

2,0 кДа. Повышенное содержание в воде солей или снижение ее величины pH способствуют возрастанию доли свободных ионов металлов в общем содержании растворенных форм, мигрирующих из донных отложений.

Ключевые слова: донные отложения; вода; металлы; формы миграции; факторы среды; вторичное загрязнение.

Features of migration of metal various forms from the bottom sediments under influence of some factors of environment

Linnik P.N., Zubko O.V.

Features of migration of various metal forms from the bottom sediments to contacting water under influence of deficiency of the dissolved oxygen, the increased concentration in water of the dissolved organic substances and mineral salts and decrease in pH value are considered. It is revealed, that deficiency O₂ and decrease in pH to the greatest degree influence on migration of manganese. Influence of oxygen deficiency and the increased concentration of humic substances in water promote the maximal transition of other investigated metals (Cu²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺) from the bottom sediments. At interaction of water with the increased mineralization and bottom sediments migration of one metals (Mn²⁺, Zn²⁺) amplifies, whereas others (Cu²⁺, Pb²⁺), on the contrary, is slowed down. Migration of metals from the bottom sediments occurs mainly due to or free ions (Mn²⁺), or complex compounds with DOM (Cu²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺) concerning the low molecular weight which is not exceeding 2,0 kDa. The increased concentration of salts in water or decrease in its pH value promote increase of a share of metal free ions in the total content of their dissolved forms migrating from the bottom sediments.

Keywords: bottom sediments; water; metals; migration forms; environment factors; second pollution

Надійшла до редколегії 20.01.10

УДК [(574.64: 556.531.4):502.51]:001.891

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ МІГРАЦІЇ АЛЮМІНІЮ З ДОННИХ ВІДКЛАДІВ ЗАЛЕЖНО ВІД КОНЦЕНТРАЦІЇ РОЗЧИНЕНОГО КИСНЮ І ВЕЛИЧИНИ pH ВОДИ

Жежеря В.А., Линник П.М.

Інститут гідробіології НАН України, м. Київ

Ключові слова: алюміній; донні відклади; кисень; pH; форми міграції

Постановка та актуальність проблеми. До 60-х років 20 ст. Al(III) вважали інертним та нетоксичним металом, але згодом було з'ясовано, що цей метал може негативно впливати на фізіологічні процеси в живих організмах як на клітинному, так і на більш високому рівні організації живої матерії. При вживанні питної води з підвищеним вмістом Al(III) виникають проблеми з функціями нервової системи та, в кінцевому рахунку, виникає хвороба Альцгеймера. До інших порушень функціонування організму людини слід віднести анемію, остеомаліцію, зниження вмісту гормону паращитовидної залози у крові. Токсичний вплив Al(III) на водяних тварин

Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія. – 2010. – Т.2(19)

проявляється, насамперед, у порушенні осморегуляторного балансу та дихання у риб внаслідок адсорбції цього металу на зябрах. Алюміній не менш токсичний і для фітопланктону, оскільки він викликає порушення в діленні клітин та надходженні до них іонів Ca^{2+} та Mg^{2+} . У тканинах вищих водяних рослин виникають проблеми з обміном фосфору [6].

За санітарно-токсикологічними нормами концентрація Al(III) у водних об'єктах господарсько-питного і культурно-побутового водокористування не повинна перевищувати 500 мкг/дм^3 . ГДК алюмінію для водойм рибогосподарського призначення становить $36,0 \text{ мкг/дм}^3$ [1]. У питній воді його концентрація допускається на рівні 200 мкг/дм^3 , а ВОЗ рекомендує 50 мкг/дм^3 [8].

До найтоксичніших сполук цього металу відносять його іонні форми, зокрема Al^{3+} та гідросокомплекси Al(OH)^{2+} і Al(OH)_2^+ . Токсичність цих форм істотно знижується за рахунок утворення комплексних сполук з фторид-, сульфат-, силікат-, фосфат-іонами і природними органічними лігандами. До останніх слід віднести гумусові речовини (ГР), серед яких важливу роль у зв'язуванні Al(III) в комплексні сполуки відіграють фульвокислоти (ФК) і гумінові кислоти (ГК) [9]. Низькомолекулярні сполуки цього металу з розчиненими органічними речовинами (РОР) також відносять до небезпечних для живих організмів, оскільки вони можуть потрапляти до клітин та зумовлювати його біоаккумуляцію [10].

