

Минералогический состав почв

Цель: Ознакомить студентов с
минералогическим составом почв

План:

- ▶ Формирование минералогического состава почв
- ▶ Первичные минералы и их значение
- ▶ Вторичные минералы и их значение
- ▶ Минеральные преобразования в почвах
- ▶ Контрольные вопросы
- ▶ Список использованной литературы

- ▶ **Минералогический состав почвы** – это основа породы, на которой она образовалась. Поэтому минералогический, химический, гранулометрический состав, физические свойства породы передаются почве. Но в ходе взаимодействия элементарных процессов создаются новообразования, которые характерны почвам. Орштейны, ортзанды, латериты, известняк и другие. Породы, которые составляют почвы, отличаются по происхождению (генезису): моренные, водно-ледниковые и другие наиболее богатые породы и почвы по удержанию химических элементов на ледниковых отложениях и наиболее промытые – водно-ледниковые породы. Однако породы могут быть одного происхождения, но разные по механическому (гранулометрическому) составу, и это также влияет на урожайность почвы. Более плодородные – глинистые, менее плодородные – песчаные почвы.
- ▶ В состав почвообразующих пород и почв входят первичные и вторичные минералы. Первичные минералы образовались в глубоких слоях земли из расплавленной магмы. Вторичные минералы образовались из первичных минералов в поверхностных горизонтах суши земного шара под воздействием климатических и биологических факторов. Первичные минералы сосредоточены преимущественно в механических элементах размером $>0,001$ мм, вторичные- в механических элементах размером $<0,001$ мм.



- ▶ **Первичные минералы.** Наиболее распространенными группами первичных минералов являются кварц, полевые шпаты, амфиболы, пироксены и слюды. Эти немногие минералы составляют основную массу магматических пород. Средний минералогический состав магматических пород следующий (по Ф.У.Кларку)

Минералы	Содержание (в %)
Полевые шпаты	59,5
Кварц	12,0
Амфиболы и пироксены	16,8
Слюды	3,8
Прочие минералы	0,3

Общая характеристика первичных минералов включает следующие основные положения:

- ▶ 1. Первичные минералы входят в состав преимущественно крупных фракций почвы – песчаной и пылеватой, имеющих размер более 0,001 – 0,002 мм.
- ▶ 2. Переходят в состав почвы из магматических и метаморфических пород в результате процессов физического выветривания, не меняя химического состава, то есть являются остаточным материалом.
- ▶ 3. Имеют жёсткую, неподвижную кристаллическую решётку, практически не обладают влагоёмкостью, физико-химической поглотительной способностью.
- ▶ 4. Обилие первичных минералов в твёрдой фазе почв свидетельствует об их относительной молодости. С увеличением возраста почв содержание и число видов первичных минералов постепенно уменьшается. В древних палеоавтоморфных почвах первичные минералы представлены наиболее устойчивыми против выветривания видами.
- ▶ 5. Содержание первичных минералов в почвообразующих породах и почвах коррелирует с гранулометрическим составом. Они составляют 90-98% массы песков, 50-80% массы суглинков, 10-12% массы глин.
- ▶ 6. Последовательность местонахождения первичных минералов такова:
 - ▶ 1. Магматические горные породы (природные ассоциации первичных минералов)
 - ↓ Физическое выветривание, геологический транспорт
 - ▶ 2. Осадочные горные породы. Состоят из первичных и вторичных минералов
 - ↓ Процесс почвообразования
 - ▶ 3. Твёрдая фаза почв, песчаные и пылеватые фракции

По химическому составу первичные минералы можно разделить на следующие 3 группы:

- ▶ Первичные силикаты и алюмосиликаты.
- ▶ Первичный кварц.
- ▶ Прочие минералы.

Первичные силикаты и алюмосиликаты
Строение кристаллической решётки.
Элементарной структурной единицей кристаллической решётки является кремнекислородный тетраэдр $[\text{SiO}_4]$ 4- в центре которого располагается ион Si, в вершинах ионы кислорода

