

ВЛИЯНИЕ СОПУТСТВУЮЩИХ КОМПОНЕНТОВ НА СОРБЦИЮ МОЛИБДАТ-АНИОНОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПОВЕРХНОСТЬЮ ДИСПЕРСНОГО ЛЬДА

В.И. Федосеева^{1,2}, Н.Ф. Федосеев¹, М.П. Бурнашева¹

¹Институт мерзлотоведения имени П.И. Мельникова СО РАН,
677010, Якутск, ул. Мерзлотная, 36, Россия; vifgoreva@gmail.com

²Северо-Восточный федеральный университет имени М.К. Аммосова, 677000, Якутск, ул. Белинского, 58, Россия

Поверхность льда в естественных условиях Земли может влиять на природные процессы из-за активности квазижидкой пленки, присутствующей на поверхности его кристаллов. В работе проведено исследование сорбции из растворов в воде молибдат-анионов ($4 \cdot 10^{-5}$ моль/л) квазижидкой пленкой дисперсного льда в присутствии фоновых электролитов KCl (11.75 г/100 г воды) при добавлении в систему хлорида магния с концентрацией до 10^{-2} моль/л или этанола до 10^{-1} моль/л при температуре -5.1 °C. Показано, что увеличение содержания хлорида магния способствует росту сорбции молибдат-анионов, а спирта, наоборот, понижает. Разные эффекты добавляемых веществ могут быть обусловлены различным влиянием ионов хлорида магния и недиссоциированного полярного органического вещества на структуру воды в квазижидкой пленке, на характер растворения в ней ионов других веществ, а также возможным взаимодействием полярных органических молекул с поверхностью частиц дисперсного льда.

Лед, квазижидкая пленка, сорбция, молибдат-анионы, ионы магния, этанол

THE INFLUENCE OF ACCOMPANYING COMPONENTS ON THE SORPTION OF MOLYBDATE ANIONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS ON DISPERSED ICE SURFACE

V.I. Fedoseeva^{1,2}, N.F. Fedoseev¹, M.P. Burnasheva¹

¹Melnikov Permafrost Institute, SB RAS, 36, Merzlotnaya str., Yakutsk, 677010, Russia; vifgoreva@gmail.com

²Ammosov North-Eastern Federal University, 58, Belinsky str., 677000, Yakutsk, Russia

The ice surface in natural environments of the Earth may influence natural processes due to activity of the quasi-liquid film that is formed on the surface of ice crystals. Sorption of molybdate anions ($4 \cdot 10^{-5}$ mol/L) from water solutions by the surface of dispersed ice particles is investigated. Supporting electrolyte is KCl (11.75 g/100 g of water) with addition of magnesium chloride with concentration not greater than 10^{-2} mol/L or ethanol with concentration not greater than 10^{-1} mol/L. The temperature is -5.1 °C. It has been demonstrated that increase of the content of magnesium chloride promotes sorption of molybdate anions. In contrast, increase of the content of alcohol lowers it. Different effects of added substances may be due to the different degrees of the influence of magnesium chloride ions and undissociated organic substance of the water structure in the quasi-liquid film on the nature of dissolution of the other substances in it. The polar ethanol molecules can interact also with the surface of dispersed particles of ice.

Ice, quasi-liquid film, sorption, molybdate anions, magnesium ions, ethanol

ВВЕДЕНИЕ

В обзорной работе Дж.Г. Даша с соавт. [Dash *et al.*, 2006] показано, что практически каждому твердому веществу свойственно разупорядоченное (квазижидкое) состояние на поверхности кристаллов, которое проявляется при температурах, близких к температуре плавления их в объеме, и только в присутствии твердой фазы вещества. Последнее обстоятельство позволило называть эту фазу неавтономной, т. е. существующей “в ансамбле” с объемной фазой кристалла [Урусов и др., 1997]. Неавтономная фаза воды с повышенной подвижностью молекул, появляющаяся на поверхности льда, была количественно охарактеризована В.И. Квливидзе с коллегами [Kvividze *et al.*, 1974], исследовавшими лед, граничащий с воздухом, фторопластом и другими материалами.

