

**Е.И. Янушевская, В.И. Супрунчук, Е.В. Иванюк**

## **ВЛИЯНИЕ ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИНА НА ФИЛЬТРУЕМОСТЬ ГИДРОКСИДОВ Pb(II) И Cd(II) ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ**

Национальный технический университет Украины  
"Киевский политехнический институт"  
l\_rrr@ukr.net

*Представлены результаты исследований, проведенных с целью оптимизации процесса удаления Pb(II) и Cd(II) с использованием полигексаметиленгуанидина (ПГМГ) из водных растворов. Методами полярографии, ИК-спектроскопии, рН-метрии установлено образование соединений хемосорбционного типа ионов вышеуказанных металлов с ПГМГ. Показано положительное влияние ПГМГ на седиментацию и фильтрацию осадков гидроксидов Pb(II) и Cd(II).*

**Ключевые слова:** взаимодействие полигексаметиленгуанидина гидрохлорида с Cd(II) и Pb(II), седиментация, флокулянт, фильтрация.

**Введение.** Удаление ионов тяжелых металлов из сточных вод в действующих технологиях сталкивается с проблемами, связанными с отделением осадков, их фильтрованием и, как следствие, недостаточной степенью очистки от ионов загрязнителей [1]. Применение в качестве флокулянта полигексаметиленгуанидина гидрохлорида (ПГМГ ГХ, далее ПГМГ), который относится к водорастворимым полимерам комплексного действия и проявляет свойства биоцида, заслуживает внимания в технологическом аспекте. При использовании ПГМГ проявляются как его флокулирующие свойства, так и способность образовывать соединения с ионами металлов [2]. Последнее изучено недостаточно.

Применение ПГМГ при совместной с сульфатом алюминия обработке днепровской и деснянской вод показало, что добавление флокулянта при коагуляционной очистке позволяет улучшить процесс осветления, повысить качество фильтрата по основным показателям и сократить дозу коагулянта [3].

© Е.И. Янушевская, В.И. Супрунчук, Е.В. Иванюк, 2016

Таким образом, низкая токсичность ПГМГ ГХ [4], которая обеспечивает безопасность окружающей среды при совмещении важных для практического применения физико-химических свойств, обуславливает перспективу его использования для очистки воды от ионов тяжелых металлов и других примесей.

Цель данной работы – экспериментальное выявление взаимодействия ПГМГ с ионами Cd(II) и Pb(II) и определение его влияния на седиментацию и фильтрование осажденных гидроксидов указанных металлов из водных растворов (Cd(II) и Pb(II)  $\approx$  1 г/дм<sup>3</sup>).

**Методика эксперимента.** Взаимодействие ПГМГ с Cd(II) и Pb(II) и его влияние на седиментацию и фильтрование изучали при использовании растворов ПГМГ (0,24 моль/дм<sup>3</sup>); Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, ГОСТ 6262-79, "ч.д.а." (Cd(II) – 1,0 моль/дм<sup>3</sup>); Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ГОСТ 4236-77, "ч.д.а." (Pb(II) – 1,0 моль/дм<sup>3</sup>); HCl, ГОСТ 3118-77, "х.ч." (1,0 моль/дм<sup>3</sup>).

Гидроксиды Cd(II) и Pb(II) осаждали при помощи суспензии Ca(OH)<sub>2</sub> (1,0 моль/дм<sup>3</sup>), ГОСТ 8253-56. Эксперименты проводили на модельных растворах с установленным содержанием вышеуказанных поллютантов.

При исследовании взаимодействия ПГМГ с ионами кадмия и свинца использовали методы полярографии (полярограф универсальный ПУ-1), ИК-спектроскопии (ИК-спектрограф Varian Scimitar 1000 FT-IR); pH растворов измеряли на pH-метре (Portlab 102 pHMeter). Седиментацию осадков, образующихся при осаждении Pb(II) и Cd(II), изучали на торсионных весах (WAGA TORSYJNA-WTW). Приготовление суспензий к седиментации и фильтрованию проводили на установке Джар-тест Норвежского института природных ресурсов. Согласно программе установки в раствор с известным содержанием иона металла дозировали суспензию Ca(OH)<sub>2</sub>, интенсивно перемешивали одну минуту, после чего добавляли ПГМГ и перемешивали еще 30 с. После введения всех компонентов формирование осадков продолжалось при медленном перемешивании в течение 10 мин. Осадки фильтровали при постоянном разрежении, создаваемом буферной емкостью, которая по объему более чем на порядок превышала фильтроприемник.