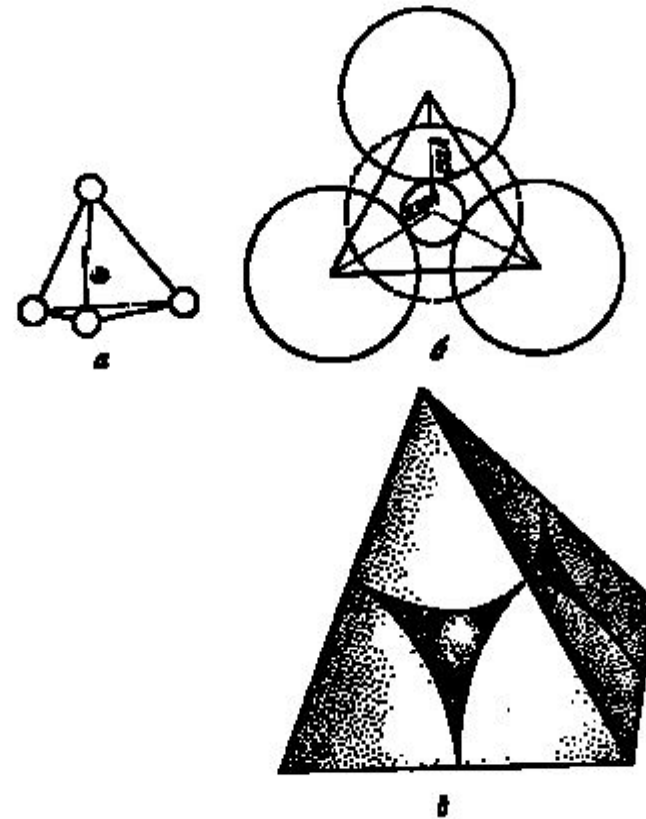


Рис. 1 Кремнекислородный тетраэдр (а) и его проекция на плоскость грани (б). Малый кружок – атом кремния; большие кружки – атомы кислорода; большой кружок, обозначенный пунктиром, - атом кислорода, лежащий вне плоскости чертежа; в – плотнейшая тетраэдрическая упаковка атомов.

В природе известно около 800 видов этих минералов. Причины их разнообразия заключаются в следующем: 1. Различные способы пространственного соединения между собой тетраэдров, о чём будет сказано ниже. 2. Широко происходящие в природе изоморфные замещения кремния другими катионами, чаще всего алюминием, а также трёхвалентным железом, хромом, титаном, германием, цирконием.

Образовавшийся в результате замещения алюмокислородный тетраэдр имеет форму $[AlO_4]^{5-}$

3. Присоединение кристаллической решёткой различных катионов для компенсации избыточных зарядов алюмо- и кремнекислородных тетраэдров.

1.2 Основные группы первичных минералов и их роль в почвах
 Железо-магнезиальные алюмосиликаты В магматических породах их содержание составляет 17%. Поскольку они легко выветриваются, наиболее распространены в молодых почвах на элювии основных, ультраосновных пород. Исчезают в латеритах, красноземах, сформированных на древних корках выветривания. В условиях гумидного климата характерны для аллювиальных почв, сформированных на водно-ледниковых отложениях. ●

Островные силикаты и алюмосиликаты Структурные группы минералов:
 Островные ортосиликаты Кристаллическая решетка образована одиночными, изолированными друг от друга кремнекислородными тетраэдрами, не имеющими общих атомов кислорода. Анионный радикал $[SiO_4]^{4-}$ тетраэдры соединяются между собой катионами Fe, Mg, Be, Zn, Mn, Ca, Sr. Основные диортосиликаты Отличаются от предыдущих тем, что в их структуре наблюдаются обособленные пары тетраэдров, имеющих по одному общему кислороду. Анионный радикал $[Si_2O_7]^{6-}$

