

**В.В. Гончарук, Г.Н. Пшинко, Т.Г. Тимошенко**

## **ОБЕСФТОРИВАНИЕ ПРИРОДНЫХ ВОД ФИЛЬТРОВАНИЕМ ЧЕРЕЗ ГЛАУКОНИТ, ОБРАБОТАННЫЙ СОЛЯМИ АЛЮМИНИЯ**

*Показано, что использование модифицированного солями алюминия глауконита позволяет снизить содержание фторид-ионов до уровня ПДК. Установлены оптимальные условия модифицирования:  $pH\ 4\div 5$ ,  $C_{Al^{3+}} - 0,15\div 0,2\ \text{мг/дм}^3$ . Для получения воды высокого качества из подземных вод может быть использована смешанная загрузка природной и модифицированной форм глауконита.*

На основании многолетних исследований установлено, что фториды относятся к стабильным ингредиентам природных вод, т.е. со временем самоочистка вод не происходит. На сегодняшний день кондиционирование воды по фторид-ионам – один из относительно сложных методов водоподготовки. Действующих установок не только у нас в стране, но и в развитых странах мало. Повышенное внимание к решению этой проблемы в некоторой мере объясняется тем, что существуют жесткие требования к содержанию фторидов в воде питьевого назначения, так как некоторые токсические компоненты, например нитраты [1], усиливают отрицательное влияние фторидов на здоровье человека вследствие синергетического эффекта. Анализ содержания фторидов в водных объектах разных населенных пунктов Украины [2] показал, что для некоторых регионов концентрация фторид-ионов варьируется в широких пределах и может существенно превышать предельно-допустимые нормы.

Разработке методов обесфторивания воды начали уделять внимание довольно давно [3 – 7]. Показано, что для их извлечения могут быть использованы методы, основанные на осаждении труднорастворимых фторидов металлов, использовании модифицированных солями алюминия природных сорбентов, гранулированных активных углей, активированного оксида алюминия, ионообменных смол анионитов (АН-2Ф в СI форме, ЭДЭ-10Г). В практике обесфторивания воды достаточно распространенным является коагуляционный метод с использованием солей алюминия – сульфатов, основных хлоридов, алюминатов натрия и реагентов, содержащих алюминий [8, 9]. Интенсивный поиск новых материалов, их модифицирование, теоретическое обоснование использования для оптимизации и интенсификации технологии обесфторивания

воды свидетельствует о важности этой проблемы в технологии водочистки. Для обезфторивания вод рекомендовано применение целого ряда материалов: соединений титана, в частности гидратированного гидроксида оксотитана, получаемого растворением в воде гидратированных оксосульфатов [7]; гранулированного активированного оксида алюминия А-1[9]; А1-формы сульфостирольного катионита КУ-2 [10]; гранулированных активных углей АГ-3[11]; клиноптилолита, предварительно модифицированного солями алюминия [12 – 14]; фосфатных соединений [8], в частности гидроксилapatита, который одновременно может быть катионо- и анионообменником [15]; тонкодисперсной фракции ракушняка, обработанного сульфатом алюминия [16]; углеродсодержащих пористых материалов (активный уголь, древесный уголь, обугленные кости – фосфат и карбонат кальция), почв (илистые, песчаные, глинистые) [17, 18].

Кроме осадительных и сорбционно-ионообменных методов, предложено использование баромембранных методов (обратный осмос и нанофильтрация при помощи мембран марок ESPA-1 и ОПАМ-КП) [1, 19]. Особенностью перечисленных методов является то, что каждый из них имеет ограниченную область применения, а также преимущества и недостатки, связанные со сложностью эксплуатации, стоимостью или недостаточной эффективностью очистки. Существенным недостатком некоторых сорбционных методов является невозможность их использования в динамическом режиме очистки из-за высокой дисперсности фильтрующих материалов, поэтому такие сорбенты применимы для очистки сточных вод только в статических условиях, и в технологическом плане они нецелесообразны при очистке больших объемов воды. К тому же некоторые сорбенты проявляют высокую степень связывания фторид-ионов в кислой или щелочной области рН, что делает их непригодными при очистке подземных вод для питьевых целей. Предложенные перспективные баромембранные технологии требуют сложного аппаратного оформления с применением достаточно высоких давлений. При этом происходит практически полное обессоливание водных источников, что значительно удорожает технологию обезфторивания воды. Поэтому для подземных вод более целесообразно применять фильтрационный метод очистки воды с использованием экологически безопасной зернистой загрузки, которая характеризуется, кроме того, еще и низкой стоимостью.

