**Химический состав земной коры** **как фактор биосферы**

**Введение**

Три наружные оболочки Земли, различающиеся фазовым состоянием, – твердая земная кора, жидкая гидросфера и газовая атмосфера – тесно связаны между собой, а вещество каждой из них проникает в пределы других. Подземные воды пронизывают верхнюю часть земной коры, значительный объем газов находится не в атмосфере, а растворен в гидросфере и заполняет пустоты в почве и горных породах. В свою очередь, вода и мелкие твердые минеральные частицы насыщают нижние слои атмосферы.

Наружные оболочки связаны не только пространственно, но и генетически. Происхождение оболочек, формирование их состава и его дальнейшая эволюция взаимосвязаны. В настоящее время эта связь в значительной мере обусловлена тем, что наружная часть планеты охвачена геохимической деятельностью живого вещества.

Массы оболочек сильно различаются. Масса земной коры оценивается в 28,46⋅1018 т, Мирового океана – 1,47⋅1018 т, атмосферы – 0,005⋅1018 т. Следовательно, в земной коре находится основной резерв химических элементов, которые вовлекаются в миграционные процессы под воздействием живого вещества. Концентрации и распределение химических элементов в земной коре оказывают сильное влияние на состав живых организмов суши и всего живого вещества Земли.

Рассматривая проблему состава живого вещества, В.И. Вернадский отмечал: «…химический состав организмов теснейшим образом связан с химическим составом земной коры; организмы приноравливаются к нему».

**1. Относительное содержание** **химических элементов в земной коре**

Химики и петрографы начиная со второй половины XIX в. изучали химический состав горных пород методами весового и объемного химического анализа. Суммируя результаты многочисленных анализов горных пород, Ф. Кларк показал, что в земной коре преобладают восемь химических элементов: кислород, кремний, алюминий, железо, магний, кальций, калий и натрий. Этот основной вывод неоднократно подтвержден результатами последующих исследований. Методами химического анализа, которыми пользовались в XIX в., определение низких концентраций элементов было невозможно. Требовались принципиально иные подходы.

Мощный импульс изучению химических элементов с очень низкой концентрацией в веществе земной коры дало применение более чувствительного метода – спектроскопического анализа. Новые факты позволили В.И. Вернадскому сформулировать *принцип «всюдности» всех химических элементов.* В докладе на XII съезде российских естествоиспытателей и врачей в декабре 1909 г. он заявил: «В каждой капле и пылинке вещества на земной поверхности, по мере увеличения тонкости наших исследований, мы открываем все новые и новые элементы… В песчинке или в капле, как в микрокосмосе, отражается общий состав космоса».

Идея «всюдности» химических элементов долгое время вызывала настороженность даже со стороны крупных ученых. Это было связано с тем, что элементы, содержащиеся в количестве ниже уровня чувствительности метода, при анализе не обнаруживались. Создавалась иллюзия их полного отсутствия, что отразилось на терминологии. В геохимии возникли термины *редкие элементы* (die seltene Elementen – нем.; rare elements – англ.), *частота* (die Haufigkeit – нем.) *обнаружения.* В действительности имеет место не реальная редкость или малая частота встречаемости элемента при анализах, а его низкая концентрация в изучаемых пробах, которая не может быть определена недостаточно чувствительными методами анализа.

Низкая чувствительность метода часто не позволяла определять количество элемента, а лишь констатировать присутствие его «следов». С тех пор в геохимической литературе широко используется термин? применявшийся В.М. Гольдшмидтом и его коллегами в 1930-х гг.: *элементы-следы* (die Spurelemente – нем.; trace elements – англ.; des elements traces – фр.).

В итоге усилий ученых разных стран в 20-х гг. XX в. сложилось общее представление о составе земной коры. Средние значения относительного содержания химических элементов в земной коре и других глобальных и космических системах известный геохимик А.Е. Ферсман предложил называть *кларками* в честь ученого, который наметил путь к количественной оценке распространения химических элементов.