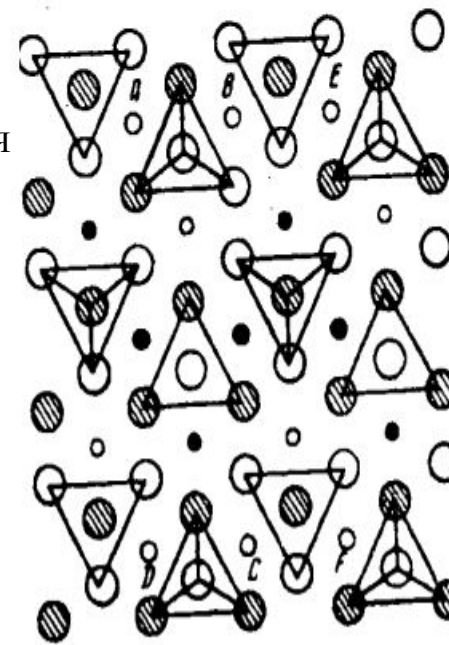


Рис. 2 Структура из обособленных кремнекислородных тетраэдров

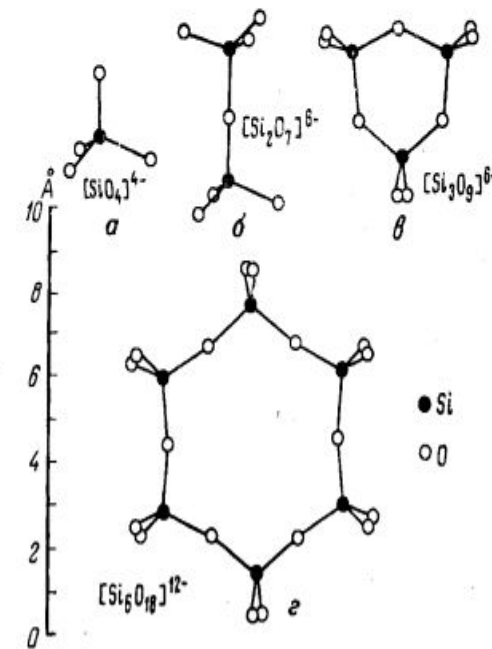


Рис.3 Обособленные кремнекислородные группы в структуре силикатов: 1 – кремний 2 – кислород

- ▶ ● Островные силикаты с кольцевыми анионными радикалами. Они отличаются наличием обособленных кольцевых группировок из трех, четырех или шести тетраэдров. Их радикалы соответственно $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$, $[\text{Si}_4\text{O}_9]^{8-}$, $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$. Виды островных силикатов и алюмосиликатов. Форстерит $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$ Оливин $(\text{Mg},\text{Fe})_2[\text{SiO}_4]$ Фаялит $\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]$ Андрадит $\text{Ca}_3\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]_3$ Альмандин $\text{Fe}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$ Эпидот $\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe})_3 \text{O}(\text{OH})[\text{SiO}_4][\text{Si}_2\text{O}_7]$ Турмалин $(\text{Na}, \text{Ca})(\text{Li}, \text{Mg}, \text{Al})_3(\text{Al}, \text{Fe}, \text{Mn})_6(\text{OH})_4[\text{BO}_3]_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$
- ▶ ● Цепочечные силикаты и алюмосиликаты. Структуры этих силикатов представляют собой обособленные непрерывные цепочки, в которых у каждого тетраэдра по два общих атома кислорода. Радикал структуры $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$ (рис.4).

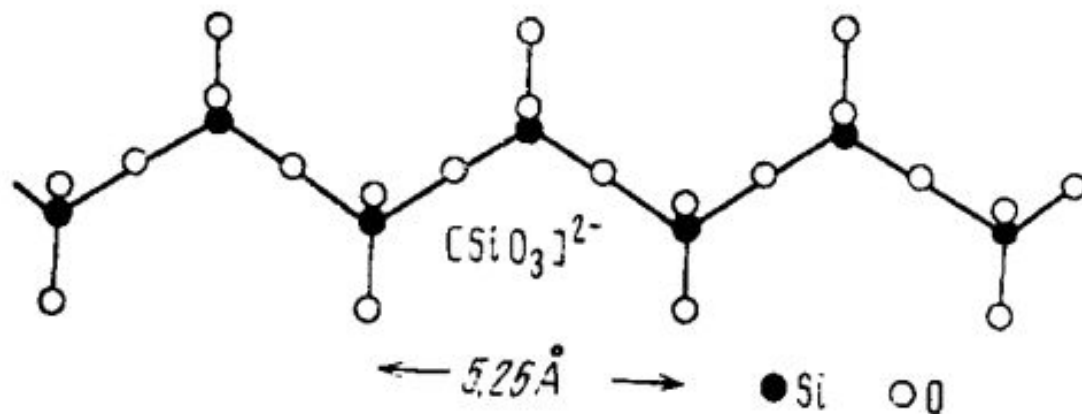


Рис. 4 Цепочка кремнекислородных тетраэдров в структуре пироксенов:
1 – кремний, 2 – кислород

К силикатам с цепочечной структурой относятся важные породообразующие минералы, составляющие группу пироксенов. Это силикаты Ca, Mg, Fe, в которых присутствуют Al, Na, Li. Для пироксенов характерно широкое изоморфное замещение одних катионов другими. Виды цепочечных минералов: Авгит (Ca, Mg) (Mg, Fe²⁺, Fe³⁺, Al) [(Al, Si)₂O₆] Диопсид Ca, Mg [Si₂O₆] Геденбергит Ca, Fe [Si₂O₆] Эгирин Na Fe [Si₂O₆] • Ленточные силикаты и алюмосиликаты Кристаллическая решетка состоит из двоянных цепочек тетраэдров (рис. 5). Кремний значительно замещен алюминием и железом. Отрицательный заряд нейтрализован Ca²⁺, Mg²⁺. Анионный радикал [Si₄O₁₁]⁶⁻

