



УДК 541.183

## Сорбция двухзарядных ионов металлов группы железа глауконитом из трехкомпонентных стационарных и проточных растворов и сред, содержащих катионы жесткости

Вигдорович В.И.<sup>1,2</sup>, Цыганкова Л.Е.<sup>3</sup>, Алехина О.В.<sup>2,3</sup>, Урядникова М.Н.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве», Тамбов

<sup>2</sup>ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет», Тамбов

<sup>3</sup>ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина», Тамбов

Поступила в редакцию 30.09.2017 г.

Исследована сорбция 95%-ным концентратом глауконита Бондарского месторождения Тамбовской области катионов Fe(II), Co(II) и Ni(II) из стационарных и проточных растворов. Показано, что в первые 10-20 минут сорбции степень извлечения катионов металлов группы железа с исходной начальной концентрацией 0.1 ммоль/дм<sup>3</sup> достигает 90% и более. Удельная адсорбция индивидуальных катионов в стационарных условиях в первые 60 минут составляет (8.4-10.0)·10<sup>-3</sup> ммоль/г, практически не зависит от присутствия посторонних ионов и близка для Fe(II), Co(II) и Ni(II). Эта же тенденция сохраняется при сорбции из проточных сред с линейной скоростью потока, равной 0.3 и 0.5 м/ч, но динамическая емкость возрастает пропорционально повышению скорости.

Использованный сорбент полностью извлекает катионы никеля с исходной концентрацией 1.7·10<sup>-3</sup> ммоль/дм<sup>3</sup>, равной ПДК для воды хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения, при суммарном содержании Ca(II) и Mg(II) больше, чем Ni(II), в 147 раз.

**Ключевые слова:** сорбция, глауконит, поток, стационарный раствор, многокомпонентная среда, железо, кобальт, никель, катионы жесткости, активные центры, селективность.

## Sorption of doubly charged ions of iron group metals on glauconite from three-component stationary and flowing Solutions and media containing hardness cations

Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Alekhina O.V., Uryadnikova M.N.

<sup>1</sup>All-Russian Scientific Research Institute of Use of Machinery and Oil Products in Agriculture, Tambov

<sup>2</sup>Tambov State Technical University, Tambov

<sup>3</sup>Tambov State University named after G.R. Derzhavin, Tambov

The sorption of cations of two series is investigated: Iron groups (Fe (II), Co (II) Ni (II)) from stationary sulfate media at the same concentration (0.1 mmol/dm<sup>3</sup>) and from flowing solutions with a linear flow velocity ( $v$ ) 0.3 and 0.5 m/h and the height of the sorbent layer is  $h=0.5$  cm. The stiffness cations (Ca (II), Mg (II)) and Ni (II) at the initial concentration of the latter are 147 times smaller than the ions of alkaline earth metals (flowing chloride solutions with  $v=0.3$  m/h and  $h=1.5$  cm).

As a sorbent, 95% glauconite concentrate was used with preliminary chemical preparation (20 min in 0.1 M NaOH, washing, treatment with, 1 M HCl and after neutralization transfer for 1 hour into Na-form in 3 M NaCl). The extraction depth of the cations was evaluated by the coefficient  $\rho$ , which is the ratio of the

difference in cation concentrations in the initial solution and in the medium at the certain time or at the end of the experiment to their initial value at room temperature.

The kinetic curves of sorption of cations of the first series from stationary solutions have a maximum observed after 20 minutes from the beginning of the process, and the value of  $\rho$  reaches 90% or more in 10 minutes after extraction of cations from one- and three-component media. The sorption of Fe (II), Co (II) Ni (II) from the first and second media proceeds at close rates and a value of  $\rho$ . The specific adsorption of all cations from single- and three-component media is practically the same. A similar picture is also observed with sorption from flowing solutions.

