (визуально)	λ, нм	КДО, %	цвет (визуально)		
	576	48,17	светлый оливковый с серым оттенком	578	46,46	светлый серовато-оливковый	578	42,51	серовато-оливковый	578	42,51	серовато-оливковый		
2	500	31,40	зеленый	555	39,47	зеленовато-оливковый	557	41,45	светлый зеленовато-оливковый с серым оттенком	557	41,45	светлый зеленовато-оливковый с серым оттенком		
3	505	46,18	светло-зеленый	502	33,15	зеленый	570	39,21	желтовато-салатовый з серым оттенком	570	39,21	желтовато-салатовый з серым оттенком		
4	507	59,71	бледно-зеленый	505	51,89	светло-зеленый	520	41,60	светло-зеленый с серым оттенком	520	41,60	светло-зеленый с серым оттенком		
5	512	67,61	зеленовато-белый	540	56,83	светлый зеленовато-салатовый с сероватым оттенком	506	41,04	светлый зелено-серый	506	41,04	светлый зелено-серый		
6	512	67,00	зеленовато-белый	500	63,86	светлый салатово-зеленый с сероватым оттенком	500	40,26	светло-зеленый с сероватым оттенком	500	40,26	светло-зеленый с сероватым оттенком		
7	521	66,59	зеленовато-белый	505	59,41	светлый салатово-зеленый с сероватым оттенком	502	40,15	светло-зеленый с сероватым оттенком	502	40,15	светло-зеленый с сероватым оттенком		
8	550	62,27	салатово-белый	510	55,66	светлый серовато-салатовый	505	37,00	светло-зеленый с желтовато-серым оттенком	505	37,00	светло-зеленый с желтовато-серым оттенком		
9	584	72,71	светлый серовато-желтый	585	75,05	бледный желто-бежевый	586	66,26	светлый желто-бежевый с серым оттенком	586	66,26	светлый желто-бежевый с серым оттенком		
10	586	71,31	светлый желто-серый	589	74,74	бледный желтовато-бежевый	589	73,11	бледный желтовато-бежевый	589	73,11	бледный желтовато-бежевый		
11	590	68,53	светлый серовато-бежевый с желтоватым отливом	590	70,46	бледный серовато-бежевый	591	66,48	светлый серовато-бежевый	591	66,48	светлый серовато-бежевый		
12	590	65,70	светлый серо-бежевый с желтоватым отливом	590	66,46	бледный серо-бежевый	592	61,44	светлый серо-бежевый	592	61,44	светлый серо-бежевый		
13	500	43,87	светло-зеленый	500	41,95	светлый серо-зеленый	592	54,00	светлый серо-бежевый с зеленоватым оттенком	592	54,00	светлый серо-бежевый с зеленоватым оттенком		
14	509	65,29	зеленовато-белый с серым отливом	505	53,26	светлый серовато-зеленый	503	40,13	светлый салатово-зеленый с серым отливом	503	40,13	светлый салатово-зеленый с серым отливом		
15	511	60,99	бледный салатово-зеленый	506	50,94	светлый серовато-зеленый с салатовым оттенком	504	41,65	светлый серо-зеленый с салатовым оттенком	504	41,65	светлый серо-зеленый с салатовым оттенком		

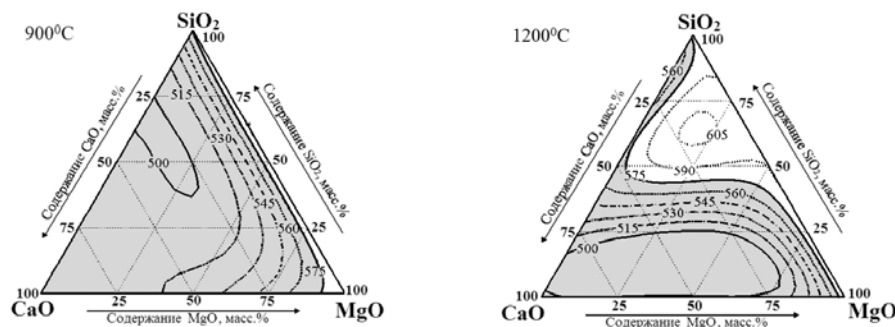


Рис. 4. Области формирования зеленой окраски и зависимость значений цветового тона от химического состава исследуемых хромсодержащих композиций

1050^oC отмечается усиление интенсивности зеленой окраски композиций, в составе которых увеличивается содержание кремнезема до 50 мас. % (композиции 3–5, табл. 3). Отмеченное сопровождается изменением значений цветового тона от 505–512 нм до 502–540 нм и КДО соответственно от 46,18–67,61 до 33,15–56,83%.

Увеличение концентрации диоксида кремния в составе опытных шихт до 75 мас. % приводит к формированию зеленовато-оливкового цвета обожженных композиций с переходом значения цветового тона из зеленой части спектра (500 нм) в более длинноволновую желто-зеленую (555 нм) и обуславливает рост показателя диффузного отражения от 31,40 до 39,47%.

Синтез таких композиций при температуре 1200^oC вызывает усиление серой и салатовой составляющих цвета. При этом возрастают значения доминирующей длины волны во всем диапазоне кремнеземсодержащих составов до 520–578 нм. В то время как самостоятельное спекание оксида кальция с Cr₂O₃ приводит к усилению зеленой окраски (λ=506 нм, КДВ=41,04%).