К силикатам ленточной структуры относится большая группа породообразующих и почвообразующих минералов – амфиболов: Роговая обманка (Ca, Na) (Mg, Fe)₄ (Al, Fe) [(Al, Si)₄O₁₁]₂ (OH)₂ Актинолит Ca₅ (Mg, Fe)₅ [Si₄O₁₁] (OH)₂ Тремолит Ca₅ Mg₅ (OH)₂ [Si₄O₁₁]₂ Значение железо-магнезиальных алюмосиликатов 1. Эти минералы являются первоисточником большого количества микроэлементов. 2. При их выветривании образуются монтмориллонитовые глины, хлориты. Первичные слюды Содержание слюд в магматических породах около 4%, причем в кислых породах и развитых на них почвах преобладает мусковитовая слюда, в основных породах – биотитовая. Количество первичных слюд в почвах обуславливается биоклиматическими условиями выветривания и сортировки компонентов осадочных и горных пород. 15 Наиболее значительно содержание слюд в почвах пустынь, в аллювиальных почвах, ирригационных наносах. Меньше всего их в почвах влажных субтропиков, тропиков. Кристаллы слюд вследствие совершенной спайности встречаются во всех гранулометрических фракциях, в том числе коллоидной и предколлоидной. По строению кристаллической решетки первичные слюды относятся к слоистым (листовым) силикатам (рис 6, 7).

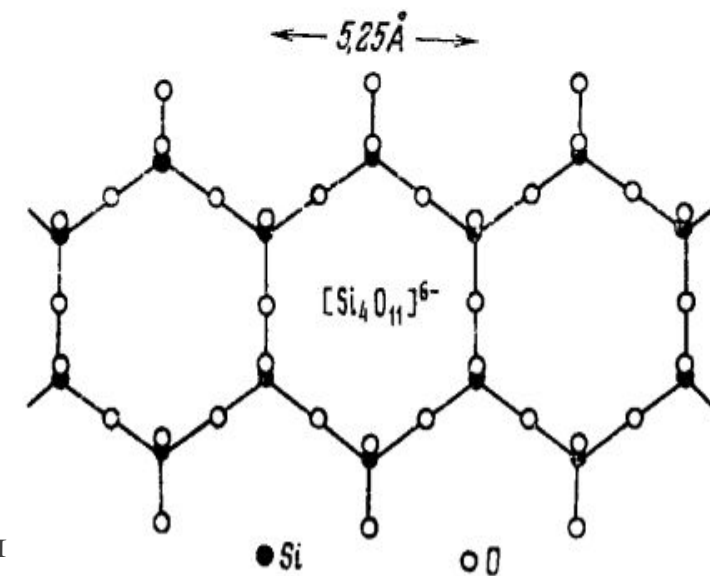


Рис. 5 Лента кремнекислородных тетраэдров в структуре амфиболов: 1 – кремний, 2 – кислород

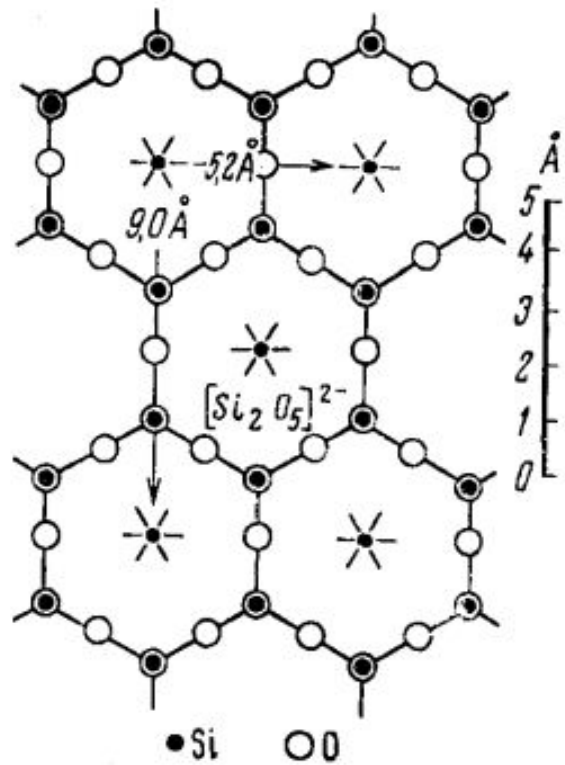


Рис. 6 Лист кремнекислородных тетраэдров

Анионный радикал $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$. Кристаллические решетки образуются чередованием непрерывных плоскопараллельных сеток из гексагональных колец тетраэдров, причем последние имеют одну свободную вершину. Слои соединены катионами Mg, Ca, K, Na, Al, которые находятся в межпакетном пространстве.