**Результаты и их обсуждение.** *Взаимодействие ПГМГ с Cd(II) и Pb(II).* Образование соединений Cd(II)-ПГМГ и Pb(II)-ПГМГ происходит в результате изменения pH растворов. Для этого растворы солей Cd(II) и Pb(II) (Pb(II) и Cd(II) – 0,24 моль/дм<sup>3</sup>) смешивали с эквимолярным

по гуанидиновой группе раствором ПГМГ в соотношении 1:1 и измеряли рН образованной смеси. Перед смешением рН раствора ПГМГ (рН 10) доводили соляной кислотой до рН раствора соли металла (табл. 1).

Таблица 1. Изменение рН растворов при образовании соединений Cd(II)-ПГМГ и Pb(II)-ПГМГ

Ионы	Раствор соли металла			Раствор смеси металл-ПГМГ		
	C, моль/дм <sup>3</sup>	рН	[Me(OH) <sup>+</sup> ], моль/дм <sup>3</sup>	рН	[Me(OH) <sup>+</sup> ], моль/дм <sup>3</sup>	Расход H <sup>+</sup> , моль/дм <sup>3</sup>
Pb(II)	0,24	4,4	$0,95 \cdot 10^{-4}$	4	$4 \cdot 10^{-5}$	$1,15 \cdot 10^{-4}$
Cd(II)	0,24	5,65	$10,7 \cdot 10^{-5}$	5,35	$5,3 \cdot 10^{-5}$	$3,23 \cdot 10^{-6}$

Как видно из указанной таблицы, при взаимодействии ПГМГ с Cd(II) и Pb(II) среда становится более кислой вследствие вытеснения H<sup>+</sup> протонированной гуанидиновой группы полимера и образования соединений Cd(II)-ПГМГ и Pb(II)-ПГМГ.

Расход H<sup>+</sup> с учетом изменения рН при снижении концентрации Me(OH<sup>+</sup>) за счет нейтрализации составляет  $3,23 \cdot 10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup> в случае Cd(II) и  $1,15 \cdot 10^{-4}$  – Pb(II) (см. табл. 1). Это можно объяснить тем, что во взаимодействие вовлекается ограниченное количество гуанидиновых групп в результате того, что молекула ПГМГ при повышении концентрации раствора сворачивается в клубок [5], а активными являются только группы, контактирующие с раствором.

К подобному выводу приводит и анализ полярограмм, полученных при полярографировании растворов: Cd(II) – 1,58, Pb(II) – 1,9 ммоль/дм<sup>3</sup>; концентрация ПГМГ варьировалась в интервале (0,23 ÷ 41) ммоль/дм<sup>3</sup>.

На полярограммах восстановления Cd(II) (рН 6,5) и Pb(II) (рН 6) в отсутствие и присутствии ПГМГ наблюдается одна волна со значениями соответственно –683 и –520 мВ, что свидетельствует как о неизменной природе деполаризатора в присутствии ПГМГ, так и о восстановлении аквакомплексов Cd(II) и Pb(II) [6]. Концентрации аквакомплексов в растворе, вычисленные на основании значений диффузионных токов с использованием их коэффициентов диффузии [6], представлены на рис. 1.