Таким образом, наличие квазижидкой пленки на поверхности льда в области температур ниже температуры его плавления является давно известным фактом. Компоненты природной среды могут испытывать опосредованное влияние этой пленки, которое может проявляться, например, в течении ледников [Макаров, Федосеев, 1989], в формировании геохимических ореолов рассеяния растворимых химических веществ в снежном покрове от погребенных рудных тел или источников техногенного загрязнения [Макаров и др., 1990] и т. п. В связи с этим в последнее время возрос интерес к изучению физико-химических свойств поверхности льда. Так, в работе Ю. Тасаки и Т. Окада [Tasaki, Okada, 2008] рассматривается возможность использования дисперсного льда даже в

качестве неподвижной фазы в хроматографии, когда одним из основных механизмов удерживания при разделении компонентов подвижной фазы является их растворение в квазижидкой пленке. Кроме этого расширяются исследования поведения поверхности льда по отношению к химическим веществам различной природы в температурных условиях, при которых зарождаются частицы снега (см., например, работы П. Едловского [Jedlovsky et al., 2008; Szóri, Jedlovsky, 2014]).

Участие квазижидкой пленки льда в природных процессах, происходящих в мерзлых и гляциальных системах, может быть обусловлено ее растворяющими свойствами. Как известно, коэффициент самодиффузии молекул воды в квазижидкой пленке лишь на порядок ниже, чем в обычной воде [Ушакова, 1975], поэтому можно было предполагать, что пленка способна сорбировать растворяющиеся в воде вещества. Это и было установлено на примере некоторых органических кислот и спиртов, растворенных в гидрофобных растворителях (толуол, гексан) [Нечаев и др., 1981]. В этих условиях квазижидкая пленка льда не “возмущена” влиянием контактирующего с ней растворителя. При взаимодействии с дисперсным льдом муравьиной, уксусной и галогенсодержащих уксусных кислот, этилового и метилового спиртов наблюдался переход их из органического слоя в поверхностный квазижидкий слой льда. Оказалось, что лучше всего сорбируются на льду те вещества, которые не только хорошо растворяются в воде, но и имеют относительно высокий коэффициент распределения между водой и органическим слоем [Справочник..., 1965]. Таким образом, сорбция веществ была обусловлена их растворением в квазижидкой пленке. С ростом содержания таких веществ, например трихлоруксусной кислоты, в системе наблюдалось подплавление дисперсного льда с образованием объемной фазы водного раствора вещества¹. Было также показано, что квазижидкая пленка исчезает после длительного (2–2.5 месяца) выдерживания при температурах ниже $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ и снова возрождается при достижении более высоких отрицательных температур (-2 , -5 , $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$). Отмечено, что длительность периода времени до возрождения пленки существенно зависит от температуры и возрастает с ее понижением. Поэтому очевидно, что поверхностная пленка льда проявляет растворяющие свойства, и ее состояние зависит от условий окружающей среды. Как при охлаждении, так и при нагревании система достигает равновесия через промежуток времени, обусловленный значением температуры опыта.

Для того чтобы новые знания были более приложимы к естественным водосодержащим системам, необходимо провести исследование свойств поверхности на границе раздела льда с водным раствором. Наличие фазовой границы “лед–водный раствор” возможно, если в водной системе имеется соль (фоновый электролит) в количестве, соответствующем фазовой диаграмме “соль–вода” [Справочник..., 1965]. Такая диаграмма отображает зависимость температуры образования твердой фазы (лед или соль) от состава водного раствора при изменении температуры. На основе общих правил о сосуществовании фаз и с учетом результатов исследования сорбции льдом органических веществ из гидрофобного растворителя полагаем, что в водной среде переходный слой на поверхности частиц льда тем более должен существовать.

Известно, что важной характеристикой водной среды является водородный показатель (рН), поэтому было изучено влияние рН на сорбцию льдом молибдат-анионов [Федосеева, Федосеев, 2010]. Состав этих ионов не меняется в широком интервале кислотности среды, поэтому их можно использовать в качестве индикатора, отражающего какие-либо изменения на границе раствора со льдом (фоновый электролит–хлорид калия) под влиянием рН.