Надходження Al(III) у вигляді токсичних форм може відбуватися за рахунок локального закислення поверхневих водойм. Це явище спостерігається у країнах північного регіону, зокрема в Канаді, Великобританії, Норвегії, Швеції, Данії, що пов'язано з випаданням кислотних дощів. Надмірне закислення водозбірної площі призводить до вимивання Al(III) з різних горизонтів ґрунтів та надходження до поверхневих водойм. Саме за рахунок цього багато водних об'єктів цих країн зазнали токсичного впливу Al(III) [2].

Донні відклади містять у своєму складі різні метали, концентрація яких у фракціях за ступенем рухливості може бути різною. Від цього залежить інтенсивність їхнього надходження до водної товщі за різних умов водного середовища. Метали, що містяться у складі органічної та залишкової фракцій, характеризуються найменшою рухливістю і практично не надходять до водного середовища у розчиненому стані.

У поверхневих водах залежно від пори року, гідрологічного режиму та інших чинників навколишнього середовища можливі локальні зміни кисневого режиму та значень рН. Оскільки ці показники, як було встановлено раніше іншими дослідниками [4], впливають на міграцію важких металів з донних відкладів, тому наші зусилля були спрямовані на з'ясування ролі саме цих чинників у міграційній здатності Al(III) в системі "донні відклади – вода".

Матеріали і методи досліджень. Вивчення міграційної здатності Al(III) з донних відкладів відбувалось шляхом експериментальних досліджень впливу різних умов кисневого насичення води та значень рН у скляних

акваріумах об'ємом 12 дм³. В першому з них містилася лише природна вода, що була відібрана з верхньої ділянки Канівського водосховища (Оболонська затока). У наступних трьох акваріумах знаходились свіжовідібрані донні відклади і вода у співвідношенні 1:10. За даними гранулометричного аналізу склад донних відкладів був таким: пісок – 55,6%, мул крупний – 27,2%, мул середній – 11,4%, мул дрібний – 3,8%, глина – 2,0%. Вологість донних відкладів становила 29%, а вміст у їхньому складі органічних речовин, за даними втрат при прожарюванні, – 11,7%. Другий акваріум був контрольним за вмістом Al(III) у воді відносно до третього акваріума, в якому штучно створювали дефіцит кисню, та четвертого акваріума, де знижували значення рН. Зниження концентрації кисню до аналітичного нуля досягалося внесенням необхідної кількості насиченого розчину Na₂SO₃. Її розраховували після отримання даних щодо вмісту кисню у природній воді після першої доби її контакту з донними відкладами. Підкислення води до рН 5,6–6,0 відбувалося додаванням до неї розчину CH₃COOH. Дефіцит O₂ на рівні 0,5–1,0 мг/дм³ у воді третього акваріума та зазначену величину рН у четвертому акваріумі підтримували аж до 9-ої доби експерименту. Для відокремлення завислої форми алюмінію від розчиненої використовували метод мембранного фільтрування (мембранні фільтри “Synpor” з розміром пор 0,40 мкм). Розподіл комплексних сполук Al(III) з РОР за хімічною природою останніх досліджували послідовним пропусканням фільтрованої води через колонки з іонообмінними целюлозами. Молекулярно-масовий розподіл комплексів Al(III) з РОР аніонної фракції вивчали з використанням гель-хроматографії [3]. Вміст Al(III) у складі зависі та різних фракцій, вилучених з води, визначали фотометрично [7]. Для визначення металу у складі завислих речовин мембранні фільтри із зависсю “спалювали” у суміші концентрованих H₂SO₄ і HNO₃ кислот (х. ч.). Для руйнування комплексних сполук Al(III) з РОР використовували фотохімічне окиснення [3]. Концентрацію кисню визначали методом Вінклера. Значення рН води вимірювали за допомогою рН-метра рН 150 МИ (РФ). Гранулометричний склад донних відкладів досліджували за допомогою вагового седиментометра [5], а концентрацію Al(III) у складі різних фракцій донних відкладів, одержаних методом постадійного екстрагування [11], визначали після їхнього фотохімічного окиснення, а у складі залишкової фракції – після її гідротермальної обробки у розчині КОН (8,0 моль/дм³) при 150°C протягом 5 годин. Після цього отриманий розчин підкислювали концентрованою HCl (х. ч.) до рН 1,0.