Sorption of nickel from solutions containing cations of the second group proceeds for the first 80 minutes with  $\rho$  (Ni (II)) equal to 1. The obtained data show that different active centers of glauconite selectively sorb cations of various nature. They allow us to assume that the sorption purification of the cations studied can be conducted with equal success both from multicomponent and sequentially from one-component solutions of sorbates of the same nature.

**Keywords:** sorption, glauconite, flux, stationary solution, multicomponent medium, iron, cobalt, nickel, hardness cations, active centers, selectivity.

## Введение

Широкое использование природных сорбентов в химической технологии и смежных отраслях промышленности существенно тормозится недостаточной изученностью закономерностей сорбции поллютантов из проточных растворов, содержащих два и более загрязнителей. Это в полной мере относится и к катионам тяжелых металлов и продуктам, определяющих постоянную жесткость воды, что ставит перед исследователями целый ряд вопросов, на которые сегодня нет ответа. В их числе следующие: 1. Какова относительная сорбционная способность катионов? 2. Как связана предельная динамическая сорбция одних катионов с присутствием других? 3. Зависит ли интегральная предельная динамическая сорбция от числа и природы различных катионов? 4. Проявляют ли активные центры сорбентов селективность по отношению к различным катионам при различной их относительной концентрации в растворе?

Ответы на эти вопросы важны как при изучении сорбции в стационарных условиях, так и из проточных сред. В [1] исследована сорбция катионов Cu(II) и Zn(II) на карбонате кальция из сульфатных растворов. В монокомпонентных (содержащих катион только одной природы) растворах Cu(II) сорбционное равновесие достигается через 50-90 минут от начала процесса, а сорбция сопровождается ростом величины pH от 5.4 до 7.7. При совместной сорбции Cu(II) и Zn(II) из стационарных сред удаление катионов из растворов в начальной период (первые 5-10 мин) осложнено резкими колебаниями их концентраций по мере стабилизации процесса. В частности, до 20% катионов Zn(II) сорбируются параллельно с Cu(II), затем катионы меди преимущественно удаляются из раствора.

В [2] обобщен ряд данных зарубежных исследователей по сорбции катионов из одно- и поликомпонентных стационарных сред на природных сорбентах. В [3] установлен ряд по сорбционной способности на каолините: Cd(II) > Zn(II) > Pb(II) > Cu(II). Одновременная сорбция Cu(II) и Zn(II) [3] на смешанном сорбенте (каолинит, монтмориллонит и галит) уменьшает их протонный обмен (pH 4, температура  $23 \pm 2^\circ\text{C}$ ), скорость процесса по сравнению с монокомпонентными средами и предельную удельную адсорбцию.

Раздельная сорбция катионов Mn(II) и Pb(II) с начальной концентрацией  $C_0 = 100 \text{ мг/дм}^3$  изучалась из проточных растворов (комнатная температура) на цеолите Ягоданского месторождения Камчатского края [4]. Высота слоя сорбента 7 см, линейная скорость потока  $\sim 0.11 \text{ м/ч}$ , динамическая адсорбция Pb(II) – 0.037 ммоль/г, Mn(II) – 0.021 ммоль/г. Степень извлечения Mn(II) в первых трехколоночных объе-

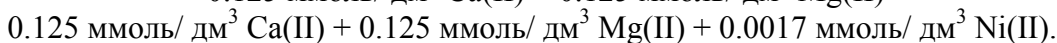
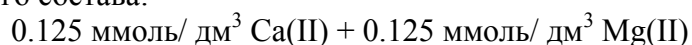
мах ( $3V_{об}$ ) – 99.9%, затем она снижается до 98.6%, сорбция Pb(II) из первых  $3V_{об}$  составляет 99.8% [4].

Целью настоящей работы явилось изучение отдельной и совместной сорбции 1-й серии катионов: Fe(II), Co(II) и Ni(II) из стационарных сульфатных сред при их одинаковой исходной концентрации ( $0.1 \text{ ммоль/дм}^3$ ) и из проточных сред с различной скоростью потока. Вторая серия катионов представлена Ca(II), Mg(II) и Ni(II) при их сорбции из потока хлоридных растворов, когда начальная концентрация  $C_0$  (Ni(II)) в 147 раз меньше, чем  $C_0$  (Ca(II)) и  $C_0$  (Mg(II)).