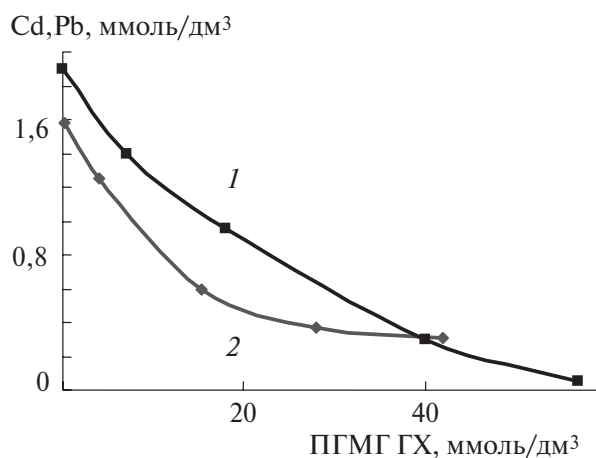


Рис. 1. Изменение концентрации аквакомплексов Cd(II) и Pb(II) при повышении концентрации ПГМГ при полярографировании водных растворов систем Pb(II)-ПГМГ (1) и Cd(II)-ПГМГ (2).

Из указанного рисунка следует, что концентрация деполаризатора, вычисленная с использованием диффузионных токов полярографических волн в интервале концентраций ПГМГ (0,23 ÷ 15,4) ммоль/дм<sup>3</sup>, снижается более чем в четыре раза, что соответствует участию в реакции  $>1 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> ионов металла, а это существенно выше по сравнению с концентрацией высвобождающихся Н<sup>+</sup> гуанидиновых групп при более концентрированных растворах, используемых для рН-метрии. Последнее свидетельствует, что в более разбавленных растворах молекулы ПГМГ "разворачиваются", обеспечивая доступность для реакции хемосорбции большего количества гуанидиновых групп.

Образцы для ИК-спектроскопии приготавливали смешиванием солей Cd(II) и Pb(II) (Pb(II) и Cd(II) – 0,024 моль/дм<sup>3</sup>) с раствором ПГМГ (0,024 моль/дм<sup>3</sup>); рН последнего предварительно доводили раствором HCl до значения 5. Полученный осадок промывали бидистиллированной водой с тем же значением рН до отрицательной реакции на ионы Cd(II) и Pb(II), используя при этом раствор дитизона в четыреххлористом углероде [7]

Из анализа ИК-спектров ПГМГ, Cd(II)-ПГМГ и Pb(II)-ПГМГ, представленных на рис. 2, следует, что в продуктах взаимодействия Pb(II)-ПГМГ и Cd(II)-ПГМГ появляются полосы поглощения, которые могут соответствовать колебаниям Me – OH [8, 9].

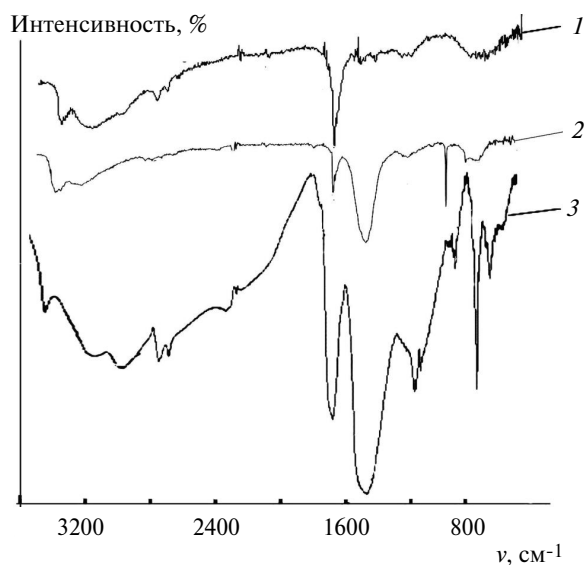


Рис. 2. ИК-спектры ПГМГ (1) и его соединений с Cd(II) (2), Pb(II) (3).