Результати дослідження і їх обговорення. У природній воді першого акваріума концентрація кисню протягом усього експерименту знаходилася в інтервалі значень 11,4–8,2 мг/дм³ та не зазнавала істотних змін, оскільки насичення води киснем у цьому акваріумі, порівняно з іншими, знизилося лише до 89% (рис. 1 а, б, г). Зміни кисневого режиму у воді другого акваріуму характеризувалися помітним зниженням концентрації кисню (до 6,3 мг/дм³) вже на 3-ю добу експерименту (див. рис. 1 б).

Надалі вміст кисню у воді цього акваріума майже не змінювався і знаходився в межах 5,5–6,9 мг/дм³ протягом усієї тривалості експерименту. Насичення води киснем не перевищувало 60%. В третьому акваріумі, незважаючи на те, що протягом 2–9 доби підтримувався штучний дефіцит кисню в межах 0,5–1,0 мг/дм³, спостерігалось деяке підвищення його концентрації (до 3,1 мг/дм³) відразу на наступну, 10-у добу після припинення додавання розчину Na₂SO₃ (див. рис. 1 в). Деяко інший характер змін вмісту кисню спостерігався у воді четвертого акваріума. Як і в другому акваріумі, його концентрація на 3-ю добу експерименту знизилася (до 5,9 мг/дм³), але, на відміну від другого акваріума, на 7-у добу було відмічено різке падіння його концентрації (до 1,1 мг/дм³) з подальшим зниження майже до нульових значень (див. рис. 1 б, г).

Величини рН води другого та третього акваріумів, порівняно з першим акваріумом, знизилися приблизно до 7,8 (див. рис. 1, а–в). Кисневий дефіцит, який штучно створювався у третьому акваріумі, не сприяв істотному зменшенню величини рН.