## Эксперимент

В качестве сорбента использован 95%-ный концентрат глауконита с ТУ-2164-002-03039858-08, получаемый обогащением природного минерала Бондарского месторождения. Его предварительно в течение 20 минут обрабатывали  $0.1 \text{ М}$  раствором NaOH (соотношение по массе глауконит/раствор составляло 1:20), затем отмывали от щелочи дистиллированной водой и далее проводили ту же процедуру в  $1 \text{ М}$  HCl с последующей отмывкой от кислоты. Затем в течение одного часа сорбент переводили в Na – форму в  $3 \text{ М}$  растворе NaCl и отмывали от ионов хлора. Использована вода с отрицательной реакцией на  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Сорбция катионов первой группы проводилась из перемешиваемых магнитной мешалкой сульфатных растворов, содержащих их в исходной концентрации  $0.1 \text{ ммоль/дм}^3$  отдельно или совместно. Объем раствора в каждом опыте составлял  $100 \text{ см}^3$ , масса сорбента – 1 г. Катионы второй группы вводились в виде хлоридных растворов следующего состава:



Содержание катионов жесткости в растворах в 28 раз ниже по сравнению с величиной ПДК<sub>в</sub> в воде хозяйственно-бытового назначения, содержание Ni(II) соответствовало ПДК<sub>в</sub>(Ni(II)) [5]. Отношение исходных концентраций  $C_0$ (катионы жесткости)/ $C_0$ Ni(II) составляло 147 раз.

Сорбция проводилась из проточных растворов с использованием специально сконструированного адсорбера при линейной скорости потока  $0.3 \text{ м/ч}$  и высоте слоя сорбента  $1.5 \text{ см}$  (ламинарное течение).

Концентрацию катионов Fe(II), Co(II) и Ni(II) на всех стадиях сорбции определяли посредством рентгенофлуоресцентного анализа [6] с использованием спектрометра «Спектроскан – МАКС-GV» с точностью по определяемым продуктам не ниже 0.01% от их абсолютного количества в растворе. Содержание Ca(II) и Mg(II) совместно и отдельно контролировали посредством комплексометрического титрования, согласно [7].

Степень извлечения катионов оценивали при комнатной температуре посредством коэффициента сорбции  $\rho$ , представляющего собой отношение разности концентраций катионов в исходном растворе и в среде в данный момент времени и (или) по завершению эксперимента к их начальной величине. Следует отметить низкие величины ПДК<sub>р.х.</sub> Ni(II) и Co(II), равные  $0.01 \text{ мг/дм}^3$  [5], обусловленные их высокой токсичностью, что определяет величину степени извлечения этих катионов. Их токсикологическое действие рассмотрено в [8].

## Обсуждение результатов

Кинетические кривые сорбции катионов 1-й группы из стационарных растворов приведены на рис.1. Практически все они характеризуются наличием максимума, который достигается через 20 минут от начала процесса и наиболее резко выражен при сорбции из трехкомпонентных растворов (рис. 1, кривые 2). Другой характерной особенностью кинетических кривых является достижение высокого коэффициента сорбции ( $\rho \geq 90$ ) уже через 10 минут после начала процесса как из одно-, так и из трехкомпонентных сред. Исключение составляет процесс сорбции Co(II), когда при одновременной сорбции всех трех катионов  $\rho$  составляет порядка 70%.