Цель данной работы – поиск новых эффективных материалов для усовершенствования технологии обезфторивания подземных вод. Нами впервые рассмотрена принципиальная возможность применения для обезфторивания воды в динамическом режиме очистки глау-

конитового песка (концентрат Осыковского месторождения фосфоритов) и доломита Докучаевского месторождения (Донецкая обл.), предварительно обработанных солями алюминия. Для оценки их эффективности проведены исследования и с клиноптилолитом (Береговское месторождение) – как одним из наиболее эффективных сорбентов в Al-форме [12, 14]. Глауконит является перспективным минералом для очистки подземных вод в динамическом режиме, поскольку он отличается целым комплексом уникальных свойств благодаря особенностям кристаллической структуры и высокой эффективности при очистке воды от солей жесткости, соединений железа, марганца, тяжелых металлов и радионуклидов, органических соединений и др. Авторы [20] показали достаточно высокую эффективность глауконита, модифицированного оксигидратной пленкой марганца (солями  $MnCl_2$  и  $KMnO_4$ ) Уральского месторождения для очистки воды от соединений Fe(II, III). За рубежом глауконит также широко используется в промышленных установках в качестве фильтрующей загрузки для удаления соединений железа и марганца [21 – 23]. Кроме того, запасы этого минерала в Украине достаточно большие, особенно качественные глауконитовые пески в Хмельницкой области с содержанием основного минерала 50 – 70%. Выбор доломита обусловлен возможностью использования его в динамическом режиме очистки. Кроме того, при обработке солями алюминия для получения гидроксоформ алюминия затраты щелочного реагента при модифицировании солями алюминия минимальные, поскольку в водных растворах в присутствии доломита устанавливается щелочная среда.

**Методика эксперимента.** На практике модифицирование сорбентов алюминием проводят обработкой с использованием различных концентраций его солей. В нашей работе оптимальные концентрации солей алюминия ( $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ ) для модификации минералов определяли экспериментально, осаждение гидроксоформ алюминия NaOH контролировали рН-метрически. Это обусловлено тем, что для доломита водные суспензии имеют щелочную реакцию, а глауконит оказывает буферирующее воздействие на равновесные растворы, и кислые растворы сульфата алюминия частично нейтрализуются водными суспензиями минералов.

В статических условиях сорбцию фторид-ионов проводили при объеме раствора 50  $дм^3$ , навеске сорбентов – 0,4000 г. Фракция сорбентов составляла для глауконита < 0,25 мм, для доломита и клиноптилолита – 0,25÷0,5мм, такие же фракции сорбентов использованы и в динамических условиях.

Для изучения очистки воды в динамическом режиме в колонки с внутренним диаметром 12  $см^3$  засыпали 3 г модифицированных сорбен-

тов и пропускали через них модельную воду с содержанием  $10 \text{ мг/дм}^3$  фторид-ионов. Фильтрат отбирали в мерные колбы емкостью  $25 \text{ см}^3$  и определяли остаточное содержание фторид-ионов. Скорость фильтрования составляла  $0,5$  и  $1,0 \text{ см}^3/\text{мин}$ . Равновесную концентрацию фторид-ионов находили потенциометрическим методом на иономере И-160М с использованием ионселективного электрода ЭЛИС-131F [24]. Концентрацию алюминия определяли при помощи алюминона [25].

Рентгенофазовый анализ минералов проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2,0 с двумя щелями Соллера с отфильтрованным  $\text{CoK}_\alpha$ -излучением.

**Результаты и их обсуждение.** Фтор в подземных водах находится обычно в анионной форме, а природные формы минералов являются катионообменниками. Поэтому для обесфторивания воды заряд поверхности минералов изменяли для придания им основных свойств формированием гидроксокомплексов алюминия.