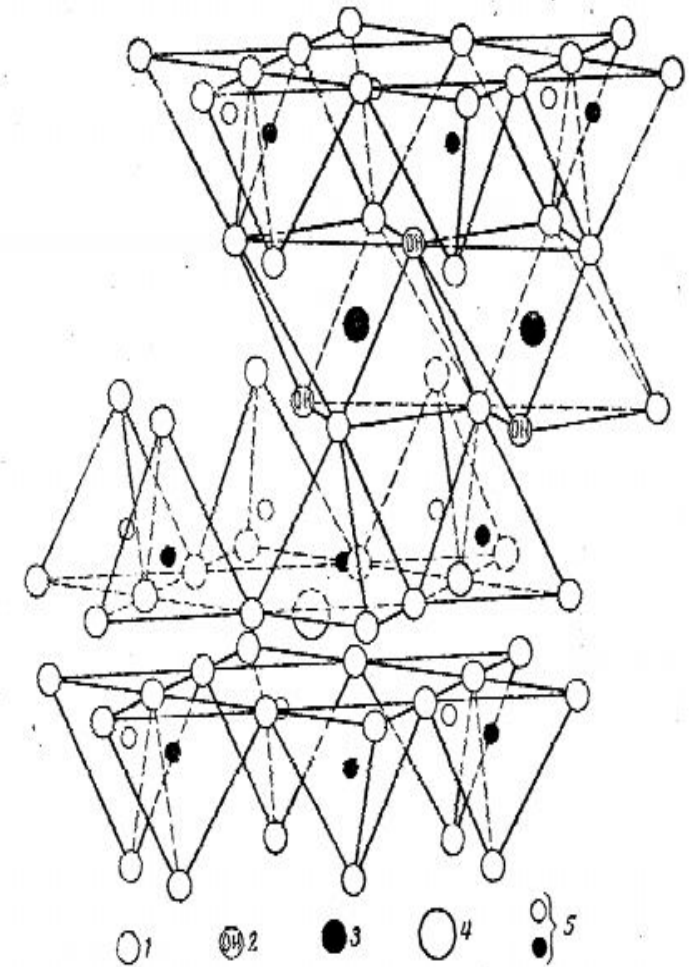


Рис. 7 Схематическое изображение структуры мусковита 1 – кислород; 2 – гидроксилы; 3 – алюминий; 4 – калий; 5 – кремний (на $\frac{1}{4}$ замещён алюминием)

- ▶ В группу слюд входят минералы: мусковитовая (калийная) – $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH}, \text{F})_2$; серицитовая – тонкочешуйчатая разновидность мусковитовой слюды; биотитовая (железо-магнезиальная) – $\text{K}(\text{Fe}, \text{Mg})_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH}, \text{F})_2$; флогопитовая (магнезиальная) – $\text{KMg}_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH}, \text{F})_2$;
- ▶ Наибольшее распространение в почвах и породах имеют силикаты: кварц, полевые шпаты, амфиболы (роговые обманки и пироксены), слюды. В составе магматических пород преобладают полевые шпаты (около 60%), амфиболы и пироксены (около 17%), кварц (12%), слюды (около 4%), прочие (около 7%). В осадочных породах и почвах (рис. 12.1) преобладает кварц (40-60% и более), как наиболее устойчивый к выветриванию, затем идут полевые шпаты (до 20%), слюды (3-7%).
- ▶ Тетраэдры, соединяясь через кислородные ионы, могут образовывать различные сочетания, или типы структур: островные (оливин), ленточные (амфиболы), листовые (слюды), каркасные (полевые шпаты, кварц) (рис. 12.2)