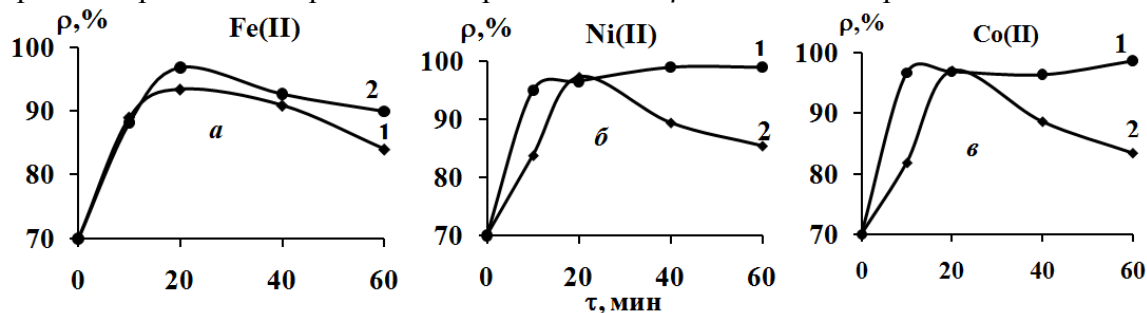


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции на концентрате глауконита катионов Fe(II) (а), Ni(II) (б) и Co(II) (в) из одно- (1) и трехкомпонентных (2) стационарных растворов.

Кинетика сорбции изученных катионов из одно- и трехкомпонентных сред различаются слабо, особенно это характерно для начальной стадии процесса ( $\tau$ , мин  $\leq 40$  (Fe(II), Ni(II)) – 20 (Co(II))). Создается впечатление, что в этот период достигается некоторая сверхравновесная сорбция, а затем сорбируемые катионы вытесняются каким-то иным сорбатом, характеризующимся меньшей скоростью адсорбции. Такой эффект могут оказывать либо молекулы растворителя, которые сорбируясь, увеличивают сольватацию, или напротив, десорбируясь со связанных с сорбентом катионов, изменяют его удельную емкость.

Возможна и иная причина, обусловленная тем, что с сорбированными катионами начинают вступать во взаимодействие анионы соли, образуя псевдомолекулярную форму. Например, в виде контактных или растворительразделенных ионных пар. Такая ситуация возможна, если величина диэлектрической проницаемости в адсорбционном слое существенно понижена по сравнению с ее величиной в объеме жидкой фазы. Не исключено, что влияние оказывают оба фактора.

Неожиданным явился тот факт, что сорбция катионов из одно- и трехкомпонентных сред протекает с близкими скоростью и степенью сорбции. Можно предположить, что катионы различной природы не конкурируют за активные центры, независимо от того, находятся на них обменные катионы  $\text{Na}^+$  или адсорбция протекает по иному механизму. В таблице 1 приведены величины удельной адсорбции катионов глауконитом как функция продолжительности процесса.

Согласно представленным данным, индивидуальные величины удельной адсорбции всех изученных катионов из одно- и трехкомпонентных растворов практически одинаковы. Их расхождение не превышает  $\pm 9\%$ , причем в подавляющем большинстве оно существенно ниже указанной величины.

Таблица 1. Зависимость удельной адсорбции (Q) катионов группы железа из одно- и трехкомпонентных стационарных растворов на концентрате глауконита от времени и природы сорбата.

τ от начала сорбции, мин	Величина Q · 10 <sup>3</sup> , ммоль/г					
	однокомпонентные растворы			трехкомпонентные растворы		
	Fe(II)	Ni(II)	Co(II)	Fe(II)	Ni(II)	Co(II)
10	8.8	9.5	9.8	8.9	8.4	8.2
20	9.3	9.8	9.8	9.8	9.7	9.7
40	9.1	10.0	9.7	9.4	9.0	8.9
60	8.4	9.9	10.0	9.1	8.5	8.3

Оценена динамическая емкость сорбента при сорбции катионов из проточных одно- и трехкомпонентных растворов при той же исходной концентрации (таблица 2). Следует отметить, что индивидуальная и суммарная динамическая емкость изученных катионов при линейной скорости потока (v) 0.5 м/ч в 1.5-1.6 раза выше, чем при ее величине 0.3 м/ч. Одновременно соотношение линейных скоростей потоков составляет 1.67 раза. С одной стороны, рост величины v снижает время контакта сорбата с сорбентом, с другой – повышает массу сорбата, подводимому к активным центрам сорбента в единицу времени. Первый фактор должен снижать величину Q<sub>i</sub>, второй – ее повышать.