Идентификацию образцов минералов, используемых в нашей работе, проводили на основании данных рентгеноспектрального анализа. На рентгенограмме (рис. 1, а) видны рефлексы, характерные для глауконита:  $1,027$ ;  $0,499 - 0,451$ ;  $0,258$  и  $0,151 \text{ нм}$ , для кварца характерны хорошо выраженные рефлексы  $0,424$ ;  $0,334 \text{ нм}$ . Сигналы  $0,2135$  и  $0,1813 \text{ нм}$ , которые также характерны для кварца, совмещены с сигналами для сидерита и апатита, о чем свидетельствуют отражения  $0,276$  и  $0,1838 \text{ нм}$ . Рефлексы  $0,303$ ;  $0,418$  и  $0,269 \text{ нм}$  характеризуют наличие примесей, таких, как соответственно кальцит, полевой шпат и гётит.

На рентгенограмме (рис.1, б) четко видны рефлексы, характерные для клиноптилолита:  $0,900$ ;  $0,396$ ;  $0,434$ ;  $0,297$ ;  $0,790$ ;  $0,510$ ;  $0,465 \text{ нм}$ . О наличии кварца свидетельствуют выраженные рефлексы:  $0,334$ ,  $0,212$  и  $0,181 \text{ нм}$ . Незначительная примесь полевого шпата видна из характерных отражений с пиками  $0,320$  и  $0,322 \text{ нм}$ . Незначительная примесь монтмориллонита фиксируется по очень слабому пику  $0,118 \text{ нм}$ .

Как следует из анализа порошковой дифрактограммы (рис.1, в), образец доломита практически мономинерален и содержит, помимо  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  (рефлексы  $0,368$ ;  $0,290$ ;  $0,267$ ;  $0,254$ ;  $0,241$ ;  $0,220$ ;  $0,206$ ;  $0,201 \text{ нм}$ ), незначительные ( $2 - 3 \%$ ) примеси кварца ( $0,427$ ;  $0,334 \text{ нм}$ ) и кальцита (рефлексы  $0,334$ ;  $0,304$ ;  $0,191$ ;  $0,188 \text{ нм}$  и др.).

В большинстве предложенных технологий обесфторивания сорбционными методами в начале процесса очистки вводят соли алюминия для модифицирования сорбентов. Недостатками такой обработки являются значительное подкисление воды, загрязнение воды солями алюминия и повышение ее агрессивности. Поэтому был использован метод получения фильтрующей загрузки, как более целесообразный [10], предварительной