Кларк – весьма важная величина в геохимии. Анализ значений кларков позволяет понять многие закономерности распределения химических элементов на Земле, в Солнечной системе и доступной нашим наблюдениям части Вселенной. Кларки химических элементов земной коры различаются более чем на десять математических порядков. Столь существенное количественное различие должно отразиться на качественно неодинаковой роли двух групп элементов в земной коре. Наиболее ярко это проявляется в том, что элементы первой группы, содержащиеся в относительно большом количестве, образуют самостоятельные химические соединения, а элементы второй группы с малыми кларками преимущественно распылены, рассеяны среди химических соединений других элементов. Элементы первой группы называют *главными,* элементы второй – *рассеянными.* Их синонимами в английском языке являются minor elements, rare elements, наиболее употребляемый синоним trace elements. Условной границей между группами главных и рассеянных элементов в земной коре может служить величина 0,1%, хотя кларки большей части рассеянных элементов значительно меньше и измеряются тысячными и меньшими долями процента. Понятие о состоянии рассеяния химических элементов, так же как и о их «всюдности», было введено в науку В.И. Вернадским.

Полный химический состав верхнего, так называемого гранитного, слоя континентального блока земной коры приведен в табл. 1.1.

Таблица 1.1 Кларки химических элементов гранитного слоя коры континентов

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Химический элемент** | **Атомный номер** | **Среднее содержание, 1⋅10-4%** | **Химический элемент** | **Атомный номер** | **Среднее содержание, 1⋅10-4%** |
| О | 8 | 481 000 | Mg | 12 | 12000 |
| Si | 14 | 399 000 | Ti | 22 | 3300 |
| А1 | 13 | 80 000 | H | 1 | 1000 |
| Fe | 26 | 36000 | P | 15 | 800 |
| К | 19 | 27000 | F | 9 | 700 |
| Са | 20 | 25000 | Мn | 25 | 700 |
| Na | 11 | 22000 | Ва | 56 | 680 |
| S | 16 | 400 | Ег | 68 | 3,6 |
| С | 6 | 300 | Yb | 70 | 3,6 |
| Sr | 38 | 230 | Hf | 72 | 3,5 |
| Rb | 37 | 180 | Sn | 50 | 2,7 |
| Cl | 17 | 170 | и | 92 | 2,6 |
| Zr | 40 | 170 | Be | 4 | 2,5 |
| Се | 58 | 83 | Br | 35 | 2,2 |
| V | 23 | 76 | Та | 73 | 2,1 |
| Zn | 30 | 51 | As | 33 | 1,9 |
| La | 57 | 46 | W | 74 | 1,9 |
| Yr | 39 | 38 | Ho | 67 | 1,8 |
| Cl | 24 | 34 | Tl | 81 | 1,8 |
| Nd | 60 | 33 | Eu | 63 | 1,4 |
| Li | 3 | 30 | Tb | 65 | 1,4 |
| N | 7 | 26 | Ge | 32 | 1,3 |
| Ni | 28 | 26 | Mo | 42 | 1,3 |
| Cu | 29 | 22 | Lu | 71 | 1,1 |
| Nb | 41 | 20 | I | 53 | 0,5 |
| Ga | 31 | 18 | Tu | 69 | 0,3 |
| Pb | 82 | 16 | In | 49 | 0,25 |
| Th | 90 | 16 | Sb | 51 | 0,20 |
| Sc | 21 | 11 | Cd | 48 | 0,16 |
| В | 5 | 10 | Se | 34 | 0,14 |
| Sm | 62 | 9 | Ag | 47 | 0,088 |
| Gd | 64 | 9 | Hg | 80 | 0,033 |
| Pr | 59 | 7,9 | Bi | 83 | 0,010 |
| Co | 27 | 7,3 | Au | 79 | 0,0012 |
| Dy | 66 | 6,5 | Те | 52 | 0,0010 |
| Cs | 55 | 3,8 | Re | 75 | 0,0007 |

**2. Формы нахождения химических** **элементов в земной коре**

Для образования любого химического соединения требуется концентрация исходных компонентов не меньше минимальной, ниже которой реакция невозможна. Поэтому в земной коре преобладают химические соединения главных элементов с высокими кларками. Несмотря на то, что общее количество природных химических соединений – *минералов –* составляет 2-3 тыс. видов, число минералов, образующих распространенные горные породы, невелико. Более 80% массы земной коры представлено силикатами алюминия, железа, кальция, магния, калия и натрия; около 12% составляет оксид кремния. Все эти минералы имеют кристаллическое строение, которое и определяет общие особенности кристаллохимии земной коры.