Рис. 12.1. Минералогический состав магматических и осадочных пород

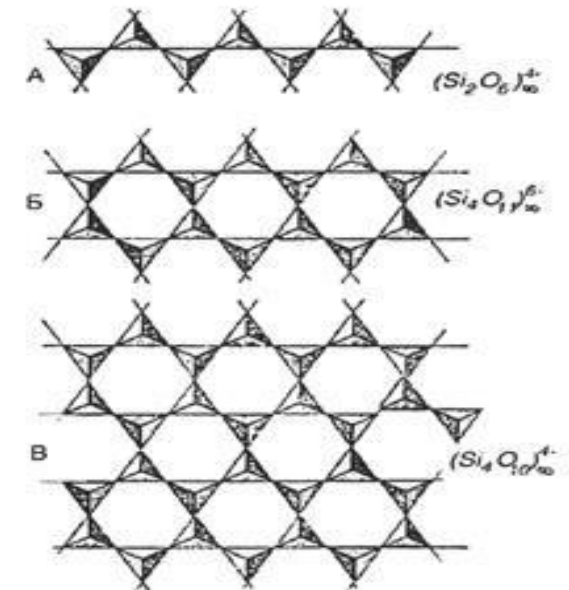


Рис. 12.2. Кремнекислородные радикалы: А — цепочные; Б — ленточные; В — листовые

▶ Вторичные минералы можно разделить на следующие группы: 1. Глинистые; 2. Неглинистые (кристаллические и аморфные), в том числе простые соли (карбонаты, сульфаты, фосфаты, нитраты и т.д.), а также оксиды и гидроксиды железа, алюминия, марганца. Генезис данных минералов включает разнообразные процессы и ниже характеризуется на концептуальном уровне. Их образование протекает в зоне выветривания (гипергенеза) под влиянием экзогенных геологических процессов. Начальным этапом преобразования первичных минералов во вторичные является химическое и биологическое выветривание. При химическом выветривании под воздействием воды, диоксида углерода и кислорода воздуха минералы глубинных зон Земли, возникшие в условиях высоких давлений и температуры, разрушаются с образованием минералов, устойчивых на поверхности литосферы. В результате выветривания значительная часть вещества исходных минералов переходит в раствор, коллоидный или ионный. Вслед за мобилизацией вещества наступает его миграция (геологический транспорт), осуществляемый поверхностными и подземными водами, ветром и т.д. Миграция завершается седиментогенезом, при котором вторичные минералы образуются на дне Мирового океана, в озёрах, болотах. Наглядное представление об образовании вторичных минералов из первичных дают схемы К.Д. Глинки (на примере гидролиза преобладающих в земной коре алюмосиликатов – полевых шпатов). Реакция гидролиза заключается во взаимодействии этих минералов с ионами водорода диссоциированных молекул воды, что приводит к замене катионов щелочных и щелочноземельных металлов (K, Na, Ca, Mg, Ba) их кристаллической решётки на ион H^+ (протон). Высокая активность протона обеспечена его значительной концентрацией в тонких порах породы, высокой плотностью заряда вследствие малого ионного радиуса, слабой гидратацией (гидратная оболочка включает одну молекулу воды с образованием гидроксония H_3O^+), низким координационным числом – 2, в то время как у K^+ , Na^+ , оно составляет 6. Вытесняя катионы, которые компенсируют отрицательный заряд каркасной кристаллической решётки, протон вызывает её деформацию вследствие отталкивания отрицательно заряженных тетраэдров. Затем, после вытеснения части тетраэдрического алюминия, решётка распадается на фрагменты коллоидных размеров: $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$, $Mg(OH)_2$, $SiO_2 \cdot n H_2O$ и т.д.

- ▶ Первая группа продуктов выветривания К ней относятся простые соли – карбонаты, которые при обменных реакциях могут переходить в сульфаты, нитраты, хлориды и т.д. Ежегодно в Мировой океан поступает 2 млрд 735 млн тонн легкорастворимых продуктов выветривания. В бессточных пустынных и полупустынных регионах земного шара ежегодно образуется около 1 млн тонн солей, вызывающих засоление грунтовых вод, почвообразующих пород, почв. На дне водоёмов эти соединения проходят последовательно стадии седиментогенеза, диагенеза, катагенеза. Седиментогенез – выпадение осадка из перенасыщенного раствора, при коагуляции или взаимной коагуляции коллоидных растворов. Так образуются химические осадочные горные породы – галит, сильвин, карналлит, гипс, ангидрид, мирабилит, боксит, лимонит, фосфорит, пиролюзит.

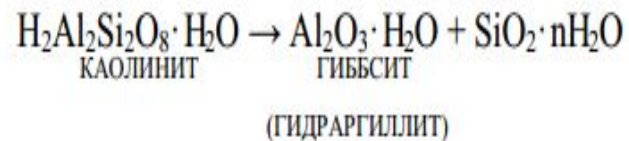
Диагенез включает следующие процессы:

- ▶ Дегидратация;
- ▶ Окислительное минералообразование в группе малоустойчивых компонентов;
- ▶ Восстановительное минералообразование;
- ▶ Перераспределение аутигенных минералов и возникновение стяжений. В стадии диагенеза возникают такие минералы, как марказит, опал, халцедон, кварц, гидрогетит, пиролюзит, барит, целестин, кальцит, сидерит, глауконит, гидрослюды, монтмориллонит.