Таблица 2. Динамическая емкость концентрата глауконита при сорбции катионов из проточного раствора с линейными скоростями 0,5 м/ч (числитель) и 0,3 м/ч (знаменатель) и высотой слоя сорбента 0,5 см.

Интервал времени от начала процесса, мин	Q · 10 <sup>3</sup> ммоль/г			
	Fe(II)*	Co(II)*	Ni(II)*	Ni(II)**
0-20	2.7/1.7	2.6/1.6	2.5/1.6	2.2/1.6
20-40	2.6/1.5	1.6/1.3	2.1/1.4	2.3/1.4
40-60	2.6/1.6	2.2/1.7	2.4/1.4	2.7/1.5

\* трехкомпонентный раствор, \*\* однокомпонентный раствор

Видимо, в рассматриваемом случае кинетика сорбции определяется количеством вещества сорбата, подводимого к активным центрам в единицу времени, а диффузионные закономерности не играют существенной роли. Поэтому время контакта не сказывается на величине Q сорбента. В проточных растворах, как и при стационарной сорбции, удельная емкость сорбента по Ni(II) не зависит от присутствия катионов Fe(II) и Co(II) (таблицы 1 и 2).

Перейдем к рассмотрению закономерностей сорбции концентратом глауконита катионов 2-й группы. Присутствие 0.0017 ммоль катионов Ni(II) не влияет на степень извлечения катионов жесткости и проточных хлоридных растворов (рис. 2). При этом в течение первых 80 минут наблюдается полная (в пределах чувствительности анализа) сорбция катионов Ni(II) (рис. 3). И лишь к концу второго часа она несколько снижается. Таким образом, катионы Ni(II) эффективно сорбируются глауконитом даже при концентрациях почти в 150 раз меньших, чем катионов жесткости.

Полученные данные позволяют считать, что различные активные центры (АЦ) глауконита избирательно сорбируют катионы различной природы. В противном случае присутствие посторонних катионов, например Fe(II) и Co(II), а также Ca(II) и Mg(II) должно существенно снижать степень извлечения Ni(II), его динамическую и статическую емкость. В упрощенном виде элементарный акт сорбции можно рассматривать как некоторую химическую реакцию:



В таком случае ускорение подвода частиц сорбата должно увеличивать динамическую емкость по ним сорбента, что и наблюдается экспериментально.

Полученные результаты представляют значительный практический интерес. Они показывают, что сорбционную очистку на глауконите можно с одинаковой эффективностью вести как из многокомпонентных растворов, так и последовательно из однокомпонентных растворов сорбатов той же природы. Например, сточные воды процессов железнения, никелирования и кобальтирования металлических поверхностей можно очищать посредством сорбции на глауконите, собирая их предварительно в накопительных емкостях, или направляя в адсорберы последовательно по мере необходимости.

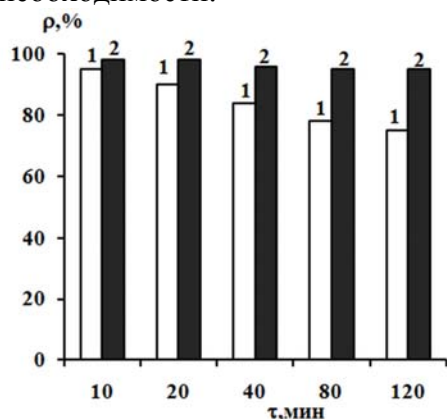


Рис. 2. Степень извлечения во времени Ca(II) и Mg(II) 95%-ным концентратом глауконита из хлоридного раствора, содержащего 0.125 ммоль/дм<sup>3</sup> каждого катиона в присутствии 0.0017 ммоль/дм<sup>3</sup> Ni(II). Высота слоя сорбента 1.5 см. Линейная скорость потока адсорбата – 0.3 м/ч. 1 – Ca(II), 2 – Mg(II).