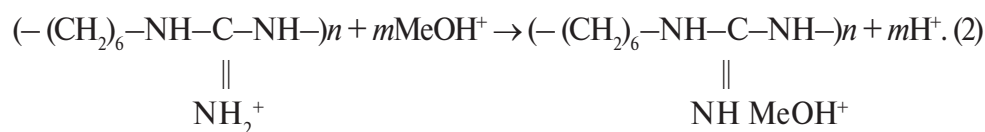
В зависимости от прочности связи Me – O и энергии водородных связей частоты этих колебаний обычно имеют bathochromic shift. Поэтому полосы (1112; 856; 716)  $\text{cm}^{-1}$  на кривой 2 (см. рис. 2) можно интерпретировать как образование  $\text{Cd}(\text{OH})^+$ -ПГМГ, а полосы (1072; 852; 677)  $\text{cm}^{-1}$  на кривой 3 – образование  $\text{Pb}(\text{OH})^+$ -ПГМГ. Это свидетельствует о замещении  $\text{H}^+$  в протонированной гуанидиновой группе на  $\text{Cd}(\text{OH})^+$  и  $\text{Pb}(\text{OH})^+$  и образовании гидроксометаллического соединения с ПГМГ. Значительное уменьшение интенсивности полосы иминной группы гуанидина 1648  $\text{cm}^{-1}$  и одновременно появление на спектре  $\text{Cd}(\text{OH})^+$ -ПГМГ довольно сильной полосы поглощения с частотой 1428  $\text{cm}^{-1}$ , а на спектре  $\text{Pb}(\text{OH})^+$ -ПГМГ (кривая 3) – полосы поглощения в области 1387  $\text{cm}^{-1}$  может указывать на возникновение донорно-акцепторной связи за счет перераспределения электронной плотности между атомами гуанидинового кольца при образовании соединений ПГМГ с гидролизованной Cd(II) и Pb(II).

Таким образом, согласно полученным данным взаимодействие ПГМГ с ионами Cd(II) и Pb(II) сопровождается следующими процессами:

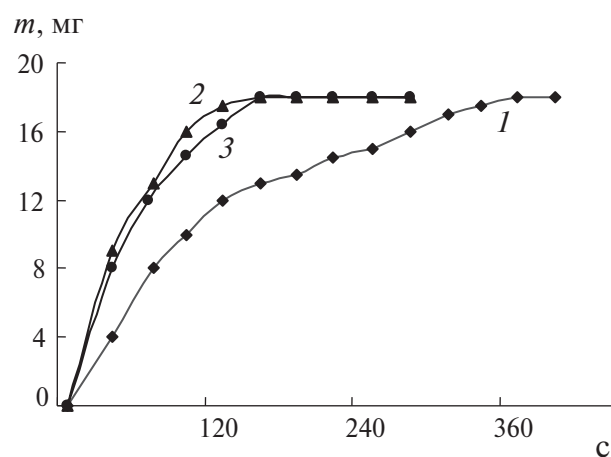
– в растворе при pH 4 ÷ 5,5 происходит обратимый гидролиз ионов металлов по реакции



равновесие которой сдвигается вправо по мере расходования  $\text{Me(OH)}^+$ ;  
 – в соответствии с результатами рН-метрии, которые показали снижение рН растворов смешения, полярографии и ИК-спектроскопии происходит замещение протона гуанидиновой группы на гидролизованый ион металла  $\text{MeOH}^+$  с образованием соединения хемосорбционного типа



*Влияние ПГМГ на седиментацию  $\text{Cd(OH)}_2$  и  $\text{Pb(OH)}_2$ .* Варьирование концентрации ПГМГ в процессе седиментации изучено в интервале  $(0 \div 0,058)$  моль/дм<sup>3</sup> при постоянной концентрации ионов металла ( $\text{Cd} - 0,009$  и  $\text{Pb} - 0,005$  моль/дм<sup>3</sup>) (рис. 3).



*Рис. 3. Влияние ПГМГ ГХ на седиментацию суспензии  $\text{Pb(OH)}_2$ . Концентрация ПГМГ ГХ, мг/дм<sup>3</sup>: 0 (1); 5,2 (2); 10,4 (3).*

Из указанного рисунка видно, что в отсутствие ПГМГ порог седиментации  $\text{Pb(OH)}_2$  наступает в течение 360 с (кривая 1), а при повышении концентрации последнего до 5,2 мг/дм<sup>3</sup> продолжительность оседания частиц сокращается и достигает 150 с (кривая 2). С дальнейшим ростом концентрации ПГМГ до 10,4 мг/дм<sup>3</sup> порог седимента-

ции несколько увеличивается (кривая 3), вероятно, за счет склонности молекулы полиэлектролита при этом сворачиваться в клубок [5], что уменьшает количество эффективных связей с дисперсными частицами.