В.М. Гольдшмидт показал, что силикатный состав и кристаллическое строение земной коры весьма важны для распределения не главных, рассеянных элементов. Согласно концепции Гольдшмидта в кристаллохимических структурах ионы ведут себя как жесткие сферы (твердые шары). Поэтому радиус каждого иона рассматривается как постоянная величина.

Главная особенность ионов в кристаллохимических структурах заключается в том, что радиусы отрицательно заряженных ионов (анионов) значительно больше радиусов положительно заряженных ионов (катионов). Представим анионы в виде крупных шаров, а катионы – в виде мелких. Тогда моделью кристаллического вещества с ионным типом связи будет пространство, заполненное плотно прилегающими большими шарами – анионами, между которыми должны размещаться мелкие шарики – катионы. Согласно представлениям Гольдшмидта этот каркас играет роль своеобразного геохимического фильтра, способствующего дифференциации химических элементов по величине их ионов. В конкретную кристаллохимическую структуру могут войти не любые элементы, обладающие необходимой валентностью, а лишь те, ионы которых имеют соответствующий размер радиусов.

Образование распространенных минералов сопровождается своего рода сортировкой рассеянных элементов. Для пояснения этого процесса обратимся к распространенному минералу – полевому шпату. Его кристаллохимическая структура образована группировками, состоящими из трех катионов кремния и одного алюминия, каждый из которых связан с четырьмя анионами кислорода. Группировка в целом представляет собой комплексный анион, где восемь ионов кислорода, три кремния и один алюминия. Это создает один отрицательный заряд, который уравновешивается одновалентным катионом калия. В итоге существует трехкамерная структура, состав которой отвечает формуле K[AlSi3O8].

Величина радиуса иона калия составляет 0,133 нм. Его место в структуре может занять только катион с близкой величиной радиуса. Таковым является двухвалентный катион бария, радиус которого равен 0,134 нм. Барий менее распространен, чем калий. Обычно он присутствует в виде незначительной примеси в полевых шпатах. Только в особых случаях создается его значительная концентрация и образуется редкий минерал цельзиан (бариевый полевой шпат).

Аналогичным образом в распространенных минералах и горных породах избирательно задерживаются химические элементы, концентрация которых не так велика для образования самостоятельных минералов. Взаимное замещение ионов в кристаллической структуре благодаря близости их радиусов называется *изоморфизмом.* Это явление было обнаружено еще в начале XIX в., но его значение для глобальной дифференциации рассеянных химических элементов установлено только спустя столетие.

В результате изоморфизма рассеянные элементы закономерно концентрируются в определенных минералах. Полевые шпаты служат носителями бария, стронция, свинца; оливины – никеля и кобальта; цирконы – гафния и т.д. Такие элементы, как рубидий, рений, гафний, не образуют самостоятельных соединений в литосфере и полностью рассеяны в кристаллохимических структурах минералов-хозяев.

Изоморфные замещения – не единственная форма нахождения рассеянных элементов. Феномен рассеяния в земной коре проявляется в разных формах на разном уровне дисперсности.

Наиболее грубодисперсной формой рассеяния являются хорошо окристаллизованные, очень мелкие (обычно менее 0,01 – 0,02 мм в поперечнике) акцессорные минералы. Они образуют механические включения в породообразующих минералах (рис. 1.1).

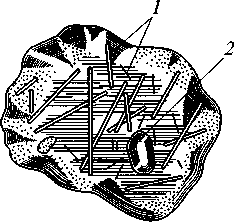


Рис. 1.1 Включение акцессорных апатита (1) и циркона (2) в зерне полевого шпата. Прозрачный шлиф, увеличение 160×

Содержание акцессориев весьма незначительное, но концентрация рассеянных элементов в них настолько высокая, что эти элементы образуют самостоятельные соединения. В кристаллических породах в качестве акцессориев присутствуют циркон Zr[SiO4], рутил, реже анатаз и брукит, имеющие однотипный состав ТiO2, апатит Са5[РО4]3F, магнетит Fe2+Fe23+O4, ильменит FeTiO3, монацит СеРО4, ксенотим YPO4, касситерит SnO2, хромит ЕеСг2О4 и другие сорных апатита (7) и минералы группы шпинели, минералы группы колумбита (Fe, Mg) (Nb, Та)2О6 и др. Содержание акцессориев в некоторых породообразующих минералах, особенно в слюдах, довольно заметно.