Обжиг хромсодержащих композиционных шихт системы CaO–MgO при температуре 900^oC, обуславливает постепенное изменение цвета от зеленовато-белого (состав 6) до светлого серовато-желтого (состав 9), что подтверждается смещением значения длины волны от 512 нм (зеленая область спектра) в длинноволновую часть (желтую – 584 нм). Повышение температуры синтеза кальциймагниевого композиций 6–8 до 1200^oC обуславливает интенсификацию их зеленой окраски, следствием чего является смещение λ из желто-зеленой (550 нм) и зеленой (512–521 нм) областей спектра в более коротковолновую часть зеленой области (500–505 нм), а также падение КДО в целом от 62,27–67,00% до 37,00–40,26% (рис. 3). Однако, при этом образуется серый оттенок, который ухудшает чистоту окраски. Повышение температуры обжига для композиций состава 9 вызывает уже доминирование бежевого цвета и незначительный рост значений цветового тона до 585–586 нм.

Рассматривая композиции, полученные в

магнийсиликатной части изучаемой тройной системы, установлено, что с увеличением в их составе концентрации диоксида кремния до 75 мас. % происходит постепенный рост доли бежевой составляющей цвета во всем температурном интервале, который изучался, что, в свою очередь, сопровождается некоторым повышением λ от 586–590 до 589–592 нм.

Для трехкомпонентной области исследуемой системы с повышением температуры обжига композиционных шихт имеет место следующее:

- в части системы, обогащенной диоксидом кремния (50 и более мас. %), окраска изменяется от светло-зеленой до светлой серо-бежевой с зеленоватым оттенком, что также согласуется с динамикой изменения значений цветового тона, которые смещаются из зеленой области спектра (500 нм) в оранжевую с λ=592 нм, КДВ при этом колеблется в пределах 43,87–54,00%;

- для композиций, которые характеризуются повышенной концентрацией оксидов кальция и магния отмечается усиление интенсивности зеленого цвета, а наряду с этим и серого оттенка, что приводит к изменению λ и КДО от 509–511 нм и 60,99–65,29% соответственно до 503–504 нм и 40,13–41,65%.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что система CaO–MgO–SiO₂ характеризуется широкой областью составов зеленого цвета при введении в качестве хромофора оксида хрома. В то же время, повышение температуры обжига до 1200^oC для изучаемых хромсодержащих композиций, вызывает как усиление интенсивности, так и ухудшение чистоты их зеленой окраски (за счет формирования серого оттенка) в части системы, обогащенной оксидами кальция и магния. Одновременно с отмеченным происходит и сужение области формирования зеленой окраски за счет магнийсодержащих композиций, которые размещены в высококремнеземистой части изучаемой системы. Полученные экспериментальные зависимости позволяют осуществлять обоснованный выбор практических составов пигментов зеленого ряда с использованием различного вида сырья, в том числе и вторичного.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горшков, В.С., Савельев В.Г., Федоров Н.Ф. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений. — М.: Высш. шк., 1988. — 400 с.
2. Пицц, И.В., Масленникова Г.Н. Керамические пигменты. — М.: Стройматериалы, 2009. — 224 с.
3. А.с. 456529 СССР, МПК С 09 С 1/34. Способ получения зеленого хромового пигмента / А.А. Пащенко, Е.А. Старчевская, Л.И. Куш. — № 1647216/29–26; Заявл. 20.04.81; Оpubл. 05.08.87, Бюл. № 29. — 3 с.
4. Синтез керамических пигментов на основе авгита / Пицц И.В., Скрипко Г.Г., Дроздова З.А., Горемыкин В.А., Бирюкова К.Е. // Стекло и керамика. — 1982. — № 9. — С.22.
5. Быстриков, А.С., Петров Ю.Ф. Исследование синтеза хромового пигмента гранатового типа // Стекло и керамика. — 1968. — № 8. — С.31–32.
6. Туманов С.Г., Петров Ю.Ф. Новые пигменты гранатового типа для подглазурных красок, легкоплавких глазурей // Неорганические стекловидные покрытия и материалы. — Рига: Зинатне. — 1964. — 320 с.
7. Туманов С.Г., Петров Ю.Ф. Получение новых керамических пигментов гранатового типа // Стекло и керамика. — 1966. — № 6. — С.24.
8. А.с. 48850 Болгария, МПК С 03 С 1/04, С 04 В 33/14. Метод за получане на керамични пигменти със структура на гранати / Л.Г. Трайкова, Б.С. Илиева, Я.Д. Борисов, Й.И. Иванова, Х.П. Цветанов. — № 89427; Заявл. 02.08.89; Оpubл. 14.06.91, Бюл. № 6. — 3 с.
9. А.с. 50213 Болгария, МПК С 03 С 1/04, С 09 D 1/00. Зелен пигмент / В.Р. Дмитрова, Н.В. Георгиева. — № 91172; Заявл. 12.02.90; Оpubл. 15.06.92, Бюл. № 6. — 3 с.
10. Пицц И.В., Рагунович Г.П. Синтез форстеритсодержащих пигментов // Стекло и керамика. — 1980. — № 6. — С.22–23.
11. Погребенков В.М., Седельникова М.Б., Верещин В.И. Керамические пигменты на основе талька // Стекло и керамика. — 1997. — № 11. — С.17–20.
12. Погребенков В.М., Седельникова М.Б., Верещин В.И. Получение керамических пигментов с диопсидовой структурой из талька // Стекло и керамика. — 1998. — № 5. — С.16–18.
13. Бондарь А. Г., Статюха Г.А. Планирование эксперимента в химической технологии. — К.: Вища шк., 1976. — 398 с.

Поступила в редакцию 21.03.2012