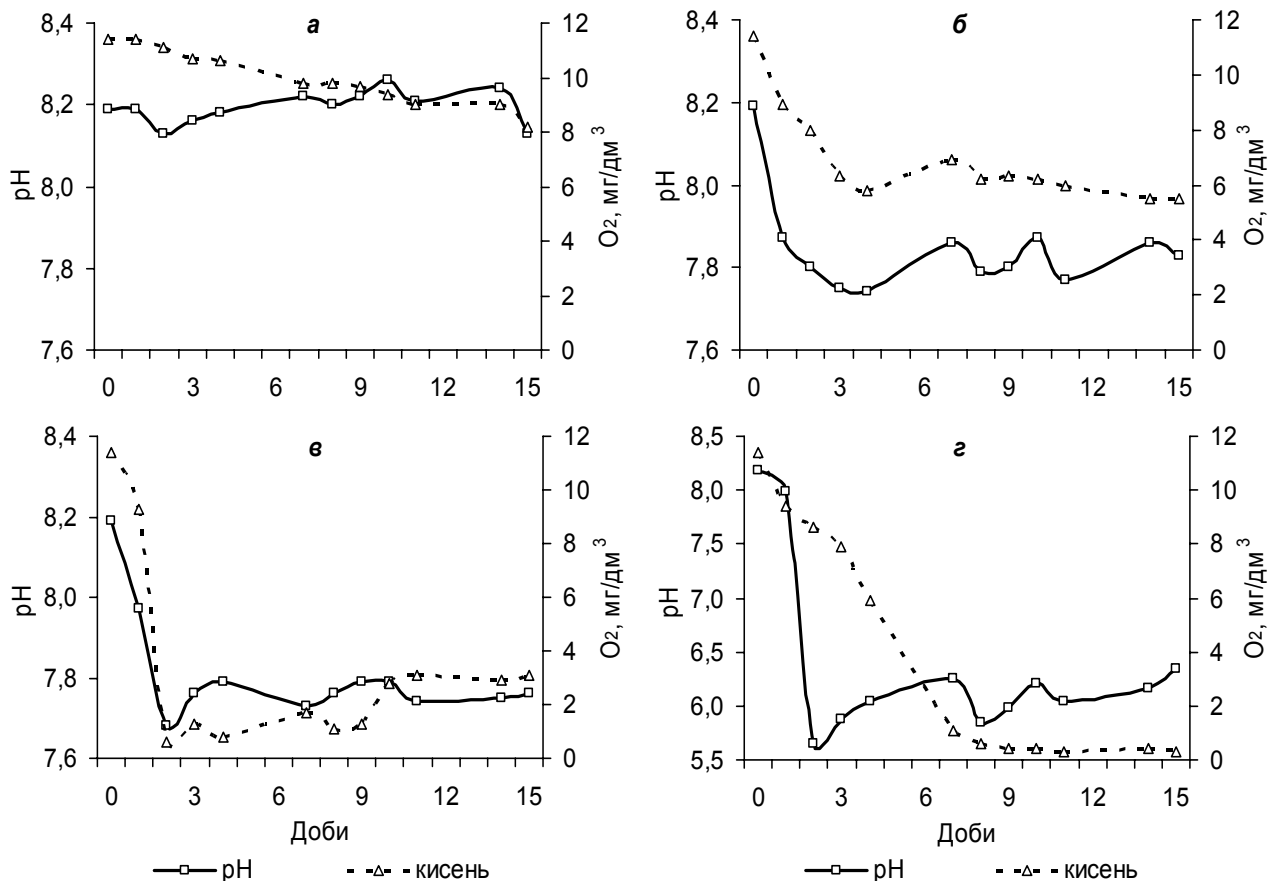


Рис. 1. Динаміка вмісту кисню та значень рН у воді експериментальних систем. Тут і на рис. 2: *а* – природна вода без донних відкладів; *б, в і г* – донні відклади і природна вода (1:10) без додаткового впливу на вміст O₂ і величину рН (*б*) та з додаванням насиченого розчину Na₂SO₃ (*в*) і CH₃COOH (*г*)

Наявність донних відкладів у експериментальних системах 2–4 акваріумів спонукало до надходження Al(III) протягом перших 7 діб переважно у складі завислої форми в цих акваріумах

(рис. 2, б–г), можна пояснити деяким скаламучуванням донних відкладів під час заповнення акваріумів.

У природній воді першого акваріума, навпаки, спочатку превалювала розчинена форма алюмінію, а у подальшому, починаючи з 10 доби експерименту, відбувалося зростання вмісту Al(III) у складі зависі (див. рис. 2 а), можливо через поступову агрегацію і адсорбцію ГР на завислих частинках. У акваріумах з донними відкладами концентрація розчиненої форми Al(III) протягом перших 7 днів експерименту майже не змінювалася і знаходилася на рівні вмісту цієї форми металу у природній воді першого акваріума (приблизно 55–60 мкг/дм³). Надалі, протягом наступних 3-х діб, спостерігалася збільшення вмісту розчиненої форми Al(III) до 110,4 мкг/дм³, 85,6 та 140,8 мкг/дм³ відповідно у другому, третьому і четвертому акваріумах (див. рис. 2, а–г). Слід зазначити, що зниження вмісту завислої форми Al(III) у трьох останніх акваріумах відбувалося, починаючи з 7-ої доби, а розчиненої форми – з 11-ої доби експерименту. Окрім цього, у 4 акваріумі спостерігалися доволі високі величини концентрації Al(III) у складі оксидної плівки (185,6 мкг/дм³), яка утворилася на 7-у добу дослідження, саме тоді, коли у воді вміст кисню різко знизився (див. рис. 1г, 2г). Ця плівка зумовлена, насамперед, окисненням Mn²⁺, що активно надходив з донних відкладів в анаеробних умовах, а також, можливо, і Fe²⁺.