В некоторых минералах, преимущественно среди сульфидов и им подобных соединений, широко распространены так называемые структуры распада твердого раствора – мелкие выделения минерала-примеси в веществе минерала-хозяина. Их примером могут служить «эмульсионная вкрапленность» халькопирита CuFeS2 и станина Cu2FeSnS4 в сфалерите ZnS, тонкие пластинчатые выделения ильменита FeTiO3 в магнетите Fe2+Fe23+O4, мелкие выделения минералов серебра в галените PbS. В результате в сульфиде свинца присутствует ощутимая примесь серебра, в сульфиде меди – примесь олова, в магнетите – примесь титана.

Применение поляризационного микроскопа и прозрачных шлифов позволило обнаружить в минералах не только твердые включения, но и микро-пустоты, заполненные остатками растворов, из которых осуществлялась кристаллизация (рис. 1.2).



Рис. 1.2. Микрополости в кварце: *1* – кристалл сильвина; *2 –* кристалл галита; *3 –* пузырек газа; *4 –* жидкая фаза. Прозрачный шлиф, увеличение 900×

Это явление, впервые специально рассмотренное в 1858 г. основателем оптической петрографии Г. Сорби, к настоящему времени всесторонне изучено. Микрополости в минералах обычно содержат жидкую и газовую фазы, иногда к ним добавляются мелкие кристаллы. Проблема жидких включений была основательно проанализирована У. Ньюхаузом, который отметил присутствие в жидкостях тяжелых металлов (до нескольких процентов).

Некоторая часть примеси рассеянных элементов, легко экстрагируемая из тонко растертых мономинеральных проб, связана именно с жидкими включениями. Н.П. Ермаков (1972), изучив микровключения из флюорита, обнаружил в них n⋅10-1% цинка, марганца, n⋅10-2% бария, хрома, меди, никеля и свинца, n⋅ 10-3% титана. В дальнейшем в жидких включениях были обнаружены и другие рассеянные элементы.

Вместе с тем тщательный анализ мономинеральных проб и использование электронного зондирования показали, что все без исключения породообразующие минералы содержат рассеянные элементы в настолько высокодисперсной форме, что они не могут быть обнаружены не только при помощи оптической, но и электронной микроскопии. В этом случае имеет место рассеяние элементов на уровне ионов и молекул. Формы такого рассеяния не ограничиваются рассмотренными ранее явлениями изоморфизма. Известны многочисленные случаи присутствия химических элементов в минералах, не имеющих никакой связи с изоморфизмом.

Результаты многих тысяч анализов, выполненных в разных странах за последние 50 лет, позволяют утверждать, что все породообразующие минералы являются носителями рассеянных элементов. Именно в них сосредоточена основная масса рассеянных элементов, содержащаяся в земной коре. Зная содержание минералов-носителей и концентрацию в них рассеянных элементов, можно рассчитать баланс внутри конкретной горной породы.

При изучении гранитов Тянь-Шаня было обнаружено, что в кварце, несмотря на ничтожную концентрацию свинца, заключено более 5% всей массы этого металла, содержащегося в породе (табл. 1.2).

Таблица 1.2. Распределение свинца в минералах, слагающих граниты хребта Джумгол

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **Минерал** | **Содержание минерала, %** | **Содержание свинца в минерале, мг/кг** | **Общее количество свинца в породе** | |
|  |  |  | **мг/кг** | **%** |
| Кварц | 35,3 | 4 | 1,4 | 5,4 |
| Полевые шпаты | 59,5 | 40 | 23,8 | 91,5 |
| Биотит | 3,7 | 20 | 0,7 | 2,7 |
| Магнетит | 0,7 | 17 | 0,1 | 0,4 |
| Сумма | – | – | 26,0 | 100,0 |

Невозможно предположить изоморфное вхождение свинца, цинка или другого металла в структуру кварца, образованную комбинацией ионов кремния и кислорода. Между тем кварц служит носителем многих рассеянных элементов. Разработан особый метод оценки потенциальной рудоносности горных пород и жил по содержанию в кварце лития, рубидия, бора.