Сравнивая расчетные данные размеров частиц гидроксида Рb(II), полученных при седиментации осадков, в присутствии ПГМГ (10,5 ÷ 12) мкм и без него (6,0 ÷ 7,0) мкм, можно утверждать, что применение ПГМГ приводит к укрупнению частиц осадка, и, в свою очередь, должно способствовать улучшению процесса фильтрования, сокращая его продолжительность.

Получаемый при осаждении суспензией Ca(OH)<sub>2</sub> гидроксид Cd(II) образует крупные хлопья, которые осаждаются в течение (15 ÷ 20) с, что не позволяет получить седиментационную кривую с необходимой точностью.

*Влияние ПГМГ ГХ на фильтрование Cd(OH)<sub>2</sub> и Pb(OH)<sub>2</sub>.* В табл. 2 – 4 приведены скорости фильтрования, вычисленные с использованием экспериментальных данных о продолжительности фильтрования и объеме фильтрата при варьировании концентрации ПГМГ.

Из указанных таблиц видно, что осадки гидроксидов Рb(II) и соосажденных гидроксидов Cd(II) и Рb(II), полученных в присутствии ПГМГ (2,6 ÷ 7,8 мг/дм<sup>3</sup>), имеют скорость фильтрования в 1,5 ÷ 2 раза выше по сравнению с таковой в его отсутствие. Это, вероятно, связано со способностью ПГМГ к агрегированию частиц осадка за счет образования связей гуанидиновой группы с валентными орбиталями Cd(II) и Рb(II). Последнее согласуется с ИК-спектроскопическими исследованиями. С другой стороны, анализ данных таблиц показывает, что введение ПГМГ при получении суспензий способствует возрастанию объема фильтрата. Это свидетельствует об уменьшении обводненности осадков с 92 до 78% в случае гидроксида свинца и с 85 до 68% для соосажденных гидроксидов свинца и кадмия за счет уменьшения количества захваченной воды флокулами, которые обладают способностью более плотно "упаковываться" в присутствии ПГМГ при образовании осадка. Объем фильтрата, полученный в процессе фильтрования осадков, содержащих Cd(OH)<sub>2</sub> (см. табл. 3), при повышении концентрации ПГМГ увеличивается незначительно, вероятно, за счет того, что крупные хлопья гидроксида Cd(II) несущественно агрегируются в присутствии ПГМГ. Степень очистки растворов после фильтрования достигает (97 ÷ 99)%.

Таблица 2. Влияние концентрации ПГМГ на скорость фильтрования осаждаемого  $Pb(OH)_2$

Объем фильтрата, м <sup>3</sup>	Продолжительность фильтрования, с	Скорость фильтрования, м <sup>3</sup> /(м <sup>2</sup> · с)	Объем фильтрата, м <sup>3</sup>	Продолжительность фильтрования, с	Скорость фильтрования, м <sup>3</sup> /(м <sup>2</sup> · с)
Pb(OH) <sub>2</sub> ; ПГМГ – 0 мг/дм <sup>3</sup>			Pb(OH) <sub>2</sub> ; ПГМГ – 5,2 мг/дм <sup>3</sup>		
8,00E-06	120	–	1,00E-05	120	–
1,30E-05	240	4,17E-05	1,80E-05	240	6,67E-05
1,70E-05	360	3,35E-05	2,70E-05	360	7,30E-05
2,10E-05	480	3,35E-05	3,30E-05	480	5,00E-05
2,50E-05	600	3,33E-05	3,90E-05	600	5,00E-05
2,90E-05	720	3,31E-05	4,40E-05	720	4,17E-05
3,35E-05	840	3,55E-05	4,60E-05	840	1,67E-05
3,70E-05	960	2,92E-05	4,70E-05	960	8,33E-06
3,90E-05	1080	2,66E-05	4,80E-05	1080	8,33E-06
4,20E-05	1200	2,33E-05	–	–	–
4,40E-05	1500	1,67E-05	–	–	–
Pb(OH) <sub>2</sub> ; ПГМГ – 7,8 мг/дм <sup>3</sup>			Pb(OH) <sub>2</sub> ; ПГМГ – 10,4 мг/дм <sup>3</sup>		
1,00E-05	120	–	8,00E-06	120	–
1,90E-05	240	7,50E-05	1,30E-05	240	4,17E-05
2,80E-05	360	7,50E-05	1,80E-05	360	4,17E-05
3,40E-05	480	5,00E-05	2,30E-05	480	4,17E-05
4,00E-05	600	5,00E-05	2,50E-05	600	2,98E-05
4,20E-05	720	2,50E-05	2,90E-05	720	2,92E-05
4,70E-05	840	3,33E-05	3,30E-05	840	3,00E-05
4,90E-05	960	1,67E-05	3,60E-05	960	2,53E-05
–	–	–	3,80E-05	1080	2,33E-05
–	–	–	4,00E-05	1200	1,70E-05
–	–	–	4,60E-05	1500	1,67E-05