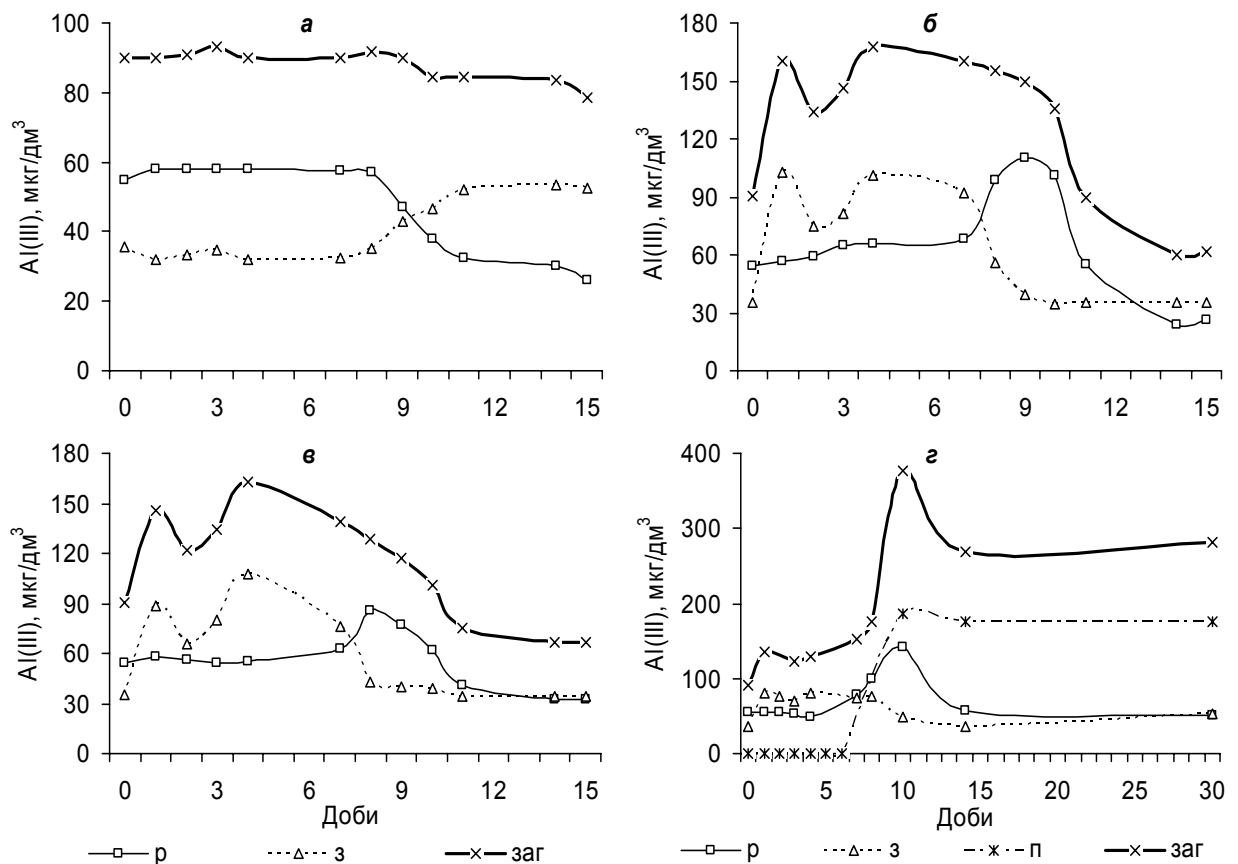


Рис. 2. Динаміка вмісту співіснуючих форм Al(III) у воді експериментальних систем: р – розчинена форма, з – зависла форма, п – вміст Al(III) у складі оксидної плівки, заг – загальна концентрація Al(III)

Домінування розчиненої форми Al(III) свідчить про зростання його міграційної здатності у воді. Водночас, зниження рН води може бути причиною появи токсичних форм алюмінію, про які йшлося на початку роботи. Тому з екологічних позицій надзвичайно важливо, як впливає зниження вмісту кисню та рН води на міграційну здатність Al(III) в системі “донні відклади – вода”. Отримані нами експериментальні дані свідчать про те, що анаеробні умови не сприяли інтенсивному надходженню Al(III) у вигляді розчиненої та завислої форм, хоча концентрація Al(III) у складі зазначених форм була більшою за його вміст у цих же фракціях у природній воді до початку експерименту. Навіть в аеробних умовах концентрація розчиненої форми Al(III) була дещо вищою, ніж в анаеробних умовах (див. рис. 2 б, в).

При зниженні рН води, навпаки, відбувалося інтенсивніше надходження Al(III) як у складі завислої та оксидної плівки, яку можна також віднести до завислої форми металу, так і у вигляді розчиненої форми (див. рис. 2. г). За загальним вмістом Al(III) його концентрація у воді при зниженні рН виявилася більшою приблизно у 2,3 рази порівняно з його вмістом у воді за дії аеробних і анаеробних умов та у 4,2 рази порівняно з його концентрацією у природній воді до початку експерименту.

За допомогою іонообмінної хроматографії було встановлено, що розчинена форма Al(III) була представлена комплексними сполуками з РОР різної хімічної природи (рис. 3 а), тобто Al(III) був повністю зв'язаний і не знаходився в іонній формі.