При экспериментальном изучении прочности закрепления рассеянных металлов в породообразующих минералах было обнаружено, что при обработке тонко измельченной минеральной массы последовательными порциями слабых кислотно-щелочных растворителей значительная часть металлов легко извлекается при первой же экстракции, причем это извлечение не сопровождается разрушением кристаллохимической структуры минералов. При дальнейших обработках количество экстрагируемых металлов резко сокращается или прекращается совсем. Это позволило высказать предположение, что часть рассеянных элементов не входит в собственно кристаллохимическую структуру, а приурочена к дефектам реальных кристаллов. Дефекты представляют собой разного рода трещины, причем настолько мелкие, что не обнаруживаются оптическим микроскопом. Легкость извлечения рассеянных металлов объясняется тем, что они связаны с поверхностью минерала-носителя сорбционными силами. В породообразующих силикатах эта форма нахождения рассеянных металлов составляет 10 – 20% от всей массы рассеянных металлов. В частности, непрочно связанная форма свинца в гранитах Тянь-Шаня составляет от 12 до 18% всей массы рассеянного элемента.

Можно выделить следующие формы нахождения рассеянных элементов в кристаллическом веществе земной коры:

I. *Микроминералогические формы:*

1. Элементы, входящие в акцессорные минералы.

2. Элементы, содержащиеся в микроскопических выделениях в результате распада твердых растворов.

3. Элементы, находящиеся во включениях остаточных растворов. П. *Неминералогические формы:*

4. Элементы, сорбированные поверхностью дефектов реальных кристаллов.

5. Элементы, входящие в структуру минерала-носителя по законам изоморфизма.

6. Элементы, находящиеся в структуре минерала-носителя в неупорядоченном состоянии.

Сочетание рассмотренных форм нахождения рассеянных элементов сильно меняется в зависимости от многих факторов. Соответственно меняется и суммарное содержание рассеянного элемента в разных участках земной коры.

**3. Особенности распределения химических** **элементов в земной коре**

Варьирование содержания элемента в разных пробах обусловлено многими независимыми причинами. Когда распределение величины определяется достаточно большим числом примерно равнодействующих и взаимно независимых причин, то оно подчиняется так называемому нормальному закону Гаусса. Его графическим выражением является кривая с симметричными ветвями по обе стороны максимальной ординаты. При нормальном распределении наиболее вероятным значением служит *среднее арифметическое х,* которое совпадает с наиболее часто встречающимися значениями – *модой.* Растянутость симметричной кривой по оси абсцисс, т.е. разброс значений в большую и меньшую стороны от моды, характеризуется *средним квадратичным отклонением* а.

Нормальное распределение может также проявляться не для самой величины, а для ее логарифма (логарифмически нормальный, или логнормальный, закон распределения). В этом случае мода совпадает со средним геометрическим, а разброс значений характеризуется логарифмом а.

В 1940 г. Н.К. Разумовский эмпирическим путем обнаружил, что содержание металлов в рудах соответствует логарифмически нормальному распределению. Л.X. Арене в 1954 г., обработав обширный материал, независимо от Разумовского установил, что распределение рассеянных элементов в магматических породах аппроксимируется логарифмически нормальным законом. Многочисленные факты указывают на то, что распределение элементов с высокими кларками обычно подчиняется нормальному закону, а рассеянных – логнормальному. Это еще раз подтверждает принципиальное различие главных и рассеянных элементов.

С высокой вариабельностью низкокларковых элементов связана их способность к высокой степени концентрации. Максимальная степень концентрации главных элементов составляет 10 – 20 раз по отношению к их кларку, а для рассеянных элементов – в сотни и тысячи раз больше. Например, в рудах промышленных месторождений степень концентрации свинца, никеля, олова, хрома составляет 1000⋅*п.*

Говоря об огромных массах тяжелых металлов, сосредоточенных в месторождениях руд, следует помнить, что эти массы – ничтожная часть общего количества металлов, рассеянных в земной коре. В частности, общемировые запасы руд цинка, меди, свинца, никеля составляют всего лишь тысячные доли процента от масс этих металлов, рассеянных в верхнем километровом слое земной коры континентов.

Залежи руд связаны с окружающими горными породами постепенными переходами. Рудные тела находятся как бы в чехле постепенно убывающей концентрации металлов. Такие образования получили название *ореолов рассеяния* Первичные, сингенетичные рудные ореолы возникают одновременно с рудными телами и в результате одних и тех же процессов. Они имеют разнообразную конфигурацию, зависящую от геологического строения, состава вмещающих пород и условий рудообразования.