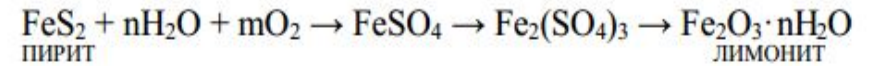
- ▶ Вторая группа продуктов выветривания Представлена коллоидным раствором кремнекислоты $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, который частично в форме золя мигрирует в грунтовые и речные воды. В речных водах на его долю приходится около 11% плотного остатка. Большая их часть кремнекислоты коагулирует и выпадает на месте в форме геля $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (минерал опал), содержащий от 2 до 30% воды. При дегидратации опал переходит в халцедон SiO_2 .
- ▶ Третья группа продуктов выветривания Представлена глинистыми минералами. Пути их образования в природе не ограничиваются процессом выветривания, о чём будет сказано ниже. В соответствии с данными Ф.В. Чухрова, существует следующая взаимосвязь между исходными магматическими и метаморфическими породами и характерными минералами кор выветривания.

Исходные породы	Конечные минералы
Гранит	Каолинит
Гранит, умеренный вынос оснований	Каолинит и монтмориллонит
Мусковито-полевошпатово-биотитовые гнейсы	Монтмориллонит, гидрослюды
Биотитовые гнейсы	Нонтронит, гидрослюды
Мусковитовые гнейсы	Гидрослюды, каолинит
Диориты	Хлориты, гидрослюды, каолинит, гидрогетит
Габбро	Каолинит по полевым шпатам, нонтронит по пироксенам

Глинистые минералы термодинамически достаточно устойчивы, но в условиях жаркого, влажного тропического климата они подвержены дальнейшему выветриванию (процесс латеритизации) с накоплением оксидов и гидроксидов Fe, Al, Ti и др.



Химическое выветривание сульфидов.



Образование минералов в болотах.

Характерные минералы – сидерит FeCO_3 , лимонит $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, вивианит $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Биохимическое минералообразование

Минерализация гуано в условиях жаркого сухого климата привела к образованию месторождения чилийской селитры NaNO_3 .

Минералы железа. Железо содержится в почвах в больших количествах в составе первичных и вторичных минералов. 68 Ниже приводятся группировки почв по содержанию валового железа (Водяницкий Ю.Н., 2003). Более 30% очень высокое 30 – 10% высокое 10 – 5% умеренно высокое 5 – 3% среднее 3 – 1% умеренно низкое 1 – 0,5 низкое Менее 0,5% очень низкое В почвах бореального пояса вторичные минералы железа в составе тонких фракций не бывают преобладающими, но даже при невысоком содержании оказывают большое влияние на свойства почв. Далее перечисляются основные виды минералов. Гематит - Fe_2O_3 (тригональная сингония) связь Fe – O – Fe обуславливает красный цвет латеритов, пермских глин. В латеритах он составляет до 40% валового железа и 1 – 2% массы почв. Минералы гидроксидов железа. Связь Fe – OH придаёт породам и почвам бурый цвет. Характерной особенностью железа является существование полиморфных модификаций, когда при одном и том же химическом составе соединения имеют разную упаковку в кристаллической решётке: гранецентрированную кубическую – γ объемно-центрированную – α гексагональную плотноупакованную – σ Гетит. Имеет химическую формулу $\alpha - FeOOH$. Это низкотемпературная модификация, обладающая ферромагнитными свойствами. Цвет от тёмно-коричневого до желто-бурого, твёрдость 5 – 5,5. Ионы Fe^{3+} находятся в шестерной координации. Лепидокрокит - $\gamma - FeOOH$. Это высокотемпературная (с точки зрения образования) модификация, обладающая антиферромагнитными свойствами. Внешне трудноотличима от гетита, цвет от охристо-жёлтого до тёмно-коричневого. Происхождение экзогенное, гидротермальное. 69 Лепидокрокит образуется в окислительный период, когда Fe^{2+} переходит в Fe^{3+} через фазу зелёных продуктов green rust (лепидокрокит + фужерит) (Ю.Н. Водяницкий, 2008). Фероксигит – наиболее высокотемпературная σ – модификация с формулой $FeOOH$. Ферригидрит - $FeOOH \cdot 2 Fe_2O_3 \cdot 4H_2O$. На микроокислительных барьерах почвенного профиля обуславливает яркие красно-жёлтые пятна на сизой матрице. Часто эти пятна имеют мраморизированную форму. Полиморфные переходы между гетитом, лепидокрокитом, фероксигитом протекают без химических реакций, то есть относятся к фазовым переходам. По распространённости в мелкозёме почв лесной зоны гидроксиды железа располагаются в ряд: гетит > фероксигит > ферригидрит > лепидокрокит. В конкрециях (орштейны, роренштейны) содержание гидроксидов выше, чем в мелкозёме. По распространённости в конкрециях гидроксиды располагаются в следующий ряд: фероксигит > гетит > лепидокрокит \approx ферригидрит. Все гидроксиды железа, кроме гетита, являются термодинамически нестабильными. В геологии совокупность этих минералов часто представлена термином лимонит. Лимонит в подзолисто-глееватых почвах составляет до 38% валового железа. Образует железистые пробки в дренажных трубах, особенно при содержании железа 12 – 15 мг/л.