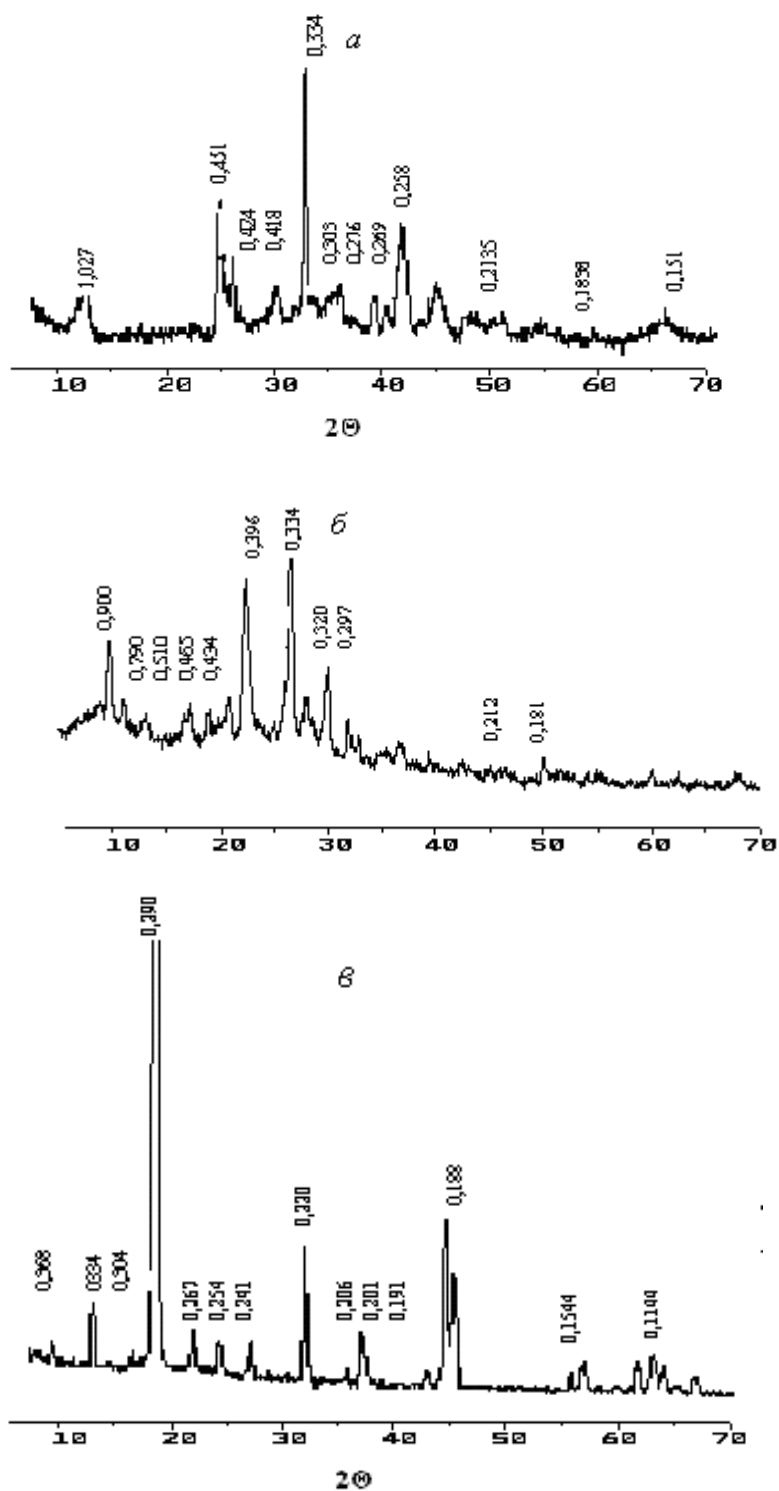


Рис. 1. Дифрактограммы образцов глауконита (а), клиноптилолита (б) и доломита (в)

обработкой солями алюминия с последующей отмывкой от их избытка. Теоретически по известным константам устойчивости образующихся комплексных соединений  $\text{Al}(\text{OH})\text{F}_2$  и  $\text{Al}(\text{OH})_2\text{F}$  можно рассчитать выход алюмофторидных комплексов (для многих алюминийфторидных комплексов константы устойчивости известны). Однако на практике определить равновесную концентрацию каждого образующегося компонента довольно сложно, поскольку на процесс их образования существенно влияет не только концентрация  $\text{OH}$ -ионов, но и концентрация солей алюминия.

Поэтому для установления оптимальных условий модифицирования сорбентов алюминием было изучено влияние  $\text{pH}$  водной среды и концентрации солей алюминия. При обработке 10 г клиноптилолита и глауконита  $50 \text{ см}^3$  0,1%-ного ( $4,16 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ ) раствора соли  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  при разных значениях  $\text{pH}$  установлено, что больше алюминия сорбируется на поверхности минералов в диапазоне  $\text{pH}$  4÷5 (рис.2, а). Учитывая исходную концентрацию  $\text{Al}(\text{III})$  [26], можно сделать предположение о преимущественном образовании его полимерных катионных гидроксоформ, что, безусловно, будет способствовать образованию алюминиевых комплексов с фторидом на поверхности минералов.