Сорбция молибдат-анионов увеличивалась с ростом рН среды и уменьшалась с понижением температуры (от -1.7 до $-5.2\text{ }^{\circ}\text{C}$) в пределах области, близкой к температуре плавления льда. Характер зависимости сорбции исследуемых ионов от рН мог быть обусловлен влиянием концентрации гидроксильных ионов, которые проникают в квазижидкую пленку льда, на ее толщину. По-видимому, эти ионы, переходя из раствора в пленку как растворяющую среду, вследствие своего сильного “структурирующего” воздействия на воду [Рябухин, 2002] способствуют дополнительному подплавлению слоев льда, прилегающих к пленке. При увеличении толщины пленки соответственно возрастало количество сорбированных молибдат-анионов.

Вывод о существенном влиянии гидроксид-анионов на структуру воды был сформулирован при анализе изменений энтальпии при образовании водных растворов разных неорганических соединений [Справочник..., 1965]. Для получения серии растворов с разными значениями рН в работе [Федосеева, Федосеев, 2010] использовался гидроксид калия. Для этого соединения изменение энтальпии при растворении в воде имеет отрицательную величину (-53.86 кДж/моль), что свидетельствует о сильном структурирующем влиянии ионов на воду. Основная роль при этом должна

¹ В отличие от раствора в квазижидкой пленке, объемная фаза водного раствора может быть отделена и существовать автономно.

быть отведена гидроксид-анионам. Большие по размеру ионы калия гидратируются слабо, поэтому их влияние на энтропию растворения невелико. Для проверки тезиса о влиянии на пленку добавляемых в систему веществ, которые “структурируют” воду, были проведены дополнительные эксперименты.

ТЕХНИКА ПРОВЕДЕНИЯ СОРБЦИОННЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

На основе анализа изменений энтальпии при растворении в воде разных соединений были выбраны хлорид магния и этиловый спирт, способные оказывать влияние на структуру воды. При растворении первого из них изменение энтальпии составляет -151.5 кДж/моль, второго -11.195 кДж/моль [Справочник..., 1965]. Количество хлорида магния или этанола выбиралось таким, чтобы их концентрации были небольшими во избежание искажения состояния системы “вода–фоновый электролит”. В качестве последнего использовался также хлорид калия с концентрацией, соответствующей температуре исследования системы (-5.1 °С) [Справочник..., 1965].

Техника проведения сорбционных экспериментов заключалась в следующем. Растворы с фоновым электролитом, содержащим молибдат-анионы, а также добавленные хлорид магния или этанол, помещали в подземную лабораторию Института мерзлотоведения, где в течение всего года температура была отрицательной (до -5.5 °С). Через экспериментально установленный интервал времени, достаточный для достижения температурного равновесия (4 ч), в контрольные и исследуемые растворы (по 25 мл) с целью установления фазового равновесия добавляли льдинки массой 5 г, приготовленные из дистиллированной воды. Через сутки во все исследуемые растворы добавляли 6 г дисперсного льда, в качестве которого использовались образцы снега, отобранные за городом с подветренной стороны после длительного обильного снегопада. Следует отметить, что после отбора образцы снега выдерживались в новых температурно-влажностных условиях подземной лаборатории не менее месяца.

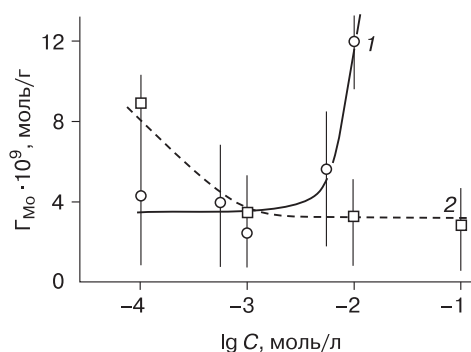
Затем через сутки контрольные и исследуемые растворы отделяли от твердой фазы и анализировали на присутствие молибдат-анионов фотометрическим методом [Лурье, 1984]. Сорбированное дисперсным льдом количество молибдена определяли по разнице концентраций в контрольном и исследуемом растворах для каждой исходной концентрации добавленного хлорида магния или этанола. Равновесное содержание последних в растворах не анализировалось. Отметим, что ре-

зультаты сорбционных исследований с добавлением в систему хлорида магния или этанола частично (для $MgCl_2$) опубликованы [Федосеева и др., 2015], однако рассматривать их надо в совокупности по причине разного влияния добавляемых компонентов.