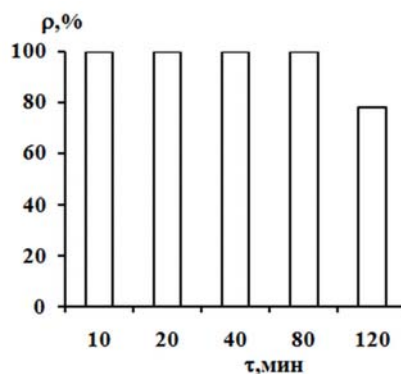


Рис. 3. Степень извлечения во времени катионов Ni(II) 95%-ным концентратом глауконита из хлоридного раствора, содержащего 0,125 ммоль/дм<sup>3</sup> Ca(II), 0.125 ммоль/дм<sup>3</sup> Mg(II) и 0.0017 ммоль/дм<sup>3</sup> Ni(II). Высота слоя сорбента – 1.5 см. Линейная скорость потока адсорбата – 0.3 м/ч.

Вместе с тем, следует учитывать, что при использовании отработанного глауконита, образующегося при сорбционном умягчении воды, в качестве биологически активной добавки в корм скоту [5], высокотоксичные катионы Ni(II) будут избирательно поглощаться и накапливаться в сорбенте, несмотря на значительное превышение концентрации катионов Ca(II) и Mg(II) по сравнению с ионами Ni(II).

## Заклучение

Обобщая полученные экспериментальные данные, отметим следующее:

- катионы Fe(II), Co(II), Ni(II), Ca(II) и Mg(II) извлекаются концентратом глауконита из стационарных и проточных разбавленных растворов, характерных для финишной сорбционной очистки на 90% и более уже в течение первых 10-20 минут;
- динамическая емкость сорбента по катионам металлов группы железа возрастает при повышении линейной скорости потока в интервале 0.3-0.5 м/ч пропорционально ее увеличению;
- сорбция катионов группы железа и катионов жесткости протекает избирательно на соответствующих активных центрах сорбента. В частности АЦ, сорбирующие катионы Ca(II) и Mg(II), не поглощают ионы Ni(II).

Использование первой серии катионов единой 8Б подгруппы четвертого периода периодической системы Д.И. Менделеева позволило оценить их относитель-

ную сорбционную способность при одинаковой исходной концентрации и сопоставить удельную величину сорбции из одно- и поликомпонентных растворов.

Данные полученные при сорбции катионов второй серии дали возможность оценить относительную сорбционную способность катионов при их существенно различной исходной концентрации и показать необходимость регенерации сорбента в соответствии с данными [9]. В целом, результаты, получаемые с использованием обеих серий существенно дополняют друг друга.

### Список литературы

1. Жижаев А.М., Меркулова Е.Н. // *Журнал прикладной химии*. 2014. Т. 87. № 1. С. 19-25.
2. Беленова С.В., Вигдорович В.И., Шель Н.В., Цыганкова Л.Е. // *Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки*. 2015. Т. 20. № 2. С. 388-396.
3. Egirany D.E., Baker A.R., Andrews J.E. // *J. Coll. Interface Sci.* 2005. Vol. 291. No 2. pp. 319-325.
4. Белова Т.П. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2015. Т. 15. № 5. С. 630-635.
5. Вишняков Я.Д., Бурцева Н.Н., Киселева С.П., Рыков С.В., Рязанова Н.Е. Нормирование и снижение загрязнения окружающей среды. М. Академия. 2015. 386 с.
6. Отто М. Современные методы аналитической химии / Под редакцией А.В. Гармаша. М. Техносфера. 2008. 544 с.
7. Цитович И.К. Курс аналитической химии. СПб. Лань. 2009. 496 с.
8. Неорганические и элементоорганические соединения. Вредные вещества в промышленности в 3-х томах / Ред. Н.В. Лазарев. Л. Химия. 1977. Т. 3. 608 с.
9. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Филиппова О.Б., Шель Н.В. и др. // *Химическая технология*. 2016. Т. 17. № 3. С. 129-137.