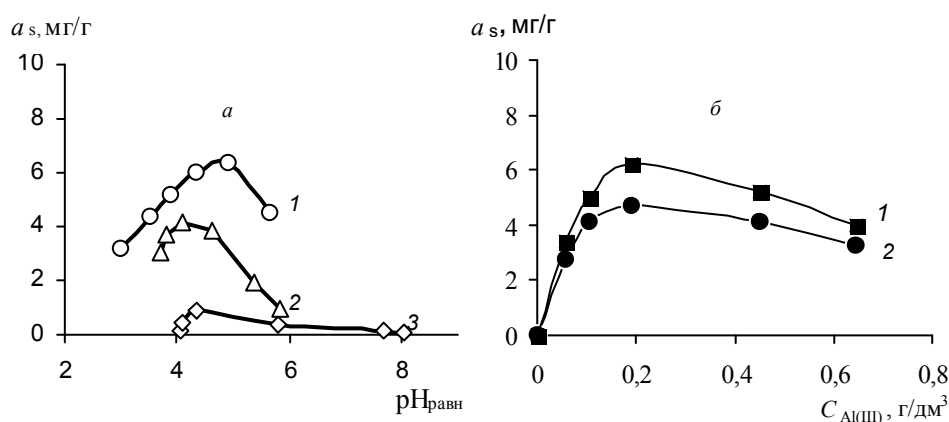


Рис. 2. Зависимость величины адсорбции фторид-ионов ( $a_s$ ) от  $\text{pH}$ -среды (а – 0,1 %-ный раствор  $\text{AlCl}_3$ ;  $m_{\text{сорб}} - 10,0 \text{ г}$ ,  $V - 50 \text{ см}^3$ ) и концентрации солей алюминия (б –  $m_{\text{сорб}} - 1,0 \text{ г}$ ,  $\text{pH} 4$ ,  $V - 50 \text{ см}^3$ ,  $C_0^{\text{Al(III)}} - 2,7 \text{ г/дм}^3$ ) при модифицировании клиноптилолита (1), глауконита (2) и доломита (3) солями алюминия

Именно поэтому значение  $\text{pH}$  имеет решающее значение в модифицировании сорбентов солями алюминия, что приводит не только к повышению сорбции алюминия на поверхности минерала, но и к экономии этого реагента при обработке исходных минералов. Как видно из данных

рис. 2, а, наименьшие величины сорбции алюминия наблюдаются для доломита, что объясняется его невысокой обменной емкостью, а также агрессивным воздействием солей алюминия при модификации, так как в кислой области рН наблюдается выделение пузырьков газа, что свидетельствует о частичном растворении минерала. Определена оптимальная концентрация соли алюминия (рис. 2, б): при концентрации  $0,15 \div 0,2$  г/дм<sup>3</sup> алюминия сорбируется наибольшее его количество, которое соответствует  $0,74 \div 0,98$  г/дм<sup>3</sup> по  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,1 %-ный раствор). При более высокой концентрации алюминия наблюдается образование белых аморфных осадков, по-видимому, гидроксидов алюминия, и величина сорбции алюминия снижается. Как видно из рис.2, б, для клиноптилолита и глауконита величина адсорбции примерно одинакова, несмотря на то, что клиноптилолит имеет более высокую катионообменную емкость для пылевидной фракции, что обусловлено только разным фракционным составом минералов – соответственно  $0,25 \div 0,5$  и  $< 0,25$  мм.

Для выяснения состояния алюминия в водных растворах с концентрацией, соответствующей таковой модифицирующего раствора 0,11 % (для сравнения приведено распределение и для более высокой концентрации алюминия – 0,5 % по безводной соли алюминия), проведен расчет его форм на основе констант гидролиза в зависимости от рН среды (рис.3).

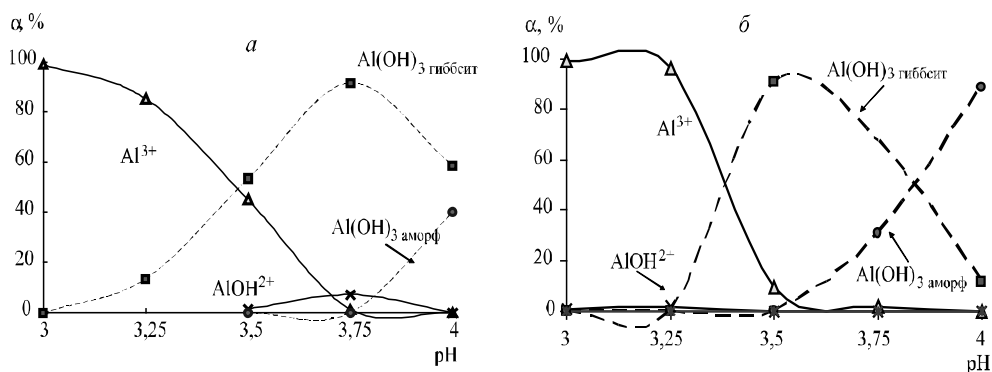


Рис. 3. Распределение гидроксокомплексов алюминия от рН среды в водных растворах при концентрациях 0,1 (а) и 0,5 % (б) – по безводной соли алюминия, что соответствует  $4 \cdot 10^{-2}$  и  $2 \cdot 10^{-1}$  М по иону алюминия

Как видно, в оптимальной области рН модифицирования минерала, что определена нами экспериментально, образуются преимущественно кристаллическая (гиббсит) и аморфная формы гидроксида алюминия –  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Однако в более концентрированных растворах (рис. 3, б) доля гиббсита значительно меньше, чем в 0,1 %-ных растворах (рис. 3, а), и

величина сорбированного алюминия также снижается с повышением его концентрации при рН 4,5. Это свидетельствует о механизме преимущественного осаждения алюминия на поверхности минерала за счет достройки кристаллической структуры глауконита гиббситом, в то время как аморфные формы легко удаляются при отмывке минерала от избытка солей алюминия. Проведенные исследования показали, что вклад ионного обмена в модификацию минерала солями алюминия незначительный.