РЕЗУЛЬТАТЫ СОРБЦИОННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты сорбционных экспериментов свидетельствуют, что с увеличением концентрации ионов магния в исходном растворе количество молибдена, сорбированного на поверхности частиц льда, как и в случае с гидроксид-анионами, возрастает, что хорошо вписывается в предполагаемую схему влияния добавленной соли (см. рисунок). По-видимому, катионы магния, также поступающие в квазижидкую пленку, вызывают изменение структуры этого слоя. Степень влияния компонентов на структуру воды может быть охарактеризована значением “числа гидратации” [Афанасьев, Устинов, 2011], которое для хлорида магния составляет 32.4. Это существенно выше, чем для фонового электролита (15.5) при концентрации KCl по условиям эксперимента. Отсюда следует, что в присутствии хлорида магния должно также происходить подплавление прилегающих к пленке слоев объемного льда². При вновь установившемся равновесии толщина переходной пленки и, соответственно, сорбция ионов молибдена возрастают.

Наличие этилового спирта в исходном растворе в том же интервале концентраций привело к противоположному результату (см. рисунок). С увеличением концентрации спирта сорбция ионов молибдена уменьшается. Объяснение осно-



Зависимость сорбции молибдат-анионов (Γ_{Mo}) на поверхности дисперсного льда от исходной концентрации (C) добавленного в раствор $MgCl_2$ (1) или этилового спирта (2).

Температура -5.1 °С; фоновый электролит – KCl; концентрация MoO_4^{2-} равна $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

² Объемный лед – лед, имеющий упорядоченную структуру, свойственную этой фазе в объеме (в отличие от разупорядоченного слоя на поверхности, который существует только в присутствии кристаллов объемного льда).

вано на анализе справочных данных [*Справочник...*, 1965] по растворимости солей в смешанном растворителе вода–спирт, которые показывают, что растворимость солей с выраженной ионной связью с увеличением содержания спирта резко падает. Напротив, соли тяжелых металлов, в которых связи имеют значительную степень ковалентности, с ростом содержания спирта в воде растворяются намного лучше. Таким образом, наличие спирта в квазижидкой пленке льда обуславливает проявление этой средой некоторой “фобности” по отношению к ионным неорганическим веществам.

По-видимому, полярные гидроксильные группы –ОН молекулы спирта (C_2H_5OH) подобно гидроксильным ионам в какой-то степени должны нарушать равновесие на границе квазижидкой пленки льда с его твердой фазой, приводя к увеличению толщины пленки. На рисунке (кривая 2) наблюдается повышенное количество сорбированного молибдена при низкой концентрации этанола в исходном растворе. Однако гидрофобная часть молекулы (C_2H_5-) противодействует утолщению пленки, приводя к уменьшению сорбции ионных веществ. Видно, что при более высоких концентрациях спирта сорбция молибдат-анионов существенно ниже. Согласно литературным данным [*Вережников, 2011*], гидрофобные взаимодействия в водных растворах веществ энергетически способствуют восстановлению структуры воды. Следовательно, наличие в системе растворимых недиссоциированных соединений с гидрофильными и гидрофобными группами в молекуле в зависимости от концентрации могут оказывать двойное влияние на состояние квазижидкой пленки на границе “лед–раствор”.

О разном влиянии хлорида магния и этанола на квазижидкую пленку в сорбционных экспериментах и на систему в целом свидетельствует также поведение частиц снега после сорбции. В присутствии хлорида магния частицы снега в водном растворе $КСl$ разобщены, т. е. они гидрофильны. При наличии этанола они агрегируются, что может наблюдаться при гидрофобизации поверхности частиц снега вследствие адсорбции на ней молекул спирта. Понятно, что адсорбция может осуществляться посредством образования водородных связей между гидроксильными группами молекул спирта и воды жидкоподобной пленки. Гидрофобные этильные (C_2H_5-) группы при этом оказываются обращенными к водному раствору, что и приводит к агрегированию частиц снега в водной среде. Эти предположения требуют проверки в аналогичных экспериментах с использованием разных органических веществ. Возможность сорбции низкомолекулярных спиртов из органического слоя квазижидкой пленкой льда показана в [*Федосеева и др., 1977*]. Адсорбция спиртов на поверхности льда, согласно литературным дан-

ным, изучалась лишь из газовой фазы и при достаточно низких (213–243 К) температурах (см., например, работу М. Кербрата [*Kerbrat et al., 2007*]).