### References

1. Zhizhaev A.M., Merkulova Ye.N., *Zhurnal prikladnoy khimii*, 2014, Vol. 87, No 1, pp. 19-25.
2. Belenova S.V., Vigdorovich V.I., Shel N.V., Tsygankova L.E., *Vestnik Tambovskogo universiteta. Seriya: Yestestvennye i tekhnicheskie nauki*, 2015, Vol. 20, No 2, pp. 388-396.
3. Egirany D.E., Baker A.R., Andrews J.E., *J. Coll. Interface Sci.*, 2005, Vol. 291, No 2, pp. 319-325.
4. Belova T.P., *Sorbtsionnye i khromatografi-cheskie protsessy*, 2015, Vol. 15, No 5, pp. 630-635.
5. Vishnyakov YA.D., Burceva N.N., Kiseleva S.P., Rykov S.V., Ryazanova N.E. Normirovanie i snizhenie zagryazneniya okruzhayushchej sredy. M., Akademiya, 2015, 386 p.
6. Otto M., *Sovremennye metody analiticheskoy khimii / Pod redaktsiey A.V. Garmasha. M., Tekhnosfera*, 2008, 544 p.
7. Tsitovich I.K. *Kurs analiticheskoy khimii. SPb., Lan*, 2009, 496 p.
8. *Neorganicheskie i elementoorganicheskie soedineniya. Vrednye veshchestva v promyshlennosti v 3-kh tomakh / Red. N.V. Lazarev. L.: Khimiya*, 1977, Vol. 3, 608 p.
9. Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Filippova O.B., Shel N.V. et al., *Khimicheskaya tekhnologiya*, 2016, Vol. 17, No 3, pp. 129-137.

**Вигдорович Владимир Ильич** – д.х.н., профессор, академик РАН, заслуженный деятель науки и техники РФ, главный научный сотрудник ВНИИТиН, профессор Тамбовского государственного технического университета по совместительству. Тамбов

**Vigdorovich Vladimir I.** - Doctor of Chemical Sciences, Professor, Academician of the Russian Academy of Natural Sciences, Honored Worker of Science and Technology of the Russian Federation, Chief Scientific Officer of VNIITiN, Professor of Tambov State Technical University in combination, Tambov, e-mail: [vits21@mail.ru](mailto:vits21@mail.ru)

**Цыганкова Людмила Евгеньевна** – д.х.н., профессор, академик РАН, зав. кафедрой химии и экологической безопасности Тамбовского государственного университета имени Г.Р. Державина, Тамбов

**Алехина Ольга Владимировна** – к.х.н., доцент кафедры химии и экологической безопасности, Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина, Тамбов

**Урядникова Марина Николаевна** – к.х.н., старший преподаватель кафедры химии и экологической безопасности, Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина, Тамбов

**Tsygankova Lyudmila E.** - doctor of chemical sciences, professor, Academician of the Russian Academy of Natural Sciences, Head of the Department of Chemistry and Ecological Safety of Tambov State University named after G.R. Derzhavin, Tambov, e-mail: [vits21@mail.ru](mailto:vits21@mail.ru)

**Alekhina Olga V.** - Candidate of Chemistry, Associate Professor of the Department of Chemistry and Environmental Safety, Tambov State University named after GR. Derzhavin, Tambov

**Uryadnikova Marina N.** - Candidate of Chemistry, senior lecturer of the Department of Chemistry and Environmental Safety, Tambov State University named after G.R. Derzhavin, Tambov, e-mail: [esinamarisha@rambler.ru](mailto:esinamarisha@rambler.ru)