Таблица 3. Влияние концентрации ПГМГ на скорость фильтрования осаждаемого  $Cd(OH)_2$

Объем фильтрата, м <sup>3</sup>	Продолжительность фильтрования, с	Скорость фильтрования, м <sup>3</sup> /(м <sup>2</sup> · с)	Объем фильтрата, м <sup>3</sup>	Продолжительность фильтрования, с	Скорость фильтрования, м <sup>3</sup> /(м <sup>2</sup> · с)
Cd(OH) <sub>2</sub> ; ПГМГ – 0 мг/дм <sup>3</sup>			Cd(OH) <sub>2</sub> ; ПГМГ – 5,2 ; 7,8 мг/дм <sup>3</sup>		
6,00E-03	20	–	8,00E-03	20	–
1,10E-02	40	3,00E-04	1,50E-02	40	3,50E-04
1,70E-02	60	3,00E-04	2,10E-02	60	3,00E-04



Продолжение таблицы 3.

2,30E-02	80	3,10E-04	2,70E-02	80	3,00E-04
2,80E-02	100	2,50E-04	3,30E-02	100	3,00E-04
3,35E-02	120	2,75E-04	3,90E-02	120	3,00E-04
3,90E-02	140	2,75E-04	4,50E-02	140	3,00E-04
4,40E-02	160	2,50E-04	4,90E-02	160	2,00E-04
4,80E-02	180	2,20E-04	—	—	—
4,83E-02	200	5,00E-05	—	—	—

Таблица 4. Влияние концентрации ПГМГ на скорость фильтрования со-осажденных  $Pb(OH)_2$  и  $Cd(OH)_2$

Объем фильтрата, м <sup>3</sup>	Продолжительность фильтрования, с	Скорость фильтрования, м <sup>3</sup> /(м <sup>2</sup> · с)
Pb(OH) <sub>2</sub> и Cd(OH) <sub>2</sub> ; ПГМГ – 0 мг/дм <sup>3</sup> ;		
6,00E-03	120	—
1,20E-02	240	5,00E-05
1,75E-02	360	4,58E-05
2,30E-02	480	4,58E-05
2,90E-02	600	4,75E-05
3,50E-02	720	4,75E-05
4,10E-02	840	4,55E-05
4,60E-02	960	4,17E-05
4,80E-02	1080	2,50E-05
Pb(OH) <sub>2</sub> и Cd(OH) <sub>2</sub> ; ПГМГ – 5,2 мг/дм <sup>3</sup> ;		
9,00E-03	120	—
1,90E-02	240	8,33E-05
2,75E-02	360	7,08E-05
3,45E-02	480	5,83E-05
4,20E-02	600	6,25E-05
4,90E-02	720	5,83E-05
Pb(OH) <sub>2</sub> и Cd(OH) <sub>2</sub> ; ПГМГ – 2,6; 7,8 мг/дм <sup>3</sup> ;		
9,00E-03	120	—
2,00E-02	240	9,08E-05
2,80E-02	360	6,68E-05
3,50E-02	480	6,25E-05
4,30E-02	600	6,08E-05
4,90E-02	720	5,05E-05