Сорбцию фторидов (рис. 4) изучали с использованием модифицированных образцов глауконита и клиноптилолита, полученных в оптимальных условиях.

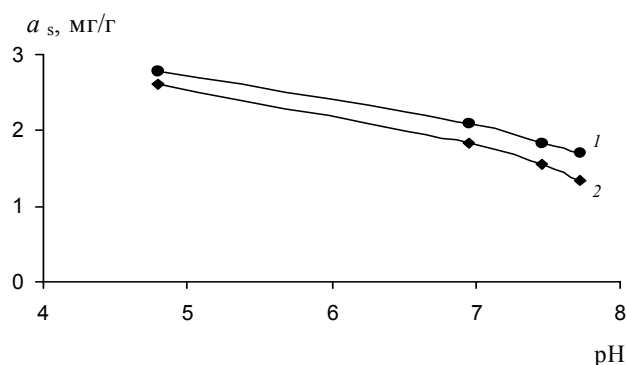


Рис. 4. Влияние pH на величину сорбции ( $a_s$ ) фторид-ионов минералами, обработанными солями алюминия: 1 – клиноптилолит, 2 – глауконит ( $m_{\text{сорб}} = 0,4 \text{ г}$ ,  $V_{\text{пробы}} = 50 \text{ см}^3$ )

Как видно из указанного рисунка, с повышением pH величина сорбции снижается, что свидетельствует об анионообменном характере сорбции фторид-ионов.

На рис. 5 показаны изотермы сорбции фторид-ионов, проведенной в статических условиях при pH 4, и рассчитаны коэффициенты в соответствии с уравнениями Фрейндлиха и Лэнгмюра (таблица). Полученные изотермы сорбции, описанные по уравнению Лэнгмюра, свидетельствуют об энергетической однородности всех исследованных сорбентов. Величины коэффициентов, рассчитанные по уравнению Фрейндлиха, свидетельствуют, однако, о невысоком сродстве фторидов к модифицированным минералам, что позволяет сделать вывод: все три исследованных сорбента, с энергетической точки зрения, практически одинаковы, предельная сорбция фторид-ионов для минералов составляет 6,4 – 7,4 мгF<sup>-</sup>/г сорбента (см. таблицу).



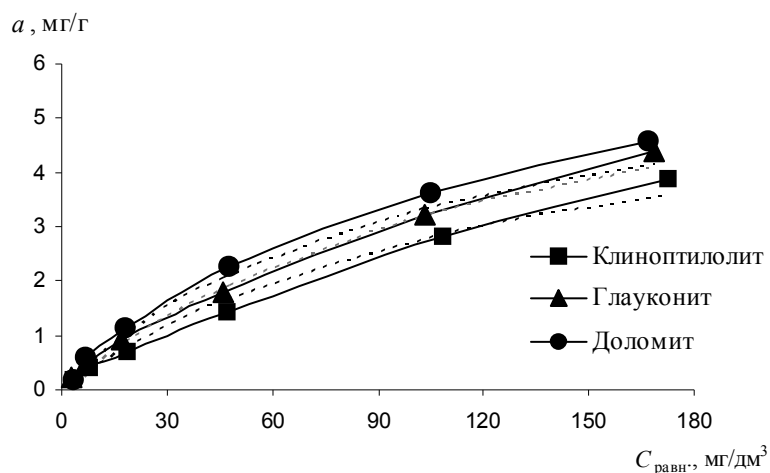


Рис. 5. Изотермы сорбции фторид-ионов на минералах, обработанных солями алюминия (рН 4,  $m_{сорб} = 0,4$  г,  $V_{проб} = 50$  см<sup>3</sup>); символы – экспериментальные данные, сплошные линии – рассчитанные по Ленгмюру, пунктирные линии – рассчитанные по Фрейндлиху

Коэффициенты эмпирических уравнений сорбции фторид-ионов при рН 4 на минералах, обработанных солями алюминия

Минерал	По Фрейндлиху			По Ленгмюру		
	$b$	$n$	R*	$k$	$a_{\infty}$ , мг/г	R*
Глауконит	0,0779	1,322	0,96	0,0073	6,4475	0,99
Доломит	0,1138	1,389	0,95	0,0095	6,7114	0,98
Клиноптилолит	0,0802	1,284	0,96	0,0073	7,4019	0,95

\*Корреляционный коэффициент.