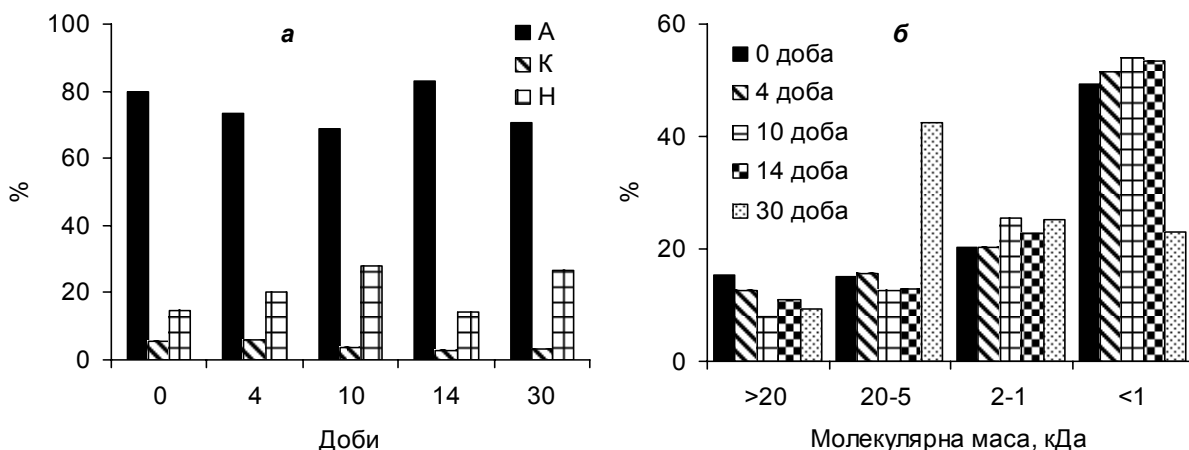


Рис. 3. Розподіл комплексів Al(III) з РОР різної хімічної природи (а), та молекулярно-масовий розподіл комплексних сполук Al(III) з аніонною фракцією РОР (б) у природній воді за умов зниження рН.

A, K і H – відповідно аніонні, катіонні і нейтральні комплекси Al(III)

Комплекси Al(III) з аніонною фракцією РОР, що містить у своєму складі головним чином ГР, домінували серед комплексних сполук металу з іншими органічними речовинами. Відносний вміст аніонних комплексів становив 69–83%. Комплексні сполуки Al(III) з нейтральною фракцією РОР, тобто переважно з вуглеводами, не перевищували 28%, а з білковоподібними речовинами (катіонні комплекси) – відповідно 6% від загальної концентрації

розчиненої форми Al(III) (див. рис. 3 а). Дані стосовно молекулярно-масового розподілу комплексних сполук Al(III) з аніонною фракцією РОР показали, що серед них домінували комплекси з невисокою молекулярною масою ($\leq 2,0$ кДа), частка яких досягала 69,7–79,4%. Лише через 30 діб експерименту вона знизилася до 48% (див. рис. 3 б).

У поровій воді Al(III) також був представлений переважно комплексними сполуками аніонної природи, частка яких становила 94,6% (рис. 4 а), що свідчить про його надходження з донних відкладів до водної товщі саме у вигляді комплексів, а не іонної форми металу. Серед цих комплексів домінували сполуки з молекулярною масою $\leq 2,0$ кДа (67,5%). Ці дані збігаються з результатами фракціонування природної води, що контактувала з донними відкладами в умовах закислення. А це є додатковим підтвердженням того, що надходження Al(III) до водної товщі відбувається саме за рахунок дифузії зазначених комплексів з порової води (див. рис. 4 б).

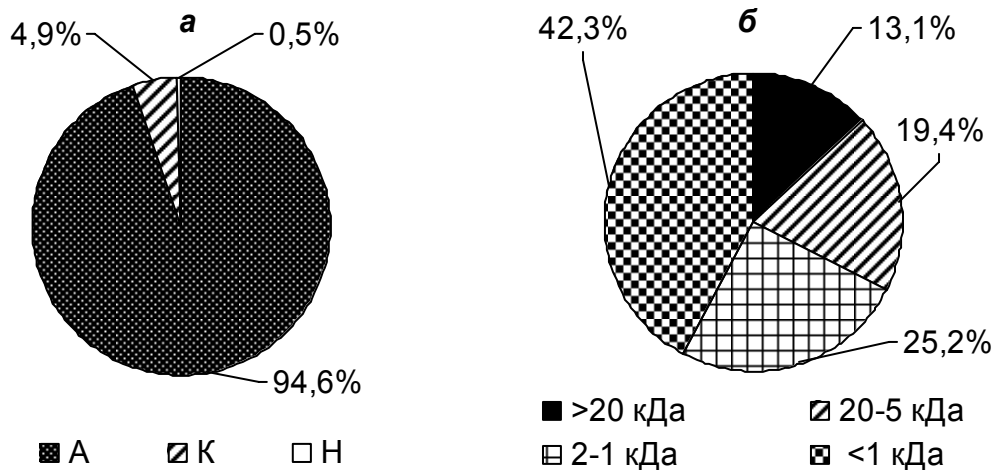


Рис. 4. Розподіл комплексів Al(III) з РОР різної хімічної природи (а) та молекулярно-масовий розподіл комплексних сполук Al(III) з аніонною фракцією РОР (б) у поровій воді. А, К і Н – відповідно аніонні, катіонні і нейтральні комплекси Al(III)