**Выводы.** Таким образом, в результате проведенных исследований методами рН-метрии, полярографии, ИК-спектроскопии подтверждено взаимодействие ПГМГ с гидролизованнными ионами Cd(II) и Pb(II) путем замещения водорода протонированной гуанидиновой группы на  $PbOH^+$  или  $CdOH^+$  с образованием соединений хемосорбционного типа. Выявлена флокулирующая способность ПГМГ по отношению к частицам гидроксида Pb(II), на что указывает увеличение размеров агрегатов, вычисленных из седиментационных кривых, от (6,0÷7,0) мкм без добавления ПГМГ до (10,5 ÷ 12) мкм в его присутствии. Добавление ПГМГ при получении суспензий гидроксидов  $Pb(OH)_2$  и  $Cd(OH)_2$  повышает скорость фильтрования в (1,5 ÷ 2,0) раза и уменьшает влагоемкость гидроксидов на фильтре с 92 до 68%, что связано с возможностью образования связей гуанидиновой группы ПГМГ-флокулянта с вакантными орбиталями Cd(II) и Pb(II).

**Резюме.** Представлено результати досліджень, проведених з метою оптимізації процесу видалення іонів Pb(II) та Cd(II) з використанням полігексаметиленгуанидину (ПГМГ) з водних розчинів. Методами полярографії, ІЧ-спектроскопії, рН-метрії встановлено утворення сполук хемосорбційного типу іонів вищевказаних металів з ПГМГ. Показано позитивний вплив ПГМГ на процес седиментації та фільтрування осадів гідроксидів Pb(II) та Cd(II).

*E.I. Yanushevskaya, V.I. Suprunchuk, E.V. Ivanyuk*

## **POLYHEXAMETHYLENEGUANIDINE'S INFLUENCE ON HYDROXIDES OF Pb(II) AND Cd(II) FROM AQUEOUS SOLUTIONS FILTERABILITY**

### **Summary**

The paper proposes the results of studies conducted in order to optimize the removal of ions Pb (II) and Cd (II) process using polyhexamethylene guanidine (PGMG) from aqueous solutions. It is observed using the methods of polarography, infrared spectroscopy, pH meters that the formation of compounds of chemisorptions type of ions of metals is putted in, such above-mentioned with PGMG. Researches show the positive impact of PGMG on the process of precipitation of hydroxide of Pb (II) and of Cd (II) sedimentation and filtration.

## Список использованной литературы

- [1] *Запольський А.К.* Водопостачання, водовідведення та якість води: Підручник. –К.: Вища шк., 2005. – 671 с.
- [2] *Осипова Е.А.* // Соросов. образовател. журн. [Электронный ресурс]. – 1999. – № 8. – С. 40 – 47. – Режим доступа: <http://www.twirpx.com/file/460585/>
- [3] *Goncharyk V.V., Vakulenko V.F., Shvadchina Yu.O., Oleinik L.M., Sitnichenko T.N.* // J. Water Chem. and Technol. – 2008. – **30**, N 5. – P. 314 – 321.
- [4] *Жолдакова З.И., Одинцов Е.Е., Харчевникова Н.В., Беляева Н.Н., Тульская Е.А., Зайцев Н.А.* // Токсикол. вісн. – 2004. – №6. – С. 34 – 37.
- [5] *Флори П.* Статистическая механика цепных молекул [Электронный ресурс]. – М., 1971. – 440 с. – Режим доступа: <http://www.twirpx.com/file/697867/>
- [6] *Гейровский Я., Кута Я.* Основы полярографии / Под ред. С.Г. Майрановского. – М.: Мир, 1965. – 560 с.
- [7] *Лурье Ю.Ю.* Унифицированные методы анализа вод. – М.: Химия, 1971. – 375 с.
- [8] *Накамото К.* Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений / Под ред. Ю.А. Пентина [Электронный ресурс]. – М.: Мир, 1966 г. – 411 с. – Режим доступа: <http://www.twirpx.com/file/645282/>
- [9] *Тарасевич Б.Н.* ИК-спектры основных классов органических соединений / Справ. материалы. – М.: МГУ, 2002. – 54 с.

Поступила в редакцию 03.08.2015 г.