Для удаления фторид-ионов из воды подземной скважины в динамических условиях был исследован модифицированный глауконит. Выходные кривые сорбции фторидов показали (рис. 6), что до уровня ниже ПДК ( $1/K = 0,05$ ) при исходном содержании 10 мг/дм<sup>3</sup> очищается 300 см<sup>3</sup> воды при скорости фильтрации 0,5 см<sup>3</sup>/мин, т.е. рабочая емкость поглощения фторидов – 0,95 мг/г. Это является достаточно характерным показателем.

затем, обусловленным, в первую очередь, высокой дисперсностью и фильтрующей способностью глауконитового песка.

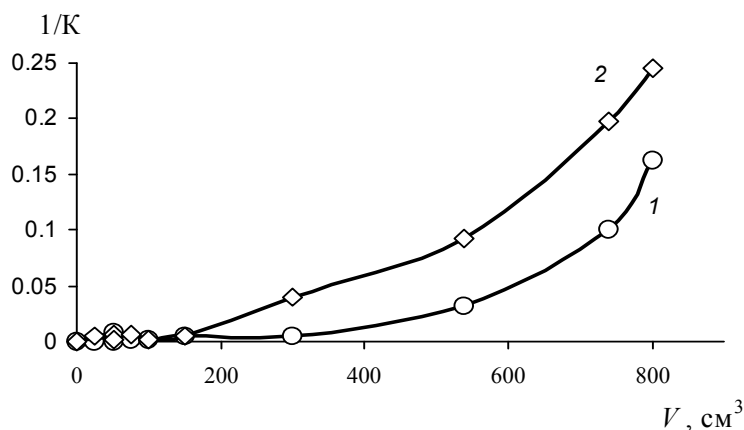


Рис. 6. Выходные кривые сорбции фторид-ионов модифицированным глауконитом при концентрации фторидов в исходной воде  $10 \text{ мг/дм}^3$  и скорости фильтрации  $0,5$  (1),  $1 \text{ см}^3/\text{мин}$  (2) ( $K$  – соотношение концентрации фторидов в исходной и очищенной водах)

**Выводы.** Таким образом, на основании проведенных исследований можно рекомендовать модифицированный солями алюминия глауконитовый песок в качестве перспективного сорбента при обезфторивании вод. Для обеспечения высокой степени очистки и высокой фильтрующей способности использование глауконитового песка (даже пылевидной фракции) может быть успешным при очистке подземных вод в динамическом режиме от избыточного содержания фтора. Кроме того, известно [20], что природная форма сорбента – глауконит достаточно эффективна для кондиционирования воды и по ионам тяжелых металлов, в том числе железа, марганца, характерных компонентов подземных вод, что позволяет использовать смешанную загрузку природной и модифицированной форм минерала при получении воды высокого качества для питьевых целей, а свойство глауконита – буферировать раствор сорбата способствует сохранению значения pH исходной воды.

**Резюме.** Показано, що використання модифікованого солями алюмінію глауконіту дозволяє знизити вміст фторид-іонів до рівня ГДК. Встановлено оптимальні умови модифікування: pH  $4 \div 5$ ,  $C_{\text{Al}^{3+}} - 0,15 \div 0,2 \text{ мг/дм}^3$ . Для одержання води високої якості з підземних джерел може бути використане змішане завантаження природної та модифікованої форм глауконіту.

**FLUORIDE REMOVAL FROM NATURAL WATERS BY  
FILTRATION THROUGH GLAUCONITE PROCESSED WITH  
ALUMINUM SALTS**

Summary

It was shown that the use of glauconite modified by aluminium salts allows the decrease of fluoride-ions concentration to the MPC level. The optimal conditions for glauconite modification was established: pH 4÷5,  $C_{Al^{3+}}$  – 0,15÷0,2 mg/l. We propose the use of mixed loading with nature and modified forms of glauconite for reception of high quality drinking water from underground waters.