В рудах наряду с одним или несколькими главными рудообразующими элементами присутствуют сопутствующие элементы, концентрация которых также повышена, но не настолько, как главных. Элементы-спутники часто образуют изоморфные замещения главных. Например, в цинковых рудах постоянно содержится кадмий, в меньшем количестве – индий, галлий, германий. В медно-никелевых рудах присутствует значительная примесь кобальта, в меньшем количестве – селена и теллура. Все сопутствующие элементы также рассеиваются вокруг рудных тел. Обладая неодинаковой геохимической подвижностью, они образуют переходные зоны разной протяженности. В итоге состав и строение ореолов рассеяния очень сложны.

Среднее содержание химического элемента представляет собой норму – *геохимический фон* – для данного типа пород в определенном районе. На геохимическом фоне выделяются *геохимические аномалии* – участки горных пород с повышенной концентрацией рассеянных элементов. Если они связаны с залежами руд, то это ореолы рассеяния. Если же концентрации металлов не достигают кондиции руды, то такие аномалии называют *ложными.* Используя статистическую обработку массовых аналитических данных, можно обнаружить закономерные изменения величины геохимического фона в пространстве и выявить *геохимические провинции.* В пределах провинций горные породы одного типа обладают выдержанными статистическими параметрами, в первую очередь значениями среднего содержания одного или нескольких рассеянных элементов. Среднее содержание некоторых элементов в однотипных породах разных геохимических провинций может сильно различаться (в несколько раз). При этом химический состав этих пород, определяемый содержанием главных элементов, остается одинаковым или имеет очень слабые отличия. Например, в гранитах разных провинций, имеющих практически одинаковое количество кремния, алюминия, железа, калия, содержание олова, свинца, молибдена, урана может различаться в 2–3 раза.

Изложенный материал свидетельствует о неравномерности распределения рассеянных элементов в земной коре. Поэтому наряду с определением кларков, т.е. величины средней концентрации элементов в земной коре в целом, необходимо учитывать их способность концентрироваться или рассеиваться в различных объектах – разных типах горных пород или в однотипных породах, но находящихся в разных геохимических провинциях, в рудах и др. Чтобы количественно оценить неоднородность химических элементов в земной коре, В.И. Вернадский ввел специальный показатель – *кларк концентрации Кк.* Его числовое значение характеризует отклонение содержания элемента в данном объеме от кларка:

*К К = А/К,*

где *А* – содержание химического элемента в горной породе, руде, минерале и др.;

*К* – кларк этого элемента в земной коре. Если кларк концентрации больше единицы, это указывает на обогащение элементом, если меньше – означает снижение его содержания по сравнению с данными для земной коры в целом.

Изменение концентрации химических элементов в пространстве, отклонение от глобальной или местной геохимической норМЬ1 \_\_ не отдельные случаи, а характерная черта геохимической структуры земной коры. Это имеет очень важное значение для состава фотосинтезирующих организмов суши, которые образуют основную часть массы живого вещества Земли.

**Литература**

1. Алексеенко В.А. Экологическая геохимия. – М.: Логос, 2000. – 627 с.
2. Арене Л. X. Распределение элементов в изверженных породах // Химия земной коры. – М.: Наука, 1964. – Т. 2. – С. 293–300.
3. Вернадский В.И. Очерки геохимии // Избр. соч.: В 5 т. – М.: Изд-во АН СССР, 1954. – Т. 1. – С. 7–391.
4. Войткевич Г.В., Мирошников А.Е., Повареных А.С., Прохоров В.Г. Краткий справочник по геохимии. – М.: Недра, 1977. – 183 с.
5. Гольдшмит В.М. Принципы распределения химических элементов в минералах и горных породах // Сб. ст. по геохимии редких элементов. – М. – Л.: ГОНТИ НКТП СССР, 1930. – С. 215–242.
6. Добровольский В.В. География микроэлементов. Глобальное рассеяние. – М.: Мысль, 1983. – 269 с.
7. ПерельманА.И. Геохимия. – М.: Высш. шк., 1989. – 528 с.
8. Ронов А.Б., Ярошевский А.А. Новая модель химического состава земной коры // Геохимия. – 1976. – №12. – С. 1763–1795.