Для з'ясування розподілу алюмінію між твердими субстратами донних відкладів та оцінки рухливості Al(III) нами проведено постадійне екстрагування донних відкладів відповідно до схеми [11]. Насамперед, важливо було оцінити вміст Al(III) у складі рухливих і малорухливих його фракцій. До перших відносять обмінну, карбонатну та оксидну фракції, до малорухливих – органічну та залишкову фракції. Виявлено, що у складі мулистих донних відкладів Al(III) лише на 5,66% знаходився у складі рухливих фракцій і на 15,46% та 78,88% – відповідно у органічній та залишковій фракціях. Незважаючи на те, що частка Al(III) у складі рухливих фракцій не перевищувала 5,66%, його концентрація в них була доволі високою порівняно з вмістом у воді. Так, у обмінній фракції донних відкладів концентрація Al(III) становила 2,34 мкг/г, а в карбонатній та оксидній – відповідно 234 та 1012 мкг/г, що підтверджує можливість вивільнення Al(III) із цих фракцій при зниженні рН води. Вивільнення Al(III) із цих фракцій донних відкладів за умови зниження рН і концентрації O₂,

відбувається внаслідок їхнього розчинення. У процесі вивільнення Al(III) порова вода збагачується його вмістом і у подальшому він надходить до водної товщі, що контактує з донними відкладами. Наявність Al(III) у складі оксидної плівки зумовлене, вірогідно, адсорбцією його комплексних сполук на частинках зависі, що утворювалася у процесі окиснення Mn(II) до Mn(IV) і, можливо, Fe(II) до Fe(III).

Висновки. Донним відкладам властиве накопичення значних кількостей металів, що забезпечує самоочищення водного середовища. Проте, за певних умов, вони стають джерелом їхнього надходження до водної товщі. Наші дослідження показали, що інтенсивне надходження Al(III) з донних відкладів відбувається за умов закислення природної води. Анаеробні умови, що формувалися у водному середовищі, не сприяли істотному надходженню Al(III) до водної товщі, оскільки його концентрація була навіть дещо нижчою порівняно з вмістом металу в аеробних умовах. Зниження рН води зумовило значне надходження Al(III) з донних відкладів, причому переважно за рахунок комплексів з аніонною фракцією POP, частка яких у поровій та досліджуваній природній воді складала відповідно 94,6% та 69–83%. Зазначені комплекси характеризувалися домінуванням сполук з молекулярною масою $\leq 2,0$ кДа. Їхня частка у поровій воді становила 67,5%, а у природній – відповідно 69,7–79,4%. Частка Al(III) у складі рухливих фракцій донних відкладів становила 5,66% від загального його вмісту, що складає 1248 мкг/г. Це свідчить про можливість надходження Al(III) з донних відкладів до водної товщі внаслідок зниження рН води та концентрації O₂, оскільки за таких умов відбувається розчинення іонообмінної, карбонатної і оксидної фракції донних відкладів, вивільнення алюмінію і перехід його в розчинений стан (збагачення порової води). У подальшому шляхом дифузії Al(III) здатний надходити до водної товщі, що контактує з донними відкладами.

Список літератури

1. Алтунин В.С. Контроль качества воды: Справ очник / В.С. Алтунин, Т.М. Белавцева. – М.: Колос, 1993. – 367 с.
2. Заиков Г.Е. Кислотные дожди и окружающая среда / Заиков Г.Е., Маслов С.А., Рубайло В.Л. – М.: Химия, 1991. – 144 с.
3. Линник П.Н. Особенности распределения алюминия среди сосуществующих форм в поверхностных водоемах разного типа / П.Н. Линник, В.А. Жежеря // ГБЖ. – 2009. – Т. 45, № 6. – С. 92–109.
4. Влияние рН на миграцию различных форм металлов в системе “донные отложения – вода” в экспериментальных условиях / Линник П.Н., Зубко А.В., Зубенко И.Б. и др. // ГБЖ. – 2009. – Т. 45, № 1. – С. 99–109.
5. Методи гідроекологічних досліджень поверхневих вод / О.М. Арсан, О.А. Давидов, Т.М. Дьяченко та ін.; За ред. В.Д. Романенка. – К.: Логос, 2006. – 408 с.
6. Моисеенко Т.И. Рассеянные элементы в поверхностных водах суши: Технофильность, биоаккумуляция и экотоксикология / Моисеенко Т.И., Кудрявцева Л.П., Гашкина Н.А. – М.: Наука, 2006. – 261 с.
7. Савранский Л.И. Спектрофотометрическое исследование комплексообразования Cu, Fe и Al с хромазуролом S в присутствии смеси катионного и неионогенного ПАВ / Л.И. Савранский, О.Ю. Наджафова // Журн. аналит. химии. – 1992. – Т. 47, № 9. – С. 1613–1617.
8. *Aluminium in drinking-water*. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality // Guidelines for Drinking-water Quality, 2nd ed. Addendum to Vol. 2. Health criteria and other supporting information. – World Health