- ▶ Минералы группы алюминия. Это так называемые глинозёмистые минералы, в сумме составляющие минерал боксит, окрашенный минералами железа в красный цвет. Гиббит (гидраргиллит) – имеет формулу $Al(OH)_3$ или $Al_2O_3 \cdot 3 H_2O$. Минерал аморфный или скрытокристаллический, белый или красновато- белый. В тропических бокситовых почвах образует конкреции, натёки, корки, агрегаты светлого цвета. Бемит – $AlO(OH)$ – это минерал белого или жёлтого цвета, аморфный или скрытокристаллический, по некоторым данным – ромбической сингонии. Характерен для древних аллитизированных почв субтропиков и тропиков.

Ниже перечисляются вторичные фосфаты почв, в той или иной степени доступные растениям.

Название минерала	Химическая формула	Оценка доступности растениям P_2O_5
Брушит	$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	Максимально растворимы, имеют наибольшее значение в минеральном питании растений
Монетит	$CaHPO_4$	
Ортокальций фосфат	$Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O$	
Гидроксилапатит	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	
Варисцит	$Al PO_4 \cdot 2H_2O$	Имеют некоторое значение для поддержания концентрации P_2O_5 в почвенных растворах
Стренгит	$FePO_4 \cdot 2H_2O$	
Вавеллит	$Al_3(PO_4)_2(OH)_3 \cdot 5H_2O$	
Эвансит	$Al_3(PO_4)(OH)_6 \cdot nH_2O$	
Азовскит	$Fe_3(PO_4)(OH)_6 \cdot nH_2O$	
Плюмбогуммит	$PbAl_3(PO_4)_2(OH)_5 \cdot H_2O$	
Таранакит аммония	$H_6(NH_4)_3Al_5(PO_4)_8 \cdot 18H_2O$	Не растворимы
Таранакит калия	$H_6K_3Al_5(PO_4)_8 \cdot 18H_2O$	

Типы засоления почв

Название почв по степени засоления	Содержание растворимых солей, % от массы почвы
Хлоридный и сульфатно-хлоридный тип засоления	
Незасолённые	<0,3
Слабозасолённые	0,3-0,5
Среднезасолённые	0,5-1,0
Сильнозасолённые	1-2
Солончаки	Более 2
Сульфатный и хлоридно-сульфатный тип засоления	
Незасолённые	<0,3
Слабозасолённые	0,3-1,0
Среднезасолённые	1-2
Сильнозасолённые	2-3
Солончаки	3 и более
Содовый и смешанный тип засоления	
Незасолённые	<0,2
Слабозасолённые	0,2-0,5
Среднезасолённые	0,5
Сильнозасолённые	0,5-0,7
Солончаки	>0,7

► Контрольные вопросы :

1. Какие минералы относятся к первичным ?
2. В каких фракциях почв преобладают первичные минералы ?
3. Количественное содержание первичных минералов в почвах разного гранулометрического состава ?
4. Причины разнообразия первичных алюмосиликатов ?
5. Содержание первичных минералов в почвообразующих породах?
6. Какой химический элемент содержится в почве в большом количестве в составе первичных и вторичных минералов?
7. Какие процессы включает диагенез?
8. На какие группы подразделяют вторичные материалы?
9. Первичные минералы по химическому составу делятся на группы?
10. Сколько видов минералов встречаются в природе?

Список использованной литературы:

- ▶ Курс лекции по дисциплине «Почвоведение» Мендыбаев Е.Х.
- ▶ Учебное пособие «минералогический состав почв и почвообразующих пород» Скрыбина О.А. М
- ▶ Материалы сайта: <http://racechrono.ru/>