ВЫВОДЫ

Таким образом, на примере сорбции молибдат-анионов показано, что, во-первых, переходная, так называемая квазижидкая, пленка существует на поверхности льда, который граничит с водным раствором, содержащим фоновый электролит, и, во-вторых, пленка проявляет сорбирующие свойства, характер которых может меняться в зависимости от свойств сосуществующих в системе растворимых компонентов и их концентрации. При наличии веществ, которые не диссоциируют, но имеют полярную и неполярную группы, возможна адсорбция их молекул на границе раздела частиц льда с водным раствором. Приобретаемый при этом гидрофобный характер поверхности частиц препятствует миграции в пленку ионов неорганических соединений.

Подтверждением практической значимости проведения физико-химических исследований свойств квазижидкой пленки льда в различных условиях могут служить результаты ранее проведенных натурных экспериментов по изучению миграции ионов золота из подстилающего субстрата в снежный покров [*Макаров и др., 1990*]. Интерпретация этих данных была проведена на основе полученных к тому времени новых знаний о физико-химических свойствах поверхности дисперсного льда [*Нечаев и др., 1981*], а также о характере адсорбционного сродства разных комплексов золота к поверхности некоторых минеральных составляющих грунтов, что подробно изложено в монографии [*Федосеева, 2003*]. Результаты настоящей работы свидетельствуют, что роль переходной пленки на границе льда с водным раствором в миграции растворимых веществ в природных условиях может существенно меняться в зависимости от состава порового раствора.

Литература

Афанасьев В.Н., Устинов А.Н. Верификация сольватации электролитов от разбавленных до концентрированных в водных растворах // *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*, 2011, т. 52, № 5, с. 323–340.

Afanas'ev V.N., Ustinov A.N. 2011. Evidence of solvation of aqueous electrolytes in a range from diluted to concentrated solutions. *Moscow University Chemistry Bulletin* 66(5), 265–281.

Вережников В.Н. Избранные главы по коллоидной химии. Учеб. пособие для вузов. Воронеж, ВГУ, 2011, 188 с. – URL: <http://www.chem.vsu.ru/content/files/verezhn.pdf>.

Verezhnikov, V.N., 2011. Selected Chapters on Colloid Chemistry. A Deskbook for Universities. Voronezh University Press, Voronezh, 188 pp. – URL: <http://www.chem.vsu.ru/content/files/verezhn.pdf>.