Organization, Geneva. – 1998. – 9 p. **9.** Driscoll C.T., Schecher W.D. The chemistry of aluminum in the environment // Environ. Geochem. Health. – 1990. – Vol. 12. – P. 28–48. **10.** Rubini P., Lakatos A., Champmartin D., Kiss T. Speciation and structural aspects of interactions of Al(III) with small biomolecules // Coordination Chemistry Reviews – 2002. – Vol. 228. – P. 137–152. **11.** Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals // Analyt. Chem. – 1979. – Vol. 51. – P. 844–851.

Експериментальне дослідження міграції алюмінію з донних відкладів в залежності від концентрації розчиненого кисню і величини рН води

Жежеря В.А., Линник П.М.

Розглянуті результати експериментального дослідження міграції алюмінію в системі “донні відклади – вода” під дією дефіциту розчиненого кисню і зниження величини рН. Показано, що в анаеробних умовах надходження Al(III) з донних відкладів у воду виявилось приблизно таким, як і в анаеробних умовах. Зниження рН води з 8,25 до 5,60–6,00 сприяє істотному збільшенню міграції алюмінію з донних відкладів. Результати хроматографічних досліджень показали, що основну роль у зв'язуванні Al(III) відіграють гумусні речовини. При цьому більша частина алюмінію виявлена в складі комплексів з невисокою молекулярною масою ($\leq 2,0$ кДа), що свідчить про переважаючу міграцію Al(III) у вигляді цих сполук.

Ключові слова: алюміній; донні відклади; кисень; рН; форми міграції.

Экспериментальное исследование миграции алюминия из донных отложений в зависимости от концентрации растворенного кислорода и величины рН воды

Жежеря В.А., Линник П.Н.

Рассмотрены результаты экспериментального исследования миграции алюминия в системе “донные отложения – вода” под воздействием дефицита растворенного кислорода и снижения величины рН. Показано, что в анаэробных условиях поступление Al(III) из донных отложений в контактирующую с ними воду оказалось примерно таким же, как и в анаэробных условиях. Снижение рН воды с 8,25 до 5,60–6,00 способствует существенному увеличению миграции алюминия из донных отложений. Результаты хроматографических исследований показали, что основную роль в связывании Al(III) как в природной воде, так и в поровом растворе донных отложений играют гумусовые вещества. При этом большая часть алюминия была обнаружена в составе комплексов с относительно невысокой молекулярной массой ($\leq 2,0$ кДа), что свидетельствует о преимущественной миграции Al(III) в виде этих соединений.

Ключевые слова: алюминий; донные отложения; кислород; рН; формы миграции.

Experimental research of aluminium migration from the bottom sediments depending on the dissolved oxygen concentration and pH value of water

Zhezherya V.A., Linnik P.N.

Results of an experimental research of aluminium migration in the system “bottom sediments – water” under influence of deficiency of the dissolved oxygen and decrease in pH value are considered. It is shown that Al (III) migration from the bottom sediments to contacting water in anaerobic conditions has appeared approximately same, as well as in aerobic conditions. Decrease of water pH from 8,25 up to 5,60 – 6,00 promotes essential increase in aluminium migration from the bottom sediments. Results of chromatographic researches have shown that humic substances play the principal role in binding of Al (III) both in natural water and in interstitial solution of the bottom sediments. The most part of aluminium has been found out in structure of complexes with relatively low molecular weight ($\leq 2,0$ кДа), that testifies to primary migration of Al (III) in the form of these compounds. Mobility of aluminium depending on forms of its finding in solid substrata of the bottom sediments is considered also.

Keywords: aluminium; bottom sediments; oxygen; pH; speciation.

Надійшла до редколегії 20.01.10