1. *Горишний Б.М., Костенко В.А.* // Материалы наук. практ. конф. (Полтава, 4 – 5 червня 1993 р.). – Полтава, 1993. – С.19 – 20.
2. *Левінський О.М., Головаш Е.А., Чидуга Б.Е та ін.* //Наук. записки. Хім. науки і технології. – 2006. – **55**. – С.78 – 82.
3. *Золотова Е.Ф., Асс Г.Ю.* Очистка воды от железа, фтора, марганца и сероводорода. – М.: Стройиздат, 1975. – 176 с.
4. *Николадзе Г.И.* Улучшение качества подземных вод. – М.: Стройиздат, 1987. – 239 с.
5. *Фрог Б.Н., Шевченко А.П.* Водоподготовка /Учеб. пособие для ВУЗов. – 2 изд. – М.: МГУ, 2003. – 680 с.
6. *Клячко В.А.* Исследования по водоподготовке. – М.: Госстройиздат, 1959. – 120 с.
7. *Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И., Николаева З.В.* Очистка воды от фтора. – М.: ВНИИ ВОДГЕО, 1952. – 20 с.
8. *Локишин Э.П., Беликов М.Л.* // Журн. прикл. химии. – 2003. – **76**, №9. – С. 1505 – 1510.
9. *Берендеева В.Л., Вахнин И.Г., Гороновский И.Т.* // Химия и технология воды. – 1985. – **7**, №3. – С.87 – 88.
10. *Самченко З.А., Гороновский И.Т., Вахнин И.Г.* //Там же. – 1985. – **7**, №2. – С.77 – 79.
11. *Слипченко В.А., Малицкая Т.Н., Бондаренко Н.А., Кисленко В.Л.* // Химия и технология воды. – 1984. – **6**, № 3. – С.270 – 274.
12. *Кравченко В.А., Кравченко Н.Д. Руденко Г.Г., Тарасевич Ю.И.* //Там же. – 1990. – **12**, №7. – С.647 – 649.
13. *Матвієнко О.М.* //Наук. вісн. буд-ва. – 2003. –Вип.21. – С.127 – 129.
14. *Матвієнко О.М.* //Автореф. дис... канд.техн.наук. – Київ, 2005. – 18 с.
15. *Шкуткова Е.В., Тарасевич Ю.И.* // Химия и технология воды.– 2004. – **26**, №6. – С.556 – 566.

16. *Поладян В.С., Власович Л.М., Андрианов А.М.* // Там же. – 1993. – **15**, № 9/10. – С.662 – 664.
17. *Harrington L.F., Cooper E.M.* // J. Colloid and Interface Sci. – 2003. – **267**, N2. – P. 302 – 313.
18. *Abe I., Iwasaki S., Tokimoto T., Kawasaki N., Nakamura T., Tanada S.* //Ibid. – 2004. – **275**, N 1. – P.35 – 39.
19. *Сухарев Ю.И., Кувыкина Е.А.* //Химия и хим. технология. – 2002. – Вып. 1(14). – С.62 – 66.
20. *Knocke W.R., Hamor I.R., Thomson C.P.* // J.Amer.Water Works Assoc. – 1988. – **80**, N12. – P.65 – 70.
21. *Viraraghavan T., Winchester E.L., Brown G.J., Wasson G.P., Landine R.C.* // Ibid. – 1987. – **79**, N8. – P.43 – 48.
22. *Сухарев Ю.И., Черногорова А.Е., Кувыкина Е.А.* //Химия и хим. технология. – 1999. – Вып. 3. – С.64 – 69.
23. *ГОСТ 4386-89.* Вода питьевая. Методы определения массовой концентрации фторидов. – М.: Изд-во стандартов, 1990.– С.1 – 13.
24. *ГОСТ 18165-89.* Вода питьевая. Метод определения массовой концентрации алюминия.– М.: Изд-во стандартов, 1990.– С.80 – 83.
25. *Пилипенко А.Т., Фалендыш Н.Ф., Пархоменко Е.П.* // Химия и технология воды. – 1982. – **4**, №2. – С.136 – 150.
26. *Kilislioglu A., Bilgin B.* //Radiochim.Acta. – 2002. – **90**. – P.155 – 160.

Ин-т коллоид. химии и химии воды  
им. А.В. Думанского НАН Украины,  
г. Киев

Поступила 27.11.2007