- Лурье Ю.Ю.** Аналитическая химия промышленных сточных вод. М., Химия, 1984, 448 с.
Lurye, Yu.Yu., 1984. Analytical Chemistry of Industrial Wastewater. Khimia, Moscow, 448 pp. (in Russian)
- Макаров В.Н., Федосеев Н.Ф., Федосеева В.И.** Геохимия снежного покрова Якутии // В.Н. Макаров, Н.Ф. Федосеев, В.И. Федосеева. Якутск, ИМЗ СО АН СССР, 1990, 148 с.
Makarov, V.N., Fedoseev, N.F., Fedoseeva, V.I., 1990. The Geochemistry of the Snow Cover of Yakutia. Publishing House of Melnikov Permafrost Institute, SB AS of USSR, Yakutsk, 148 pp. (in Russian)
- Макаров В.Н., Федосеев Н.Ф.** Геохимия ледников массива Ак-Шырак // Геокриологические исследования в горах. Якутск, ИМЗ СО АН СССР, 1989, с. 130–143.
Makarov, V.N., Fedoseev, N.F., 1989. The geochemistry of the glaciers of Ak-Shyrak massif, in: Hydrogeological studies in the mountains. Publishing House of Permafrost Institute, SB AS of USSR, Yakutsk, p. 130–143. (in Russian)
- Нечаев Е.А., Федосеева В.И., Федосеев Н.Ф.** Поверхностные свойства дисперсного льда (снега) // Журн. физ. химии, 1981, т. 55, № 7, с. 1822–1826.
Nechaev, N.A., Fedoseeva, V.I., Fedoseev, N.F., 1981. The surface characteristics of disperse ice (snow). Zhurn. Fizich. Khim. 55 (7), 1822–1826.
- Рябухин А.Г.** Гидратация ионов гидроксония H_3O^+ и гидроксила OH^- // Изв. Челяб. науч. центра, 2002, вып. 4 (17), с. 47–50.
Ryabukhin, A.G., 2002. Hydration of hydroxonium ions H_3O^+ and hydroxyl OH^- . Proceedings of the Chelyabinsk scientific center, issue 4 (17), 47–50.
- Справочник химика. Т. III / Б.П. Никольский. М.; Л., Химия, 1965, 1008 с.**
Nikolsky, B.P., 1965. Chemical Reference Book. Khimia, Moscow; Leningrad, 1008 pp. (in Russian)
- Урусов В.С.** Геохимия твердого тела / В.С. Урусов, В.Л. Таусон, В.В. Акимов. М., ГЕОС, 1997, 500 с.
Urusov, V.S., Tauson, V.L., Akimov, V.V., 1997. Geochemistry of Solid Bodies, GEOS, Moscow, 500 pp. (in Russian)
- Ушакова Л.А.** ЯМР дисперсного льда: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. М., 1975, 24 с.
Ushakova, L.A., 1975. Nuclear magnetic resonance of disperse ice. Author's Abstract. Candidate Thesis (physics and mathematics), Moscow, 24 pp.
- Федосеева В.И.** Физико-химические закономерности миграции химических элементов в мерзлых грунтах и снеге. Якутск, ИМЗ СО РАН, 2003, 138 с.
Fedoseeva, V.I., 2003. The physico-chemical regularities of migration of chemical elements in frozen soils and in snow. Publishing House of Melnikov Permafrost Institute, SB RAS, Yakutsk, 138 pp. (in Russian)
- Федосеева В.И., Нечаев Е.А., Стрельцова О.А.** Определение удельной поверхности дисперсного льда по адсорбции органических веществ из растворов // Коллоид. журн., 1977, т. 39, № 5, с. 1009–1011.
Fedoseeva, V.I., Nechaev, E.A., Streltsova, O.A., 1977. Determining the specific surface area of dispersed ice by absorption of organic substances from solutions. Kolloid. Zhurn. 39 (5), 1009–1011. (in Russian)
- Федосеева В.И., Федосеев Н.Ф.** Сорбция молибдат-анионов квазижидкой пленкой на поверхности дисперсного льда // Коллоид. журн., 2010, т. 72, № 4, с. 574–576.
Fedoseeva, V.I., Fedoseev, N.F., 2010. Sorption of molybdate anions by quasi-liquid film on the surface of dispersed ice. Colloid. J. 72 (4), 583–585.
- Федосеева В.И., Федосеев Н.Ф., Бурнашева М.П.** Влияние структурирующих воду ионов магния на состояние жидкоподобной пленки льда // Коллоид. журн., 2015, т. 77, № 6, с. 812–814.
Fedoseeva, V.I., Fedoseev, N.F., Burnasheva, M.P. 2015. The effect of water-structuring magnesium ions on the state of quasi-liquid ice film. Colloid J. 77(6), 821–823.
- Dash, J.G., Rempel, A.W., Wettlaufer, J.S.** The physics of premelted ice and its geophysical consequences // Rev. Modern Phys., 2006, vol. 78, p. 695–741.
- Jedlovsky, P., Hantal, G., Neuróhr, K., Picaudet, S., et al.** Adsorption isotherm of formic acid on the surface of ice, as seen from experiments and grand canonical Monte Carlo simulation // J. Phys. Chem. C, 2008, vol. 112 (24), p. 8976–8987.
- Kerbrat, M., Le Calve, S., Mirabel, Ph.** Uptake measurements of ethanol on ice surfaces and on supercooled aqueous solutions doped with nitric acid between 213 and 243 K // J. Phys. Chem. A, 2007, vol. 111 (5), p. 925–931.
- Kvividze, V.I., Kiselev, V.F., Kurzaev, A.V., Ushakova, L.A.** The mobile water phase on ice surfaces // Surface Sci., 1974, vol. 44, p. 60–68.
- Szóri, M., Jedlovsky, P.** Adsorption of HCN at the surface of ice: a grand canonical Monte Carlo simulation study // J. Phys. Chem. C, 2014, vol. 118 (7), p. 3599–3609.
- Tasaki, Y., Okada, T.** Ice chromatography a new physico-chemical approach to water-ice surface // Intern. Snow Science Workshop, Whistler, 2008, p. 1027–1034. – URL: http://arc.lib.montana.edu/snow-science/objects/P__8031.pdf.

Поступила в редакцию
10 августа 2016 г.